

文章编号:1006-9941(2009)01-0055-04

NTO 基 PBX 热行为及其与金属的相容性

左玉芬, 聂福德, 郁卫飞, 田 新, 周建华, 刘世俊

(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 TG-DSC 联用仪、真空安定性(VST)对 NTO 基的三种高聚物粘结炸药(PBXs)的热行为及其与铝、铜、不锈钢的相容性进行了研究。结果表明:三种 PBXs 的放气量很小,具有好的安定性;各自与铝、铜、不锈钢的净增放气量远小于 $3.0 \text{ mL} \cdot (5\text{g})^{-1}$,净增峰温提前量远小于 $2.0 \text{ }^\circ\text{C}$,相容性较好;含有一定比例 HMX 的 PBXs,分解峰温均低于对应的单质炸药,表明 HMX 与 NTO 在高温下可加速彼此的分解。

关键词:分析化学;高聚物粘结炸药(PBX);热行为;相容性

中图分类号:TJ55;O64

文献标识码:A

1 引 言

5-硝基-1,2,4-三唑酮(NTO)具有较好的爆轰性能,其爆轰性能优于 TATB,冲击波感度与机械感度明显优于 RDX 和 HMX,安全性优于 RDX、HMX 和 TNT,仅次于 TATB;其晶体密度较高,能量与 RDX 相当,有很好的应用前景。但 NTO 的分子 α 位上存在两个活泼氢,具有较强的酸性,在 0.1 M 浓度下 NTO 的酸性常数为 2.35,对金属具有一定的腐蚀性,因此 NTO 的应用受到了较大的限制^[1-5]。为了增强其应用性,本课题组通过控制 NTO/水/*N*-甲基吡咯烷酮,料比、搅拌速率和降温速度等结晶条件,得到 NTO 球形粒子,用高效液相色谱、质谱、红外光谱及 X 射线衍射仪(XRD)的分析,证实了重结晶 NTO 的结构、晶型未发生变化(与原箱 NTO 对比),且纯度很高,扫描电镜(SEM)分析其外貌为球形,DSC 分析其分解峰温为 $272.05 \text{ }^\circ\text{C}$ 。本课题组采用氟橡胶 F2311 粘结剂包覆球形化 NTO 粒子,制成以 NTO 为基的高聚物粘结炸药,以期降低 NTO 的酸性,减少对接触金属的腐蚀性;本实验则对 NTO 基的三种 PBXs 的热行为及其与铝、不锈钢、铜的相容性进行了研究,为进一步应用研究提供参考。

2 实验部分

2.1 材 料

黄铜,1Cr18Ni9Ti 不锈钢,LY12 铝,杭州乐泰机电有限公司;以 NTO 为基三种 PBXs 的质量配比为:

NTO/F2311 (97/3), NTO/HMX/F2311 (15/80/5 及 40/55/5),自制。

2.2 实验仪器及方法

TG-DSC 联用仪,德国 NETZSCH STA 449C;真空安定性装置(VST),自制;采用 GJB772A-97 方法 501.2 和 502.1 测试。

2.3 实验条件

TG-DSC 实验条件为:反应气氛为 N_2 ,流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,单组分试样量(2 ± 0.2) mg,混合组分试样量(4 ± 0.2) mg(1:1)。

3 结果与讨论

3.1 TG、DSC 分析

NTO/F2311 (97/3)、NTO/HMX/F2311 (40/55/5)、NTO/HMX/F2311 (15/80/5) 三种样品及其与铝、不锈钢、铜的 TG 和 DSC 曲线分别如图 1~图 3 所示。

为便于清晰地比较,将图 1a、图 2a、图 3a 中各体系开始失重的温度及最大失重百分数列于表 1。由表 1 可以看出,NTO-F2311、NTO-HMX-F2311 (15/80/5)、NTO-HMX-F2311 (40/55/5) 分别与不锈钢、铝、铜混合体系的起始失重温度均非常接近或滞后于其对应单组分,最大失重百分数则接近于单组分(虽然表 1 显示出混合体系的最大失重百分数只有各对应单组分的一半,但因混合体系中不锈钢、铝、铜在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下,没有质量损失,发生失重的只有 PBXs, PBXs 占混合体系质量的 50%)。

从表 1 中还发现,NTO-F2311 (97/3) 的起始失重温度高于 NTO-HMX-F2311 (15/80/5) 和 NTO-HMX-F2311 (40/55/5),这可能是 HMX 与 NTO 彼此间相互影响所致。将图 1b、图 2b、图 3b 中各体系发生分解的峰温列于表 2。

收稿日期:2008-03-21;修回日期:2008-11-11

基金项目:中国工程物理研究院基金资助(20040541)

作者简介:左玉芬(1965-),女,副研究员,研究方向为主要从事炸药及相关物的热安定性、相容性研究工作。e-mail: icm@caep.ac.cn

表1 样品的热失重数据

Table 1 TGA results of the samples

samples	temperature of starting weight loss/°C	percent of maximum mass loss/%
NTO-F2311 (97/3)	229.4	67.41
NTO-F2311/Cu	230.2	35.56
NTO-F2311/stainless steel	229.6	37.84
NTO-F2311/Al	229.5	44.61
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ (15/80/5)	219.0	93.41
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /Cu	223.0	44.44
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /stainless steel	232.0	45.72
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /Al	232.0	41.93
NTO-HMX-F2311 ²⁾ (40/55/5)	225.0	90.35
NTO-HMX-F2311 ²⁾ /Cu	225.0	40.50
NTO-HMX-F2311 ²⁾ /stainless steel	227.0	41.55
NTO-HMX-F2311 ²⁾ /Al	229.0	48.54

Note: 1) It is NTO-HMX-F2311 (15/80/5); 2) It is NTO-HMX-F2311 (40/55/5).

表2 样品的DSC测试结果

Table 2 DSC results of the samples

sample	T_p /°C	ΔT_p /°C	sample	T_p /°C	ΔT_p /°C
NTO-F2311 (97/3)	270.7		NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /stainless steel	276.6	-1.2
NTO-F2311/Cu	270.9	-0.2	NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /Al	274.8	0.6
NTO-F2311/stainless steel	270.6	0.1	NTO-HMX-F2311 ²⁾ (40/55/5)	249.7	
NTO-F2311/Al	270.2	0.5	NTO-HMX-F2311 ²⁾ /Cu	249.9	-0.2
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ (15/80/5)	275.4		NTO-HMX-F2311 ²⁾ /stainless steel	249.6	0.1
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /Cu	275.3	0.1	NTO-HMX-F2311 ²⁾ /Al	249.0	0.7

Note: 1) It is NTO-HMX-F2311 (15/80/5); 2) It is NTO-HMX-F2311 (40/55/5).

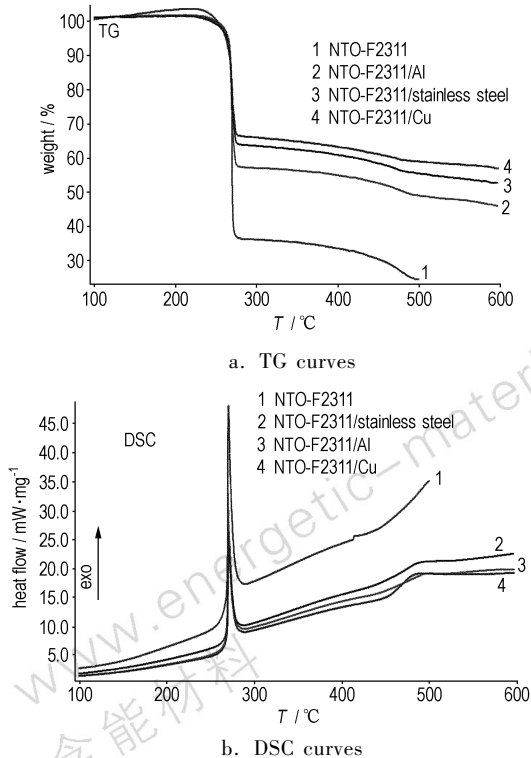


图1 NTO-F2311 及其与金属接触体系的 DSC、TG 曲线

Fig. 1 DSC, TG curves of NTO-F2311 and the system of NTO-F2311/metals

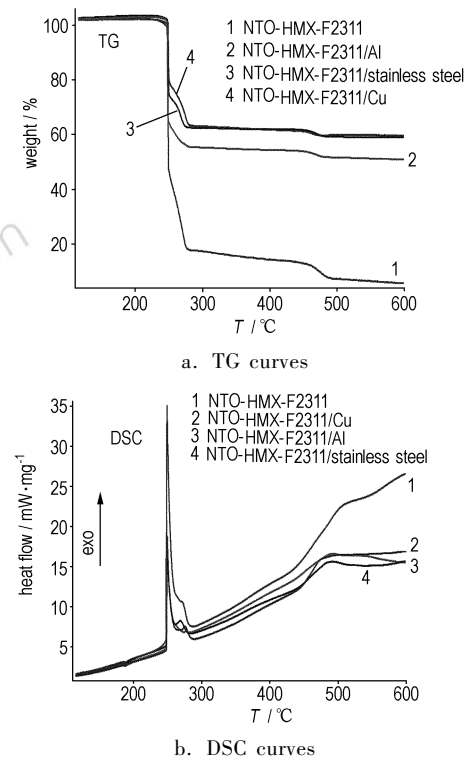


图2 NTO-HMX-F2311 (40/55/5) 及其与金属接触体系的 DSC、TG 曲线

Fig. 2 DSC, TG curves of NTO-HMX-F2311 (40/55/5) and the system of NTO-HMX-F2311/metals

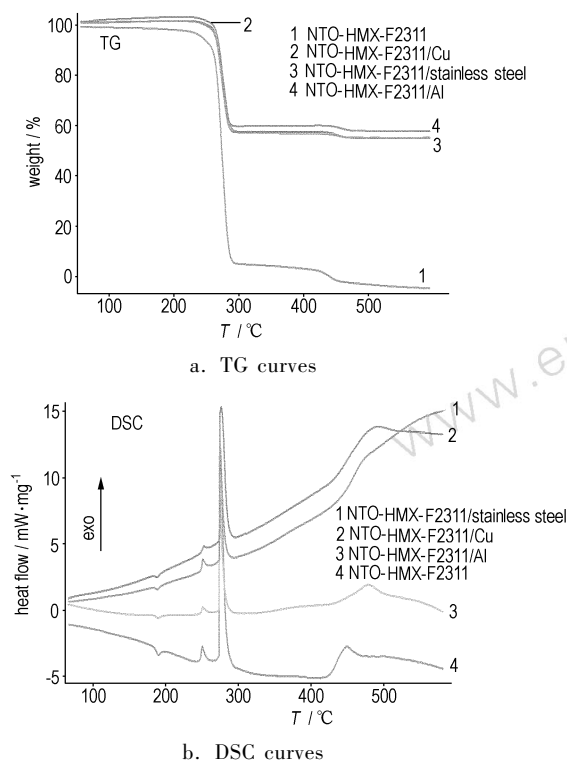


图 3 NTO-HMX-F2311(15/80/5) 及其与金属接触体系的 DSC、TG 曲线

Fig. 3 DSC, TG curves of NTO-HMX-F2311(15/80/5) and the system of NTO-HMX-F2311/metals

表 2 表明, NTO-F2311, NTO-HMX-F2311 (15/80/5), NTO-HMX-F2311 (40/55/5) 的放热分解峰温分别为 270.7 °C, 275.4 °C, 249.7 °C, 这三种 PBXs 分别与不锈钢、铝、铜混合体系的放热分解峰温均非常接近其对应的单组分, 净增峰温提前量 ΔT_p 均远小于 2.0 °C。这说明 NTO-F2311、NTO-HMX-F2311 (40/55/5), NTO-HMX-F2311 (15/80/5) 与三种金属的相容性较好。GJB772A-97 方法 502.1 差热分析和差示扫描量热法相容性判别标准规定, ΔT_p 若远小于 2.0 °C, 则单组分相对于混合体系表观活化能的改变率 $\Delta E/E_a$ 只作为辅助参考, 因此本文没有对单独体系和混合体系的表观活化能进行分析计算。

从图 1b 发现: NTO-F2311 只有一个尖锐的分解峰, 属 NTO 的分解放热峰, 峰温为 270.7 °C, 热焓为 1113 J · g⁻¹, 接近于 100 目 NTO 单质炸药的分解放热峰温 272.05 °C (本课题组测试所得), 说明在高温下 F2311 对 NTO 的分解影响很小, 同时证明了研制 NTO 基的 PBXs 选择 F2311 作为粘接剂是比较理想的。这是因为 NTO 分子含有活泼氢, 具有较强的酸性, 而 F2311 分子结构上含有 F 原子, 当粘结剂 F2311 溶液

与 NTO 在一定条件下充分混合时, 在 F2311 上的 F 原子就与 NTO 中活动性较强的啞环上的活泼氢结合, 形成氢键, 这样, F2311 与 NTO 将通过氢键作用紧密地结合在一起, 从而降低了 NTO 的酸性, 其相互作用的关系式如下^[1]:

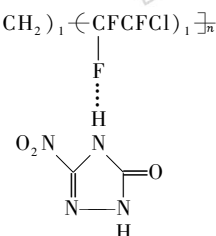


图 2b 中尖而较宽的峰属 NTO 与 HMX 共同发生分解的峰, 峰温为 249.7 °C, 远低于 NTO、HMX 两种单质炸药的峰温, 这是因为 NTO-HMX-F2311 (40/55/5) 中的 NTO 与 HMX 的含量比较接近, 且 NTO 与 HMX 在高温下彼此影响所致。其热焓为 1351 J · g⁻¹ (几乎是 NTO-HMX-F2311 (15/80/5) 中 HMX 分解峰热焓的两倍); 190.5 °C 处为 HMX 的晶型转化峰, 但 HMX 的融化峰消失, 这可能是 HMX 在开始融化的同时就发生分解。

对比比例为 40/55/5、15/80/5 两种 NTO-HMX-F2311 造型粉, 发现 NTO-HMX-F2311 (40/55/5) 的峰温明显低于 NTO-HMX-F2311 (15/80/5), 说明 NTO、HMX 的比例越接近, 二者之间影响越大。这是因为当 NTO 与 HMX 形成混合体系后, 一方面 NTO 分子结构上的两个氢原子与 HMX 结构上的硝基可以形成弱氢键; 另一方面 NTO、HMX 分子结构中均含有硝基, 硝基具有强的吸电子共轭效应, 与之相连的 C、N 原子带有较多的正电荷, 加上 NTO、HMX 中的 C—NO₂、N—NO₂ 键的键长较长, 当二者受到较强的热引力作用后, 其结构上的 C—NO₂、N—NO₂ 键发生断裂, 生成氮氧化物, 可以加速彼此的分解速率, 从而导致二者的分解峰温提前^[6-7]。

图 3b 中非常尖锐的分解放热峰应属 HMX 的分解峰, 峰温为 275.4 °C, 热焓为 590.9 J · g⁻¹, 190.5 °C 处为 HMX 的晶型转化峰, NTO 的分解峰变得很小, 峰温为 250.6 °C, 热焓仅为 35.01 J · g⁻¹, 这是因为 NTO-HMX-F2311 (15/80/5) 中 NTO 含量远小于 HMX, 而 NTO 的分解峰温与 HMX 的融化峰温非常接近, NTO 的放热峰与 HMX 的吸热峰相互抵消所致; 将两种 NTO-HMX-F2311 高聚物粘接炸药中各炸药组分的峰温同对应的单质炸药相比, 发现 PBXs 中 NTO、HMX 的所有峰温均提前于对应的单质炸药, HMX 单质炸药的分解峰温为 278 °C, 融化峰温约 271 °C, 晶型转化峰温为

193 ℃, NTO 单质炸药的分解热峰温为 272.05 ℃。

3.2 真空安定性

将铝、铜、不锈钢均剪成约 2 mm × 3 mm 的小块, 并将试样在 50 ℃ 的真空烘箱中恒温处理 4 h。单组分样品量分别为 (2.5 ± 0.003) g; 混合组分样品量分别为 (5 ± 0.003) g, 按 1 : 1 混合; 实验温度均为 100 ℃, 加热时间均为 40 h。所得结果见表 3, 表中单组分放气量为 mL · (2.5 g)⁻¹, 混合组分放气量为 mL · (5 g)⁻¹。

表 3 样品的真空安定性测试结果 (100 ℃, 40 h)

Table 3 VST results of the samples

sample	gas volumes/mL
NTO-F2311 (97/3)	0.14
NTO-F2311/Cu	0.18
NTO-F2311/stainless steel	0.13
NTO-F2311/Al	0.23
Cu	0.04
stainless steel	0.04
Al	0.04
NTO-HMX-F2311 (40/55/5)	0.11
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /Cu	0.13
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /stainless steel	0.13
NTO-HMX-F2311 ¹⁾ /Al	0.15
NTO-HMX-F2311 (15/80/5)	0.08
NTO-HMX-F2311 ²⁾ /Cu	0.17
NTO-HMX-F2311 ²⁾ /stainless steel	0.10
NTO-HMX-F2311 ²⁾ /Al	0.13

Note: 1) It is NTO-HMX-F2311 (40/55/5);

2) It is NTO-HMX-F2311 (15/80/5).

从表 3 可以看出, NTO-F2311, NTO-HMX-F2311 (40/55/5), NTO-HMX-F2311 (15/80/5) 单组分在 100 ℃ 加热 40 h 后释出的气体量很小, 仅约为 0.1 mL · (2.5 g)⁻¹, 根据 GJB772A - 97 方法 501.2, 炸药安定性的判别标准, 同时结合上述 DSC 测试结果, 可以说明这几种 PBXs 均具有好的安定性; 三种 PBXs 释放出的气体绝大多数可能为制作 PBXs 过程中吸附的溶剂, 样品自身因受热发生分解产生的气体量很小。

由表 3 可见, 三种 PBXs 分别与 Cu、不锈钢、铝的混合组分的放气量也很小, 其净增放气量远小于 3.0 mL · (5 g)⁻¹, 根据 GJB772A - 97 方法 501.2, 炸药相容性判别标准, 说明上述几种 PBXs 与三种金属之间具有很好的相容性。

4 结论

(1) NTO-F2311、NTO-HMX-F2311 (40/55/5) 以及 NTO-HMX-F2311 (15/80/5) 的放气量很小, 具有好的安定性。各自与三种金属的净增放气量、净增峰温提前量均显示其相容性较好。

(2) NTO-HMX-F2311 (40/55/5)、NTO-HMX-F2311 (15/80/5) 中的 HMX、NTO 在高温下彼此影响, 二者的分解峰温均低于对应的单质炸药。

致谢: 感谢刘家彬、夏敬琼、沈永兴、李建军、艾敬、尉淑琼等人在实验过程中给予的帮助。

参考文献:

- [1] 王金英, 柴涛, 张景林. PBX 传爆药撞击感度影响因素研究[J]. 华北工学院学报, 2004, 25(4): 289 - 292.
WANG Jin-ying, CHAI Tao, ZHANG Jing-lin. Study on the influence factors of impact sensitivity of PBX booster[J]. *Journal of North China Institute of Technology*, 2004, 25(4): 289 - 292.
- [2] 董润安, 肖莲阶, 姜德珍. 高聚物粘结 NTO 的研究[J]. 爆炸与冲击, 1995, 15(2): 116 - 121.
DONG Run-an, XIAO Lian-jie, JIANG De-zhen. Study on the high polymer bonded NTO[J]. *Explosion and Shock Waves*, 1995, 15(2): 116 - 121.
- [3] 李运芝, 张景林, 张树海, 等. 以 NTO 为主体的钝感炸药的性能及应用[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2007, 28(5): 442 - 447.
LI Yun-zhi, ZHANG Jing-lin, ZHANG Shu-hai, et al. Performance and application of insensitive explosives based on NTO[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2007, 28(5): 442 - 447.
- [4] 柴涛, 王金英, 张景林. HMX/NTO 基塑料粘结炸药的制备工艺[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 63 - 64.
CHAI Tao, WAN G Jin-ying, ZHANG Jing-lin. Preparing technology of PBX based on HMX/NTO[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 63 - 64.
- [5] 王文玷. 钝感药剂-NTO 的国外发展现状及其传爆序列[J]. 火工品, 1995(1): 39 - 43.
WANG Wen-dian. Developing situation on insensitive high explosive-NTO and its high explosive train[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 1995(1): 39 - 43.
- [6] Gurdip Singh. Studies on energetic compound Part16. Chemistry and decomposition, mechanisms of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one(NTO)[J]. *J Hazard Mat*, 2001, B21: 67 - 82.
- [7] Valery P Sinditskii, Sergei P Smirnov, Viacheslav Yu Egorshv. Thermal decomposition of NTO: An explanation of the high activation energy[J]. *Propellants, Explosives*, 2007, 32(4): 277 - 287.

(下转 63 页)

homogeneous materials by image correlation computation [C] // IUTAM symposium on analytical and computational fracture mechanics of non-homogeneous materials, Karihaloo BL (ed.), KLUWER, 2002: 323 - 332.

[10] 柏平, 刘维. JOB-9003 炸药的切削温度经验公式 [J]. 含能材料, 2004, 增刊(A02): 626 - 628.

BAI Ping, LIU Wei. The empirical formula of JOB-9003 cutting

temperature [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, Supplement(A02): 626 - 628.

[11] 李硕, 栗新. 机械制造工艺基础 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2006. 127 - 131.

[12] 韩荣第, 周明. 金属切削原理与刀具 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998: 21 - 33, 91 - 95.

Study on Turning Surface Micro-morphology and Roughness of PBX Parts

TANG Wei, LI Ming, HUANG Jiao-hu, ZHAO Yong-zhong, ZHANG Qiu, YIN Rui, ZHAO Xiao-dong

(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China*)

Abstract: Surface micro-morphology and roughness are considered as the important indexes of PBX turning surface quality. They affect the interface friction in assembly and transportation processes, and affect the adhesive strength of complicated structural PBX components. Different turning manners, such as dry turning and with cutting fluid, and different technological parameters were employed to make samples, which is a type of HMX based PBX. Observation tests of turning surface were established through 3D video optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the turning surface consists of continual spiral barred regions, which include knifepoint-extrusion stripes and non-knifepoint-extrusion stripes. The former are planar, and the micro-cracks and cracked explosive particles can be discovered in the latter stripes. All these phenomena are obvious especially in the manner of turning with cutting fluid. Stylus profiler was used to detect the surface roughness. The results indicate the roughness increases with cutting depth, feed and revolutions of machine spindle. A surface roughness empirical formula was deduced based on experiments, which can forecast practical roughness under different cutting parameters.

Key words: materials science; polymer bonded explosive (PBX); machining; turning surface; micro-morphology; surface roughness; empirical formula

(上接 58 页)

Thermal Behaviors of NTO-Based PBXs and their Compatibilities with Metals

ZUO Yu-fen, NIE Fu-de, YU Wei-fei, TIAN Xin, ZOU Jian-hua, LIU Shi-jun

(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The thermal behaviors of three NTO-based PBXs and their compatibilities with aluminum, copper and stainless steel were investigated using TG-DSC and vacuum stability test (VST). Results show that: (1) A small amount of gases are produced from the three PBXs, suggesting their good thermal stability. When the PBXs contact with aluminum, copper and stainless steel, the additional amount of gas is less than $3.0 \text{ mL} \cdot (5 \text{ g})^{-1}$, and the decreasing values of peak temperatures are less than $2.0 \text{ }^\circ\text{C}$, showing their good compatibilities. (2) The peak temperatures of the decomposition of NTO and HMX in PBXs are lower than that of the pure explosives, indicating that the coexisting of these explosive can mutually accelerate their decomposition at high temperature.

Key words: analytical chemistry; polymer bonded explosive (PBX); thermal behavior; compatibility