

文章编号:1006-9941(2005)04-0235-03

## 硝酸胍-水合胍二元体系凝胶化研究

李进华, 金韶华, 史彦山

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 研究了硝酸胍-水合胍二元体系凝胶化问题, 选择适宜的凝胶剂, 确定了对于硝酸胍与水合胍配比范围在 60: 40 到 70: 30 之间的体系各凝胶剂适宜的加入量为: 聚丙烯酰胺 (HPAM) 0.8%、瓜尔胶 1.2%、羧甲基纤维素钠 (CMCNa) 1.8%, 并测定了凝胶样品的吸水率和热失重特征。

**关键词:** 物理化学; 硝酸胍; 水合胍; 凝胶剂; 粘度

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

### 1 引言

硝酸胍-水合胍二元体系是一种液体混合炸药, 该液体混合炸药具有良好的爆炸性能, 并具有制造工艺简单、原料来源广泛等特点, 已受到人们广泛的关注, 并不断地得以发展<sup>[1]</sup>。

由于硝酸胍-水合胍二元体系作为流动态液体直接应用时有很多不利之处, 将其增稠凝胶化后有很多好处, 例如: 改善与壳体材料的相容性, 改善自身的物理安定性, 便于装药, 有利于在体系中添加各种固体高能粒子<sup>[1]</sup>等。但由于以往其主要作为工程爆破药直接使用, 该体系的凝胶化研究一直未见详细报道。

本文研究了硝酸胍-水合胍二元体系的凝胶化问题, 选择适宜的凝胶剂, 并通过测定凝胶样品的粘度、吸水率及其热失重特性, 确定了较好的凝胶剂品种及其适宜的加入量。

### 2 实验部分

#### 2.1 原料与试剂

硝酸胍: 实验室自制; 水合胍: 分析纯, 天津市化学试剂一厂, 含量  $\geq 80\%$ ; 聚丙烯酰胺 (HPAM): 江西省九农科化工有限公司, 相对分子量  $M = 1.80 \times 10^7$ ; 羧甲基纤维素钠 (CMCNa): 泸州北方化学工业有限公司, 工业品; 瓜尔胶: 北京矿冶研究总院, 工业品, 粘度为  $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

#### 2.2 仪器

DV-II + 型旋转粘度计, 美国 BROOKFIELD 公司生产, S92 型转子, 转速均为 10 RPM; Thermal Analyst 2000 热重分析仪。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 凝胶剂的选择

根据文献[2,3]介绍, 从备选的凝胶剂中选择了醋酸纤维素、硝化纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇、瓜尔胶、田菁胶、糊精、明胶、纳米级铝粉、二氧化硅微粉、HPAM、CMCNa 等 13 种凝胶剂, 溶入到硝酸胍-水合胍液体二元体系中进行了定性试验研究, 观察样品的外观可以得出: 可使其凝胶的凝胶剂有 HPAM、CMCNa 和瓜尔胶三种。其中, HPAM 得到的凝胶产品透明度高, 体相均匀, 具有一定强度; 瓜尔胶制备得到的凝胶样品内含气泡稍多, 且有结块现象; CMCNa 制备得到的凝胶样品颜色偏黄, 内含少量结块, 体相不均匀。

#### 2.3.2 粘度的测定

采用物理交联的方法, 直接将一定量的凝胶剂溶入硝酸胍-水合胍液体二元体系中, 完全溶解后形成具有弱流动性的软凝胶体, 用旋转粘度计测定样品的粘度。

#### 2.3.3 吸水率的测定

取一定量的凝胶样品, 置于烧杯中称其总重, 然后将凝胶样品浸泡于一定温度的水中, 浸泡 24 h 后测其重量, 通过减量法即可得出样品的吸水率。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 粘度研究

从理论上讲, 凝胶剂在液体中的加入量应是在能凝胶的前提下越少越好, 以较小的凝胶剂用量达到必要的凝胶效果, 少量高效<sup>[4]</sup>, 也即希望加入少量的凝胶剂就可获得具有较大粘度的凝胶样品。以硝酸胍与水合胍配比为 60: 40、65: 35、70: 30 的三个体系为研究对象, 采用 HPAM、瓜尔胶、CMCNa 三种凝胶剂, 进行凝胶化处理, 对不同凝胶剂制备得到的凝胶样品分别在室温 ( $15^\circ\text{C}$ ) 下测定其粘度, 结果见表 1。

收稿日期: 2004-10-19; 修回日期: 2005-03-07

作者简介: 李进华 (1980 -), 男, 硕士, 主要从事含能材料研究。

通讯联系人: 金韶华

表1 不同配比硝酸肼-水合肼凝胶样品粘度及凝胶剂加入量  
Table 1 Viscosity of the samples gelled with different ratio  
of the hydrazine nitrate-hydrazine hydrate and addition of the gelling agents

hydrazine nitrate hydrazine hydrate	HPAM		CMCNa		guar gum	
	viscosity/mPa·s	quantity/%	viscosity/mPa·s	quantity/%	viscosity/mPa·s	quantity/%
60/40	3140	0.811	3120	1.807	3100	1.204
65/35	3080	0.804	3090	1.802	3070	1.197
70/30	3010	0.799	3050	1.796	3030	1.193

大量实验结果表明,只要凝胶体系粘度达到3000 mPa·s以上,即可使大部分固体添加剂、不溶高能粒子或金属微粉均匀地悬浮于体系中而不沉降。从表1中可以看出,当聚丙烯酰胺的加入量大于0.8%、羧甲基纤维素钠盐的加入量大于1.8%、瓜尔胶的加入量大于1.2%时,即可使体系粘度达到3000 mPa·s,据此可初步确定各凝胶剂对这三个体系的加入量大约为:聚丙烯酰胺0.8%、羧甲基纤维素钠盐1.8%、瓜尔胶1.2%。此外,在硝酸肼/水合肼配比相同的条件下,当体系达到相同的粘度时,聚丙烯酰胺凝胶剂的加入量最少,其次为瓜尔胶,羧甲基纤维素钠盐的加入量最大。

### 3.2 吸水率研究

试验中测定了用HPAM、瓜尔胶、CMCNa三种凝胶剂制备得到的凝胶样品在15℃时的吸水率,测定结果列于表2。

表2 硝酸肼/水合肼(60:40)凝胶样品的吸水率

Table 2 Ratio of absorbing moisture of the samples gelled of hydrazine nitrate/hydrazine hydrate(60:40)

gel addition/%	HPAM	guar gum	CMCNa
0.4	12.85	-	-
0.8	11.42	12.03	13.78
1.2	11.04	11.36	12.97
1.6	10.51	10.50	12.04
2.0	10.16	9.49	11.12
2.4	-	8.36	10.58

从表2中数据可以看出,三种凝胶剂制得的凝胶样品吸水率大体相近,均在8%~14%之间;对于每个凝胶剂系列的凝胶样品而言,凝胶剂加入量少的样品吸水率大,加入量多的则吸水率小。

### 3.3 TG分析

取凝胶剂加入量为1%时制备得到的凝胶样品,在加热速率为20 K·min<sup>-1</sup>时用热失重分析仪对样品进行了TG分析,同时给出了DTG曲线,结果见图1。

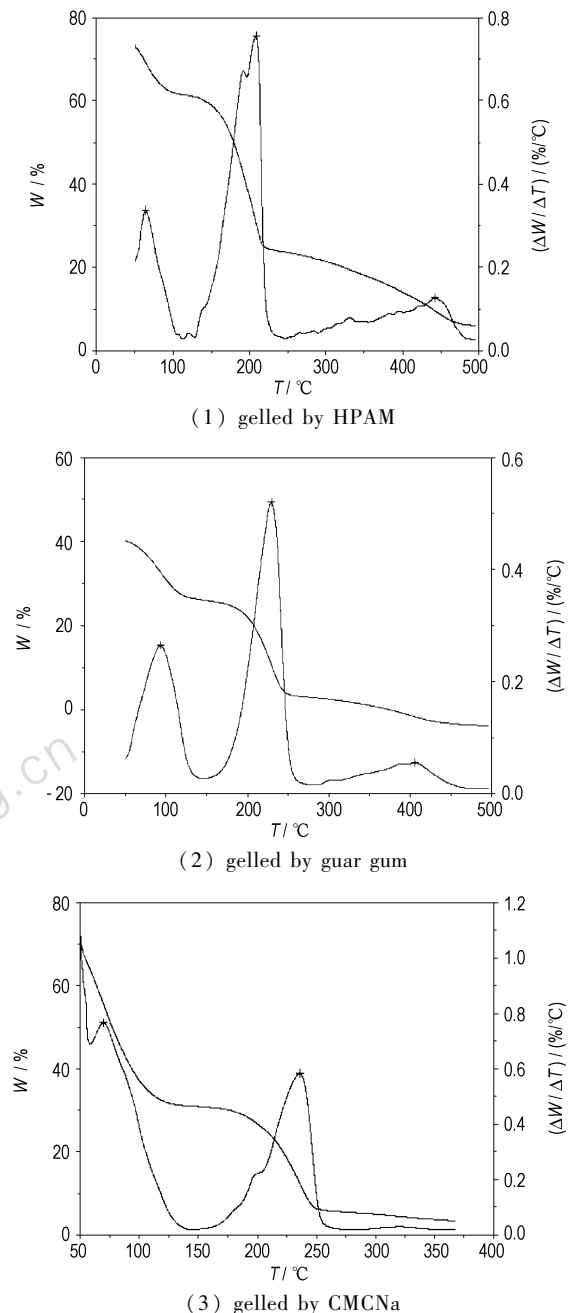


图1 硝酸肼/水合肼(60:40)凝胶样品的热重分析图  
Fig.1 TG analysis of the samples gelled of hydrazine nitrate/hydrazine hydrate(60:40)

从图1中TG和DTG的曲线关系可以看出,HPAM、瓜尔胶和CMCNa制成的凝胶样品均有三次热失重加速阶段,只不过瓜尔胶作为凝胶剂制得的样品第三次加速不明显;从图1中还可以看出,当凝胶样品的剩余质量均为40%时,对应的温度分别为:HPAM制成的凝胶样品为220℃,瓜尔胶制成的凝胶样品为98℃,CMCNa制成的凝胶样品为204℃,这说明HPAM作为凝胶剂制成样品的热稳定性远远高于瓜尔胶和CMCNa制成凝胶样品的热稳定性,也就是说以瓜尔胶作为凝胶剂的样品最易分解,CMCNa制备的凝胶样品稍稳定,HPAM制备的凝胶样品最稳定。

#### 4 结论

(1) HPAM、瓜尔胶、CMCNa均适于作为硝酸肼-水合肼双元体系的凝胶剂,且以HPAM效果最佳。

(2) 对于配比范围在60:40到70:30之间的硝酸肼-水合肼体系,各凝胶剂适宜的加入量分别为:HPAM 0.8%,瓜尔胶 1.2%,CMCNa 1.8%。

(3) 三种凝胶剂制备得到的凝胶样品的吸水率均在8%~14%之间。

(4) TG分析结果表明,凝胶样品的热失重速率顺序为HPAM凝胶样品 < CMCNa凝胶样品 < 瓜尔胶凝胶样品,热稳定性顺序则为HPAM凝胶样品 > CMCNa凝胶样品 > 瓜尔胶凝胶样品。

#### 参考文献:

- [1] Manelis G B. Possible ways to develop solid propellants for ecological safety[J]. *Hanneng Cailiao*, 1995, 3(2): 9-12.
- [2] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.  
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. The military mixed explosive[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1995.
- [3] Ciaramitaro. High density gel explosive[P]. USP 4 637 848.
- [4] Trocino. Method of combining liquid explosive composition for field operations[P]. USP 4 634 480.
- [5] 蔡晟, 王泽山. 聚丙烯酰胺凝胶过程的影响因素[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 61-63.  
CAI Sheng, WANG Ze-shan. The influence during gelation of HPAM[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 61-63.

## Gelation of Hydrazine Nitrate-hydrazine Hydrate Double Components

LI Jin-hua, JIN Shao-hua, SHI Yan-shan

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The gelation of hydrazine nitrate-hydrazine hydrate double components is studied. Sorts of gelling agents and the appropriate addition of gelling agents for the system in which the ratio of hydrazine nitrate and hydrazine hydrate is from 60:40 to 70:30 are given; HPAM 0.8%, guar gum 1.2%, CMCNa 1.8%. The ratio of absorbing moisture and TG analysis of gelled samples are tested.

**Key words:** physical chemistry; hydrazine nitrate; hydrazine hydrate; gelation; viscosity

(上接 234 页)

## Crystalline and Its Growth of F<sub>2314</sub>

CHENG Ke-mei, SHU Yuan-jie, ZHOU Jian-hua, HAO Ying, ZUO Yu-fen

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Initial crystalline and crystalline change under isothermal crystallization and various aging conditions are studied by Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Modulated DSC (MDSC). The initial crystalline is very small from our experiments and crystalline tested by DSC results from thermal relaxation and subcooling crystallization. Isothermal crystallization rate at 80℃ is the fastest, which is about the 0.85 T<sub>m</sub> (melting temperature); crystalline of F<sub>2314</sub> increases while aging at different conditions, longer time and high temperature will result in more crystalline.

**Key words:** polymer chemistry; fluoro rubber F<sub>2314</sub>; crystalline; isothermal crystallization; aging