

文章编号: 1006-9941(2004)03-0168-03

# 硝酸羟胺(HAN)水凝胶性能研究

曲艳斌, 肖忠良

(华北工学院化工系, 山西太原 030051)

**摘要:** 研究了硝酸羟胺水溶液凝胶化的工艺过程并通过密闭爆发器实验评价了不同水含量凝胶体的燃烧性能。结果表明, 此种工艺制备的含水量为 34.92% 的硝酸羟胺(HAN)凝胶体能量可达  $757.58 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 燃烧时间少于 52.30 ms, 可广泛应用于固体推进剂系统及安全制动系统中。

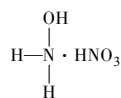
**关键词:** 高分子化学; 硝酸羟胺(HAN); 凝胶化; 燃烧性能

**中图分类号:** V513

**文献标识码:** A

## 1 引言

硝酸羟胺<sup>[1]</sup> (Hydroxylamine Nitrate or Hydroxylammonium Nitrate, HAN), 分子式为  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$ , 结构式为:



硝酸羟胺是羟胺的硝酸盐, 它由还原组分羟胺和氧化组分硝酸共同组成, 硝酸羟胺为白色针状结晶, 熔点为  $48 \text{ }^\circ\text{C}$ , 硝酸羟胺晶体不稳定, 晶体具有强吸湿性, 它的水溶液相当稳定可以与水任意比例混合。

20世纪从70年代中, 硝酸羟胺基液体发射药迅速发展。硝酸羟胺水溶液具有良好的物理化学特性, 且分解产生的气体洁净, 为安全气囊高效率气体发生剂的研制提供了崭新的思路, 但硝酸羟胺须以水溶液形态才能稳定存在, 这给气体发生器的装药带来了困难。90年代以来凝胶火箭推进剂的快速发展为研究提供了一些参考。凝胶推进剂兼具液体和固体火箭推进剂的诸多优点。因此可以考虑把硝酸羟胺水溶液凝胶化制得一种硝酸羟胺水凝胶基气体发生剂<sup>[2]</sup>而应用于安全气囊中。本文即是通过测定此凝胶体的各项性能, 从而探讨其是否有应用于安全气囊的可行性。

收稿日期: 2003-12-29; 修回日期: 2004-02-19

基金项目: 山西省自然科学基金(20031015)

作者简介: 曲艳斌(1976-), 女, 硕士研究生, 主要从事化工材料研究。

## 2 实验准备

### 2.1 原料

HAN水溶液; 聚乙烯醇(PVA)(上海化学试剂分装厂)标称聚合度为2400~2500, 醇解度为98.0%~99.0%; 去离子水(自制)。

### 2.2 实验仪器

分析天平, 电动搅拌器(25 W), 烧杯, 电热恒温水浴锅, 水浴烘箱, 冷阱, 有机玻璃管。

### 2.3 基本配方

在固体凝胶推进剂中, 一般说来, 凝胶剂与液体组分之比大约为1:3~1:10, 在此比例范围内可以按需要任意选取液体组分-HAN水溶液及凝胶剂-聚乙烯醇(PVA)的量。本实验按HAN:PVA=5.457:1(质量比)配方, 使HAN水溶液凝胶化, 水含量分别取25%、30%、35%。

### 2.4 凝胶机理<sup>[3]</sup>

在胶体分散体系中, 固体分散在液体中的又称为溶胶。溶胶又可以分为亲液溶胶和疏液溶胶, 它们在一定条件下可以凝聚成为凝胶。在凝胶中少量的凝胶剂可把大量的液体介质凝聚成为整块的凝胶。凝胶结构的形成大体上是由不对称的凝胶粒子间相互联结搭成固体网状骨架, 它通过吸附和毛细作用把一部分液体小分子吸留在固体骨架上形成液化层(溶剂化), 其它大部分液体则被包围在骨架的网络中, 这样形成一个凝胶整体。凝胶的形成及其性能, 关键在于根据不同性质的液体选择适当的凝胶剂和采取适当的工艺。

### 3 工艺过程

(1) 首先用分析天平按配方需要称取 HAN 水溶液和 PVA。

(2) 向烧杯中加已称量 HAN 水溶液,放入水浴锅中,并开动搅拌,水浴锅中水温不超过 65 °C。

(3) 在搅拌下把聚乙烯醇分批撒入旋涡中,不要让聚乙烯醇留在溶液表面,因为留在表面的聚乙烯醇可能结块或结团而不易分散。

(4) 加完聚乙烯醇后,继续搅拌混合物,直至获得均匀的浆状混合物。

(5) 把此浆状混合物倒入有机玻璃管模具中,放入 65 ~ 70 °C 的水浴烘箱中熟化 48 h。

(6) 把熟化后的样品从烘箱中取出,在空气中冷却 2 h,然后把样品放在冷阱中于 -45 °C 左右冷冻 6 h。

(7) 冷冻后,待恢复常温后把已成形的样品从有机玻璃管中取出。

## 4 实验结果与讨论

### 4.1 样品的密度

在制备水凝胶的过程中,由于搅拌的原因,体系中会产生少量的气泡,从而影响 HAN 凝胶体的密度。密度是表征物体致密度的一个物理量,推进剂的密度愈大,装填的推进剂质量就愈大。本实验中试样密度是在室温下用密度瓶法测定的,结果见表 1。

表 1 样品的密度

Table 1 The density of the sample

water content /%	density/g · cm <sup>-3</sup>		average /g · cm <sup>-3</sup>
	sample 1	sample 1	
24.95	1.4788	1.4732	1.4760
29.88	1.4675	1.4601	1.4638
34.92	1.4558	1.4578	1.4568

Note: The sample had been placed 45 days when measuring; vacuity is 0.05 MPa。

由表 1 看出随着水含量的增加,水凝胶的密度变小。根据关系式:

$$\rho = 0.9935 + 0.04630M - 0.000400M^2$$

式中, $M$  为 HAN 摩尔浓度, $\rho$  为 HAN 水溶液密度。

HAN 溶液中的含水量越少,HAN 水溶液的密度越大。聚乙烯醇的溶胀是由于 HAN 溶液不断扩散进入聚乙烯醇的线团中,若吸收等质量的溶剂,显然使用含水量少的 HAN 溶液做溶剂制得的凝胶密度大。但总的说来 HAN 凝胶体有较高的密度,从而保证制得的以此水凝胶为基的气体发生剂达到一定的密度。

### 4.2 样品的稳定性

一般来说,含水 PVA 弹性体在空气中放置会失去部分水分,本实验中制得的凝胶体为 HAN 水凝胶,因此失去的水分中经检验含有一定的 HAN。实验结果见表 2。

表 2 样品稳定性实验结果

Table 2 Stability of sample

water content /%	quality /g	content of HAN /g	quality of HAN /g
24.95	4.4323	0.0498	0.00221
29.88	4.5465	0.0469	0.00213
34.92	4.7332	0.0458	0.00217

实验发现,此种凝胶体 50 g,在室温、空气中放置三个月后就不再失水,结果如上表所示。由上表还可以看出各种含水量的样品析出的 HAN 含量都很小,且无论样品的含水量为多少,其样品所析出的液体总量相差不大,析出液体中的 HAN 含量相差也不大,也就是说所制得的凝胶体能量与 HAN 水溶液能量相比不会改变很多。

### 4.3 样品的燃烧性能

把以上经稳定性测验的样品通过密闭爆发器实验来检验其燃烧性能。其中比容和爆温通过热化学方程式计算得到,火药力为实测。

将按设计好的各配方制成的 HAN 凝胶推进剂制成外径为 25 mm,内径为 10 mm,厚为 1 mm 的药片,药量 10 g。点火药用二号硝化棉,药量 0.45 g。实验结果见表 3。 $p-t$  曲线见图 1。

表 3 密闭爆发器实验结果

Table 3 the results of closed bomb test

water content/%	burn temperature/K	volume/L · kg <sup>-1</sup>	gun power/ J · g <sup>-1</sup>	burn time/ms	pressure max./MPa
24.95	2451	991	918.4	42.60	239.7
29.88	2333	1011	857.7	47.05	215.3
34.92	2107	1024	757.58	52.30	202.7

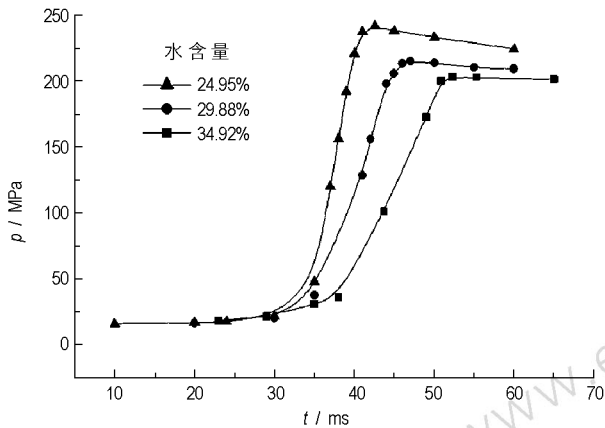


图1 不同水含量的HAN凝胶体的 $p-t$ 曲线

Fig. 1  $p-t$  graphs of HAN hydrogel with different water contents

由表3及图1可以看出不同含水量HAN凝胶体的 $p-t$ 曲线重现性很好,并且此HAN凝胶体仍具有较高的能量及较少的燃烧时间,并且产气量较大,但此种凝胶体点火较难。此种凝胶体随着含水量的增加,能量及燃烧速度有所降低,因此可以通过调节含水量来调节其能量水平。

## 5 结论

HAN水溶液作为一种具有优越物理化学性能的

氧化组分可以应用于气体发生剂中,当把HAN水溶液凝胶化后,不仅不影响其燃烧性能,而且便于气体发生器的设计。以此种HAN凝胶体为基可以通过调节其组成而用于安全制动系统,如安全气囊中,也可以通过需要加入某些组分用于固体推进系统中。应用本方法制得的HAN凝胶体性能优良,在凝胶推进剂应用中具有广阔的前景。

### 参考文献:

- [1] 张续柱,肖忠良. 液体发射药[M]. 北京: 中国科学技术出版社,1993.  
ZHANG Xu-zhu, XIAO Zhong-liang. Liquid Gun Propellant[M]. Beijing: China Science Technology Publishing House, 1993.
- [2] Michael W B, Bradley D H, Johnson L. Hydroxylammonium nitrate/water/self-deflagrating fuels as gas generating pyrotechnics for use in automotive passive restraint system [P]. US 5684269, 1997.
- [3] 陈世武. 凝胶推进剂的由来与发展[J]. 火炸药, 1996 (1): 47-52.  
CHEN Shi-wu. Source and development of gel propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1996 (1): 47-52.

## Study on Property of HAN Hydrogel

QU Yan-bin, XIAO Zhong-liang

(Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The preparation of hydroxylammonium nitrate (HAN) hydrogel was introduced and related properties of the gel was characterized. Based on the closed bomb test, the combustion characteristics of the gel with different water contained were studied. The energy of the gel with the water content 34.92% can reach  $757.58 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the burn time less than 52.30 ms. The hydrogel can be applied to solid propellant system and the safety brake system.

**Key words:** polymer chemistry; hydroxylammonium nitrate (HAN); hydrogel; burning characteristics