

文章编号: 1006-9941(2001)02-0057-03

1,3,3-三硝基氮杂环丁烷与几种材料的相容性

张教强¹, 胡荣祖²

(1. 西北工业大学化学工程系, 陕西 西安 710072;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用非等温 DSC 法考察了 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)与奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)、硝化棉(NC)、硝化甘油(NG)、二甲基二苯脲(C₂)的相容性。结果表明,TNAZ与HMX、RDX的相容性较好,与NC及C₂的相容性较差,与NG则不相容。

关键词: 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ); 相容性; DSC

中图分类号: O65; TQ560.71

文献标识码: A

1 引言

1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的合成、性能及应用是近15年来国内外火炸药工作者的研究热点之一。在TNAZ的热行为研究方面,Olah和Squire^[1]报道了它的初始裂解机理,Oyumi和Brill^[2-4]研究了它的快速热分解过程,张教强和胡荣祖^[5]研究了它的熔化过程热力学参数和分解过程的动力学参数。关于TNAZ的相容性,则未见文献报道。本工作试图在TNAZ与HMX、RDX、NC、NG和C₂的相容性方面作些研究,为TNAZ的应用配方研究提供所需的基础热力学和动力学数据。

2 实验部分

2.1 试样

TNAZ和NG纯度大于99.5%,西安近代化学研究所自制;HMX和RDX,工业品,银光化工厂出品;NC(13.5%N)和C₂,工业品,由惠安化工厂提供;二元混合物:TNAZ/HMX、TNAZ/RDX、TNAZ/NC、TNAZ/NG、TNAZ/C₂,两组分按质量比1:1配制。

2.2 仪器及实验条件

使用上海天平仪器厂制造的CDR-1型差动热分析仪,采用镍铬-镍硅平板热电偶和补偿加热丝组成

的加热样杆,为了消除挥发组分或分解产物对DSC电器系统的污染,避免热分解前和热分解过程中因挥发而引起的对热分解过程的干扰,并获得较好的放热峰,试验中采用不锈钢密封池和铝制密封池进行DSC测定。

实验操作条件为:气氛,静态空气;参比物, α -Al₂O₃;DTA, $\pm 100 \mu V$;DSC, $\pm 20.92 \text{ mJ} \cdot \text{s}^{-1}$;试样量,0.7 mg左右;走纸速率,20 mm·min⁻¹;升温速率,1,2,5,10,20 °C·min⁻¹,实际升温速率按50 °C至反应终止温度范围内实际的升温速率计算。

3 结果与讨论

用不锈钢密封池和铝制密封池DSC测得的原始数据:升温速率 β_i ,峰温 T_{pi} ,($i=1,2,\dots,N$)列在表1中。为便于不同实验条件下单组分体系和二元混合体系安定性的比较和相容性的评定,表中同时给出了 $T_{pi} \sim \beta_i$ 关系方程($T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3$)中的系数 $b, c, d, \beta \rightarrow 0$ 时的分解温度 T_{p0} 和 $\beta = 5.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的分解峰温 T_{p5} ,由Ozawa法^[6]得到的表观活化能 E_0 ,相关系数 r_0 ,Zhang-Hu-Xie-Li法^[7,8]算得的热爆炸临界温度 T_b 、单独体系相对于混合体系分解峰的改变量 ΔT_{p5} 、表观活化能的改变率 $\Delta E/E_a$ 和单独体系相对于混合体系 T_{p0} 的改变量 ΔT_{p0} (算法同 ΔT_{p5})。

$$T_b = \frac{E_0 - \sqrt{E_0^2 - 4RE_0T_{p0}}}{2R}$$

$$\Delta T_{p5} = T_{p5\text{单}} - T_{p5\text{混}}$$

$$\frac{\Delta E}{E_a} = \left| \frac{E_a - E_b}{E_a} \right| \times 100\%$$

收稿日期: 2000-08-21; 修回日期: 2001-01-03

基金项目: 火炸药燃烧中心基金(04191-8)

作者简介: 张教强(1965-),男,博士后,副教授,从事有机合成,材料结构与性能关系研究。

E_a 为单独体系表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_b 为混合体系表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由此可见:

(1) 根据 GJB772A-97 方法 502.1 评价相容性的推荐性等级^[9]:

$\Delta T_p \leq 2.0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\Delta E/E_a \leq 20\%$, 相容性好, 1 级;

$\Delta T_p \leq 2.0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\Delta E/E_a > 20\%$, 相容性较好, 2 级;

$\Delta T_p > 2.0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\Delta E/E_a \leq 20\%$, 相容性较差, 3 级;

$\Delta T_p > 2.0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\Delta E/E_a > 20\%$, 相容性差, 4 级。

对照表 1 中所列相应数据, 可以认为在我们的实

验条件下, TNAZ 与 HMX、RDX 的相容性较好, 与 NC 及 C_2 的相容性较差, 与 NG 则不相容。

(2) 在不锈钢密封池条件下得到的 TNAZ 的特征温度 T_{p0} 、 T_{p5} 、 T_b 比在铝制密封池条件下所得的相应值约高 15 K。说明在贫氧 TNAZ 的分解过程中, 氧气的参与有利于加速 TNAZ 的分解。

(3) 同一实验条件下, 以 T_{p0} 为安定性判据的二元体系的安定性次序与相容性优劣次序一致: TNAZ/HMX > TNAZ/RDX > TNAZ/ C_2 > TNAZ/NC。

表 1 用不锈钢密封池和铝制密封池 DSC 测得 TNAZ 及其二元体系的数据

Table 1 Data of TNAZ and its binary systems determined by DSC with the sealed cell of stainless steel and aluminum

体系	β_i / $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	T_{pi} / K	T_{p0} / K	$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3$			T_{p5} / K	E_0 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r_0	T_b / K	ΔT_{p5} / K	$(\Delta E/E_a)$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔT_{p0} / K
				b	c	d							
TNAZ	2.04	496.6	485.7	6.08289	-0.38854	0.00896	507.6	165.3	0.9999	498.2			
	5.23	508.2											
	10.68	517.3											
	21.44	525.9											
TNAZ/HMX	2.04	548.6	545.3	1.96983	-0.18015	0.00561	551.3	538.9	0.9444	550.0	-43.7	226.0	-59.6
	5.12	551.4											
	10.43	552.6											
	20.67	558.6											
TNAZ/RDX	2.00	499.9	488.6	6.72406	-0.57521	0.01612	509.9	207.7	0.9971	498.5	-2.3	25.7	-2.9
	5.01	509.9											
	9.42	514.4											
	20.45	523.4											
TNAZ/NC	2.02	460.6	450.4	5.96788	-0.48567	0.00138	469.8	171.2	0.9958	460.7	37.8	3.57	35.3
	5.03	469.9											
	10.19	475.4											
	19.48	484.4											
TNAZ/ C_2	1.98	485.2	484.8	-0.32592	0.29476	-0.00999	484.8	139.9	0.9599	499.6	18.3	15.4	0.9
	5.18	489.6											
	10.04	501.1											
	20.84	515.6											
TNAZ	1.03	501.6	497.3	6.2965	-0.28325	0.00509	522.3	130.6	0.9928	514.1			
	2.07	512.2											
	5.28	522.0											
	10.48	538.4											
	21.73	552.6											
TNAZ/NG	2.03	503.2	484.0	11.49366	-1.05689	0.0297	518.7	168.7	0.9777	496.1	3.6	29.2	13.3
	5.22	519.4											
	10.64	522.4											
	20.72	532.6											

注: 表中前五个体系用的是铝制密封池, 后两个体系用的是不锈钢密封池。

4 结 论

TNAZ 与 HMX、RDX 的相容性较好,与 NC 及 C₂ 的相容性较差,与 NG 则不相容性。

参考文献:

- [1] Olah G A, Squire D R. Chemistry of Energetic Materials [M]. New York: Academic Press. Inc., 1991: 27 - 58.
- [2] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 4. High-rate, in situ, thermalysis of the four, six, and eight membered, oxygen-rich, gem-dinitroalkyl cyclic nitramines, TNAZ, DNNC, and HNDZ [J]. Combust. flame, 1985, 62(3): 225.
- [3] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 22. The contrasting effects of pressure on the high-rate thermalysis of 34 energetic compounds [J]. Combust. flame, 1987, 68(2): 209.
- [4] Oyumi Y, Brill T B, Rheingold A L, et al. Crystal structure and molecular dynamics of the energetic nitramine 1, 3, 3, 5-tetranitro-hexahydropyrimidine and a comparison with 1, 3, 3, 5, 7, 7-hexanitro-1, 5-diazacyclooctane and 1, 3, 3-trinitroazetidine [J]. J. Phys. Chem., 1985, 89(20): 4317.
- [5] Zhang Jiaoqiang, Hu Rongzu, Zhu Chunhua, et al. Thermal behavior of 1, 3, 3-trinitroazetidine [J]. Thermochim. Acta, 1997, 298(1-2): 31.
- [6] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1965, 38(11): 1881.
- [7] Zhang Tonglai, Hu Rongzu, Xie Yi, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. Thermochim. Acta, 1994, 244(3): 171.
- [8] 胡荣祖, 孙莉霞, 吴善祥, 等. GJB772A - 97 方法 505.1 [S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部出版, 1997. 181.
- [9] 胡荣祖, 孙莉霞, 吴善祥. GJB772A - 97 方法 502.1 [S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部出版, 1997. 159.

A Study on Compatibility of 1,3,3-trinitroazetidine with some Materials

ZHANG Jiao-qiang¹, HU Rong-zu²

(1. Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The compatibility of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) with some common materials such as HMX, RDX, NC, C₂, NG was researched by using the DSC method. It was concluded that the compatibility of TNAZ with HMX, RDX is better and good respectively, and with NC, C₂, NG is worse, worse and bad respectively.

Key words: 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ); compatibility; DSC

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”的声明

为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”,其作者著作权使用费交中国版权保护中心统一分配。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。