

文章编号: 1006-9941(2013)03-0297-04

3,4-二硝基吡唑的热行为及其与某些炸药组分的相容性

蒋秋黎, 王浩, 罗一鸣, 王玮, 谢中元, 高杰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用差示扫描量热(DSC)和热重/微分热重(TG/DTG),研究了3,4-二硝基吡唑(DNP)的热行为。用DSC法和真空安定性(VST)考察了DNP与炸药组分材料,包括2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、高氯酸铵(AP)、Al、微晶蜡的相容性。结果表明:DNP的热分解过程分两个阶段,第一阶段DSC曲线的分解峰温出现在319.8℃,显示DNP有好的热稳定性,第二阶段DSC曲线峰温为407.2℃。DNP与DNAN、TNAZ、RDX、HMX、CL-20、AP、Al、微晶蜡均相容。这些物质可用作炸药组分。

关键词: 物理化学; 3,4-二硝基吡唑(DNP); 热行为; 相容性**中图分类号:** TJ55; O64**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.004

1 引言

3,4-二硝基吡唑(DNP)作为一种新型高能量密度化合物,有望被用来作为熔铸炸药的载体代替TNT。其作为熔铸液相载体有两个优点:(1)DNP的炸药配方具有不敏感性;(2)熔点低,易于铸装。并且从分子结构本身来说其易于生成,成本低。国外对DNP的应用研究报道较少,尚处于实验室阶段^[1]。DNP的热行为及其与常用含能材料的相容性等的研究国内也少见报道^[2]。而相容性、材料的热性能直接影响材料应用的安全性等问题,对这些问题认识的不足限制了该材料的应用研究^[3-5]。因此,本研究探索了DNP的热行为及其与常用高能组分的相容性,以进一步拓展其应用。

2 试验

2.1 试剂及仪器

DNP,西安近代化学研究所自制。

DSC实验采用德国NETSCH DSC 204型差示扫描量热仪。实验条件为:升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 2MPa静态, N_2 气氛,试样量 $1\sim 2\text{ mg}$ 。

TG-DTG实验采用美国TA2950型TGA仪。实

验条件为:升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 气氛,流速 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,试样量 $1\sim 2\text{ mg}$ 。

2.2 相容性试验

2.2.1 DSC法

参考GJB772A-1997 502.1.差热分析和差示扫描量热法测安定性和相容性。评价DSC相容性的标准^[6-8]:

$$\Delta T_p = T_{p1} - T_{p2}$$

式中, T_{p1} 为含能材料组分的分解峰温, $^{\circ}\text{C}$; T_{p2} 为含能材料混合体系或与接触材料混合体系的分解峰温, $^{\circ}\text{C}$ 。要求混合体系的质量比为1:1。以 ΔT_p 评价相容性的标准或判据见表1。

表1 炸药及其接触材料的相容性评价标准

Table 1 Evaluated standard of compatibility for explosive and contacted materials

$\Delta T_p / ^{\circ}\text{C}$	rating	evaluation results
≤ 2	A	safe for use in any explosive design
3~5	B	safe for use in testing, when the device will be used in a very short period of time, not to be used as a binder materials, or when long-term storage is desired
6~15	C	not recommended for use with explosive items
≥ 15	D	hazardous, do not use under any conditions

2.2.2 真空安定性法

按照GJB772A方法501.2真空安定性试验、压力传感器法要求:单一试样(2.50 ± 0.01)g,混合试样

收稿日期: 2012-05-03; 修回日期: 2012-06-16

作者简介: 蒋秋黎(1984-),男,助理研究员,主要从事混合炸药配方与工艺研究。e-mail: jiangqiuli1013@163.com

(5.00 ± 0.01) g, 质量比为 1: 1, 在恒温(100 °C)和一定真空度的条件下, 将 40 h 内放出气体的压力换算成标准状态下的气体体积, 以单位质量试样放出气体的体积评价相容性^[8-10]。

净放气量: $R = V_C - (V_A + V_B)$

式中, R 为反应净放气量, mL; V_C 为试样 A 与试样 B 混合样测得的放气量, mL; V_A, V_B 分别为试样 A 单独测得的放气量, mL。

相容性评价标准: $R < 3.0$ mL, 相容; $R = 3.0 \sim 5.0$ mL, 中等反应; $R > 5.0$ mL, 不相容。

3 结果与讨论

3.1 DNP 的热分解行为

10 °C · min⁻¹ 升温条件下 DNP 的 DSC 曲线和 TG-DTG 曲线如图 1 和图 2 所示。

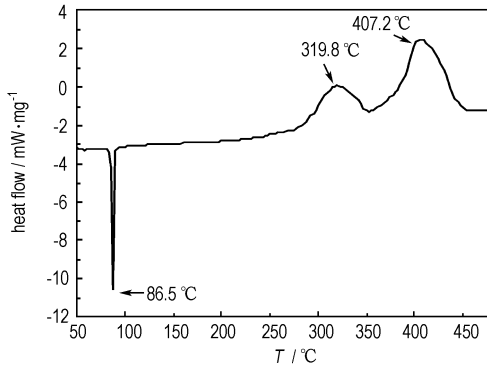


图 1 DNP 的 DSC 曲线(10 °C · min⁻¹)

Fig.1 DSC curve of DNP at heating rate of 10 °C · min⁻¹

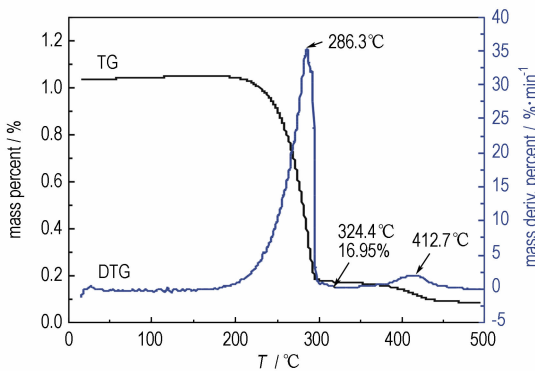


图 2 DNP 的 TG/DTG 曲线(10 °C · min⁻¹)

Fig.2 TG/DTG curve of DNP at heating rate of 10 °C · min⁻¹

从 TG-DTG 曲线可以看出, 220 °C 左右 DNP 开始挥发, 由于熔铸工艺最高温度为 120 °C, 因此用于熔铸炸药工艺过程中不存在挥发现象。从 DSC 曲线

可以看出, 在 86.5 °C 有一吸热峰, 此为 DNP 的熔化吸热峰, 这与 DNP 的熔点(85 ~ 87 °C)相符合。DNP 的受热分解分两个阶段, 第一阶段从 280 °C 开始, 分解峰温出现在 319.8 °C, 这与 TG 曲线失重率最大峰出现在 282.7 °C, 结束于 324.4 °C 一致, 在此过程中样品质量剩下 16.93%, 质量损失 83.05%。407.2 °C 第二次分解, 与 TG-DTG 得到的数据 412.7 °C 相吻合。286.3 °C 达到分解最大值。这可能是由于 DNP 的热分解是以脱除质量分数较大的硝基作为分解反应的第一步, 从而导致第一次热失重过大。

与 TNT 和 DNTF 的热分解(TNT 和 DNTF 在相同条件下的第一分解峰温为 296 °C 和 276.9 °C)比较^[11-12], DNP 的分解峰温分别高 23.8 °C 和 42.9 °C, 表明 DNP 的热稳定性比 TNT 和 DNTF 好。

3.2 DNP 与 DNAN、TNAZ 的相容性

采用 DSC 法考察了 DNP 与 DNAN、TNAZ 的相容性, DNAN、TNAZ 和 DNP 单组分及其混合体系的 DSC 曲线见图 3 和图 4。表 2 是 DSC 分解峰温计算结果。

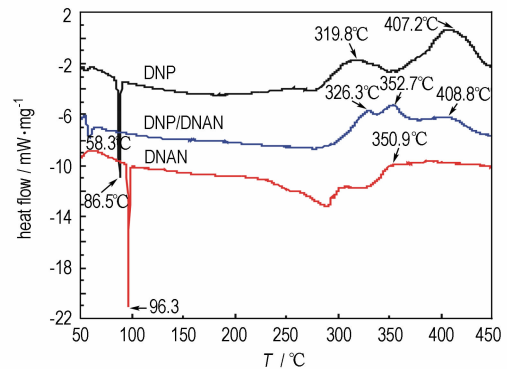


图 3 DNP、DNAN 及 DNP/DNAN 混合物 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of DNP, DNAN and their mixture

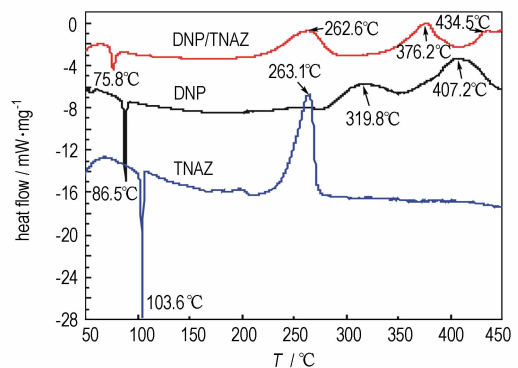


图 4 DNP、TNAZ 及 DNP/TNAZ 混合物的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of DNP, TNAZ and their mixture

从图 3 和表 2 可以看出, DNAN 与 DNP/DNAN 的分解峰之差 ΔT_p 为 -1.8°C , 根据 DSC 相容性评价标准(表 1), 可以判断 DNP/DNAN 体系相容性良好。DNP/DNAN 体系在 58.3°C 处出现了吸热峰, 比 DNP 的熔点 (86.5°C) 和 TNAZ 的熔点 (96.3°C) 都低, 说明体系形成了低共熔物。对于单一组分, DNAN 的分解放热峰峰温为 350.9°C 。混合后, DNP/DNAN 体系将 DNAN 的分解峰推迟了 1.8°C , 将 DNP 的两个放热峰峰温分别推迟了 6.5°C 和 1.6°C 。

表 2 二元混合体系的 DSC 测试结果

Table 2 Data of binary system obtained by DSC

binary system	reference system	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$\Delta T_p/^\circ\text{C}$
DNP/DNAN	DNAN	350.9	352.7	-1.8
DNP/TNAZ	TNAZ	263.1	262.6	0.5

从图 4 和表 2 可知, TNAZ 与 DNP/TNAZ 的分解峰温之差 ΔT_p 为 0.5°C , 根据 DSC 相容性评价标准(表 1), 可以判断 DNP 和 TNAZ 相容性良好。DNP/TNAZ 体系同样形成了低共熔物。DNP、TNAZ 的热分解峰温与单一组分的热分解曲线比较, 混合后 TNAZ 的分解峰温仅提前 0.5°C , 而 DNP 的两个分解峰峰温分别推迟了 56.4°C 和 27.3°C , 说明 TNAZ 的存在, 延缓了 DNP 的热分解过程。这可能是因为 DNP 和 TNAZ 的分子结构都是由氮杂环和多个硝基组成, 分子结构相似, 从而它们的热分解过程极其相似, 都是以脱除硝基作为分解反应的第一步, 因此在受热分解时存在相互作用。这种相互作用对于炸药组分来说是有益的, 两者同时用于炸药组分, 可提高炸药的热安定性。

3.3 DNP 与 RDX、HMX、CL-20、AP、Al 和微晶蜡的相容性

真空安定性法测试 DNP 与常用炸药组分 RDX、HMX、CL-20、AP、Al 和微晶蜡的相容性, 结果见表 3。

表 3 DNP 与一些含能材料的相容性

Table 3 Compatibilities of DNP with some energetic materials

system	$T/^\circ\text{C}$	net gas evolution/mL	rating
DNP/RDX	100	0.25	compatible
DNP/HMX	100	0.00	compatible
DNP/CL-20	100	0.00	compatible
DNP/Al	100	0.25	compatible
DNP/AP	100	-0.25	compatible
DNP/micro crystal wax	100	0.25	compatible

从表 3 可以看出, DNP 与 AP 混合后, 加热时放气量减少, 这可能是因为试验温度 (100°C) 已超过 DNP 的熔点 (86.5°C), 在长时间加热熔化后包覆了 AP 的固体颗粒, 起到稳定作用, 从而减少了放气量。表明 DNP 与 AP 相互作用小, 具有良好的相容性, AP 可以作为 DNP 基混合炸药的氧化剂使用。DNP 与 RDX、HMX、CL-20、Al 粉、微晶蜡混合后, 加热时放气量没有变化或者略有增加, 但净放气量均小于 3 mL , 根据判断标准, 可以判断 DNP 与 RDX、HMX、CL-20、Al 粉、微晶蜡相容, 可以同时应用于炸药配方中。

4 结 论

(1) 3,4-二硝基吡唑(DNP)的受热分解分两个阶段, 第一阶段分解放热峰为 319.8°C , 此过程质量损失 83.05% ; 第二阶段分解放热峰为 407.2°C 。与 TNT 和 DNTF 相比, DNP 的热分解峰温高, 热安定性好。

(2) DNP 与 DNAN、TNAZ、RDX、HMX、CL-20、AP、Al、微晶蜡相容性良好, TNAZ 与 DNP 混合可提高后者的热安定性。

参考文献:

- [1] David Price, Jacob Morris. Synthesis of New Energetic Melt-Pour Candidates[C]// Insensitive munitions and energetic materials technology symposium BAE Systems /HSAAP, Holston: 2009.
- [2] 王亲会. 熔铸混合炸药用载体炸药评述[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 25-28.
WANG Qin-hui. Overview of carrier explosive for melt-cast composite explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 25-28.
- [3] Feng H T, Mintz K J, Augsten R A, et al. Thermal analysis of brached GAP[J]. *Thermochimica Acta*, 1998, 311: 105.
- [4] Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials T L[J]. *Combustion and Flame*, 1998, 112: 533.
- [5] 汪营磊, 张志忠, 王伯周, 等. 3,5-二硝基吡唑合成研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 574-576.
WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis of 3,5-dinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hangneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 574-576.
- [6] Beach N E, Canfield V K Y. Compatibility of explosives with polymers, AD721004[R]. Springfield: NTIS, 1971.
- [7] 严启龙, 李笑江, 廖林泉, 等. 四硝基并咪唑(TNAD)与推进剂组分相容性的 DSC 法评估[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 309-314.
YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, LIAO Lin-quan, et al. Compatibility of trans-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetrazaac-alin (TNAD) with some propellant components evaluated by DSC method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hangneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 309-314.
- [8] GJB772A-1997 502.1. DTA 和 DSC 测试安定性和相容性[S].
- [9] GJB737.13-1994. 压力传感器法测试相容性[S].
- [10] 岳璞, 衡淑云. 三种方法研究 ADN 与几种粘合剂的相容性[J].

- 含能材料, 2008, 16(1): 66-69.
- YUE Pu, HENG Shu-yun. Compatibilities of ADN with five kinds of binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hangneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 66-69.
- [11] 刘艳, 陈沛, 刘子如. 力对某些含能材料液态热行为的影响[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 111-116.
- LIU Yan, CHEN Pei, LIU Zi-ru. Influence of different pressure on the thermal decomposition of energetic materials at liquid state [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hangneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 111-116.
- [12] 任晓宁, 王江宁, 阴翠梅, 等. 新型高能量密度材料 DNTF 的热分解特性[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 33-36.
- REN Xiao-ning, WANG Jiang-ning, YIN Cui-mei, et al. Thermal decomposition characteristics of a novel high energy density material DNTF [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 33-36.

Thermal Behaviors of 3,4-Dinitrophenylhydrazide and its Compatibility with Some Explosive Component Materials

JIANG Qiu-li, WANG Hao, LUO Yi-ming, WANG Wei, XIE Zhong-yuan, GAO Jie

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Thermal behaviors of 3,4-dinitrophenylhydrazide (DNP) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravity/differential thermal gravity (TG-DTG). The compatibilities of DNP with some explosive component materials, including 2,4-dinitroanisole (DNAN), 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ), cyclotrimethylene trinitramine (RDX), cyclotetramethylene tetranitramine (HMX), hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), ammonium perchlorate (AP), Al and microcrystal wax were discussed by vacuum stability test (VST) and DSC. Results show that thermal decomposition process of DNP can be divided into two stages. The peak temperature of DSC curve for the first stage is 319.8 °C, which revealing that DNP has superior thermal stability. And the peak temperature of DSC curve for the second stage is 407.2 °C. The compatibilities of DNP with DNAN, TNAZ, RDX, HMX, CL-20, AP, Al and microcrystal wax are good. These materials can be used as components in explosives.

Key words: physical chemistry; 3,4-dinitrophenylhydrazide (DNP); thermal behavior; compatibility

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.004