

文章编号: 1006-9941(2009)04-0392-04

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的精制及其性能研究

何志伟, 成 健, 刘祖亮

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了研究不同溶剂精制的 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 的性能, 分别以三氟乙酸 (CF_3COOH)、二甲基亚砜 (DMSO) 和 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 采用重结晶法精制 ANPyO, 对精制后样品性能进行比较研究。结果表明: 用 CF_3COOH 重结晶精制的 ANPyO, 粒度主要分布在 $2 \sim 70 \mu\text{m}$, 比表面积为 $0.454 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 在升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 分解热焓为 $1021.46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 最高峰值温度为 $370.69 \text{ }^\circ\text{C}$, 表观活化能为 $279.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 撞击和摩擦感度, 分别为 20% 和 18%。

关键词: 物理化学; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO); 炸药; 粒度分布; 感度; 热分解

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.004

1 引 言

近年来, 为了适应低易损弹药 (LOVA) 的需求^[1], 多硝基吡啶及其氮氧化物的研究受到广泛的关注, 目的就是寻求新型高能钝感炸药。Ritter 和 Licht^[2] 以 2,6-二氨基吡啶为原料, 通过硝化和氧化得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物, 这种化合物是一种新型的高能钝感炸药^[3-5]。但是关于其性质方面的研究还鲜有报道, 这在一定程度上影响了 ANPyO 的应用推广。本研究对三氟乙酸 (CF_3COOH)、二甲基亚砜 (DMSO)、 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 三种不同溶剂精制的 ANPyO 样品粒度和热分解特性进行了分析比较。

2 试验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: ANPyO 粗品为实验室自制^[6], 亮黄色固体粉末; CF_3COOH , DMSO, DMF, CH_3OH 均为分析纯商品试剂。

仪器: DSC823e 差示扫描量热仪 (瑞士 METTLER TOLED 公司); MASTERSIZER2000 激光粒度测试仪 (英国 Malvern 公司); JSM-6380LV 型扫描电子显微镜 (日本 JEOL)。

2.2 样品的制备

称取 2.0 g 的 ANPyO 粗品加入 500 mL 圆底烧瓶

中, 按比例加入相应的溶剂, 置于石蜡浴上加热至 ANPyO 粗品全部溶解, 即为深红色透明溶液。停止加热, 立即转入烧杯中, 以保鲜膜覆盖烧杯口, 置于冰箱中冷冻。取出后静置解冻然后抽滤, 用甲醇溶液和蒸馏水多次洗涤, 置于真空干燥箱中干燥即得样品。 CF_3COOH 、DMSO、DMF 三种溶剂制备样品的参数条件见表 1。

表 1 样品的参数及性状

Table 1 The parameters and properties of the samples

No.	sample	solvent	solute (solvent) dosage /g · mL ⁻¹	dissolving temperature /°C	dissolving time /min	freezing temperature /°C	appearance
1	ANPyO / CF_3COOH	CF_3COOH	12(100)	70	20	-20	yellow farina
2	ANPyO /DMSO	DMSO	1.2(100)	95	30	-20	golden farina
3	ANPyO /DMF	DMF	0.8(100)	120	40	-20	brown farina

2.3 感度测试方法

根据 GJB772A-97 标准中方法 601.1、602.1 和 606.1, 对样品进行撞击感度、摩擦感度和热感度测试, 撞击感度测试条件为: 试验用 10 kg 落锤, 落高为 $(250 \pm 1) \text{ mm}$, 样品重 $(50 \pm 2) \text{ mg}$ 。摩擦感度测试条件为: 试验用 1.5 kg 摆锤, 样品重 $(30 \pm 1) \text{ mg}$, 表压为 4.9 MPa, 测试结果为平行两组取其平均值。

3 结果与讨论

3.1 粒度分析

用激光粒度仪分别对 CF_3COOH 、DMSO 和 DMF 三种溶剂重结晶的样品进行粒度分析, 测试的结果如图 1 所示, 三种样品的粒径相关参数对比见表 2。

收稿日期: 2008-12-17; 修回日期: 2009-03-04

作者简介: 何志伟 (1980-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料性能及配方研究。

通讯联系人: 刘祖亮 (1951-), 研究员, 博士生导师, 主要从事化学工艺和含能材料的合成及配方研究。e-mail: liuzl@mail.njust.edu.cn

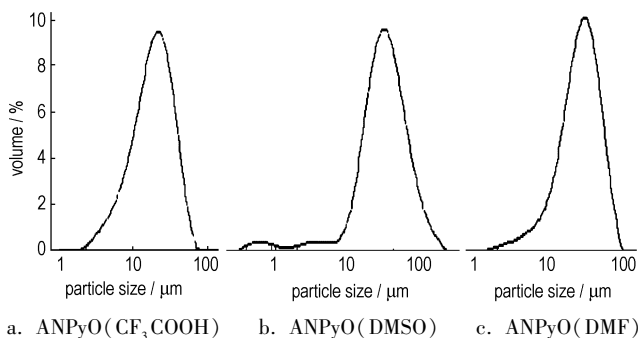


图1 三种样品的粒度分布

Fig. 1 Particle size distributions of the samples

表2 三种样品的粒径参数对比

Table 2 Comparison of particle size parameters of the samples

No.	$D_{v,0.1}$ / μm	$D_{v,0.5}$ / μm	$D_{v,0.9}$ / μm	$D_{4,3}$ / μm	surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
1	6.701	18.147	37.737	20.528	0.454
2	13.258	31.701	74.169	38.943	0.420
3	11.107	28.396	55.958	31.372	0.299

Note: $D_{v,0.1}$, the ratio of less than value particles to all particles is 10%;
 $D_{v,0.5}$, the ratio of less than value particles to all particles is 50%;
 $D_{v,0.9}$, the ratio of less than value particles to all particles is 90%;
 $D_{4,3}$, the volume mean diameter; SSA, specific surface area.

粒径测试的结果表明,用 CF_3COOH 、DMSO 和 DMF 三种溶剂重结晶的 ANPyO 样品的平均粒度 $D_{v,0.5}$ 从小到大依次为 18.147, 28.396, 31.701 μm 。用 CF_3COOH 重结晶样品的粒度主要分布在 2 ~ 70 μm , 粒度为单峰分布, 峰值出现在 21 μm 左右(图 1a); 用 DMSO 重结晶样品的粒度主要分布在 10 ~ 200 μm , 在 0.6 μm 有一个很微弱的小峰出现, 可能是样品中杂质所致, 在 30 μm 左右的主峰很强很尖锐(图 1b); 用 DMF 重结晶的样品粒度主要分布在 6 ~ 90 μm , 粒度为单峰分布, 峰值出现在 32 μm 左右(图 1c)。用比表面积与孔隙度分析仪多点 BET 法测得三种样品的比表面积分别为 0.454, 0.420, 0.299 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过分析表明, DMSO 和 DMF 精制的样品粒度比 CF_3COOH 精制的样品粒度要大。

3.2 热分解性能

在温升速率为 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 分别对 CF_3COOH 、DMSO 和 DMF 三种溶剂重结晶的样品进行 DSC 分析, 结果如图 2 所示, 其热力学性能见表 3。

由图 2 可知, 三种溶剂重结晶的 ANPyO 样品的 DSC 曲线都没有吸热峰, 即三种样品都没有吸热熔化的过程, 说明在不断升温的过程中发生了样品的升华, 样品不经历溶解过程而直接变成气体; 三种溶剂重结晶 ANPyO 样品的分解放热峰温 T_p 比较可以看出, 用

CF_3COOH 重结晶的样品分解放热峰温最高, 分别比其它两个样品高 10.9 $^{\circ}\text{C}$ 和 8.1 $^{\circ}\text{C}$ 。根据粒度分析的结果, 用 CF_3COOH 重结晶的样品的粒度最小, 其热分解峰温最高, 热分解更难进行, 一定程度上反应其热安定性。用 DMF 重结晶的样品(3[#])分解热焓最高, 其次是用 DMSO(2[#])和 CF_3COOH (1[#])重结晶的样品。样品的分解热焓大, 热分解时释放的能量就多, 可以推测, 在升温速率极高的爆炸反应中, 颗粒较小的 CF_3COOH 重结晶样品更有利于爆轰的成长和爆炸的发生。

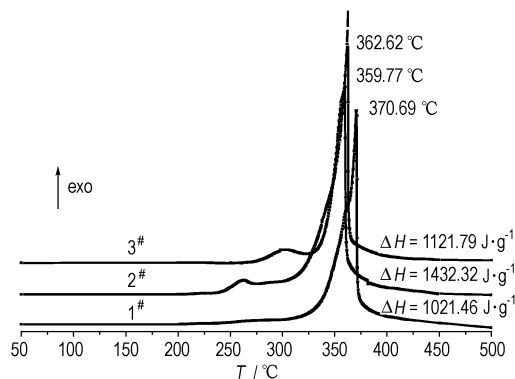
图2 三种样品在 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 下的 DSC 曲线Fig. 2 DSC curves of the samples at a heating rate of 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

表3 三种样品的分解焓和峰温

Table 3 Enthalpies and peak temperatures of exothermic peak for the samples

heating rate / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	sample 1 [#]		sample 2 [#]		sample 3 [#]	
	ΔH / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$	ΔH / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$	ΔH / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$
5	939.65	362.26	1129.46	350.63	1025.99	353.56
10	1021.46	370.69	1432.32	359.77	1121.79	362.62
15	977.91	375.00	1365.11	362.31	1143.65	367.26
20	982.06	379.44	1495.73	364.17	1204.11	370.66

从表面活性来看, 粒度小的样品比表面积较大, 使气-固或固-固接触的机会增多, 有利于多相反应进行。对于气-固反应、固-固反应或分解反应, 样品的粒度小均有利于反应, 从粒度分析的结果可以知道三种不同溶剂重结晶的样品的粒度分布区间, 平均粒度最小的 CF_3COOH 重结晶样品颗粒有利于气-固或固-固反应和分解反应的进行, 但是样品受热分解放出气体, 粒度小使气体扩散受阻, 阻碍反应的进行, 使分解发生困难, 所以分解峰温降低^[7], 粒度最小的 CF_3COOH 重结晶样品(1[#])的分解热焓 ΔH 最小。同时, 由于三种不同溶剂重结晶的条件不相同, 样品的晶形也可能各不相同, 晶形的不同也可能是导致分解热焓差别较大的原因之一。

3.3 热分解动力学分析

升温速率分别为 5, 10, 15, 20 K · min⁻¹ 的条件下, 对三种溶剂精制的样品进行 DSC 分析, 结果见表 3。

依据 DSC 曲线的热力学参数, 用 Kissinger 方法^[8] 进行动力学分析, 相应的方程为:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}$$

式中, ϕ 为升温速率, K · min⁻¹; T_p 为 DSC 曲线热分解峰温, K; E_a 为表观活化能, J · min⁻¹; R 为气体常数, J · min⁻¹ · K⁻¹; 对 $\ln \frac{\phi}{T_p^2} \sim \frac{1}{T_p}$ 作图得线性直线, 对其线性回归, 根据斜率和截距可以求得表观活化能 E_a 和常数 A, 结果见表 4, 计算结果表明三种样品中 ANPyO/CF₃COOH 样品 (1[#]) 的活化能最小, 为 279.63 kJ · mol⁻¹。

3.4 扫描电镜分析

采用扫描电镜 (SEM) 对样品的微观形貌进行观察, 结果如图 3 所示。用 CF₃COOH 重结晶样品颗粒多

为短柱状结构, 粒度较小 (放大 3000 倍), 颗粒的大小不一致, 大颗粒周围散落着小颗粒 (图 3a)。用 DMSO 和 DMF 重结晶样品颗粒较大 (放大 2000 倍), 多为不规则的块状结构, 表面比较光洁, 颗粒的分散性较好。三种平均粒度不同颗粒的粒度分布不同, 形貌也不相同 (图 3a, 3b, 3c)。这些结构和粒度大小的差别可能影响 ANPyO 的机械感度。

3.5 感度分析

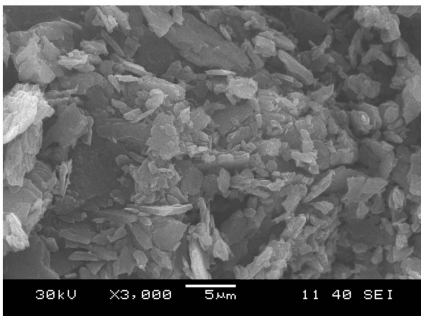
对三种溶剂重结晶的 ANPyO 样品进行机械感度测试, 其试验结果见表 5。

表 4 三种样品的热分解动力学参数

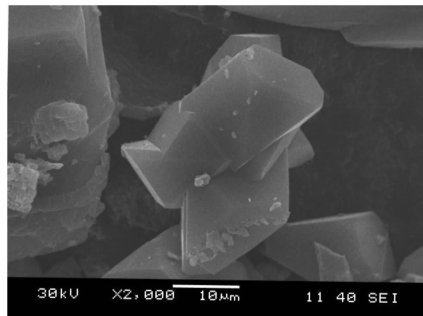
Table 4 Kinetics parameters of thermal decomposition for the samples

sample	E_a /kJ · mol ⁻¹	A/s ⁻¹	-r ²	temperature/°C
1 [#]	279.63	6.69 × 10 ²⁶	0.998	362.3 - 379.4
2 [#]	321.64	6.52 × 10 ³⁰	0.981	350.6 - 364.2
3 [#]	268.68	1.62 × 10 ²⁶	0.999	353.6 - 370.7

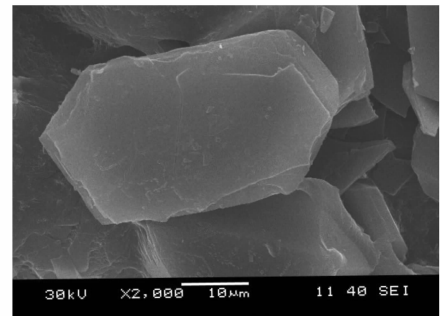
Note: -r², the correlation coefficient for linear regression.



a. ANPyO(CF₃COOH)



b. ANPyO(DMSO)



c. ANPyO(DMF)

图 3 三种样品的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photographs of the samples

表 5 感度测试结果

Table 5 The results of sensitivity test

sample	1 [#]	2 [#]	3 [#]
impact sensitivity/%	20	42	26
friction sensitivity/%	18	26	22

由表 5 可见, 用 CF₃COOH 重结晶样品 (1[#]) 的撞击和摩擦感度分别为 20% 和 18%, 均小于其他两种样品。这是因为三种溶剂精制的 ANPyO 样品的粒度大小各不相同, 故三种样品的比表面积也各不相同, 当炸药受到外界冲击作用时, 作用力沿炸药颗粒表面迅速传递, 用 CF₃COOH 重结晶的样品比表面积大, 能使此作用力分散到更多的表面上, 这样单位表面承受的作用力就减

小, 炸药的感度就降低^[9]。同时颗粒越小比表面积越大, 颗粒所具有的比表面能就越高, 将以小颗粒的团聚体形式存在。在外力作用下, 团聚体的破散将消耗一部分能量, 使炸药的撞击感度减弱, 引起感度的降低, 所以颗粒粒度最小的 CF₃COOH 重结晶样品撞击感度最低。摩擦感度是摩擦生热起爆的机理, 炸药层之间相对移动时发生摩擦, 炸药颗粒之间, 炸药颗粒与杂质的摩擦使机械能转化为热能^[10]。炸药的颗粒越细各部分的密度越趋均匀, 当受外界冲击载荷作用时, 小颗粒的相对运动速率理论上小于大颗粒的相对运动速率, 摩擦产生的热量就减少, 这就使小颗粒的炸药摩擦感度较低。通过对三种不同溶剂精制的样品的测试和分析, 精制 ANPyO 这种新型炸药的合适溶剂为 CF₃COOH。

4 结 论

用 CF_3COOH 、DMSO 和 DMF 三种溶剂对 ANPyO 重结晶精制后,三个样品多为不规则块状结构,表面光洁; CF_3COOH 重结晶样品粒度最小,比表面积最大为 $0.454 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,分解峰温最高为 $370.69 \text{ }^\circ\text{C}$,机械感度最低,DMSO 重结晶样品热分解焓最大为 $1432.32 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, CF_3COOH 是精制 ANPyO 的最合适溶剂。

参考文献:

- [1] Sanghavi R R, Kamale P J, Shelar M A, et al. HMX based enhanced energy LOVA gun propellant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143: 532 – 534.
- [2] Ritter H, Licht H. Review of energetic materials synthesis [J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32: 585 – 590.
- [3] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 187 – 204.
- [4] Karen L Anderson, Lawrence H, Merwin. Int. 15N Chemical shifts in energetic materials: CP/MAS and ab initio studies of aminonitropyridines, aminonitropyrimidines, and their N-oxides [J]. *J Mol Sci*, 2002, 3: 858 – 872.
- [5] 李金山,黄亦刚,董海山. 多硝基吡啶及其氮氧化物性能的理论预测[J]. 含能材料,2004(增刊): 576 – 579.
LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan. Theoretical prediction of properties of polynitropyridines and their N-oxides[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 576 – 579.
- [6] 成健,姚其正,周新利,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法[J]. 有机化学,2008,28(11): 1943 – 1947.
CHENG Jian, YAO Qi-zheng, ZHOU Xin-li, et al. Novel synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(11): 1943 – 1947.
- [7] 宋小兰,李凤生,张景林,等. 粒度和形貌及粒度分布对 RDX 安全和热分解性能的影响[J]. 固体火箭技术,2008,31(2): 168 – 172.
SONG Xiao-lan, LI Feng-sheng, ZHANG Jing-lin, et al. Influence of particle size, morphology and size distribution on the safety and thermal decomposition properties of RDX [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(2): 168 – 172.
- [8] Jinn-Shing Lee, Chung-King Hsu, Chih-Long Chang. A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX [J]. *Thermochimica Acta*, 2002: 176 – 176.
- [9] 刘玉存,王建华,安崇伟,等. RDX 粒度对机械感度的影响[J]. 火炸药学报,2004,27(2): 7 – 9.
LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, AN Chong-wei, et al. Effect of particle size of RDX on mechanical sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 7 – 9.
- [10] 刘桂涛,曲虹霞. 超细 RDX 爆轰感度与撞击感度、摩擦感度的研究[J]. 南京理工大学学报,2002,26(4): 410 – 413.
LIU Gui-tao, QU Hong-xia. A study on impact sensitivity, friction sensitivity and brisance of superfine RDX [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2002, 26(4): 410 – 413.

Refining and Properties of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

HE Zhi-wei, CHENG Jian, LIU Zu-liang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to study the properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO), the three refined samples of ANPyO were prepared by recrystallization from the solvents of trifluoroacetic acid (CF_3COOH), dimethyl sulfoxide (DMSO) and *N,N*-dimethyl formamide (DMF) respectively, and the properties of the three samples were compared. Results show that the particle size of ANPyO prepared by recrystallization from CF_3COOH distributes from $2 \mu\text{m}$ to $70 \mu\text{m}$ and its BET specific surface area is $0.454 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The differential scanning calorimetry (DSC) analysis and thermal decomposition kinetics calculation show that, compared with ANPyO prepared by recrystallization from DMSO and DMF, enthalpy of decomposition of ANPyO (CF_3COOH) is $1021.46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, and the temperature of the exothermic peak is $370.69 \text{ }^\circ\text{C}$, and its activation energy is $279.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at a heating rate of $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Impact and friction sensitivity of ANPyO prepared by recrystallization from CF_3COOH are 20% and 18%, respectively.

Key words: physical chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); explosive; particle size distribution; sensitivity; thermal decomposition