叠氮硝胺发射药表面钝感剂研究

潘胜，黄振亚，张翔，胡向明

（南京理工大学化工学院， 江苏 南京 210094）

摘 要：为改进叠氮硝胺发射药表面钝感剂，设计合成了2,4,6-三(3-丁炔-1-氧基)-1,3,5-三嗪（TPYT）和三乙炔基苯（TEB）作为钝感剂前驱体，采用差示扫描量热法（DSC）和傅立叶红外光谱法（FT-IR）研究前驱体与叠氮基的反应活性，用转鼓喷涂工艺钝感叠氮硝铵发射药，密闭爆发器实验测试钝感发射药的燃烧性能。结果表明，两种端炔基化合物与叠氮基反应的活性都较强，能在60℃下与叠氮基反应，适用于叠氮硝胺发射药的表面钝感，并能使其获得良好的燃烧渐增性。

关键词：材料科学；端炔基化合物；表面钝感；叠氮硝胺发射药；燃烧性能

中图法分类号：TJ55 文献标识码： A 文章编号：

**Research on the Surface Deterrents of Azidonitramine Gun Propellant**

PAN Sheng，HUANG Zhen-ya， ZHANG Xiang，HU Xiang-ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing university of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** In order to improve the surface deterrents of azidonitramine gun propellant, 2,4,6-Tris(3-Butyne-1-yloxy)-1,3,5-triazine and 1,[3,5,-Triethynylbenzene](http://www.chemicalbook.com/Search.aspx?keyword=3,5,-Triethynylbenzene) were synthesized as deterrent precursor. The reactivity between the deterrent precursor and azide were researched by differential scanning calorimetry(DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). The propellant was deterred by rotating-drum spraying technique, and the combustion performance of deterred propellant was characterized by the closed-bomb test. Results show that the two terminal alkyne compounds both have high reactivity with azide compounds that can react with GAP in 60℃, can be used to deter azidonitramine gun propellant and make it to obtain good progressive burning character .

**Key words:**  material science; terminal alkyne compounds; surface deterring; azidonitramine gun propellant; combustion performance

# 引 言

叠氮硝胺发射药是一种高能低烧蚀的发射药，具有良好的应用前景，然而由于其初始燃气生成速率高，在高装填密度和底部点火条件下容易产生压力波，限制其应用[1]，对其进行表面钝感调节燃烧性能是解决该问题的方法之一。高增塑剂含量发射药的表面钝感一直都是个难以解决的问题，传统小分子钝感剂在长储过程易迁移而导致发射药性能不稳定，而大分子钝感剂又难以渗透进发射药内部从而导致钝感效果不理想[2]。

近年来国内研究者们以叠氮硝胺发射药为研究对象，利用端炔基与叠氮基的1，3-偶极环加成反应，提出了以端炔基化合物作为钝感剂前驱体的新型钝感技术。该技术将小分子端炔化合物渗入发射药表层与其中的1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷（DIANP）发生反应生成大分子钝感剂，从而即保证了钝感效果能达到一定的深度又防止了钝感剂在发射药中的迁移[3]。该钝感技术很好地解决了叠氮硝胺发射药的钝感问题，但其也存在着前驱体的合成工艺复杂，原料毒性大等缺点，不利于该技术的推广和应用[4]。为解决上述问题，采用了毒性较小3-丁炔-1-醇和2-甲基-3-丁炔-2-醇为原料，分别合成了更经济环保的钝感剂前驱体，并在合适的条件下用其钝感叠氮硝胺发射药，获得了良好的钝感效果，为叠氮硝胺发射药新型钝感技术的应用提供奠定了基础。

# **1** 实验

## **1.1** 钝感剂前驱体的设计

根据钝感干技术的要求，前驱体需要易于渗入发射药以形成必要的钝感深度、反应活性良好以利于和发射药组分反应、与发射药内部形成大分子物质以抗迁移。根据上述要求，发射药钝感剂应选择小分子物质以利用渗透、炔基在端位提高其与叠氮基的反应活性、炔基官能团数目大于或等于三以形成网状大分子防止其迁移。从生产应用方面考虑要求合成过程环保，在合成炔基化合物常用的原料中，只有3-丁炔-1-醇和2-甲基-3-丁炔-2-醇毒性较小。其中3-丁炔-1-醇中的羟基可与有机物中Br或I原子发生取代反应[5]，可根据该反应合成所需的炔基化合物，而2-甲基-3-丁炔-2-醇由于空间位阻效应羟基的活性较低，但由Sonogashina偶联反应合成所需的炔基化合物[6]。根据上述思路，设计了2,4,6-三(2-丁炔-1-氧基)-1,3,5-三嗪和三乙炔基苯，下面是它们的合成过程。

## **1.2** 钝感剂前驱体的合成

**1.2.1** 2,4,6-三(2-丁炔-1-氧基)-1,3,5-三嗪的合成

将15 mL四氢呋喃、 5.00 g K2CO3、2.21 g三聚氯氰加入到三口烧瓶中，磁力搅拌均匀，再用恒压滴液漏斗缓慢滴加10 mL 3-丁炔-1-醇，十分钟左右滴完。用油浴将温度升70°C，加热搅拌反应12 h。停止反应后冷却至室温，过滤，将滤液减压蒸馏浓缩得淡黄色浓缩液，然后将浓缩液在室温下冷却结晶，过滤得淡黄色固体，将该固体在酒精中重结晶数次得白色晶体，产率72.2%。

**1.2.2** 三乙炔基苯的合成

将6.31 g三溴苯加入到三口烧瓶，再加入38.4 mg碘化亚铜，0.20 g三苯基磷，38.2 mg二（氰基苯）二氯化钯，加入50 mL三乙胺，20 mL四氢呋喃作为溶剂，通入高纯氮气除氧，在氮气保护80°C下搅拌反应10 h，停止反应，冷却至室温，将所得混合液过滤，用无水乙醚清洗滤饼三次，所得的滤液减压蒸馏，得淡黄色粉末，将该粉末用二氯甲烷重结晶，得白色固体中间产物。将该中间产物加到三口烧瓶中，加入4.00 g氢氧化钾，60 mL的甲苯。在110°C下搅拌回流1 h，过滤，将滤液减压蒸馏得橙色浓缩液，将该浓缩液加入到乙酸乙酯：石油醚=1：2的溶剂中，会有沉淀析出，过滤，将滤液减压蒸馏得橙色块状固体，将该固体减压升华得白色针状产物，产率65.3%。

## **1.3** 与叠氮基的反应活性研究

端炔化合物钝感发射药的钝感条件取决于其与叠氮基的反应活性，如果反应活性太差则难以保证其与DIANP反应，不适与用于发射药的钝感，所以在正式钝感之前需研究端炔基化合物与叠氮基的反应活性。

由于DIANP感度较高，不易于运输和储存，所以用含叠氮基的高分子化合物聚缩水甘油醚（GAP）替代DIANP来研究反应活性[7]。实验步骤为：按照端炔基和叠氮基摩尔比1：1分别称取适量的TPYT和TEB加入到GAP中，用玻璃棒搅并用超声震荡十分钟使其混合均匀制成样品分别标记为GAP-TPYT和GAP-TEB，将该样品分为两份，一份立刻进行DSC测试，测试条件为温度范围50-450°C，升温速率10°C /min，氮气气氛。另一份放入60°C的烘箱中恒温反应，每隔一段时间取出部分样品用傅立叶红外光谱仪测试其红外吸收以追踪反应进度。

## **1.4** 钝感工艺

用300 mL丙酮，300 mL无水乙醇溶解15 g TPYT，用300 mL乙酸乙酯，300 mL无水乙醇溶解15 g TEB，并分别溶入3g DA吸收药片制成钝感液。利用上述钝感液对300 g发射药DAG115-7/7进行喷涂，喷涂条件为：温度50°C，喷嘴直径0.5 mm，喷液压力0.4 MPa，转鼓转速45 rpm，喷液周期，隔7 s喷2 s，喷涂时间为70±10 min。喷涂结束后，将所得样品放入60°C烘箱24 h挥发掉溶剂并使钝感剂前驱体与DIANP完全反应。将TPYT、TEB钝感的发射药分别标记为DAG-DG-1、DAG-DG-2。

## **1.5** 燃烧性能测试

将钝感后的样品用密闭爆发器测试其燃烧性能，把未作钝感处理的发射药与钝感发射药做对比，观察钝感对发射药燃烧渐增性的影响。

密闭爆发器实验条件为：标称体积为55.7cm3，装填密度0.1903±0.0002 g/cm3，实验温度20±2°C，点火药为C级硝化棉0.5 g。

# **2** 结果与讨论

## **2.1** 钝感剂前驱体与叠氮基交联反应活性

图1 两种样品和GAP的DSC曲线图

Fig.1 DSC curves of two samples and GAP

图1分别为GAP-TPYT、GAP-TEB的DSC曲线和GAP的DSC曲线的对比图，从图中可看出纯GPA只有在253°C下有一个分解放热峰，而两个混合样分别在该放热峰的两侧有两个放热峰，其中GAP-TPYT在132°C处和GAP-TEB在146°C处的放热峰为两种端炔化合物与GAP反应的放热峰，而GAP-TPYT在384°C处和GAP-TEB在376°C处的峰为端炔化合物和GAP交联反应产物的分解放热峰，说明两种前驱



(a)GAP-TPYT

(b)GAP-TEB

图2 两种样品反应过程的红外光谱图

Fig2 FT-IR spectra taken during the crosslink reaction of two samples

体的端炔基都能和GAP中的叠氮基反应，生成热稳定性较高的物质。对比两个样品反应放热峰的开始时间，GAP-TPYT在60°C左右开始而GAP-TEB在50°C时就开始，但由于TEB的熔点在105°C左右，所以该处有个小的吸热峰。以上表征结果说明两种前驱体都能在较低的温度下与GAP反应，可用于发射药的钝感。

根据上述表征确定的反应温度，将GAP-TPYT和GAP-TEB分别放入60°C的烘箱，GAP-TEB在6 h左右就能变成固体状态，而GAP-TPYT在20 h左右才能变为固体，说明TEB与GAP的反应活性远大于TPYT，根据该结论，选择合适的时间点取出少量的混合样，用红外追踪反应进度，图2是两个样品反应的红外追踪图。图2a中3245 cm-1处和图2b中3276 cm-1的峰分别为TPYT和TEB中的端炔基吸收峰，从图中可看出，随着反应时间的推移，炔基峰的强度在不断减弱，TPYT的炔基峰在反应24 h后完全消失，而TPYT在10h后完全消失，说明在60°C下两种端炔基化合物中的炔基都能与叠氮基在较短的时间内反应，钝感工艺的加热驱溶条件可定为60°C下24 h以保证前驱体与DIANP完全反应。

## **2.2** 钝感效果分析

**2.2.1** 钝感工艺

 

1. (b)

图3 钝感发射药照片(a)DAG-DG-1 (b)DAG-DG-2

Fig3 The photo of deterred propellants(a)DAG-DG-1(b)DAG-DG-2

干法钝感过程顺利，不会使输液管道或喷嘴堵塞，发射药粒也不会粘结，说明钝感液配置合理，喷涂速度合适。图3为钝感后的两种样品照片，从图中可看出白色的钝感物质均匀分布于发射药表面，且不会破坏药粒形状堵塞药孔，也不会使发射药粘结，说明两种前驱体都适合用于发射药钝感，且钝感工艺适宜。

**2.2.2** 钝感发射药的燃烧性能

根据密闭爆发器所测得的燃烧过程中的压力数据，计算出动态燃烧活度*L*和相对压力*B*，可研究发射药的燃烧性能，*L*与*B*的计算公式为[8]：

 (1)

 (2)

图3为不同钝感剂钝感的DA发射药和未钝感DA发射药的*L-B*曲线，从图中可看出，对比于未钝感的发射药，经钝感处理的发射药均能显著降低发射药的初始燃烧活度，使发射药获得一定的燃烧渐增性。



图4 发射药样品密闭爆发器的L-B曲线

Fig4 L-B curves of gun propellants in closed-bomb

表1 发射药样品渐增性燃烧特性量

Table 1 Progressive burning characters of gun propellants

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | *p*m/  MPa | L0/  (MPa-1·s-1) | Lm/  (MPa-1·s-1) | Lm/L0 |
| DAG115-7/7 | 276.0 | 2.117 | 2.508 | 1.18 |
| DAG-DG-1 | 265.4 | 0.793 | 2.700 | 3.40 |
| DAG-DG-2 | 264.1 | 1.348 | 2.518 | 1.87 |

表1为发射药样品的渐增性燃烧特性量，从中可看出钝感发射药的渐增燃烧特征量*Lm/L0*高于未钝感发射药，钝感效果TPYT优于TEB，这是因为TEB在加热条件下易升华，在驱溶过程中发射药表面的部分TEB未来得及反应就已升华至空气中，造成外表钝感效果较差，可考虑通过改进钝感工艺的方法提升其钝感性能。

# 结论

（1）设计合成两种新的钝感剂前驱体，合成过程污染较小，原料易于获得，可用于工业生产。

（2）合成的钝感物质与叠氮基的反应活性高，能在60°C下较短时间内与其反应，可用于叠氮硝胺发射药的钝感。

（3）两种钝感剂前驱体干法钝感发射药工艺简单、效果良好，并能使其获得良好的燃烧渐增性。

参考文献：

[1] 魏学涛, 卿辉, 崔鹏腾, 等. 叠氮硝胺发射药燃烧性能调控技术[J]. 火炸药学报, 2004，27(4):46-49.

WEI Xue-tao, QING Hui, CUI Peng-teng, et al. Ajustment on the Burning Behaviors of the Propellant Containing Diazidopenane[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(4):46-49.

[2] 张继烈, 应三九. 发射药表面处理技术研究[J]. 兵工学报，1994, 1:29-32.

ZHANG Ji-lie, YING San-jiu. The Research for Surface Processing of Gun Propellants[J], Acta Armamentarii. 1994, 1:29-32.

[3] 黄振亚, 范建芳, 陈余谦. 叠氮硝胺发射药的表面钝感实验研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(2):62-64.

HUANG Zhen-ya, FAN Jian-fang, CHEN Yu-qian. Experimental Study on the Surface Deterring of Azidonitramine Gun Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2013, 36(2):62-64

[4] 侯果文. 高能发射药新型表面钝感剂研究[D]. 南京:南京理工大学, 2016.3.

HOU Guo-wen. New Surface Deterrents of High-Energy Gun Propellant[D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology, 2016.3.

[5] Alexander S. Munch, Felix Katzsch, Edwin Weber, et al. Synthesis, spectroscopic characterization and structural investigation of a new symmetrically trisubstituted benzene derivative: 3,3’,3’’-(Benzene-1,3,5-triyl) tripropiolic acid[J]. Journal of Molecular Srtucture, 2013, 1043:103-108.

[6] Clement Cabanetos, Errol Blart, Yann Pellegrin, et al. Simpler and more efficient strategy to stabilize the chromophore orientation in electro-optic polymers with copper-free thermal Huisgen reaction[J], Polymer. 2011,52:2286-2294.

[7] 陈余谦. 新型高能发射药表面处理技术研究[D]. 南京:南京理工大学：南京理工大学，2012.

CHEN Yu-qian. Research of Surface processing for New High-Energy Gun Propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.3.

[8] 罗运军，李峰. 钝感火药定容燃烧性能的实验研究[J]. 燃烧科学与技术，1998，2：109-114.

LUO Yun-jun, LI Feng. The Combustion Properties of Deterred Propellant in Closed-bomb[J], Journal of Combustion Science and Technology. 1998,4(2):218-223.