

文章编号: 1006-9941(2014)05-0716-03

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐和 CMDB 推进剂组份的相容性

毕福强, 葛忠学, 孙序东, 韩芳, 樊学忠, 汪伟, 巨荣辉

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用差示扫描量热法(DSC)和真空安定性试验(VST)法研究了1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)与复合改性双基(CMDB)推进剂组份: 硝化棉(NC)、NC/硝化甘油(NG)吸收药、吉纳(DINA)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铅盐(NTO-Pb)及铝粉(Al粉)的相容性。DSC结果表明, HATO与NC、NC/NG、DINA及RDX不相容, 与HMX、NTO-Pb、Al粉相容。VST结果表明, HATO与NC/NG、DINA不相容, 与RDX中等反应, 与NC相容。

关键词: 应用化学; 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO); CMDB推进剂; 相容性

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.026

1 引言

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)是一种新型高能量密度化合物^[1-2],具有较高的氮含量、密度、生成焓以及爆轰性能,对热和机械作用较钝感,综合性能优良。而且分子中不含卤素,有望作为RDX的优良替代物,在固体推进剂领域具有潜在的应用前景。但目前关于HATO在推进剂中的应用研究尚属空白,且缺乏相容性等基础数据。

相容性是影响固体推进剂安全加工、贮存和使用的决定性因素,对固体推进剂的配方设计具有重要的指导作用。由两种含能化合物组成的混合体系若发生化学反应,一般都会有热效应产生,并放出气体产物,因此基于热效应和量气法的差示扫描量热(DSC)法^[3]和真空安定性试验(VST)^[4-5]均可用于研究相容性。本研究采用DSC法和VST法研究了HATO与硝化棉(NC)、吸收药(NC/NG)、吉纳(DINA)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铅盐(NTO-Pb)及铝粉(Al)等复合改性双基(CMDB)推进剂组份的相容性,为HATO在CMDB推进剂中的应用研究提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: HATO由西安近代化学研究所自制,纯度大于99%。NC(含氮量12.6%)、NG、RDX、HMX、DINA、Al粉(45 μm±5 μm)等均为工业品。

仪器: 德国耐驰DSC 204 HP型差示扫描量热仪, YC-1C型真空安定性试验仪。

2.2 实验条件

DSC实验用二元混合体系按两组份质量比1:1配制,气氛为动态高纯氮,流量50 mL·min⁻¹,压力0.1 MPa,升温速率10 °C·min⁻¹,试样量1.0~2.0 mg,试样皿为铝池,测定混合体系的热分解峰温 T_p ,计算混合气体和单一含能材料热分解峰温差值(ΔT_p)。

真空安定性试验用二元混合体系按两组份质量比1:1配制,试样量为1 g,实验条件为90 °C持续加热40 h,测量被测试样产生的气体量,计算混合试样净增放气量 ΔV 。

3 结果与讨论

3.1 基于DSC法的组份相容性

HATO和CMDB推进剂单一组份和混合体系的DSC曲线见图1,热分解峰温差值 ΔT_p 见表1。由表1可见,HATO使得NC、NC/NG、DINA和RDX的分解峰温分别提前了15.6, 43.4, 45.8, 9.1 °C, HMX、NTO-Pb和Al对HATO热分解峰温的影响较小,均小

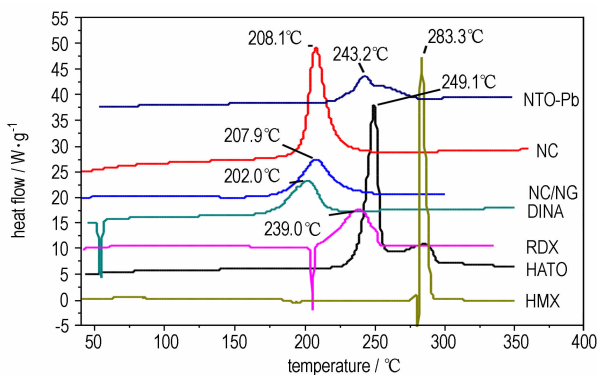
收稿日期: 2013-12-04; 修回日期: 2014-02-26

基金项目: 国防基础科研项目(B0920110005)

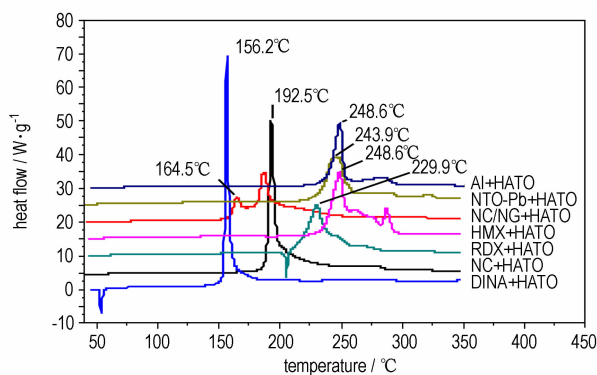
作者简介: 毕福强(1982-),男,工程师,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

通信联系人: 葛忠学(1966-),男,研究员,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: gzx204@sina.com.cn

于 2℃。参照国军标 GJB772A-1997 502.1 方法^[6], 若热分解峰温差值 $\Delta T_p < 2^\circ\text{C}$, 混合体系是相容的, 若 $\Delta T_p > 2^\circ\text{C}$, 则判定此体系不相容。根据相容性判断标准, 可知, HATO 与 NC、NC/NG、DINA 及 RDX 不相容, 与 HMX、NTO-Pb 及 Al 相容。



a. single components



b. mixed system

图1 HATO 和 CMDB 推进剂单一组份及混合体系的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves for single components and mixed system of HATO and components of CMDB propellant

表1 混合体系的 DSC 和 VST 测试结果

Table 1 Data of mixed systems obtained by DSC and VST

Mixed system	$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta V / \text{mL}$
HATO+NC	15.6	0
HATO+NC/NG	43.4	explosion after heating ~25 h
HATO+DINA	45.8	10.07
HATO+RDX	9.1	0.69
HATO+HMX	0.5	-
HATO+NTO-Pb	-0.7	-
HATO+Al	0.5	-

3.2 基于 VST 法的组份相容性

VST 法获得的 HATO 和四种不相容组份相容性

实验结果见表 1。按照国军标 GJB737.13-1994^[7], 净增放气量 $\Delta V < 0.60 \text{ mL}$ 则相容, $0.60 \text{ mL} \leq \Delta V \leq 1.00 \text{ mL}$ 中等反应, $\Delta V > 1.00 \text{ mL}$ 则不相容。由表 1 中的净增放气量 ΔV 判断体系的相容性。结果表明, HATO 与 NC/NG 体系在加热约 25 h 时发生爆炸, 表明二者之间发生剧烈的化学反应, 严重不相容; 但 HATO 与 NC 体系的净增放气量为 0, 表明二者的相容性良好。HATO 与 DINA 的净增放气量达 10.07 mL, 说明二者不相容。HATO 与 RDX 的净增放气量为 0.69 mL, 可知二者为中等反应。

4 结论

采用 DSC 和 VST 试验, 研究了 HATO 和 CMDB 推进剂组份二元体系 (NC、NC/NG、DINA、RDX、HMX、NTO-Pb 和 Al) 的相容性。DSC 法判断 HATO 与 HMX、NTO-Pb 以及 Al 相容, HATO 与 NC、NC/NG、DINA 及 RDX 不相容; VST 法判断 HATO 与 NC/NG、DINA 不相容, 与 NC 相容, 与 RDX 中等反应。

参考文献:

- [1] Fischer N, Fischer D, Klappoetke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20418.
- [2] 毕福强, 肖川, 许诚, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272-273. Bi Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [3] 刘子如, 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 22.
- [4] 岳璞, 衡淑云, 韩芳, 等. 三种方法研究 ADN 与几种粘结剂的相容性[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 66-69. YUE Pu, HENG Shu-yun, HAN Fang, et al. Compatibilities of ADN with five kinds of binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 66-69.
- [5] 王琼, 蔚红建, 李吉祯, 等. 偶氮四唑三氨基胍盐与推进剂组份的相容性[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 689-693. WANG Qiong, WEI Hong-jian, LI Ji-zhen, et al. Compatibility of triaminoguanidinium azotetrazolate with main components of propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 689-693.
- [6] GJB737.13-1994. 压力传感器测试相容性[S]. GJB737.13-1994. Compatibility test pressure transducer method[S].
- [7] GJB772A-1997 502.1 DTA 和 DSC 测试安定性和相容性[S]. GJB772A-1997 502.1. Stability and compatibility DTA and DSC[S].

Compatibility of Dihydroxylammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate with Components of CMDB Propellant

BI Fu-qiang, GE Zhong-xue, SUN Xu-dong, HAN Fang, FAN Xue-zhong, WANG Wei, JU Rong-hui

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

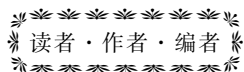
Abstract: The compatibilities of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO) with composite modified double base (CMDB) propellant components, including nitrocellulose (NC), NC/nitroglycerine (NG) absorbent, N-nitrodihydroxyethyl-aminodinitrate (DINA), cyclotrimethylene-trinitramine (RDX), cyclotetramethylenete-tranitramine (HMX), lead 3-nitro-1,2,4-triazole-5-onate (NTO-Pb) and aluminum powder (Al powder) were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and vacuum stability test (VST) method. DSC results show that the binary systems of HATO with NC, NC/NG, DINA, and RDX are incompatible, with HMX, NTO-Pb and Al powder are compatible. VST results show that the binary systems of HATO with NC/NG absorbent and DINA are incompatible, with RDX is slightly sensitive, and with NC is compatible.

Key words: applied chemistry; dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO); CMDB propellant; compatibility

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.026



读者·作者·编者

用遗传算法实现固体推进剂配方优化设计

最近我们克服了重重技术难关,用遗传算法创新性地实现了固体推进剂配方优化设计,可结合工艺实际进行优化,形成了SPOD (solid propellant formulation optimization design)软件包,其特点为:

1. 能量特性计算结果准确、可靠,符合国军标(GJB/Z84-96)要求。

用该软件包计算的比冲结果与国外文献(Klaus Menke, Siegfried Eisele. Rocket Propellants with Reduced Smoke and High Burning Rates [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22:112-119)计算结果基本一致,相对误差一般小于1%;有人(李猛,赵凤起,徐司雨,等. 三种能量计算程序在推进剂配方设计中的比较[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(3):73-77.)使用三种能量计算程序--NASA-CEA、能星及SPOD对CMDB、HTPB、NEPE及GAP四种典型的推进剂的能量特性参数进行计算比较,其标准理论比冲一致性较好,相对偏差小于0.7%,特征速度的相对偏差小于1.2%。

2. 计算快速、方便,一次可计算十个或更多配方,耗时仅需几秒钟。

3. 能结合工艺实际进行优化,优化结果准确度高。

4. 优化速度快、时间短、效率高,一次可优化3~8种组分,实用性极强。

设计、调试、定型一个实用的配方,需要几年到十几年的时间,而利用该软件只需要几分到几十分钟即可,缩短了研制时间,提高了研究效率。

5. 遗传优化的种群个数和迭代次数可以调节,种群个数和迭代次数对优化结果影响不大。

6. 首次绘制出推进剂组分与性能关系的多种图形,形象、直观地反映了固体推进剂配方与性能的关系,满足了固体推进剂配方的设计要求。

利用该软件可以将复杂的固体推进剂配方按粘合剂、氧化剂及添加剂分类,绘制等性能三角图、二维等高图、三维立体图、推进剂组分与多种性能关系的二维综合图、推进剂组分与燃气产物关系图等一系列图形。

SPOD软件是用计算机模拟和优化设计研究高能固体推进剂的重要手段和快捷方法,其应用广泛,用遗传算法原理和编程方法略加修改即可用在炸药、发射药、化学及高分子材料等多个领域的配方优化设计中得到应用,可提高研制水平,节省大量的人力、物力。SPOD软件已在某单位科研项目中使用,该项目于2012年获中国兵器工业集团公司科技进步二等奖和中华人民共和国工信部国防科技进步二等奖。

(深圳大学化学与化工学院、国防科技大学 田德余教授 供稿)

E-mail: tdy8181@sina.com