

文章编号: 1006-9941(2008)01-0070-03

杂质对混合硝酸酯及其含能粘合剂安定性的影响

王中合, 屈小红, 乔晓鹏, 张小军

(西安航天化学动力厂, 陕西 西安 710025)

摘要: 以混合硝酸酯和含 70% 混合硝酸酯的高能粘合剂作为原料, 通过添加不同的杂质, 研究了杂质及其含量对硝酸酯安定性的影响。结果表明, 随着 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 杂质离子浓度的增加, 混合硝酸酯的安定性均降低, NO_3^- 离子对混合硝酸酯安定性的影响最大; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 BaCl_2 对含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂安定性的影响依次减弱, 且浓度越大, 对安定性影响越大。在三种贮存温度下, 随着 pH 值增大, 高能粘合剂的安全贮存时间呈现先增大后减小的趋势, 含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂 pH = 7.08 时, 安定性最好, 安全贮存时间最长; 随着高能粘合剂中含水量的增加, 高能粘合剂的安全贮存时间也相应降低。

关键词: 有机化学; 混合硝酸酯; 含能粘合剂; 安定性

中图分类号: TJ55; TQ564.2; O62

文献标识码: A

1 引言

硝酸酯可作为猛炸药, 也是发射药及推进剂的基本原料, 与芳香族硝基化合物炸药和硝胺炸药相比, 硝酸酯炸药的热安定性及水解安定性均较差, 机械感度也较高, 但氧平衡较佳, 燃烧及爆炸性能良好, 在发射药及推进剂领域具有较高的应用价值^[1-2]。

丁三醇三硝酸酯(BTTN)、硝化甘油(NG)混合硝酸酯是固体推进剂中的优良增塑剂, 是 NEPE 高能推进剂(硝酸酯增塑的聚醚高能推进剂)的重要组成部分^[3-4]。混合硝酸酯的生产存在一定的危险性, 其生产工艺一直是推进剂研制生产过程中的关键问题。曾有报道指出^[5], 酸、碱、水或能起催化作用的 Fe、Ni、Pt 等杂质可能会促进混合硝酸酯的热分解, 甚至会导致爆炸。因此, 定量研究杂质对混合硝酸酯及其粘合剂安定性的影响非常必要, 目前关于此方面的研究在国内外鲜见报道。

本研究采用混合硝酸酯和含 70% 混合硝酸酯的高能粘合剂作为原料, 通过添加不同量的杂质, 研究了杂质含量对硝酸酯安定性的影响和不同酸碱条件及不同含水量时 70% 混合硝酸酯高能粘合剂的安全贮存时间。

2 实验部分

2.1 原材料

混合硝酸酯, 自制; 含 70% 混合硝酸酯高能粘

剂, 自制; 硫酸铁铵, 氯化钠, 硝酸钾, 碳酸钠, 氯化钡, 硝酸, 氢氧化钠均为分析纯。

2.2 分析及仪器

安定性分析: 采用 CS501 阿贝尔仪按照 GJB771.201-91《火药性能试验方法阿贝尔安定性试验》分析混合硝酸酯以及含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂的安定性。

pH 值分析: 采用 MP220 型 pH 计分析含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂的 pH 值。

3 结果与讨论

3.1 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 杂质离子对混合硝酸酯安定性的影响

混合硝酸酯样品用移液管分别移取 15 mL 置于 100 mL 烧杯中。将硫酸铁铵, 氯化钠, 硝酸钾分别配制 80、100、150、200、300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 等不同浓度的标准溶液, 并分别移取 45 mL 至混合硝酸酯中, 轻轻摇动至均匀, 静置分层, 取硝酸酯相进行阿贝尔安定性测试。 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 三种杂质离子含量对混合硝酸酯安定性的影响如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 随着三种不同杂质离子浓度的增大, 混合硝酸酯的阿贝尔安定性均呈降低趋势, 说明这几种杂质离子均会影响混合硝酸酯的安定性。其中 NO_3^- 离子对混合硝酸酯安定性的影响最大, 说明混合硝酸酯中酸含量对其安定性影响较大。当 NO_3^- 离子浓度大于 150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 混合硝酸酯的安定性显著降低, 说明 NO_3^- 离子可以显著增强混合硝酸酯的自催化反应, 加速混合硝酸酯的分解。随着 Cl^- 和 Fe^{3+} 杂

收稿日期: 2007-06-08; 修回日期: 2007-08-17

作者简介: 王中合(1970-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事火炸药、高能推进剂领域的研究。e-mail: wzhh7416tw@163.com

质离子浓度的增大,混合硝酸酯的安定性也逐渐降低,但与 NO_3^- 离子相比,离子浓度大于 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其混合硝酸酯的安定性降低较为平缓。

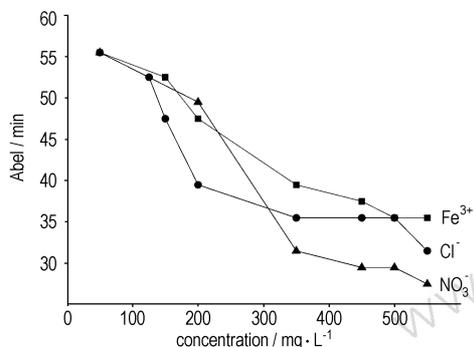


图 1 杂质离子对混合硝酸酯的安定性影响

Fig. 1 Stability of blend nitrate ester with different impurity content

3.2 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 杂质离子对含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂安定性的影响

吸取不同量的 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaCl_2 溶液,加入含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂,65 °C 保温贮存,分析其安定性。表 1 为含 70% 混合硝酸酯的高能粘合剂中加入不同含量、不同种类的杂质后阿贝尔安定性的试验结果。

表 1 不同贮存时间下掺杂对高能粘合剂安定性的影响

Table 1 Stability of the high energetic binder with different impurity at different storage time

sample	stability at different storage time/min			
	0 h	1 h	2 h	3 h
blank	60	60	60	60
contain $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$	30	16	15	14
contain $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$	49	41	27	25
contain $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	25	15	10	-
contain $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$	58	-	38	16
contain $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$	25	12	6	5
contain $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$	24	9	5	4
contain $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	25	13	10	-
contain $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$	27	16	16	7

表 1 中数据表明,加入不同浓度的 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaCl_2 时,高能粘合剂的安定性明显降低,且贮存时间越长,其安定性越低,说明 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等杂质离子均会影响含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂的安定性。这是因为 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 等杂质离子对硝酸酯的热分解有催化作用,并引起粘合剂中的硝酸酯的自催化效应的结果。从表 1 中数据还可看出,对于同种浓度的不同杂质溶液, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 BaCl_2 对高能粘合剂安

定性的影响依次减弱;对于同一种杂质溶液,其浓度越大,对高能粘合剂的安定性影响越大,因为浓度越大,催化作用和水解作用增强,粘合剂中的氮氧化物有所增加,使得高能粘合剂安定性降低。

3.3 酸碱条件对含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂安定性的影响

用微量进样器吸取 HNO_3 和 NaOH 标准溶液,调节不同的 pH 值,加入含 70% 混合硝酸酯的高能粘合剂,分别在 60、65、70 °C 三个温度下贮存,定期取样分析其安定性。安全贮存时间是指满足阿贝尔值为 $72 \text{ }^\circ\text{C} \geq 30 \text{ min}$ 时的贮存时间。表 2 列出了不同温度下粘合剂在不同酸碱度条件下的安全贮存时间。

表 2 不同贮存温度及酸碱性条件对高能粘合剂安全贮存时间的影响

Table 2 Safety storage period of high energetic binder with different pH value at different storage temperature

temperature / /°C	safety storage time with different pH value/h							
	≤4	4.2	5	7.08	10.14	10.5	10.8	≥11
60	0	0.20	5.00	13.81	2.93	1.66	0	0
65	0	0.10	4.30	12.59	2.45	1.16	0	0
70	0	0.10	1.83	5.6	1.55	0.60	0	0

从表 2 中数据可以看出,不同的酸碱条件对高能粘合剂的安定性影响很大。在三种贮存温度下,随着 pH 值增大,高能粘合剂的安全贮存时间先增大后减小,说明高能粘合剂在酸性较强时,其安定性较低,呈中性时,安定性较好,碱性增强时,安定性又降低。pH 值增大(减少),高能粘合剂的安全贮存时间都明显缩短。这是由于在酸或碱的条件下, N_2O_4 生成速度明显加快,自催化作用加强,加速了对高能粘合剂的催化分解作用。

在 60、65、70 °C 贮存温度下,含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂的最佳贮存 pH 值为 7.08,此时高能粘合剂的贮存时间最长。

3.4 水含量对含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂的安定性影响

吸取不同剂量的蒸馏水加入含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂,在 65 °C 下贮存,定期测量粘合剂的含水量以及安定性,结果如图 2 和图 3 所示。

从图 2 可以看出,不同含水量的混合硝酸酯高能粘合剂的安定性均随贮存时间增大而降低,且在同一贮存时间下,高能粘合剂含水量越大,其安定性越低。这说明高能粘合剂中的水份含量对其安定性影响很大,这是因为水可以吸收高能粘合剂分解产生的 NO_2 ,

生成 HNO_3 , 而 HNO_3 可以促进粘合剂中的硝酸酯分解。这和水对硝化甘油热分解影响是相一致的, 水含量的增加可以急剧降低高能粘合剂的安定性。从图3可以看出, 随着含水量的增加, 高能粘合剂的安全贮存时间也相应降低。故在实际贮存过程中需要严格控制贮存温度、湿度等条件。

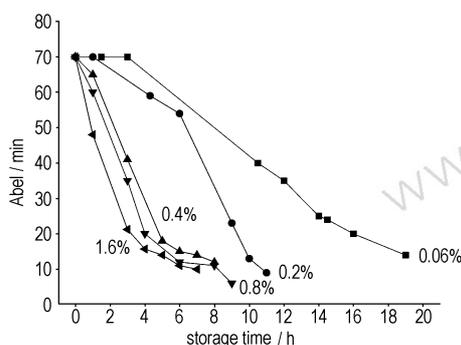


图2 不同含水量的高能粘合剂在不同贮存时间下的安定性

Fig.2 Stability of the high energetic binder with different water at different storage time

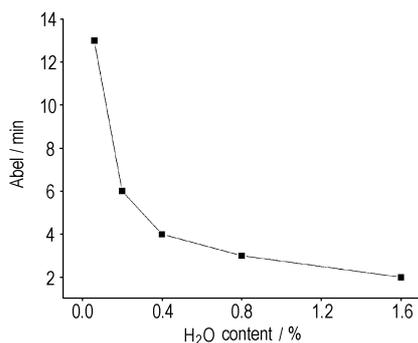


图3 65 °C时粘合剂含水量-安全贮存时间t的关系曲线

Fig.3 Curve of the water content vs the safety storage period of high energetic binder at 65 °C

4 结论

(1) Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 杂质离子均影响混合硝酸酯的

安定性, 随着杂质离子浓度的增加, 混合硝酸酯的安定性均降低。 NO_3^- 离子对混合硝酸酯安定性的影响最大。

(2) FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaCl_2 的浓度越大, 对高能粘合剂的安定性影响也越大, 且其对高能粘合剂安定性的影响按照 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeCl}_3 > \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > \text{BaCl}_2$ 的顺序依次减弱。

(3) 不同的酸碱条件对高能粘合剂的安定性也有较大影响。在三种贮存温度下, 随着 pH 值增大, 高能粘合剂的安全贮存时间呈现先增大后减小的趋势, 含 70% 混合硝酸酯高能粘合剂的最佳贮存 pH 值为 7.08, 此时高能粘合剂安全贮存时间最长。

(4) 水份含量对高能粘合剂的安定性也有很大影响。随着高能粘合剂中含水量的增加, 高能粘合剂的安全贮存时间也相应降低。

参考文献:

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.
- [2] 郭绍俊, 苏天铎, 封利民, 等. 叠氮硝化甘油的合成研究[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 149-152.
GUO Shao-jun, SU Tian-duo, FENG Li-min, et al. Synthesis of 1,3-diazido-2-nitroxypropane [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2003, 11(3): 149-152.
- [3] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(4): 47-51.
- [4] 李上文, 赵凤起, 袁潮, 等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 36-42.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, YUAN Chao, et al. Tendency of research and development for overseas solidpropellants [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(2): 36-42.
- [5] 韩光烈, 黎留鑫, 赵长友, 等. 硝化甘油生产安全技术与管理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.

Influence of Impurity on Stability of Blend Nitrate Ester and Energetic Binder

WANG Zhong-he, QU Xiao-hong, QIAO Xiao-peng, ZHANG Xiao-jun

(Xi'an Aerospace Chemical Propulsion Factory, Xi'an 710025, China)

Abstract: The stabilities of the blend nitrate ester and the high energetic binder containing 70% blend nitrate ester were studied by adding some impurities. The results indicate that the stability of nitrate ester is decreased with the addition of Fe^{3+} , Cl^- , and particularly NO_3^- . The effects of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, BaCl_2 decreases in sequence on the stability of high energetic binder containing 70% blend nitrate ester, and high concentration of impurity causes low stability. At three different storage temperatures, the safety storage time of the high energetic binder increases firstly and then decreases with the increase of pH value, reaches its longest point at a pH value of 7.08. And the water content decrease the safety storage period, too.

Key Words: organic chemistry; blend nitrate ester; energetic binder; stability