

文章编号: 1006-9941(2011)06-0693-04

# 叠氮硝胺安全性能参数的实验测定

王建灵, 姬月萍, 高福磊, 郭 炜, 任松涛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 为了估算叠氮硝胺(DIANP)的安全性能参数,进行了热刺激和机械刺激试验,获得了 DIANP 在不同刺激下的响应特性;同时,为了确定生产工房的安全等级,在不同冲击波超压处进行了 TNT 当量测定。试验结果表明: DIANP 在电引火头点燃下不燃烧、无火焰感度; DIANP 的自发火温度为 226 °C; 克南试验中 DIANP 的极限孔径为 20.0 mm; 按改进后国军标方法试验得到 DIANP 撞击感度爆炸百分数为 75%,摩擦感度爆炸百分数为 26%; 在 0.3~0.02 MPa 冲击波超压峰值范围内, DIANP 的 TNT 当量为 0.4~0.6。

**关键词:** 爆炸力学; 叠氮硝胺(DIANP); TNT 当量; 自发火温度; 爆炸

**中图分类号:** TJ55; O381

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.021

## 1 引言

20 世纪 60 年代,国外就开始探索将叠氮硝胺类化合物用于双基发射药中<sup>[1-2]</sup>。1983 年 Simmons 等人<sup>[3-5]</sup>首次报道了 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷(DIANP)的合成并用作含能增塑剂。研究表明<sup>[5]</sup>: DIANP 不仅具有优异的增塑性能,还具有高能、高燃速、低燃温、燃气相对分子质量小、产气量大等优点。由于其凝固点低、感度低、挥发性小、热稳定性好、与火炸药常用组分尤其是硝化棉(NC)的相容性良好,用于高能低烧蚀发射药中,爆温比同能量级发射药低 200~400 K,火药力可达  $1300 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,与 RDX 配合使用火药力超过  $1400 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,同时获得较高燃速。此外,DIANP 还能用于高能液体推进剂、烟火剂及气体发生剂中<sup>[5-6]</sup>,是一种极具应用前景的新型含能增塑剂。

美国专利<sup>[3]</sup>于 1991 年公开了一种 1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷的合成方法,该方法以 1,5-二硝酰氧基-3-硝基-3-氮杂戊烷为原料, *N,N*-二甲基甲酰胺为反应介质,在一定的温度下与叠氮化钠反应后,经后处理得到 DIANP,收率 63%,纯度 100%(G. C.),该工艺反应时间较长、收率较低。姬月萍等人<sup>[7-8]</sup>对 DIANP 的合成工艺进行了优化,简化了工艺,缩短了反应周期,使目标产物的收率由 63% 提高至 80% 以

上,纯度也大大提高。虽然上述报道的 DIANP 工艺专利,从侧面反映了 DIANP 的实用价值,但实际的生产规模、用量以及安全特性参数尚未见报道。

西安近代化学研究所在对 DIANP 合成技术进行系统研究的同时,也对其理化性能和应用进行了研究。将 DIANP 引入发射药配方研究出高能低烧蚀叠氮硝胺发射药,成功地解决了提高能量和降低烧蚀之间的矛盾。但是,由于 DIANP 生产及应用尚未达到工业化规模,对其机械、热刺激后的响应特性研究还相对较少,为了确保 DIANP 工业化生产、贮存、运输及使用过程中的安全,本实验对 DIANP 在机械刺激、热刺激下的响应特性及 TNT 当量等进行了测试和分析,期望为 DIANP 的安全性评价及工房设计提供参考。

## 2 试验

### 2.1 试样

试验中使用的叠氮硝胺为淡黄色透明油状液体,密度为  $(1.3370 \pm 0.002) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (20 °C),纯度  $\geq 98\%$  (HPLC),由西安近代化学研究所制备。

### 2.2 试验仪器及条件

(1) 克南试验装置: 该试验装置由西安近代化学研究所研制,加热用液化汽,气体从一个装有压力调节阀的工业气瓶通过流量计和一根管道分配到四个燃烧管,调节气体压力,使加热速率为  $(3.3 \pm 0.3) \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(2) TNT 当量测试仪器: 美国尼高力公司生产的 Multipro 型 16 通道数据采集仪,采样速率为  $10 \text{ MS} \cdot \text{s}^{-1}$ ,

收稿日期: 2011-07-15; 修回日期: 2011-08-24

作者简介: 王建灵(1963-),女,研究员,研究方向为炸药安全性能评估。e-mail: baboon007@163.com

垂直分辨率 14 bit。传感器选用 PCB137 型自由场激波压力传感器, 谐振频率  $\geq 50$  kHz, 非线性  $\leq 1\%$  F · S, 量程分为两种, 分别为 0.345 MPa 和 1.0 MPa, 上升前沿  $\leq 2 \mu\text{s}$ 。

### 3 结果分析

#### 3.1 DIANP 的物化、安全及能量特性参数

DIANP 为淡黄色透明油状液体, 可溶于二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、二甲基亚砷 (DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 等溶剂中, 不溶于水、乙醇等溶剂, 其折光率、粘度等物化性能参数见表 1, 其热安定性、能量特性参数见表 2。

表 1 和表 2 中前 5 项均由西安近代化学研究所理化检测中心测定; 表 2 中 6 ~ 7 项由本作者专业组测

定, 由于实验方法较多, 表 1 和表 2 中所用实验方法在备注中说明, 正文中不逐一列举。

表 1 DIANP 物化性能参数

Table 1 Physical and chemical properties of DIANP

number	parameters	value	remark
1	refraction index	1.5275 $\pm$ 0.0005	
2	vitrification temperature / °C	-38	DSC (20 °C · min <sup>-1</sup> )
3	density / g · cm <sup>-3</sup>	1.3370 $\pm$ 0.002	densimeter (20 °C)
4	viscosity / mPa · s	19.5	rotary viscosity (25 °C)
5	freezing point / °C	-7	20 °C · min <sup>-1</sup>
6	alkalinity / %	0 ~ 0.003%	by Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
7	volatility / %	0.08 (4 h) 0.12 (16 h) 0.15 (24 h)	0.8 g (50 $\pm$ 1) °C

表 2 DIANP 的安全及能量特性参数

Table 2 Safety and energy characteristics for DIANP

number	parameters	value	remark
1	deflation volume (vacuum invariability) / mL	2.80	sample (5 g) heated at 100 °C uninterruptedly for 48 h
2	break out point / °C	283	-
3	temperature of the most exothermic peak (DSC) / °C	245.68	-
4	enthalpy of formation / kJ · mol <sup>-1</sup>	1419.41	-
5	combustion heat / kJ · kg <sup>-1</sup>	16585.2	-
6	detonation heat / J · g <sup>-1</sup>	3549	according to GJB772A - 97 - 701.1
7	detonator sensitivity	detonation	sample was encased in $\phi$ 50 mm $\times$ 65 mm glass beaker and initiated by electricity detonator
8	flame sensitivity	no reaction	according to GJB772A - 97 - 604.1
9	time / pressure	no reaction	according to reference [9]

#### 3.2 DIANP 在机械刺激下响应特性

众所周知, 机械感度是评价含能化合物安全性能的重要参数之一。目前, 业界常采用 GJB772A - 1997 方法 601.1、601.2 测试感度。但是, 国军标规定撞击和摩擦感度所适应的样品为固体或粘稠的药浆, 而 DIANP 是流动性较好的液体物质, 因此, 不能直接采用国军标方法评价其机械感度。为了评价 DIANP 在机械刺激下的响应特性, 本课题组对原国军标方法进行了改进, 以适合 DIANP 这种液体物质。

具体方法是: 采用 7.62 mm 枪弹底火壳盛装试样, 将装有试样的底火壳放入下击柱中心处, 再放上击柱, 然后按 GJB772A - 1997 方法 601.1、601.2 进行撞击感度爆炸百分数和特性落高的测定。摩擦感度试样所需要的质量为 20 mg, 采用 7.62 mm 枪弹底火壳盛装试样, 试样不能与容器上沿平齐, 当两个击柱摩擦时, 击柱摩擦不到试样表面, 因此将直径 0.5 ~ 1.0 mm 的

镍铬丝绕成圆环, 把圆环放入击柱中心处, 在圆环内加入试样, 然后放上击柱, 按 GJB772A - 1997 方法 602.1 进行摩擦感度试验, 用爆炸百分数表征试样摩擦感度。

由于硝化甘油 (NG) 被公认为是含能增塑剂中感度最大的化合物, 在一定程度上常作为含能增塑剂的参比物。因此, 本实验测试了 DIANP 和 NG 的撞击和摩擦感度。结果见表 3。

表 3 的数据表明, DIANP 的感度明显小于 NG, 也就是说前者的安全性远大于后者。多年的研究表明, 含能化合物在外界机械作用刺激下的感度大小与其分子中含能基团的性质、数量以及分子键等有着一定的关系。而且起爆过程取决于分子中优先断裂的弱键, 称为“触发链”。而在 DIANP 和 NG 分子中, 它们各自的含能基团分别为 -N<sub>3</sub> (2 个)、-N-NO<sub>2</sub> (1 个) 和 -O-NO<sub>2</sub> (3 个), 这三种基团中, 其键能由大到小的顺序为 -N<sub>3</sub> > -N-NO<sub>2</sub> > -O-NO<sub>2</sub>, 由此可以推

断 DIANP 的感度要小于 NG,这与实测数据相一致。

表 3 DIANP 和 NG 的撞击感度以及摩擦感度

Table 3 Impact and friction sensitivities of DIANP and NG

sample	impact sensitivity	friction sensitivity	remark
DIANP	75% 20.28 cm	26%	5 kg drop hammer characteristic height
NG	15.0 cm	100%	5 kg drop hammer detonation lower limit

### 3.3 DIANP 的热刺激响应特性

为了衡量 DIANP 在受到快速加热下的反应状态,采用联合国“关于危险货物运输的建议书”试验方法中“克南试验”进行试验。首先将 DIANP 装入直径 24.0 mm、高度 75.0 mm、壁厚 0.5 mm 的钢管中,试样装入高度为 60.0 mm,然后将螺纹套管套在试样管上,同时在试样管口插入适当孔径的孔板,并将螺帽拧紧,最后以  $(3.3 \pm 0.3) \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$  的加热速率对试样管进行加热,观察反应效应,第一发试验的孔径为 20.0 mm。如果在这次试验中观测到“爆炸”结果,就使用没有孔板和螺帽但有螺纹套筒(孔径 24 mm)的钢管继续进行试验。如果在孔径为 20 mm 时试样没有爆炸,就依次使用更小的孔径,分别为 12, 8, 5, 3, 2, 1.5, 1 mm,直到在某一孔径时得到“爆炸”结果为止。物质的极限直径是得到“爆炸”结果的最大孔径。以孔板的孔径来表征试样的热感度。为了与 NG 进行比较,在表 4 中列出 DIANP 和 NG 的极限孔径。

表 4 DIANP 和 NG 的极限孔径

Table 4 Critical apertures of DIANP and NG

sample	aperture limit/mm	reaction effect
DIANP	20	explosion
NG	24 <sup>[10]</sup>	explosion

表 4 数据表明,DIANP 的热感度小于 NG。这是因为,受试炸药受到热刺激后,在爆炸之前存在着一种分子受激状态和优先断裂的弱键,当基态分子受外界热作用时,吸收的能量使炸药分子从基态过渡到激发状态,并且将吸收的能量在分子内以不同的分配方式首先传递给弱键或平均分配给所有的键。而根据 DIANP 和 NG 的分子结构可知,其吸收的能量主要以第一种方式传递,NG 炸药分子中  $\text{O}-\text{NO}_2$  键能较

弱,吸收能量后优先发生断裂,进而引起炸药分解爆炸,而 DIANP 中  $-\text{N}_3$  和  $-\text{N}-\text{NO}_2$  的键能相对较高,吸收能量发生断裂滞后于  $\text{O}-\text{NO}_2$ 。因此,DIANP 的热感度小于 NG。

### 3.4 DIANP 梯恩梯当量的评定

DIANP 的 TNT 当量试验现场布置图见图 1。试验时,将 200 g 叠氮硝酸胺液体装入容积为 200 mL 的玻璃烧杯中,然后将装有试样的烧杯悬挂在距离地面 1.5 m 高度处。现场共设置 5 个冲击波超压测点,其到爆心的水平距离分别为 0.7, 1.3, 1.9, 2.5, 3.1 m,每个测点安装 2 支自由场压力传感器。用雷管直接起爆试样,通过数据采集系统记录下各测点处冲击波超压,试验结果见表 5。

表 5 数据表明,DIANP 的 TNT 当量在 0.46 ~ 0.63 之间,这是因为物质的 TNT 当量与该物质的爆热、密度等参数有关,DIANP 爆热为 TNT 爆热的 0.83 倍,密度为 TNT 的 0.85 倍,两者的参数对 DIANP 空中爆炸冲击波超压的影响将明显降低,而且超压越高衰减速度越快,因此,随着爆距增大,TNT 当量值不断增加。

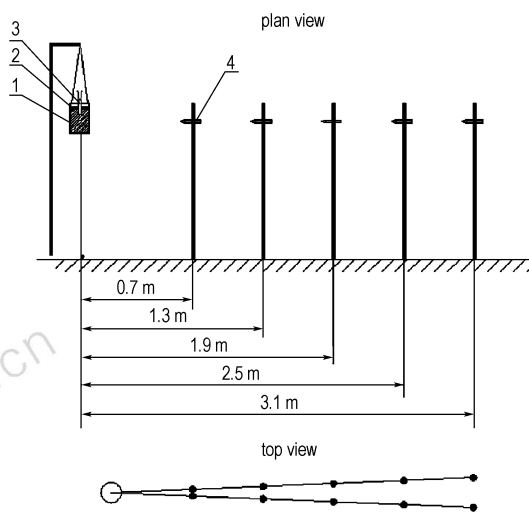


图 1 试验布置示意图

1—装有试样的烧杯,2—泡沫雷管座,3—雷管,4—自由场传感器

Fig. 1 Experiment layout diagram

1—beaker filled with specimen, 2—detonator base, 3—detonator, 4—free-field transducers

## 4 结论

(1) DIANP 在火焰感度和时间/压力试验中不发生反应;在 8 号雷管直接起爆下发生稳定爆轰。

表 5 TNT 当量试验结果

Table 5 Experimental results of TNT equivalent

level distance /m	scaled distance /m · kg <sup>-1/3</sup>	number	tested results		TNT equivalent mass /g	TNT equivalent
			peak overpressure/MPa	equal overpressure/MPa		
0.7	1.2	1	0.358	—	93	0.465
		2	0.356	—		
		3	0.355	—		
1.3	2.2	1	0.0876	0.0975	92	0.460
		2	0.0890	0.0892		
		3	0.1036	0.1068		
1.9	3.2	1	0.0482	0.0491	109	0.543
		2	0.0477	0.0503		
		3	0.0501	0.0505		
2.5	4.2	1	0.0292	0.0292	103	0.515
		2	0.0307	0.0309		
		3	0.0292	0.0303		
3.1	5.3	1	0.0246	0.0220	123	0.630
		2	0.0253	0.0229		
		3	0.0239	0.0232		

(2) DIANP 撞击、摩擦感度分别为 75% 和 26%, 均小于 NG。

(3) DIANP 在克南试验中,以(3.3 ± 0.3) °C · s<sup>-1</sup> 的加热速率对试样管进行加热,极限孔径为 20 mm,快速加热下热感度小于 NG。

(4) 200 g DIANP 在水平距离 0.7 m, 1.3 m, 1.9 m, 2.5 m, 3.1 m, 对比距离 1.2 m · kg<sup>-1/3</sup>, 2.2 m · kg<sup>-1/3</sup>, 3.2 m · kg<sup>-1/3</sup>, 4.2 m · kg<sup>-1/3</sup>, 5.3 m · kg<sup>-1/3</sup> 处的 TNT 当量分别为 0.465, 0.460, 0.543, 0.515 和 0.630。

#### 参考文献:

- [1] Roshier R, Simmons R L. Cool burning smokeless powder composition containing nitramine ethers: US 3697341 [P]. 1972.
- [2] Bienne E S. Self-lubrication bearing member: US 3883314 [P]. 1975.
- [3] Flanagan J E. 1,5-Diazido-3-nitrazapentane and method of preparation thereof: US 5013856 [P]. 1991.
- [4] Flanagan J E. 1,3-Diazido-2-nitrazapropane: US 4085123 [P]. 1978.

- [5] Simmons R L. Azido nitramine: US 4450110 [P]. 1984.
- [6] Flanagan J E. Azido compounds: US 4141910 [P]. 1979.
- [7] 姬月萍, 兰英, 李普瑞, 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 44-46.  
JI Yue-ping, LAN Ying, LI Pu-rui, et al. Synthesis and characterization of DIANP [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(3): 44-46.
- [8] 丁峰, 兰英, 汪伟, 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷的性能及应用[C] // 2005 年中国兵工学会青年学术年会论文集, 西安. 2005: 129-131.  
DING Feng, LAN Ying, WANG Wei, et al. Characterization and application of DIANP [C] // Youth Annual Seminar of China Ordnance Society, Xi'an. 2005: 129-131.
- [9] United Nations. Recommendations on the transport of dangerous goods—Tests and criteria, revisions adopted by reference (1) [S], ST/SG/AC.10/11, United Nations Publication, New York, New York 10017.
- [10] 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮. 炸药的性能及测试技术[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990.

## Experimental Measurement of Safety Parameters of DIANP

WANG Jian-ling, JI Yue-ping, GAO Fu-lei, GUO Wei, REN Song-tao

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

**Abstract:** In order to estimate the safety property parameters of 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DIANP) in detail, experiments of heat stimulus and mechanical stimulus were conducted to gain the response of DIANP under different levels of stimulus. At the same time, TNT equivalence of DIANP was tested at different shock wave overpressure to identify the safety level of manufacture workshop. The experimental results show that: DIANP can't be ignited by ignitor or flame, and the self-initiation temperature of DIANP is 226 °C. The utmost aperture by Koenen that is 20.0 mm. The results in explosion percentage of impact sensitivity and friction sensitivity from test performed according to improved national military standard method is 75% and 26% respectively. The TNT equivalence of DIANP in the shock wave overpressure range of 0.02 MPa to 0.3 MPa is 0.4 ~ 0.6.

**Key words:** explosion mechanics; 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DIANP); TNT equivalence; self-ignition temperature; explosion

**CLC number:** TJ55; O381

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.021