

文章编号: 1006-9941(2011)02-0226-03

硝酸羟胺水凝胶的贮存性能

何利明, 萧忠良, 刘幼平, 张金明

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用聚乙烯醇(PVA)作为凝胶剂制备了硝酸羟胺(HAN)水凝胶,并开展了长贮实验研究其贮存性能。结果表明,敞开体系下 HAN 水凝胶长贮后有液体析出,析出液中含 HAN,而在温度 40 °C 以下密封长贮后无液体析出,燃烧性能变化不明显。因此, HAN 水凝胶应密封贮存且贮存温度不超过 40 °C。

关键词: 物理化学; 硝酸羟胺水凝胶; 贮存性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.023

1 引言

硝酸羟胺(HAN)作为一种氧化剂,具有能量高、分解产生气体洁净等优点。由于 HAN 只能以水溶液形式稳定存在,其使用受到很大的限制,近年有众多学者采用高聚物凝胶剂与 HAN 制备成水凝胶,扩展了 HAN 的应用范围^[1-5]。其中以聚乙烯醇(PVA)为凝胶剂制备的 HAN 水凝胶具有制备工艺简单、燃烧产物全部为气体、产物洁净、燃烧温度低、燃烧速度快、产气量大等优点^[6]。目前研究重点集中在 HAN 水凝胶的能量和燃烧性能上,对其贮存性能的研究还未见报道,本实验对 HAN 水凝胶的贮存性能进行了研究。

2 实验部分

2.1 HAN 水凝胶的制备

在搅拌的条件下,向一定温度(72 °C)的 HAN 水溶液中缓慢加入聚乙烯醇(PVA),搅拌水溶液成粘流体时停止搅拌,放入 60 °C 的烘箱中熟化 24 h,再置于室温下冷却 6 h,后放入冰箱中冷冻 18 h,最后于室温下解冻 6 h。其中冷冻\解冻过程重复 7 次,HAN 水凝胶制作完毕。样品配方见表 1。

2.2 贮存实验

将样品于室温下分别在密封和非密封的条件下放

置 230 d,期间每隔一段时间称重(根据失重量变化情况确定称重时间间隔)。另选择几组样品分别在不同的温度下(分别为 60, 40, -20 °C)密封贮存 30 d。同时选择最高温 60 °C,最低温 -20 °C 和常温做循环实验,即在 -20 °C 密封贮存 2 d——在室温下密封贮存 1 d——在 60 °C 密封贮存 2 d——在室温下密封贮存 1 d,以该方式循环 5 次,共贮存 30 d。以质量的变化率来衡量 HAN 水凝胶的贮存稳定性。

表 1 样品配方

Table 1 Formulations of several samples				%
No.	HAN	H ₂ O	PVA	
1	65	21	14	
2	58	23	19	
3	62	29	9	
4	56	29	15	
5	76	16	8	
6	68	18	14	
7	71	24	5	
8	64	25	11	

2.3 析出液体分析实验

HAN 水凝胶在贮存过程中会析出液体,利用 HAN 与丙酮反应生成脞和等摩尔量硝酸的反应可以间接分析析出液中 HAN 的含量。

2.4 贮存前后燃烧性能

进行密闭爆发器实验以考察贮存对 HAN 水凝胶燃烧性能的影响。密闭爆发器为 50 mL,装药量 6 g,装填密度 0.12 g·cm⁻³,点火药用二号硝化棉,药量 0.45 g。用燃烧最大压力和燃烧结束时间表示 HAN

收稿日期: 2010-04-11; 修回日期: 2010-07-24

基金项目: 国家基础研究项目,2009 校基金项目

作者简介: 何利明(1978-),女,硕士,从事发射药相关研究。

e-mail: heliming-01@163.com

凝胶的产气量和燃烧时间。

3 结果分析与讨论

3.1 贮存条件对贮存性能的影响

图1、图2分别显示了显示几组样品在密封和非密封条件下贮存230 d的质量变化情况,在非密封条件下,样品失重严重;在密封条件下,大多样品质量变化不大,只有7号样品失重相对比较明显,这是因为7号配方PVA含量只有5%,含量太少保液性能差所致,而其它几组样品PVA含量均在7%以上,样品保液性能良好。因此要制备稳定的水凝胶,需保持PVA含量在合适范围。根据实验结果PVA含量范围应为7%以上,密封保存,样品保液性好,贮存稳定性较好。

另选择4、5、6、8号样品分别在不同的温度下密封贮存,结果见表2。可以看出,60℃条件下水凝胶的质量与外观变化最大,这是因为HAN在高温下分解放出 N_xO 所致;40℃、-20℃下水凝胶的外观变化不明显,质量变化分数也较低;进行循环实验,水凝胶的外观变化不明显,质量变化也低于高温贮存的质量变化,这是因为循环实验中样品在高温下的贮存时间共10 d,相对于高温贮存实验的30 d要短,HAN还没有开始分解。实验结果说明,温度对水凝胶贮存性能影响较大,密封贮存温度不宜太高,保持在40℃以下为宜。

3.2 析出液体分析

HAN水凝胶在敞开体系存放过程中有液体析出。一般认为,水凝胶中的水以三种状态存在,即键合水、自由水、间隙水^[7],从水分子的氢键结构和运动状态来看,键合水是以氢键与高分子网络上的亲水基团键合,与高分子网络形成一个整体;自由水存在于网络空间较大的高分子网络之间,与一般状态的水一样。

HAN水凝胶中的自由水易从凝胶网络中析出,并带出一部分硝酸羟胺,测定结果也发现所有样品的析出液中均含有硝酸羟胺,而且含量不可忽略。因为HAN是HAN水凝胶配方中唯一的能量成分,析出一部分HAN后,HAN水凝胶配方中HAN的质量含量减少,配方发生了改变。

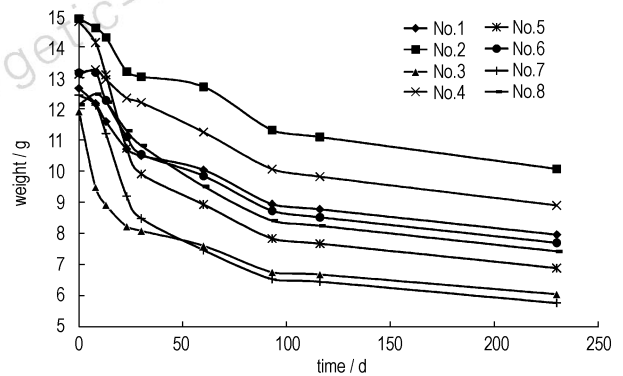


图1 样品在非密封条件下贮存质量的变化

Fig.1 Mass change of several samples under open condition

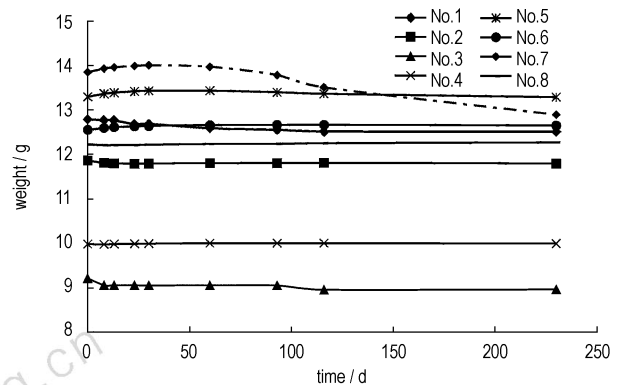


图2 样品在密封条件下贮存质量的变化

Fig.2 Mass change of several samples under sealed condition

表2 几种样品在不同温度下密封存放30天的变化情况

Table 2 Comparison of several samples sealed to stored 30 days at different temperatures

number	60℃		40℃		-20℃		cycle	
	mass change rate/%	appearance changes	mass change rate/%	appearance changes	mass change rate/%	appearance changes	mass change rate/%	appearance changes
4	7.62	reddish brown	0.76	unchanged	0.16	unchanged	2.07	unchanged
5	8.52	reddish brown	1.06	unchanged	0.26	unchanged	2.44	unchanged
6	4.99	reddish brown and soften	0.65	unchanged	0.11	unchanged	1.40	unchanged
8	3.26	reddish brown and soften	0.37	unchanged	0.07	unchanged	0.62	unchanged

3.3 密封贮存前后燃烧性能分析

前期研究发现8号配方能量适中、产气量大、燃烧时间短,综合性能优良。故对贮存前后的8号样品进行密闭爆发器实验,实验测得的 $p-t$ 曲线如图3,与贮存前样品相比,非密封条件下贮存后的HAN水凝胶点火延滞期明显延长,燃烧最大压力降低,燃烧结束时间延后,即产气量和燃烧速率均降低,这是由于HAN水凝胶在非密封贮存后有水和HAN析出,配方中HAN含量明显下降造成;而常温下密封贮存后的HAN水凝胶的燃烧性能变化不大。表明密封条件下贮存样品燃烧性能变化不明显,满足使用要求。

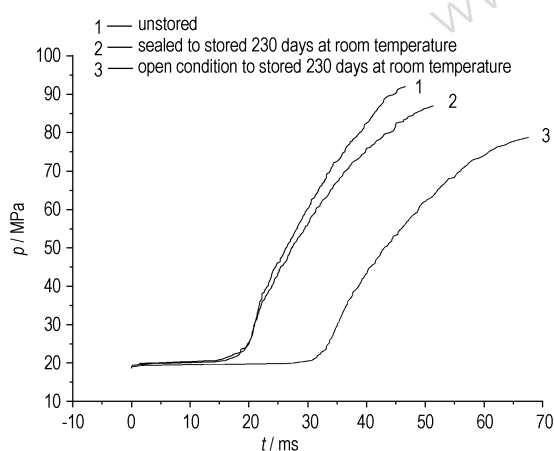


图3 不同条件下8号样品的 $p-t$ 曲线

Fig.3 $p-t$ curves of sample 8# under different conditions

4 结论

(1) 在HAN水凝胶的配方中,PVA的含量大于7%。

Storage Performance of HAN Hydrogel

HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, LI You-ping, ZHANG Jin-ming

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract: Long term storage experiment was conducted to analyze the storage performance of hydroxylammonium nitrate (HAN) hydrogel which was made from polyvinyl (PVA) as gel agent. There was precipitation liquid which contains HAN under the open system, while under sealed condition, this phenomenon of precipitation liquid did not occur and the combustion performance of HAN hydrogel did not change significantly. Results show that HAN hydrogel should be stored under sealed condition and the temperature should not exceed 40 °C.

Key words: physical chemistry; HAN hydrogel; storage performance

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.023

(2) 常温下密封贮存的HAN水凝胶无析出液,非密封条件贮存的HAN水凝胶有液体析出,析出液为HAN的水溶液。

(3) HAN水凝胶应密封贮存,密封贮存温度在40 °C以下。

(4) 常温密封贮存后,HAN水凝胶燃烧性能变化不明显,能满足使用要求。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Michael W B, Bradley D H, Johnson L. Hydroxyl ammonium nitrate /water /self-deflagrating fuels as gas generating pyrotechnics for use in automotive passive restrain system. US 5684269[P], 1997.
- [3] Harold R Blomquist, Gilbert AZ. Vehicle occupant protection device and solid solution gas generating composition therefor. US 6228193[P], 2001.
- [4] Reichtalhammer. Gas Generator. US 6189925[P], 2001.
- [5] 马忠亮, 吴昊, 何利明, 等. HAN基凝胶发射药的性能[J]. 四川兵工学报, 2008, 29(3): 3-5.
- [6] 曲艳斌, 肖忠良. 硝酸羟胺(HAN)水凝胶性能研究. 含能材料 2004, 12(3): 168-170.
QU Yan-bin, XIAO Zhong-liang. Study on Property of HAN Hydrogel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 168-170.
- [7] 郭兴林, 李福绵. 不同结晶度聚乙烯醇水凝胶中水氢键缺损的拉曼光谱学研究[J]. 高分子学报, 2001(3): 408-411.
GUO Xing-lin, LI Fu-mian. Hydrogen bond defect of water in PVA hydrogels by raman spectral analysis[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2001(3): 408-411.