

文章编号: 1006-9941(2009)03-0299-05

包覆对新型炸药 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 某些性能的影响

何志伟¹, 高大元², 方 东¹, 刘祖亮¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用溶液-水悬浮-蒸馏法, 以氟橡胶 F₂₃₁₁ 和丁腈橡胶 (NBR) 包覆 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO), 利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM)、差示扫描量热法 (DSC)、热重分析法 (TG) 和感度试验表征包覆前后 ANPyO 的结构和性能。试验结果表明, 用 F₂₃₁₁ 和 NBR 包覆后的 ANPyO 热分解峰值温度分别下降了 8.3℃ 和 7.8℃, 分解热分别提高了 282.4 J·g⁻¹ 和 41.5 J·g⁻¹。包覆后颗粒变大。红外光谱中 N—H 特征峰分别红移了 2 cm⁻¹ 和 3.9 cm⁻¹ 至 3280.6 cm⁻¹ 和 3367.4 cm⁻¹, 氮杂原子的特征峰红移了 5.8 cm⁻¹ 至 1232.4 cm⁻¹。撞击感度由 16% 分别下降为 14% 和 10%, 摩擦感度由 30% 分别下降为 26% 和 28%。通过对 F₂₃₁₁ 和 NBR 包覆后 ANPyO 结构和性质的分析, 包覆对 ANPyO 有一定的降感作用。

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; 包覆; 结构; 性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.012

1 引 言

近年来, 多硝基氨基吡啶及其氮氧化物一直受到国内外的广泛关注^[1-3], 据文献报道^[4], Ritter 和 Licht 通过硝化 2,6-二氨基吡啶得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶, 进一步氧化得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO), 结构与 TATB 相似, 推测 ANPyO 可能是潜在的高能钝感炸药候选化合物。ANPyO 综合性能与 TATB 基本相当^[5] 而优于 2,6-二(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶 (PYX) 和六硝基芪 (HNS), 但是 ANPyO 成本显著低于 TATB, 所以 ANPyO 是一种低感度、低成本、高爆炸性能的新型含能材料, 较 TATB、PYX 和 HNS 具有更高的性价比^[6-7], 在含能材料领域具有广阔的应用前景。

但是在性能研究中发现, 单质 ANPyO 成型性不理想, 很难压制成药柱, 压制过程中药柱很容易断裂。为了克服这个缺点, 向 ANPyO 中添加橡胶类粘结剂, 使之包覆在 ANPyO 颗粒的表面, 以改善 ANPyO 耐热钝感性能, 使之更易成型。据报道, 国内外很多学者研究表明, 对硝铵类炸药进行适当的表面改性或包覆能提

高其综合性能^[8-9]。本试验使用两种不同类型的橡胶粘结剂配方, 采用溶液-水悬浮-蒸馏法对 ANPyO 进行包覆, 制得两种造型粉颗粒, 对包覆前后的样品分别进行热分析、扫描电镜分析、红外光谱分析和感度测试分析。以了解包覆前后 ANPyO 性质和性能的改变情况, 为进一步应用提供理论基础。

2 试验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: ANPyO 为本实验室合成, 为黄色粉末状小颗粒, 密度为 1.878 g·cm⁻³, 熔融分解点大于 340℃, 结构见图 1^[5]。

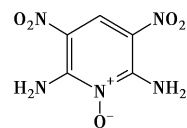


图 1 ANPyO 的结构式

Fig. 1 Molecular structure of ANPyO explosive

F₂₃₁₁ 为偏氟乙烯与三氟氯乙烯的共聚弹性体, 乳白色半透明固体; NBR 为丁二烯和丙烯聚合反应得到的共聚物, 黄色粘性固体; 乙酸乙酯; 液体石蜡等。

仪器和试验条件: 瑞士 METTLER TOLEDO TGA/SDTA851° 热分析仪, 试样量为 2~3 mg, 升温速率为 5 K·min⁻¹, 常压 N₂ 流动气氛, 流速为 30 mL·min⁻¹,

收稿日期: 2008-11-26; 修回日期: 2009-03-10

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

样品池为陶瓷坩埚;瑞士 METTLER TOLEDO DSC823e 差示扫描量热仪,试样量为 1~2 mg,升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 流速为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品池为带盖的铝坩埚;日本 JEOLJSM-6380LV 型扫描电子显微镜;加拿大 BOMEM 公司 MB154S 型红外光谱分析仪,制样方式为 KBr 压片。

2.2 样品包覆试验

首先称取 0.5 g 橡胶,加入装有 250 mL 乙酸乙酯的单口圆底烧瓶中,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 30 min,得到橡胶的乙酸乙酯溶液冷却备用。将 10 g ANPyO 加入装有 120 mL 蒸馏水的 500 mL 带搅拌桨的三口圆底烧瓶中,用恒压漏斗缓慢的加入橡胶乙酸乙酯溶液,三口圆底烧瓶置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,保持反应体系密闭减压蒸馏,直到没有馏分蒸出,然后升高温度至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 10min,停止加热冷却至室温静置。将包覆产物在沙芯漏斗中减压抽滤,用蒸馏水多次洗涤抽滤产物,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴烘箱中干燥至恒重。分别以 F_{2311} 和 NBR 为粘结剂用该法包覆 ANPyO 可以得到样品 1[#] (ANPyO/ F_{2311})、2[#] (ANPyO/NBR)。

2.3 感度试验方法

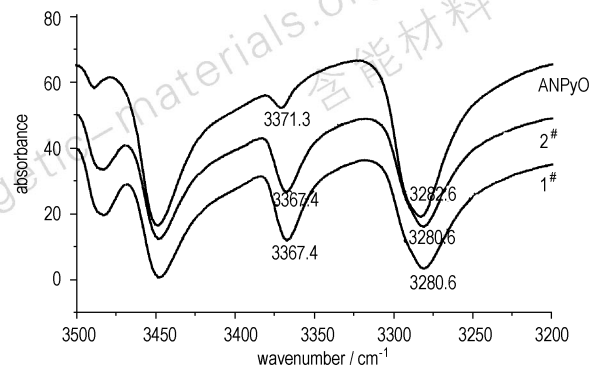
根据 GJB772A-97 标准中方法 601.1、602.1 和 606.1,对样品进行撞击感度、摩擦感度测试,撞击感度测试条件为:试验用 10 kg 落锤,落高为 $(250\pm 1)\text{ mm}$ 样品重 $(50\pm 2)\text{ mg}$ 。摩擦感度测试条件为:试验用 1.5 kg 摆锤,样品重 $(30\pm 1)\text{ mg}$,表压为 4.9 MPa,测试结果为平行试验两组取其平均值。

3 结果与讨论

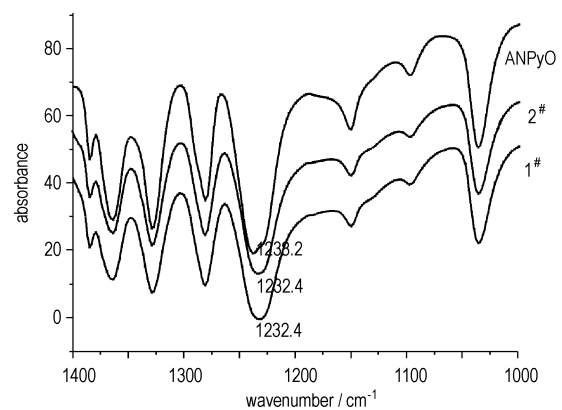
3.1 FTIR 分析

ANPyO 包覆前后的红外光谱见图 2,图 2 中 a 和 b 为同一红外谱图的两个有明显波数移动的部分。由图 2 可知,包覆前后的结果为 N—H 特征峰分别红移了 2 cm^{-1} 和 3.9 cm^{-1} 至 3280.6 cm^{-1} 和 3367.4 cm^{-1} ,氮杂原子的特征峰红移了 5.8 cm^{-1} 至 1232.4 cm^{-1} ,说明 ANPyO 与 F_{2311} 和 NBR 有化学键作用。加入氟橡胶后由于氟原子的电负性较强,破坏了 ANPyO 原有的部分分子内氢键,氟原子的介入与 ANPyO 中的硝基(电负性很强,电子云密度较大)相互排斥减少了分子内氢键的形成,即氟橡胶中的 C—H 可能与硝基发生作用形成氢键,减少氨基形成氢键的几率,使氨基中 N—H 伸缩振动峰频率升高,向低波数移动。同理, NBR 中—CN 电负性也很强,也能破坏 ANPyO 分子间氢键,与硝基相互排斥减少分子间氢键的形成,使氨基

中的 N—H 伸缩振动峰频率升高,向低波数移动^[10]。体现在红外谱图上就是图 2a 中的 ANPyO 分子中 N—H 吸收峰位置分别从 3282.6 cm^{-1} 和 3371.3 cm^{-1} 红移到包覆后的 3280.6 cm^{-1} 和 3367.4 cm^{-1} 。



a. $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$



b. $1000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$

图 2 ANPyO 和包覆样品的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of ANPyO and coated samples

当带有负电荷的氟原子接近易极化而带有负电荷的吡啶环上的 N—O 原子时,引起相反电荷的诱导效应,氟原子和氧原子的电负性均有所减少,也就是含氟原子基团与 N—O 发生相互排斥作用。故 C—F 和 N—O 的极性均有所减少,振动频率均升高,均向低波数移动。同理,NBR 包覆也是电子的诱导效应,带负电荷的强极性—CN 接近易极化且带有负电荷吡啶环上的 N—O 原子时,—CN 和氟原子极性都减少,振动频率均升高,均向低波数移动^[11]。但是,由于氟橡胶在样品中的含量很少,C—F 的振动吸收峰表现不出来。体现在红外谱图上就是图 2 b 中的 ANPyO 的吡啶环氮杂原子的吸收峰位置从 1238.2 cm^{-1} 红移到包覆后的 1232.4 cm^{-1} 。

3.2 SEM 形貌分析

用扫描电镜 (SEM) 对包覆前后 ANPyO 样品微观形貌进行观察, 结果见图 3。由图 3 可见, 未被包覆的 ANPyO (图 3a) 颗粒外形粗糙不规则, 多为块状结构, 有少量的片状, 颗粒颜色灰暗; 被 F_{2311} 包覆后的 ANPyO (图 3b) 颗粒显著变大 (未包覆为放大 3000 倍, 包覆后为放大 1000 倍), 颗粒表面变光洁, 颗粒仍为片状; 被 NBR 包覆后 ANPyO (图 3c) 颗粒变大, 颗粒表面光滑有光泽, 形状仍无规则。

对 ANPyO 和包覆样品进行 DSC 分析, 升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, DSC 曲线见图 4。由图 4 可知, ANPyO 和包覆样品的热分解过程基本一致, 均没有熔化吸热过程, 只有一个较强的放热峰。三者放热峰值温度分别为 $369.1, 360.8, 361.3 \text{ } ^\circ\text{C}$, 即被 F_{2311} 、NBR 包覆后, ANPyO 的分解温度下降了 $8.3 \text{ } ^\circ\text{C}$ 和 $7.8 \text{ } ^\circ\text{C}$, 对应的分解热 (ΔH) 分别为 $487.1, 769.5, 528.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 分别增加了 $282.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $41.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由以上分析可知, ANPyO 被 F_{2311} 和 NBR 包覆后, 分解峰值温度都有明显降低, 对热安定性有一定影响, 但 F_{2311} 包覆的

ANPyO 的分解热大幅增加, 说明 ANPyO 强氧化性的产物与包覆材料发生了氧化还原反应, 可大幅提高炸药能量释放程度。被 NBR 包覆的 ANPyO 的分解热稍有增加, 对提高炸药能量释放程度影响不明显。

对 F_{2311} 、NBR、ANPyO 和包覆样品进行升温速率为 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 TG 分析, 结果见图 5。由图 5 可知, ANPyO 与 1# 样品的 TG 曲线趋势基本一致, 热分解机理应属于同一类型, 这与 DSC 曲线中的结论不一致, 这主要是在 TG 试验条件下, ANPyO 的强氧化性气体产物大部分被“吹”离反应区, 所以在 TG 中 ANPyO 与 1# 样品的曲线基本一致。只是由于 1# 样品含有一定量的 F_{2311} 粘结剂, 分解残渣由 1.49% 变为 5.40% , 在此温度范围的质量损失主要是 1# 样品中的 ANPyO, ANPyO 和 1# 样品在 $213 \text{ } ^\circ\text{C}$ 开始分解。ANPyO 与 2# 样品的 TG 曲线趋势也基本一致, 热分解机理应属于同一类型。只是由于 2# 样品含有一定量的 NBR 粘结剂, 分解残渣由 1.49% 变为 6.75% 。在此温度范围的质量损失主要是 2# 样品中的 ANPyO, ANPyO 和 2# 样品在 $213 \text{ } ^\circ\text{C}$ 开始分解。

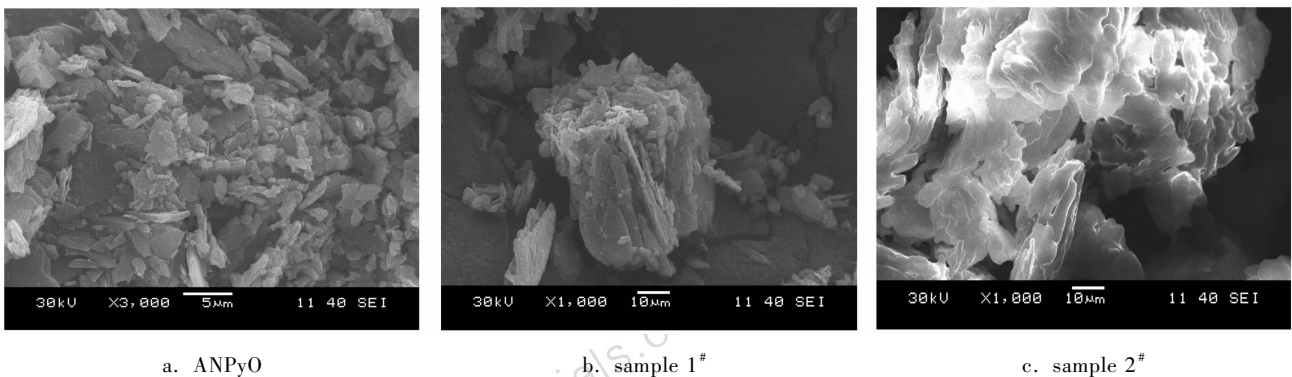


图 3 ANPyO 和包覆样品的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM photographs of ANPyO and coated samples

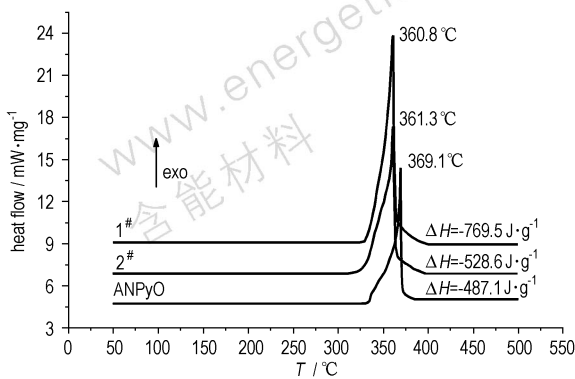


图 4 ANPyO 和包覆样品的 DSC 曲线 ($\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 4 DSC curves of ANPyO and coated samples

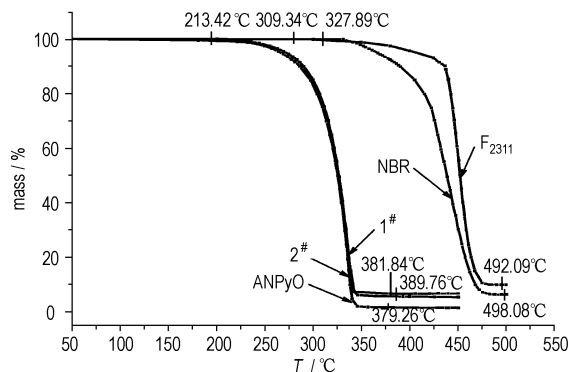


图 5 F_{2311} 、NBR、ANPyO 和包覆样品的 TG 曲线 ($\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 5 TG curves of F_{2311} , NBR, ANPyO and coated samples at a heating rate of $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

3.4 感度分析

对包覆前后的样品进行撞击感度测试和摩擦感度测试,试验结果见表1。

表1 ANPyO与包覆样品的撞击和摩擦感度
Table 1 Impact and friction sensitivities of ANPyO and coated samples %

	ANPyO	sample 1 [#]	sample 2 [#]
impact sensitivity	16	14	10
friction sensitivity	30	26	28

由表1可以知,包覆后样品撞击感度由16%下降到14%和10%。摩擦感度由30%下降到26%和28%。这说明ANPyO对F₂₃₁₁和NBR包覆后能一定程度地降低其机械感度。撞击和摩擦起爆的机理是通过压缩空气或相对位移生热来促使热点的形成,继而导致爆炸的发生。橡胶类粘结剂包覆在炸药的表面上,形成一层致密、有弹性的薄膜,在撞击、摩擦的机械作用下,缓和了这些机械作用,不利于热点的形成^[12],也就不容易发生爆炸,所以包覆后的ANPyO的机械感度降低。

4 结论

(1) 红外光谱中观察包覆前后的结果,N—H特征峰分别红移了2 cm⁻¹和3.9 cm⁻¹至3280.6 cm⁻¹和3367.4 cm⁻¹,氮杂原子的特征峰红移了5.8 cm⁻¹至1232.4 cm⁻¹,说明ANPyO与F₂₃₁₁和NBR有化学键作用。

(2) 扫描电镜观察发现,包覆后ANPyO颗粒显著变大,表面由粗糙变得光洁,且包覆后的样品颗粒表面有光泽,说明F₂₃₁₁和NBR对ANPyO有包覆作用。

(3) F₂₃₁₁和NBR的加入使ANPyO分解温度有一定程度的降低,F₂₃₁₁能显著提高ANPyO的分解热,NBR则不明显,同时包覆后的ANPyO样品的热分解残渣增加。

(4) 通过感度试验可知,包覆后ANPyO机械感度降低,说明包覆能一定程度改善其表面性能,降低其机械感度。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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,2003,(增刊): 576 - 579.
LI Jin-shan, HUANG Li-gang, DONG Hai-shan. Theoretical prediction of properties of polynitropyridines and their N-oxides[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, (Supplement): 576 - 579.
- [4] Ritter H, Licht H. review of energetic materials synthesis [J]. *J Heterocycl Chem*, 1995,32: 585 - 590.
- [5] Hans-Heinrich, Licht. Performance and sensitivity of explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002,25(3): 126 - 132.
- [6] 王保国,张景林,陈亚芳. 超细PYX制备和性能测试[J]. 含能材料,2007,15(3): 198 - 200.
WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, CHEN Ya-fang. Preparation and performance testing of ultra-fine PYX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 198 - 200.
- [7] 王晶禹,黄浩,王培勇,等. 高纯纳米HNS的制备与表征[J]. 含能材料,2008,16(3): 258 - 261.
WANG Jing-yu, HUANG Hao, WANG Pei-yong, et al. Preparation and characterization of high purity nano HNS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 258 - 261.
- [8] 安崇伟,宋小兰,王毅,等. 硝酸类炸药颗粒表面包覆的研究进展[J]. 含能材料,2007,15(2): 188 - 192.
AN Chong-wei, SONG Xiao-lan, WANG Yi, et al. Research on surface coating of nitroamine explosives particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007,15(2): 188 - 192.
- [9] 陈鲁英,赵省向,杨培进,等. CL-20炸药的包覆钝感研究[J]. 含能材料,2006,14(3): 171 - 173.
CHEN Lu-ying, ZHAO Sheng-xiang, YANG Pei-jin, et al. The coating and desensitization of CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006,14(3): 171 - 173.
- [10] 董黎明,符全军,景振禹. 氟橡胶粘结耐热炸药界面作用的红外光谱分析[J]. 火炸药学报,2003,26(2): 70 - 72.
DONG Li-ming, FU Quan-jun, JING Zhen-yu. Interface study on FTIR of heat-resistant explosive coated by fluororubber[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(2): 70 - 72.
- [11] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京: 科学出版社,2006.
- [12] 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.

Effect of Coating on Some Properties of a New Explosive 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

HE Zhi-wei¹, GAO Da-yuan², FANG Dong¹, LIU Zu-liang¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) was coated with fluorine rubber F₂₃₁₁ and nitrile-butadiene rubber (NBR) by means of solution-water suspending-distillation method. The structures and properties of ANPyO and coated samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), and impact and friction sensitivity tests. Results show that the decomposition peak temperatures of coated ANPyO are decreased by 8.3 °C and 7.8 °C, and decomposition heats of coated ANPyO are increased by 282.4 J · g⁻¹ and 41.5 J · g⁻¹, and the particles of coated ANPyO become bigger. In FTIR spectra, N—H spectral characteristic absorption bands have 2 cm⁻¹ and 3.9 cm⁻¹ red shifts to 3280.6 cm⁻¹ and 3367.4 cm⁻¹ respectively, and nitrogen atom in pyridine spectral characteristic absorption band has a 5.8 cm⁻¹ red shift to 1232.4 cm⁻¹. The impact sensitivity of coated ANPyO decreases from 16% to 14% and 10%, and the friction sensitivity decreases from 30% to 26% and 28%, respectively.

Key words: physical chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); explosive; coating; structure; property

(上接 298 页)

Oxidative Amination Reaction of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine and its N-oxide

CHENG Jian¹, ZHOU Xin-li¹, QIAO Zhen¹, YAO Qi-zheng², LIU Zu-liang¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine (ANPy) and 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) was reacted with aqueous ammonia and KMnO₄ under different conditions. Substitutions in the 4 position to the nitro group were obtained with high yields: 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine (81.5%) and 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (85.4%). The effects of solvent type, concentration of the aqueous ammonia on the yields of target compounds were studied. The different results between 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine (and 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide) and 3-nitropyridine were analyzed. Structures of 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine and 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide were characterized by ¹H NMR, IR and MS.

Key words: organic chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine (ANPy); 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); oxidative amination; amination agent