

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.04.005

添加剂对 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷性能的影响^{*}

王 玮 王红星 高 杰 蒋秋黎 赵 凯

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 通过扫描电镜(SEM)和液体静力称量法,研究了 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的微观结构及乙酸丁酸纤维素(CAB)、N-甲基-对-硝基苯胺(MNA)、2,4-二硝基苯胺(DNA)、聚四氟乙烯(PTFE)4 种添加剂对 TNAZ 微观结构和装药密度的影响,并进一步研究了 MNA、DNA 对 TNAZ 摩擦感度、撞击感度以及爆速的影响。结果表明,TNAZ 熔融结晶后的密度下降了 9.3%;CAB、PTFE 的加入降低了 TNAZ 的装药密度;而 MNA、DNA 的加入不仅提高了 TNAZ 的装药密度,还降低了 TNAZ 的摩擦感度和撞击感度;且适量加入 MNA 和 DNA,能够提高 TNAZ/HMX 基炸药的装药密度,从而提高其爆速。

[关键词] TNAZ;添加剂;性能变化

[分类号] TQ564

引言

1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)是美国的 Archibald 等人于 20 世纪 80 年代中期合成的^[1],其熔点低(101 ℃),密度大(1.84 g/cm³),能量水平高(介于 RDX 与 HMX 之间),热安定性好(>240 ℃),与别的炸药能形成低共熔物,可以代替 TNT 作为熔铸炸药载体,成为当前最引人注目的不敏感高能化合物之一^[2-5]。

研究表明^[6-7],TNAZ 与乙酸丁酸纤维素(CAB)的混合物晶体比纯 TNAZ 细,其机械强度比纯 TNAZ 晶体大 2 倍以上。另有研究发现^[8-10],TNAZ 作为熔铸炸药载体存在着一定的缺陷,其挥发性大,蒸汽压高,凝固收缩率高,熔化后重新固化结晶过程复杂,会形成多孔隙的装药,装药密度低。在 TNAZ 炸药配方中加入少量 TNT、TNB、RDX、HMX 等其他高级炸药和 BAMO/AMMO 共聚物等热塑性黏合剂,特别是加入黏合剂后,可明显改善炸药的撞击感度。

因此,为了将 TNAZ 广泛应用于熔铸炸药中,研究了几种添加剂对 TNAZ 作为熔铸炸药载体铸装性能的影响,为进一步改善 TNAZ 基熔铸炸药缺陷,从而使 TNAZ 在熔铸炸药中广泛应用奠定基础。

1 试验部分

1.1 试验原材料及仪器

TNAZ 为西安近代化学研究所自制,熔点为 99.7~100.7 ℃,纯度大于 99%;乙酸丁酸纤维素(CAB)、N-甲基-对-硝基苯胺(MNA)、2,4-二硝基苯胺(DNA)、聚四氟乙烯(PTFE)均为分析纯。

1.2 性能测定

使用力学性能试验机对药柱进行抗拉试验;使用日本 JEOL 公司的 JSM-5800 扫描电镜(SEM)观察试样的晶体形貌;按照 GJB772A—1997 方法中 601.2 特性落高法进行撞击感度测试,10 kg 落锤,50 mg 药量;按照 GJB772A—1997 中 602.1 爆炸概率法进行摩擦感度测试,装药量 20 mg,置信水平 95%;按照 GJB772A—1997 中 401.2 液体静力称量法进行密度测定;按照 GJB772A—1997 中 702.1 电测法进行爆速测量。

2 结果与讨论

2.1 TNAZ 单质结晶研究

将 TNAZ 熔融后铸装为 $\varnothing 20$ mm \times 20 mm 的药柱,对药柱进行抗拉试验,通过 SEM 对药柱断面形貌进行分析观察,SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可以看出,TNAZ 结晶呈薄片状,堆积杂乱无层次,孔

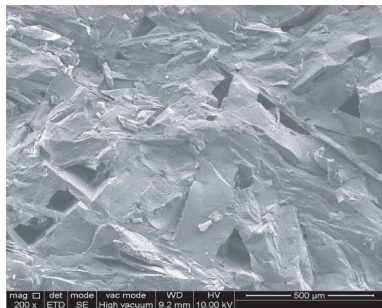


图 1 TNAZ 药柱断面 SEM 照片

Fig. 1 SEM of the section of TNAZ explosive

* 收稿日期:2015-09-17

作者简介:王玮(1985~),女,硕士,助理研究员,主要从事混合炸药配方设计及工艺研究。E-mail:wwlucky@163.com

隙较多。

将 TNAZ 熔融后铸装为 $\varnothing 60\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ 的药柱,对药柱不同部位处取样,通过液体静力称量法对各部位处药块进行密度测定,得出 TNAZ 熔融结晶后的平均密度为 1.669 g/cm^3 ,然而 TNAZ 的晶体密度为 1.840 g/cm^3 ,由此可知,TNAZ 熔融结晶后的密度下降了 9.3%。这是由于 TNAZ 在冷却凝固过程中发生多晶相变,导致药柱结构疏松,密度降低。

2.2 添加剂对 TNAZ 结晶性能影响研究

为了改善炸药的性能,通常会在炸药中添加不同种类的添加剂。本文选取了 CAB、MNA、DNA、PTFE 4 种添加剂,研究其对 TNAZ 性能的影响。首先将 TNAZ 分别与 CAB、MNA、DNA、PTFE 按质量比 95 : 5 熔融后制成 $\varnothing 20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的药柱,对药柱进行抗拉试验,通过 SEM 对药柱断面形貌进行分析观察,SEM 照片如图 2 所示。

由图 2 可以看出,将 CAB 和 PTFE 加入 TNAZ 后,结晶呈薄片状,堆积层次性增强,但孔隙较多;将 MNA 和 DNA 加入 TNAZ 后,结晶呈薄片状,堆积密实、有层次,且气孔数量也明显减少。

将 TNAZ 分别与 CAB、MNA、DNA、PTFE 按照质量比 95 : 5 熔融后铸装为 $\varnothing 60\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ 的药柱,对药柱不同部位处取样,通过液体静力称量法对各部位处药块进行密度测定,并得到每种配方的平

均密度,将其与该配方最大理论密度对比,如表 1 所示。表 1 中, $\bar{\rho}$ 为平均密度, ρ_m 为最大理论密度。

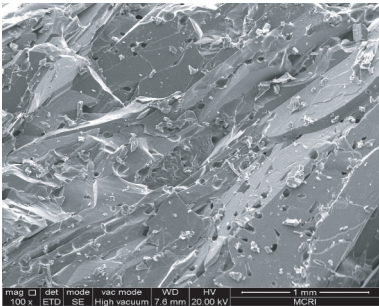
表 1 不同配方熔铸药柱的密度

Tab.1 Density of TNAZ casting explosive with different additives

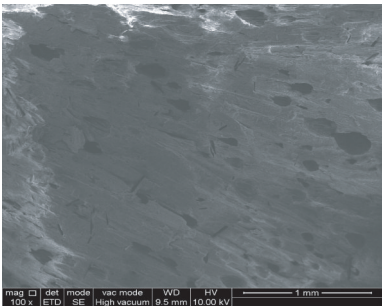
样品	$\rho_m/$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$\bar{\rho}/$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$\bar{\rho}/\rho_m$
TNAZ	1.840	1.669	0.907 0
TNAZ/CAB	1.784	1.585	0.888 5
TNAZ/PTFE	1.855	1.679	0.905 3
TNAZ/DNA	1.827	1.736	0.950 2
TNAZ/MNA	1.807	1.718	0.950 5

由表 1 可以看出, $\bar{\rho}/\rho_m$ 值不同,即不同添加剂对装药密度的影响不同。

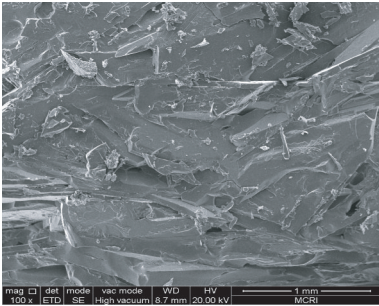
将 CAB、PTFE 加入 TNAZ 中,装药密度并未提高,反而比纯 TNAZ 的密度降低。这是由于加入质量分数 5% 的 CAB 后,药浆的黏性增加,呈胶状,流动性变差;在浇注过程中,药浆带入大量气体,导致冷却结晶后药柱中存在大量气孔,孔隙率增加,装药密度下降。TNAZ 熔化后加入 PTFE,由于 PTFE 的表面张力小,与 TNAZ 的亲润性较差,加入的 PTFE 大部分漂浮在熔融的 TNAZ 上;在浇注过程中,一定量的 PTFE 留在熔铸锅内,使得药柱中 PTFE 含量减少,冷却结晶后存在大量的气孔,导致装药密度下降。



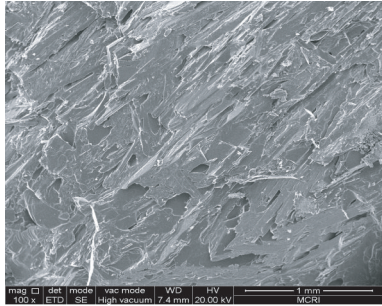
(a) TNAZ/PTFE



(b) TNAZ/CAB



(c) TNAZ/DNA



(d) TNAZ/MNA

图 2 加入添加剂后的 TNAZ 熔铸药柱断面的 SEM 照片

Fig.2 SEM of the section of TNAZ casting explosive with different additives

而在 TNAZ 中加入 MNA 和 DNA 均提高了 TNAZ 的装药密度,这是由于 TNAZ 与 MNA 和 DNA 形成了低共熔物,MNA 和 DNA 可以作为产生非自发晶核的外来物质,对形核过程起到了催化作用,减少了 TNAZ 结晶过程中破碎粗大晶枝的形成,有利于细小密实结晶形成,从而改善了结晶质量,降低了孔隙率,提高了装药密度。

为了研究不同 MNA 和 DNA 添加量对 TNAZ 装药密度的影响情况,分别制备了 $\varnothing 60\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ 、含有质量分数 3%、5% 和 10% 的 MNA 和 DNA 的 TNAZ 药柱,对药柱不同部位处取样,通过液体静力称量法对各部位处药块进行密度测定,并得到每种配方的平均密度,将其与该配方最大理论密度对比,试验数据如表 2 所示。

表 2 MNA 和 DNA 的质量分数对 TNAZ 装药密度的影响

Tab. 2 Effect of MNA content or DNA content on charge density of TNAZ

样品	$w(\text{添加剂})/\%$	$\rho_{\text{m}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\bar{\rho}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\bar{\rho}/\rho_{\text{m}}$
TNAZ	0	1.840	1.669	0.907 0
TNAZ/DNA	3	1.832	1.691	0.923 0
TNAZ/DNA	5	1.827	1.736	0.950 2
TNAZ/DNA	10	1.815	1.741	0.959 2
TNAZ/MNA	3	1.820	1.694	0.930 8
TNAZ/MNA	5	1.807	1.718	0.950 7
TNAZ/MNA	10	1.776	1.703	0.958 9

从表 2 可以看出,随着 TNAZ 中 MNA、DNA 加入量的增加,虽然降低了药柱的最大理论密度,但是药柱的实际装药密度及 $\bar{\rho}/\rho_{\text{m}}$ 均大于纯 TNAZ 药柱。DNA 质量分数由 3% 增加到 10% 时,TNAZ/DNA 药柱的 $\bar{\rho}/\rho_{\text{m}}$ 值由 92.30% 提高到 95.92%;MNA 质量分数由 3% 增加到 10% 时,TNAZ/MNA 药柱的 $\bar{\rho}/\rho_{\text{m}}$ 值由 93.08% 提高到 95.89%。由此可见,TNAZ 中 MNA 和 DNA 的加入量越多,对 TNAZ 药柱质量的改善效果越明显。

2.3 MNA 和 DNA 对 TNAZ 安全性能的影响

在 TNAZ 中加入 MNA 和 DNA 能够提高装药质量,为了研究其对 TNAZ 的安全性能是否会产生影响,对 TNAZ/MNA、TNAZ/DNA 的摩擦感和撞击感度进行了试验,结果如表 3 所示。

表 3 摩擦感和撞击感度

Tab. 3 Friction sensitivity and impact sensitivity

样品	$w(\text{添加剂})/\%$	摩擦感度/ $\%$	撞击感度/ mm
TNAZ	0	16	33.9
TNAZ/MNA	3	8	39.7
TNAZ/MNA	5	3	53.7
TNAZ/DNA	3	10	40.1
TNAZ/DNA	5	4	52.5

由表 3 可以看出,MNA 和 DNA 的加入降低了 TNAZ 的摩擦感和撞击感度,且随着 MNA 和 DNA 加入量的增多,对摩擦感和撞击感度的降低程度更加明显,这是由于 MNA 和 DNA 与 TNAZ 能形成低共熔物,当少量的 DNA 和 MNA 与 TNAZ 形成低共熔物而存在于试样中后,形成的共熔物会包覆在 TNAZ 结晶的表面,进行摩擦感和撞击感度试验时,在结晶滑移时产生的摩擦和剪切作用由于共熔物的存在而降低,使 TNAZ 不易发生反应,感度降低。由此可见,MNA 和 DNA 的加入不仅可以提高 TNAZ 的装药质量,还降低了 TNAZ 的摩擦感和撞击感度,提高了 TNAZ 的安全性能。

2.4 MNA 和 DNA 对 TNAZ 基炸药爆速的影响

在炸药的配方设计过程中,爆速是一个重要的能量性能指标;而在熔铸混合炸药配方中,常常加入大量的 HMX 固体炸药以提高装药的能量。因此,为了对今后 TNAZ 基炸药配方设计提供参考,进一步研究了 MNA 和 DNA 对 TNAZ/HMX 炸药配方体系爆速的影响。试验采用熔铸工艺制备了不同配方比例的 TNAZ/HMX/MNA、TNAZ/HMX/DNA 炸药试样,并对其爆速进行测量,结果如表 4 所示。每种

表 4 爆速测试结果

Tab. 4 Test results of explosion velocity

样品	$w(\text{添加剂})/\%$	$\rho_{\text{m}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\bar{\rho}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$D/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
TNAZ/HMX	0	1.883	1.735	8 374
TNAZ/HMX/DNA	3	1.873	1.760	8 536
TNAZ/HMX/DNA	5	1.867	1.783	8 525
TNAZ/HMX/MNA	3	1.860	1.769	8 567
TNAZ/HMX/MNA	5	1.810	1.738	8 380

配方中 TNAZ 的质量分数均为 30%。

由表 4 可以看出,MNA、DNA 虽然是惰性物质,但加入适量 MNA 或 DNA 的 TNAZ/HMX 系列配方炸药的爆速反而比 TNAZ/HMX 配方炸药的爆速高或者相当。这是由于炸药的爆速与装药密度有着密切关系,爆速随着装药密度的提高而增大,DNA 和 MNA 的加入提高了 TNAZ 基炸药的装药密度,因此,含有 DNA、MNA 的 TNAZ/HMX 炸药的爆速反而比纯 TNAZ/HMX 炸药爆速高。但是 DNA 和 MNA 是惰性添加剂,其含量超过一定数值后,爆速又会明显降低,因此,在 TNAZ 基炸药的配方设计中,DNA、MNA 的加入量要适当。

3 结 论

1) TNAZ 结晶呈薄片状,堆积杂乱无层次,孔隙较多,熔融结晶后密度下降了 9.3%。

2) 在 TNAZ 中加入 CAB、PTFE,降低了 TNAZ 的装药密度;加入 MNA、DNA,提高了 TNAZ 的装药密度;且 TNAZ 中 MNA 和 DNA 的加入量越多,对 TNAZ 药柱装药密度的提高效果越明显。

3) 由于 MNA 和 DNA 与 TNAZ 能形成低共熔物,MNA 和 DNA 的加入降低了 TNAZ 的摩擦感和撞击感度,提高了 TNAZ 的安全性能,且 MNA 和 DNA 加入量越多,摩擦感和撞击感度的降低程度越明显。

4) 适量加入 MNA 和 DNA 能够提高 TNAZ/HMX 基炸药的装药密度,从而提高其爆速。

参 考 文 献

- [1] ARCHIBALD T G, GILARD R, BAUM K, et al. Synthesis and X-ray crystal structure of 1,3,3-trinitroazetidine[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1990, 55 (9): 2920-2924.
- [2] KATRITZKY A R, CUNDY D K, CHEN J. Novel syn-

thesis of 1,3,3-trinitroazetidine[J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 1994,31(2):271-275.

- [3] CHAPMAN R D, FRONABARGER J W, SANBORN W B, et al. Phase behavior in TNAZ-based and other explosive formulations: DAAA21-93-C-0017 [R]. US: TPL, Inc., 1994.
- [4] 张光全. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的工业化合成现状及其应用进展[J]. 含能材料,2002,10(4): 174-177.
- ZHANG G Q. Technological synthesis and application advance of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) [J]. Energetic Materials,2002,10(4):174-177.
- [5] 施明达. 高能量密度材料研究进展及展望[J]. 火炸药,1993(4):34-40.
- [6] 范敏. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2003,1(4):24-28.
- FAN M. Research progress of 1,3,3-trinitroazetidine [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2003, 1(4):24-28.
- [7] STRANSS B, MANNING T, PREZELSKI J P, et al. Method of making high energy explosives and propellants; US 5716557[P]. 1998-02-10.
- [8] CAPELLOS C, TRAVERS B E. High energy melt cast explosives: US 5717158[P]. 1998-02-10.
- [9] 李吉祯,樊学忠,王伯周. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的性能及应用研究进展[J]. 含能材料,2004,12(5):305-308.
- LI J Z, FAN X Z, WANG B Z. Review on the properties and applications of 1,3,3-trinitroazetidine[J]. Energetic Materials,2004,12(5):305-308.
- [10] SIMPSON R L, GARZA R G, FOLTZ M F, et al. Characterization of TNAZ: UCRL-ID-119672 [R]. US: Lawrence Livermore National Laboratory,1994.

Effect of Additives on Performance of 1,3,3-Trinitroazetidine

WANG Wei, WANG Hongxing, GAO Jie, JIANG Qiuli, ZHAO Kai
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an,710065)

[ABSTRACT] The crystal micro-mechanism of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) and the effect of additives, including cellulose acetate butyrate (CAB), N-methyl-P-nitro-aniline (MNA), 2,4-dinitroaniline (DNA) and teflon (PTFE), on the crystal micro-mechanism and charge densities of TNAZ were studied by an SEM and density measurements. The effects of MNA and DNA on the friction sensitivity, impact sensitivity and detonation velocity of TNAZ were also tested. Results show that the density of TNAZ reduces after melting crystallization; addition of CAB or PTFE reduces the charge density of TNAZ. However, adding MNA or DNA not only improves the charge density, but also reduces the friction sensitivity and impact sensitivity of TNAZ. Adding appropriate amount of MNA or DNA can improve the charge density and explosion velocity of TNAZ/HMX based explosives.

[KEYWORDS] TNAZ; additives; changes of performance