

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.03.001

二硝基乙腈钾与火药组分相容性的 DSC 法评估*

李祥志^① 吴敏杰^① 陆洪林^① 刘巧娥^② 毕福强^{①③} 王伯周^{①③}

①西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

②甘肃银光化学集团工业有限公司(甘肃白银,730900)

③氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室(陕西西安,710065)

[摘 要] 为了了解二硝基乙腈钾(DNCK)与火药常用组分之间的相容性,采用差示扫描量热法(DSC)研究了 DNCK 与这些组分之间的相互作用。结果表明:DNCK 与 DAGR 吸收药、DA 吸收药、硝化棉(NC)、硝基胍(NQ)、叠氮硝胺(DIANP)、1,3-二甲基-1,3-二苯基脲(C2)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)相容性良好;与六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)和 N-甲基-4-硝基苯胺(MNA)轻微敏感;与黑索今(RDX)、三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)和间苯二酚(Res)敏感;DNCK 与奥克托今(HMX)和 N-丁基硝氧乙基硝胺(BUNENA)混合体系的分解峰温较 HMX 和 BUNENA 单质组分分别提前了 35.2 ℃和 17.4 ℃,因此,与 HMX 和 BUNENA 不相容。

[关键词] 物理化学;二硝基乙腈钾;相容性;差示扫描量热法(DSC)

[分类号] TQ560;V512.2

Compatibility of Potassium Dinitroacetonitrile with Propellant Components Evaluated by DSC Method

LI Xiangzhi^①, WU Minjie^①, LU Honglin^①, LIU Qiaoe^②, BI Fuqiang^{①③}, WANG Bozhou^{①③}

① Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

② Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd. (Gansu Baiyin, 730900)

③State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to study the compatibility between potassium dinitroacetonitrile(DNCK)and common propellant components, the DSC method was used to study the interaction of DNCK with these components. Results show that the systems of DNCK with DAGR absorbent powder, DA absorbent powder, nireocellulose(NC), nitroguanidine(NQ), 1,5-diazi-do-3-nitrazapentane(DIANP), 1,3-dimethyl-1,3-diphenylurea(C2) and 2-nitrodianiline(2-NDPA) are compatible, DNCK with hexanitrohexaazaiso-wurtzitane(CL-20) and N-methyl-4-nitroanline(MNA) are slightly sensitive, and DNCK with cyclotrimethylene-trinitramine(RDX), trimethylolpropane trinitrate(TMETN) and resorcinol(Res) are sensitive. Decomposition peak temperature of the systems of DNCK with cyclotetramethylenete-tranitramine(HMX) and N-butyl-N-nitratoethylnitramine(BUNENA) are 35.2 ℃ and 17.4 ℃ earlier than that of HMX and BUNENA, respectively. Therefore, DNCK are incompatible with HMX and BUNENA.

[KEYWORDS] physical chemistry; potassium dinitroacetonitrile; compatibility; DSC

引言

随着现代国防技术的发展,传统的固体发射药已经不能满足现代化战争的需要。因此,开发高燃速发射药是当今发射药研究的热点之一。目前,提

高发射药燃速的方法包括添加燃速调节剂法、采用新型含能材料法、添加快燃物法和微孔结构发射药法等。其中,二硝基乙腈钾(DNCK)可作为一种发射药燃速调节剂使用^[1-3]。研究表明:在双基发射药中添加质量分数10%的DNCK,体系的燃速可以提高将近60%,且不改变双基发射药的热稳定性和力

* 收稿日期:2020-06-22
基金项目:国家自然科学基金(21805224)
第一作者:李祥志(1988 -),男,助理研究员,主要从事含能材料的合成及应用性能研究。E-mail :2006294032@163.com
通信作者:王伯周(1967 -),男,研究员,博导,主要从事含能材料合成与应用研究。E-mail :wbz600@163.com

学稳定性;同时,可以保持双基发射药的爆热不受影响,并降低发射药的温度系数^[4]。不同压力下,DNCK 对双基发射药的燃速有显著的提高,随着压力的增加,DNCK 对双基发射药的燃速增加愈加明显。由于 DNCK 中含有钾离子,也可作为发射药和推进剂的含能消焰剂使用^[5-6]。同时,DNCK 也是一种重要的含能材料中间体,可以制得一系列新型多硝基四唑类含能材料^[7-8]。无论作为燃速调节剂还是含能消焰剂使用,都应该先进行 DNCK 与发射药和推进剂组分相容性的研究,以保证发射药和推进剂在生产、使用、运输和储存中的安全性。

目前,DNCK 与发射药组分的相容性研究还未见文献报道。因此,采用 DSC 法对 DNCK 与发射药一些常用组分的相容性进行了初步分析与讨论,为 DNCK 在发射药中应用的可行性提供理论依据。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

二硝基乙腈钾(DNCK),西安近代化学研究所自制^[9],纯度大于 99%;硝化棉(NC),含氮质量分数 12.6%;硝基胍(NQ)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)、叠氮硝胺(DIANP)、N-丁基硝氧乙基硝胺(BUNENA)、三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)、1,3-二甲基-1,3-二苯基脲(C2)、N-甲基-4-硝基苯胺(MNA)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)、间苯二酚(Res),纯度大于 98%。DAGR 吸收药,NG(硝化甘油)+NC+DIANP+NQ+RDX 的质量分数为 97.5%,其他组分的质量分数为 2.5%;DA 吸收药,NG+NC+DIANP 的质量分数为 97.8%,其他组分的质量分数为 2.2%。

DSC 测试采用德国耐驰的 DSC 204 HP 型差示扫描量热仪。气氛为动态高纯氮,流量 50 mL/min;压力 0.1 MPa,升温速率 10 °C/min,试样量 1.0 ~ 2.0 mg,试样皿为铝池。

1.2 相容性试验

将 DNCK 与发射药各组分按质量比 1 : 1 称取约 100 mg,混合后进行 DSC 试验。相容性的评价标准参考美国 Honeywell 公司提出的热分析评价相容性标准^[10-11],采用最大放热峰温变化 Δt_p 评价。

$$\Delta t_p = t_{p1} - t_{p2} \quad (1)$$

式中: t_{p1} 为参比体系的最大放热峰温度; t_{p2} 为混合体系的最大放热峰温度。

相容性评价标准^[12-13]见表 1。

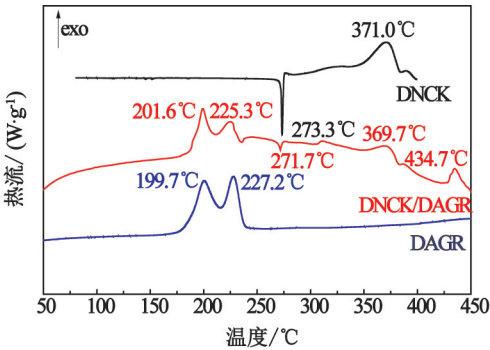
表 1 用 Δt_p 评价相容性的标准

Tab. 1 Criteria of compatibility evaluated by Δt_p		
$\Delta t_p/^\circ\text{C}$	结果	结论
0 ~ 3	A	混合体系相容
3 ~ 5	B	混合体系轻微敏感,可短期使用
6 ~ 15	C	混合体系敏感,最好不用
> 15	D	混合体系危险,禁止使用

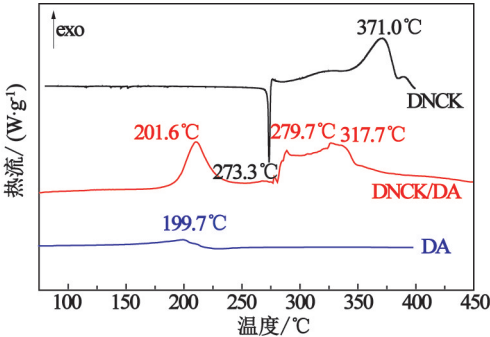
2 结果与讨论

2.1 DNCK 与吸收药和 NC 的相互作用

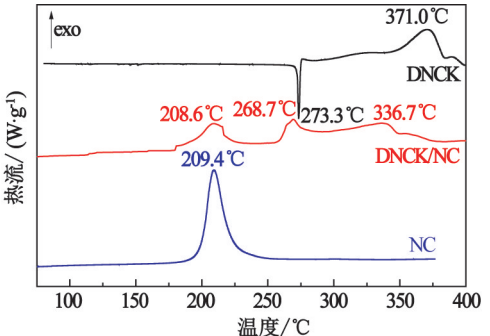
图 1 为 DNCK 分别与 DAGR 吸收药、DA 吸收药和 NC(质量比均为 50 : 50)的 DSC 热分析曲线。表 2 为 DNCK 与这些组分的相容性分析结果。



(a) DNCK 与 DAGR



(b) DNCK 与 DA



(c) DNCK 与 NC

图 1 DNCK 与 DAGR、DA 和 NC 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of DNCK with DAGR, DA and NC

DNCK 的 DSC 热分析曲线在 273.3 ℃ 时的尖锐吸热峰为 DNCK 熔化峰, 熔化后开始缓慢分解, 最大放热峰为 371.0 ℃, DNCK 的放热峰为液相分解过程。DNCK/DAGR 吸收药的混合体系分别在 201.6、225.3、369.7 ℃ 和 434.7 ℃ 形成放热峰, 在 271.7 ℃ 形成吸热峰, 与各自的单组分分解峰温相比基本没有变化; 但是, 在 434.7 ℃ 的放热峰可能是由于混合体系在高温条件下形成的新化合物分解所致, 需要做进一步研究。DNCK/DA 吸收药和 DNCK/NC 混合体系的分解放热分别分成了 3 个较为明显的阶段; 但是, 各混合体系中 DNCK 在 273.3 ℃ 吸热峰均消失, 这可能是由于在该温度范围内, 混合物放热峰掩盖了 DNCK 的熔融吸热峰所致。

根据 DSC 相容性评价标准, DNCK 与 DAGR 吸收药、DA 吸收药和 NC 的相容性都较好。

2.2 DNCK 与高能填料的相互作用

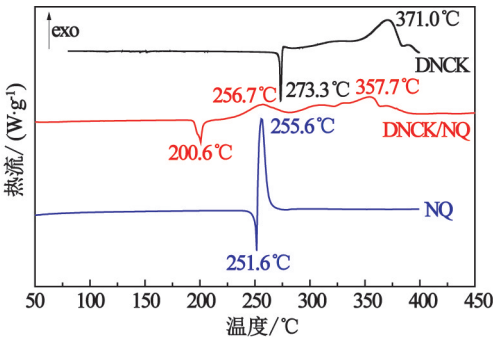
DNCK 与 NQ、RDX、HMX 和 CL-20 等高能填料 (质量比均为 50 : 50) 的 DSC 曲线见图 2; DNCK 与这些组分的相容性结果见表 3。

DNCK/NQ 和 DNCK/RDX 混合体系均在 200.6 ℃ 有一个熔融吸热峰, 原有 DNCK、NQ 和 RDX 的吸热峰消失, 这是由于混合物形成了低共融物^[14]。DNCK/NQ 和 DNCK/RDX 混合体系在溶解后开始缓慢分解, 在 256.7 ℃ 和 357.7 ℃、245.7 ℃ 和 351.7 ℃ 分别出现分解峰。其中, DNCK/RDX 混合物在 245.7 ℃ 的分解峰较单质 RDX 变得尖锐, 说明 DNCK 促进了 RDX 的快速分解。

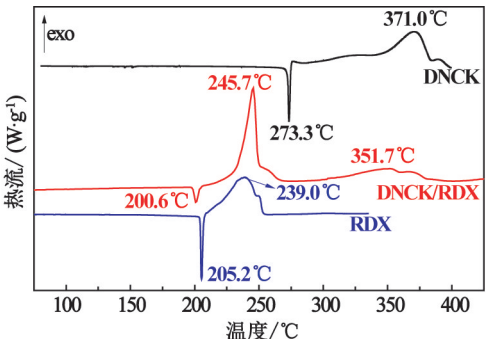
DNCK/HMX 和 DNCK/CL-20 混合体系分别在 246.7 ℃ 和 246.8 ℃ 有一个尖锐的放热峰, 较原有 HMX 和 CL-20 分解峰温分别提前了 35.2 ℃ 和 3.8

表 2 DNCK/含能材料体系的 DSC 特征量
Tab. 2 DSC characteristic parameters of DNCK/energetic material systems

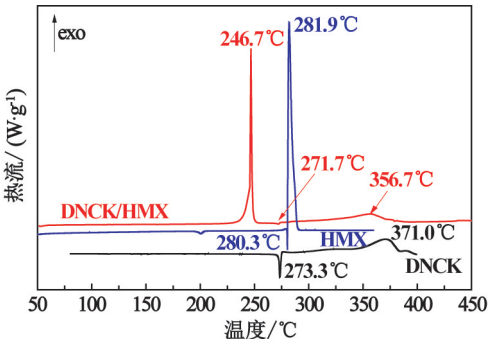
混合体系	单质组分	分解峰温/℃			相容性结果
		t_{p2}	t_{p1}	Δt_p	
DNCK/DAGR 吸收药	DAGR 吸收药	201.6	199.7	-1.9	A
DNCK/DA 吸收药	DA 吸收药	201.6	199.7	-1.9	A
DNCK/NC	NC	208.6	209.4	0.8	A



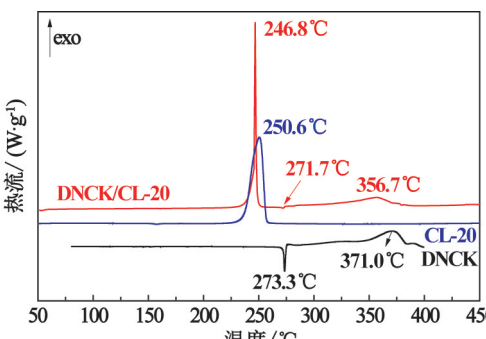
(a) DNCK 与 NQ



(b) DNCK 与 RDX



(c) DNCK 与 HMX



(d) DNCK 与 CL-20

图 2 DNCK 与高能填料的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of DNCK with high energy fillers

表 3 DNCK/高能填料的 DSC 特征量

Tab. 3 DSC characteristic parameters of DNCK/high energy filler systems

混合体系	单质组分	分解峰温/℃			相容性结果
		t_{p2}	t_{p1}	Δt_p	
DNCK/NQ	NQ	256.7	255.6	-1.1	A
DNCK/RDX	RDX	245.7	239.0	-6.7	C
DNCK/HMX	HMX	246.7	281.9	35.2	D
DNCK/CL-20	CL-20	246.8	250.6	3.8	B

℃。但是,峰型变得尖锐,说明 DNCK 促进了 HMX 和 CL-20 的分解。两种混合体系在 271.7℃ 分别有一个微弱的吸热峰,然后又开始缓慢分解,在 356.7℃ 分别出现放热峰温。这是由于 DNCK 与 HMX 和 CL-20 互相作用分解后,还存在的少量的 DNCK 的分解。

根据 DSC 相容性评价标准,DNCK 与 NQ 相容性良好,与 RDX 敏感,与 HMX 不相容,与 CL-20 轻微敏感。

2.3 DNCK 与增塑剂的相互作用

DNCK 与 DIANP^[15]、BUNENA 和 TMETN^[16] 等增塑剂(质量比均为 50 : 50)的 DSC 曲线见图 3; DNCK 与这些组分的相容性结果见表 4。

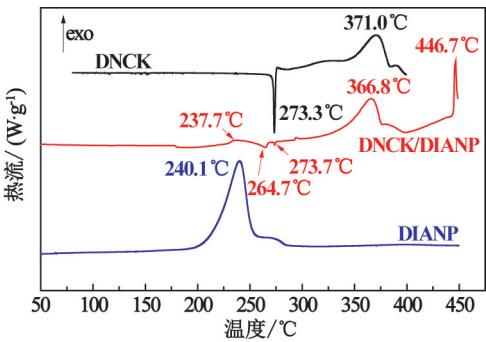
混合体系 DNCK/DIANP、DNCK/BUNENA 和 DNCK/TMETN 分别在 264.7℃ 和 273.7℃、199.9℃ 和 271.4℃、219.2℃ 和 258.6℃ 出现了两个吸热峰。这可能是由于此类液体含能增塑剂对 DNCK 部分溶解,破坏了化合物原有的分子结构中的化学键作用。DNCK/DIANP 和 DNCK/BUNENA 混合体系在 237.7℃ 和 194.7℃ 的吸热峰较单质组分分别提前了 2.4℃ 和 17.4℃,说明 DNCK 和 DIANP 相容性较好,与 BUNENA 相互作用明显。但是, DNCK/DIANP 混合体系在 446.7℃ 的放热峰可能是由混合体系在高温条件形成的新化合物分解所致,需要做进一步研究。DNCK/TMETN 混合体系过程分成了两个较明显的分解放热阶段(放热峰温为 316.7℃ 和 370.8℃),表明 DNCK 和 TMETN 之间存在较强的相互作用。

根据 DSC 相容性评价标准,DNCK 与 DIANP 相容性良好,与 BUNENA 不相容,与 TMETN 敏感。

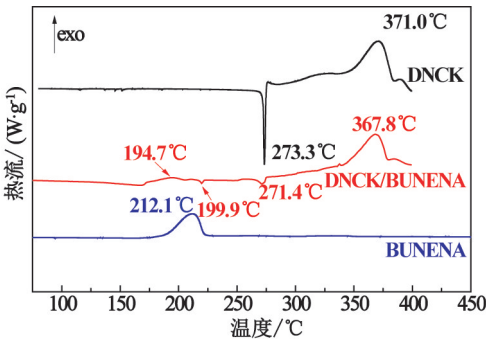
2.4 DNCK 与安定剂的相互作用

DNCK 与 C2、MNA、2-NDPA、Res 等 4 种安定剂(质量比为 50 : 50)的 DSC 曲线见图 4; DNCK 与这些组分的相容性结果见表 5。

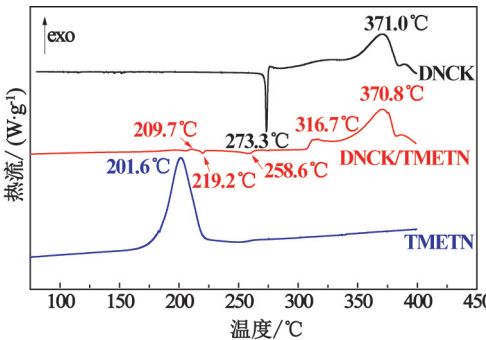
DNCK/C2 和 DNCK/2-NDPA 混合体系分别在 122.6℃ 和 272.7℃、77.2℃ 和 272.6℃ 形成吸热



(a) DNCK 和 DIANP



(b) DNCK 与 BUNENA



(c) DNCK 与 TMETN

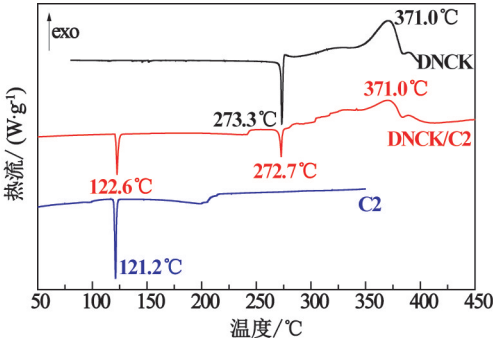
图 3 DNCK 与增塑剂的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of DNCK with plasticizers

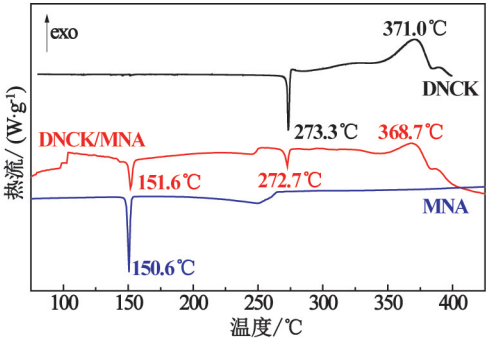
峰,在 371.0℃ 和 370.7℃ 形成放热峰,与各自的单组分相比基本没变,说明 DNCK 和 C2、2-NDPA 之间没有明显的相互作用。DNCK/MNA 和 DNCK/Res 混合体系分别在 151.6℃ 和 272.7℃、111.6℃ 和 273.7℃ 形成吸热峰,在 368.7℃ 和 357.7℃ 形成

表 4 DNCK/增塑剂的 DSC 特征量
Tab. 4 DSC characteristic parameters of DNCK/plasticizer systems

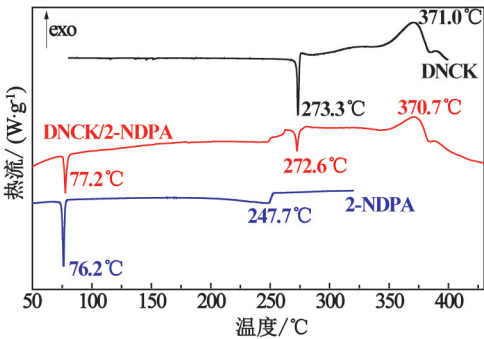
混合体系	单质组分	分解峰温/℃			相容性结果
		t_{p2}	t_{p1}	Δt_p	
DNCK/DIANP	DIANP	237.7	240.1	2.4	A
DNCK/BUNENA	BUNENA	194.7	212.1	17.4	D
DNCK/TMETN	TMETN	209.7	201.6	-8.1	C



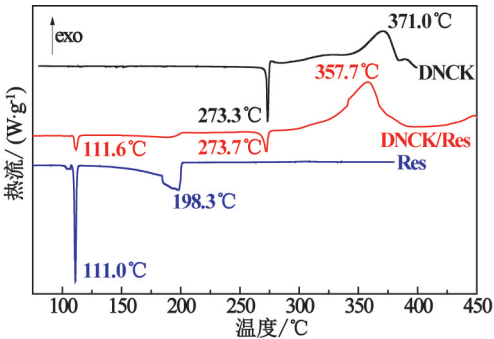
(a) DNCK 与 C2



(b) DNCK 与 MNA



(c) DNCK 与 2-NDPA



(d) DNCK 与 Res

图 4 DNCK 与安定剂的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of DNCK with stabilizers

表 5 DNCK/安定剂体系的 DSC 特征量
Tab. 5 DSC characteristic parameters of DNCK/stabilizer systems

混合体系	单质组分	分解峰温/℃			相容性结果
		t_{p2}	t_{p1}	Δt_p	
DNCK/C2	DNCK	371.0	371.0	0	A
DNCK/MNA	DNCK	368.7	371.0	3.3	B
DNCK/2-NDPA	DNCK	370.7	371.0	0.3	A
DNCK/Res	DNCK	357.7	371.0	13.3	C

放热峰,分解峰温分别较 DNCK 分解峰温提前了3.3℃和 13.3℃。

根据 DSC 相容性评价标准,DNCK 与 C2 和 2-NDPA 相容性良好,与 MNA 轻微敏感,与 Res 敏感。

3 结论

DNCK 与 DAGR 吸收药、DA 吸收药、NC、NQ、

DIANP、C2 和 2-NDPA 之间没有明显的相互作用,DNCK 与这些组分相容性良好;DNCK 与 CL-20 和 MNA 轻微敏感;与 RDX、TMETN 和 Res 敏感;与 HMX 和 BUNENA 相互作用明显,不相容。

当采用 DSC 研究得出体系相容时,则一定相容。因为在高温、高压下能够相容,那么在常温、常压一定能相容。但 DSC 法测得体系不相容时,常温、常压下不一定绝对不相容。因此,当系统不相容

时,可采用 DTA/TG 或者 VST 方法进行补充试验,才能更加准确地说明体系到底是否相容。因此,关于 DNCK 与 HMX 和 BUNENA 等体系的相容性还需进一步用 VST 方法进行验证。

参 考 文 献

- [1] 彭翠枝,范夕萍,任晓雪,等. 国外火炸药技术发展新动向分析[J]. 火炸药学报,2013,36(3):1-5.
PENG C Z, FAN X P, REN X X, et al. Analysis on recent trends of foreign propellants and explosives technology development[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2013,36(3):1-5.
- [2] 张晓鹏. 高能高燃速发射药研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.
ZHANG X P. Investigation of high energy and high burning rate gun propellant[D]. Nanjing:Nanjing University of Science & Technology, 2013.
- [3] 李玉祥. 高燃速发射药及其燃烧性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2015.
LI Y X. Investigation of high burning rate gun propellant and its burning performances[D]. Nanjing:Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [4] CHAILLE J L, WALKER R W. Solid nitrocellulose-nitroglycerin propellant with burning rate modifiers containing dinitrocetonitrile salts: US3450583 [P]. 1969-06-17.
- [5] 宋育芳,肖乐勤,菅晓霞,等. 低分子量聚丙烯酸钾的合成及其应用[J]. 爆破器材,2019, 48(5): 40-45.
SONG Y F, XIAO L Q, JIAN X X, et al. Synthesis of potassium polyacrylate with low molecular weight and its application[J]. Explosive Materials, 2019, 48(5):40-45.
- [6] 韩冰,王琼林,于慧芳,等. 一种含纳米钾盐的新型消焰药性能测试[J]. 兵器装备工程学报,2017, 38(4): 160-163.
HAN B, WANG Q L, YU H F, et al. Performance test on a new flash reducing propellant containing the nanometer organic potassium salt AK[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2017, 38(4): 160-163.
- [7] KETTNER M A, KLAPÖTKE T M. New energetic polynitrotetrazoles[J]. Chemistry A European Journal, 2015, 21(9): 3755-3765.
- [8] HAIGES R, CHRISTE K O. 5-(Fluorodinitromethyl)-2H-tetrazole and its tetrazolates: preparation and characterization of new high energy compounds [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(22): 10166-10176.
- [9] 李祥志,毕福强,周诚,等. 二硝基乙腈钾盐的合成、热行为及晶体形貌[J]. 含能材料,2019, 27(3): 225-229.
LI X Z, BI F Q, ZHOU C, et al. Synthesis, thermal behavior and crystal morphology of potassium dinitroacetone[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(3): 225-229.
- [10] BEACH N E, CANFIELD V K. Compatibility of explosives with polymers(Ⅲ):AD721004 [R]. Springfield: NTIS, 1971.
- [11] PEI J F, ZHAO F Q, LU H L, et al. Compatibility study of BAMO-GAP copolymer with some energetic materials[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124(3): 1301-1307.
- [12] 严启龙,李笑江,廖林泉,等. 四硝基并哌嗪(TNAD)与推进剂组分相容性的 DSC 法评估[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 309-314.
YAN Q L, LI X J, LIAO L Q, et al. Compatibility of trans-1, 4, 5, 8-tetranitro-1, 4, 5, 8-tetraazadacalin (TNAD) with some propellant components evaluated by DSC method [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(3): 309-314.
- [13] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008.
LIU Z R. Thermal analyses for energetic materials[M]. Beijing:National Defense Industry Press, 2008.
- [14] 丁玉奎,吴翼,王海丹,等. TNT 对 RDX 热分解行为影响的研究[J]. 爆破器材,2014, 43(5): 21-25.
DING Y K, WU Y, WANG H D, et al. Effects of TNT on the thermal decomposition performance of RDX[J]. Explosive Materials, 2014, 43(5): 21-25.
- [15] 贾林,陆洪林,韩芳,等. 叠氮硝胺对硝基胍发射药热行为的影响[J]. 火炸药学报,2015, 38(3): 90-93.
JIA L, LU H L, HAN F, et al. Influence of azidonitramine on the thermal behavior of the nitroguanidine-base gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(3): 90-93.
- [16] 赵凤起,陈沛,李上文,等. 三羟甲基乙烷三硝酸酯的热分解性能研究[J]. 火炸药学报,1999, 22(3): 8-11.
ZHAO F Q, CHEN P, LI S W, et al. Investigation on Thermal decomposition characteristics of trimethylolthane trinitrate (TMETN) [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1999, 22(3): 8-11.