

文章编号: 1006-9941(2017)01-0044-05

3,4-二硝基吡唑的性能表征及应用

唐伟强, 任慧, 焦清介, 郑葳

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了探究 3,4-二硝基吡唑(DNP)替代 TNT 作为新型熔铸炸药载体的可行性,采用光学显微镜、傅里叶红外变换光谱仪、紫外可见分光光度计及 DTA/TG 热分析仪器对其结构进行了表征,利用氧弹量热仪、电测法分别测试了 DNP 爆热、爆速,并应用 VLW 程序计算了 TNT/CL-20, DNP/CL-20 混合炸药的爆轰参数。结果表明,DNP 热分解过程主要分为吡唑环断裂和硝基脱环、自催化加速反应两个阶段,热分解表观活化能为 $131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; DNP 爆热、爆速分别为 $4326 \text{ kJ} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 、 $7633 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,计算得出 DNP/CL-20 混合炸药爆轰性能明显优于 TNT/CL-20 混合炸药,当 DNP/CL-20 = 2 : 3 (质量比)时,计算爆压为 39.4 GPa,爆速为 $8961 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词: 3,4-二硝基吡唑(DNP); 熔铸炸药; 性能表征

中图分类号: TQ56; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.007

1 引言

熔铸炸药是指以熔融态进行铸装的混合炸药,是当前应用最广泛的一类军用混合炸药,约占军用混合炸药的 90% 以上^[1]。现役熔铸炸药主要用 TNT 作液相载体,然而 TNT 存在渗油、收缩、空洞、发脆和膨胀现象,影响弹药整体性能,并对弹药造成一定的安全隐患^[2-4]。虽然可以通过加压凝固等熔铸工艺条件以及添加新组分等方法加以改善 TNT 基熔铸炸药性能,但随之而来的是增加生产成本以及生产过程中排放的废物会危害工人健康和环境等问题^[5-8],所以寻找新型可替代 TNT 的高能钝感熔铸炸药载体逐渐成为国内外研究的热点。由于 3,4-二硝基吡唑(DNP)具有低熔点、高安全性和较高的能量输出特性等优势,近年来受到了很多研究者青睐,有关其合成与结构验证的报道较多^[9-13]。中国工程物理研究院^[9]、兵器 204 所^[14]和中北大学^[15-16]已掌握了 DNP 制备技术,但是,有关 DNP 在熔铸炸药方面的应用研究鲜有文献报道。

为了探究 DNP 替代 TNT 作为新型熔铸炸药载体

的可行性,本文应用热分析等手段研究了 DNP 的热稳定性、熔铸状态下的 DNP 的爆速和爆热以确定其物化、安全、能量性能;并以 CL-20 高能炸药做为高能固相颗粒,通过 VLW 程序计算不同比例 CL-20 的 DNP、TNT 基熔铸炸药的爆压等能量参数以预测 DNP 应用于熔铸炸药所具有的爆轰性能优势,为 DNP 熔铸炸药的实际应用提供参考。

2 实验部分

2.1 实验样品的制备

以吡唑为原料,采用硝酸、乙酸酐硝化体系合成了 N-硝基吡唑,而后经过微波加热重排得到 3-硝基吡唑,进一步采用硝磺混酸硝化体系硝化后得到 3,4-硝基吡唑,室温下稳定,呈浅黄色粉末状。实验采用吡唑为分析纯,发烟硝酸、发烟硫酸质量分数分别为 20%、98%。

将烧杯置于升降恒温水油浴锅中,使烧杯顶部略高于水面,设置水浴加热温度为 90 °C;称取一定量 DNP 样品,倒入烧杯,热处理 DNP 样品至熔融状态,并转移至准备好的特定质套内,待 DNP 冷却固化后除去质套,DNP 熔铸药柱端面打磨平整,计算药柱密度。

2.2 显微观测与熔点测试

取适量 DNP 样品,在载玻片上将 DNP 颗粒分散开,采用日本奥林巴斯株式会社生产的 STM6 型奥林巴斯显微镜观察 DNP 晶体形貌。依据 GJB772A-1997 方法 411.1 毛细管法测量 DNP 熔点,实验条件为样品填装高度为 3 mm;升温速率为 $1 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;

收稿日期: 2016-03-11; 修回日期: 2016-06-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(U1530262)

作者简介: 唐伟强(1992-),男,研究生,主要从事混合炸药及其应用研究。e-mail: tangweiqiang666@qq.com

通信联系人: 任慧(1973-),女,副教授,博士生导师,主要从事含能材料与火工品技术研究。e-mail: renhui@bit.edu.cn

测量精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 性能分析

分别采用 VECTOR22 型傅里叶红外变换光谱仪(德国布鲁克公司)、UV757CRT 型紫外可见分光光度计(苏州东精密仪器公司)、北京恒久 DTA/TG 热分析仪对随机取样样品进行测试。

红外检测时,取 DNP 样品 1.5 mg,检测波长设置为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$;紫外检测时将 DNP 样品溶于甲醇配制成一定浓度的溶液,测量波长范围在 $200\sim 1100\text{ nm}$,波长准确度为 $\pm 0.5\text{ nm}$,光谱带宽为 2 nm 。热分析,氮气气氛,升温速率分别为 $5, 10, 15, 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,加热范围为室温 $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 爆轰参数测试

依照 GJB 772A-1997 方法 701.1 和 702.1 测试 DNP 的爆热与爆速,仪器采用美国爱迪赛恩公司生产的 BCA500 型氧弹式量热计和 VOD 812 爆速仪。熔铸样品的尺寸为 $\Phi 40\text{ mm}\times 30\text{ mm}$,无壳,端面打磨平整,熔铸样品的平均密度为 $1.650\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

3 结果与讨论

3.1 晶体形貌和熔点

DNP 粗品晶体形貌如图 1 所示,颗粒外观类椭圆形,表面较为光滑,棱角较少,无孪晶、位错、孔洞等缺陷,表明公斤级放大工艺合成的样品具有良好的结晶品质,晶颗粒透光性好说明没有杂质混生^[17],晶粒尺寸小于 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。

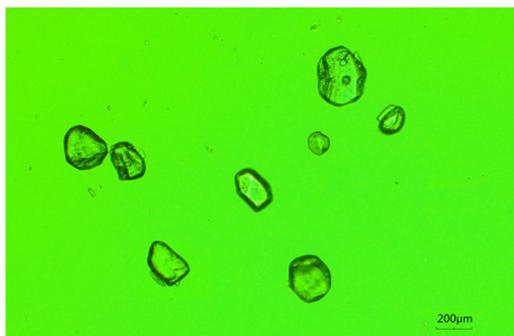


图 1 DNP 粗品晶体形状

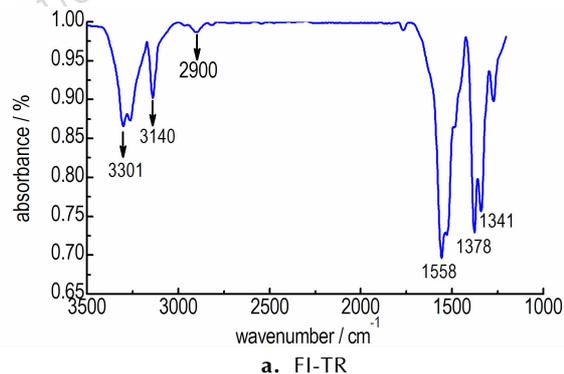
Fig. 1 Crystal shape of raw DNP

DNP 属于固态晶体,有固定的熔点,为检测放大工艺条件下制备样品的纯度,采用毛细管法随机取样测试 DNP 熔点,计算 6 次测试结果平均值,得到 DNP 样品熔点为 $86.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,计算其准偏差为 0.12 ,表明 DNP 纯度较高,没有副产物,能满足作为熔铸炸药载

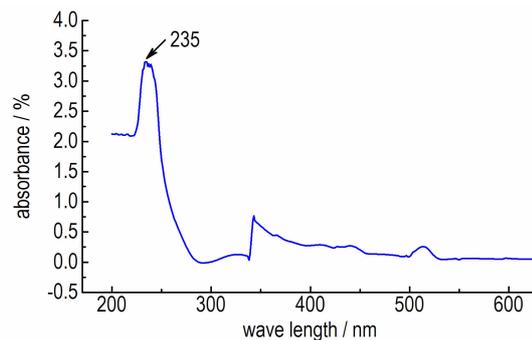
体的基本要求(TNT 熔点^[1,4] (81 ± 1) $^{\circ}\text{C}$)。由于其熔点低于其他新型熔铸炸药载体,如 3,4-硝基吡唑基氧化呋喃($107\sim 110$) $^{\circ}\text{C}$,1,3,3-三硝基氮杂环丁烷($99\sim 101$) $^{\circ}\text{C}$ ^[4],所以其作为熔铸炸药载体具有良好发展前景。

3.2 光谱曲线分析

为进一步研究 DNP 样品的分子结构和化学组成信息,分别对 DNP 样品进行了红外吸收光谱、紫外吸收光谱分析,结果如图 2 所示。



a. FI-TR



b. UV-Vis

图 2 DNP 的光谱曲线

Fig. 2 Spectrum curves of DNP

分析图 2a 可以看出,波数 3301 cm^{-1} 为 N—H 键的特征振动峰,波数 3140 cm^{-1} 为 C=C 键伸缩振动峰,C—H 的红外吸收为 2900 cm^{-1} ,波数 1341 cm^{-1} 和 1378 cm^{-1} 为 NO_2 基的对称伸缩振动峰,反对称伸缩振动峰则位于 1558 cm^{-1} 。由紫外光谱图 3b 可知,DNP 在波长范围 $225\sim 245\text{ nm}$ 内是强吸收峰,235 nm 是其特征吸收峰。

3.3 热分解规律

DNP 的 TG-DTA 典型曲线($\beta=10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)如图 3 所示。 $5, 10, 15, 20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 四种不同升温速率测试结果列于表 1。

从图 3 可知,DTA 曲线在 $87.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近有一个尖锐的吸热峰,与毛细管法测试得到的 DNP 熔点

86.5 °C 基本吻合, 表明样品经历了吸热熔融过程; 随后出现了 3 个不同程度的放热峰, 最小放热峰值为 280 °C, 最大放热峰值为 350 °C。已知 TNT 在 220 °C 附近发生明显挥发或汽化和热分解^[18-19]。与 TNT 相比, 表明 DNP 具有较好的热安定性。TG 曲线显示 DNP 的放热分解主要分两个阶段, 初始分解从 280 °C 到 340 °C, 重量减少约 70%, 第二次分解从 340 °C 到 400 °C, 重量减少约 30%, 450 °C 以后重量基本恒定。推测在第一个分解区间发生了吡唑环的断裂和硝基的脱环, 第二个分解区间发生了自催化加速反应, 对应着 N—N 键、C—N 键、C=C 键的断裂。由 DTA 曲线可知, DNP 熔融峰与放热峰之间相差将近 200 °C, 基本

保障了熔铸过程的操作安全性。

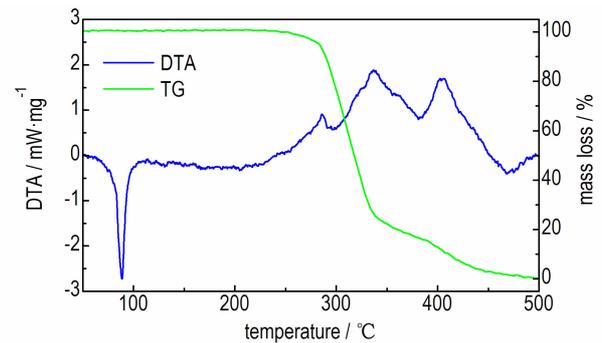


图 3 DNP 热分析曲线

Fig. 3 Thermal analysis curves of DNP

表 1 Ozawa 方法计算 DNP 的热分解活化能

Table 1 Thermal decomposition activation energy for DNP by Ozawa's method

α	T/K				kinetic parameters	
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	E_a / kJ · mol ⁻¹	r^2
0.1	536	561	579	593	140.3	0.996
0.2	542	571	587	605	131.1	0.999
0.3	549	577	593	614	130.5	0.995
0.4	552	584	602	620	127.0	0.998
0.5	557	591	610	627	125.8	0.999
average value					131	

Note: α is decomposition depth, E_a is activation energy.

Ozawa 法是应用于含能材料热分解动力学研究的主要方法之一, 应用 Ozawa 方程求解含能材料热分解非等温热分解动力学参数的常用公式如下^[20-21]。其利用峰温 T_p 或分解深度 α 下的温度, 根据公式(1), 对 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 的线性回归分析来获取表观活化能: $\lg\beta = \lg[AE/Rg(\alpha)] - 2.315 - 0.4567(E/RT)$ (1) 式中, E 为活化能, kJ · mol⁻¹; A 为指前因子, s⁻¹; R 为摩尔气体常数, J · mol · K⁻¹。

由于机理函数 $g(\alpha)$ 仅与分解深度 α 相关, 当分解深度 α 为常数时, 则机理函数 $g(\alpha)$ 值恒定。由上式可知, 若选择相同的 α , 则 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 由直线的斜率可求出 DNP 的活化能 E 。本次实验计算时采用反应深度 α 为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5, 拟合后发现 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 具有良好的线性相关性, 计算结果和相关数据如表 1 所示:

通过 ozawa 法计算得到 DNP 热分解平均表观活化能为 131 kJ · mol⁻¹, 与 TNT 的平均表观热分解活化能 135 kJ · mol⁻¹ 相当^[19], 表明两者发生热分解反应需要克服的障碍相当。综合分析 DNP、TNT 两者热分解放热峰出现的早晚和热分解表观活化能大小, 可

知选取熔铸炸药载体时, DNP 较 TNT 在热安定性上具有一定的优势。

3.4 DNP 爆轰性能

依据 GJB 772A-97, 采用量热弹和电测法分别测定了熔铸状态下 DNP (平均密度为 1.650 g · cm⁻³) 爆速和爆热, 同时使用 VLW 程序^[22-23] 计算了 DNP、TNT 的爆热 Q 和爆速 D , 实验结果与计算结果如表 2 所示。

表 2 DNP 和 TNT 的爆轰性能参数

Table 2 Detonation property parameters of DNP and TNT

sample	experimental value		calculated value	
	DNP	TNT ^[4]	DNP	TNT
Q / kJ · kg ⁻¹	4326	4148	4764	4589
D / m · s ⁻¹	7633	6970	7728	6841

由表 3 可知, 与同密度下的 TNT 相比, DNP 实测爆热与理论爆热均高出约 4%, 实测爆速与理论爆速均高出约 10%, 是熔铸炸药载体 TNT 的理想取代物。

3.5 DNP 基混合炸药爆轰性能预估

采用 VLW 程序^[22-23] 计算 TNT/CL-20, DNP/CL-20 两种熔铸炸药的爆压、爆速、爆温, 其结果如图 4

所示。由图4可见,随着CL-20含量的增加,两种熔铸炸药的爆压、爆速、爆温均有较大的提升,TNT/CL-20混合熔铸炸药爆压、爆速、爆温增长趋势更为显著;在任意相同比例条件下,DNP/CL-20混合熔铸炸药爆轰性能均优于TNT/CL-20混合熔铸体系,且在CL-20含量越低的体系中DNP基混合体系的爆轰性能的优势更为突出。当DNP/CL-20体系的质量比为2:3时,爆压、爆速、爆温分别为39.4 GPa、8961 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、4741 K,与同比例下的TNT/CL-20体系相比,爆压、爆速、爆温分别高出27.6%、7.1%、2.9%,在能量输出方面具有明显的优势,因此DNP/CL-20熔铸炸药有潜在应用价值。

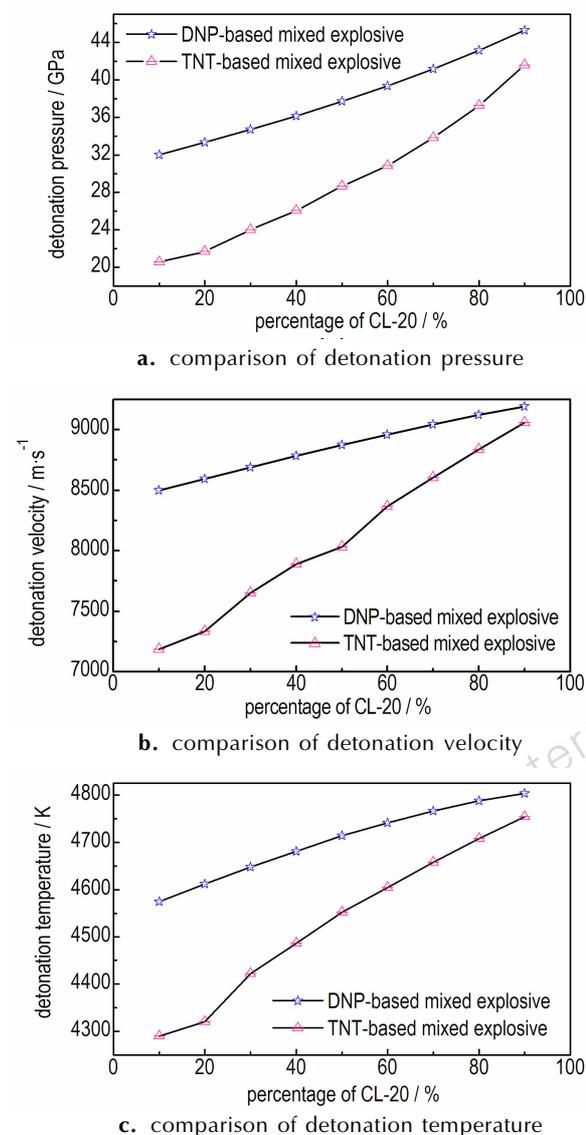


图4 TNT/CL-20与DNP/CL-20两种混合炸药预估爆轰性能对比

Fig.4 Comparison of the detonation property parameters of TNT/CL-20 and DNP/CL-20 mixed explosives

4 结论

(1) 制备所得DNP样品纯度较高,外观呈椭球状形貌,且DNP熔点为86.5 $^{\circ}\text{C}$,略低于DNTF, TNAZ等新型熔铸炸药载体的熔点;DNP分子结构中含C=C键、N—H键、C—H键和—NO₂官能团,紫外波段的特征吸收峰为235 nm。

(2) DNP热分解分两个阶段进行,第一分解区间是吡唑环的断裂和硝基的脱环,热重损失约为70%;第二阶段发生了自催化加速反应,直至DNP反应完全。用Ozawa方法获得DNP热分解反应的表观活化能为131 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) DNP(1.65 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)的实测和计算爆速和爆压分别为7633 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、4326 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;由VLW程序计算TNT/CL-20, DNP/CL-20混合熔铸炸药的爆压、爆速、爆温的结果表明,DNP/CL-20混合熔铸炸药在能量输出方面具有明显的优势,DNP是熔铸炸药TNT的理想替代物。

参考文献:

- [1] 曹端林,李雅津,杜耀,等. 熔铸炸药载体研究评述[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 157-165.
CAO Duan-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. Review on Carriers for Melt-cast Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 157-165.
- [2] 王永川,唐兴民. 梯黑药柱的改性研究[J]. 含能材料, 1994, 2(1): 7-11.
WANG Yong-chuan, TANG Xing-min. Study on modification of cast TNT-RDX charges[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(1): 7-11.
- [3] Stoltz C A, Manson B P, Hooper J. Neutron scattering study of internal void structure in RDX[J]. *Journal of Applied physics*, 2010, 107(5): 1-6.
- [4] 王亲会. 熔铸混合炸药用载体炸药评述[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 25-28.
WANG Qin-hui. Over view of carrier explosive for melt-cast composite explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 25-28.
- [5] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Allred Alan G, et al. Reduced sensitivity melt-pourable TNT replacements [P]: US2003/0005988. 2003.
- [6] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Allred Alan G, et al. Reduced sensitivity melt-pourable Tritonal replacements [P]: US2003/0140993. 2003.
- [7] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Highsmith Thomas K, et al. Reduced sensitivity melt-cast explosives [P]: World: 01/46092. 2001.
- [8] Doll D, Hanks J, Allred A, et al. Reduced Sensitivity, Melt-Pourable TNT Replacements [P]: Wipo Patent 2003002486. 2003-1-10.
- [9] 田新. 3,4-二硝基吡唑合成及性能研究[D]. 北京: 中国工程物

- 理研究院. 2012.
- TIAN Xin. Improved synthesis of 3,4-dinitropyrazole [D]. Beijing: China Academy of Engineering Physic. 2012.
- [10] Janssen J, Koeners H J, Kruse C G, et al. Pyrazoles. XII. Preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(10): 1777-1782.
- [11] Gabitov F A, Fridman A L, Kremleva O B. Peculiarities of the reaction of aliphatic diazo compounds with vicinal dinitroalkenes [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1975, 11(11): 1342-1342.
- [12] Latypov N V, Silevich V A, Ivanov P A, et al. Diazotization of aminonitropyrazoles [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1976, 12(12): 1355-1359.
- [13] 蒋秋黎, 王浩, 罗一鸣, 等. 3,4-二硝基吡唑的热行为及其与某些炸药组分的相容性 [J]. *含能材料*, 2013, 21(3): 297-300.
- JIANG Qiu-li, WANG Hao, LUO Yi-ming, et al. Thermal behaviors of 3,4-dinitropyrazole and its compatibility with some explosive component materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 297-300.
- [14] 汪营磊, 姬月萍, 陈斌, 等. 3,4-二硝基吡唑合成与性能研究 [J]. *含能材料*, 2011, 19(4): 377-379.
- WANG Ying-lei, JI Yue-ping, CHEN Bin, et al. Improved synthesis of 3,4-dinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 337-379.
- [15] 杜闪, 李永祥, 王建龙, 等. 3,4-二硝基吡唑合成方法及性能研究综述 [J]. *化学研究*, 2011, 22(5): 106-110.
- DU Shan, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. Review for synthetic method and properties of 3,4-dinitropyrazole [J]. *Chemical Research*, 2011, 22(5): 106-110.
- [16] 杜闪. 3,4-二硝基吡唑合成及性能研究 [D]. 太原: 中北大学. 2012.
- DU Shan. Synthesis and properties of 3,4-dinitropyrazole [D]. Taiyuan: North University of China. 2012.
- [17] 舒小艳. 废弃炸药中 HMX 的回收及炸药晶体特性 [D]. 绵阳: 西南科技大学. 2011.
- DU Shan. Synthesis and properties of 3,4-dinitropyrazole [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology. 2011.
- [18] Makashir P S, Kurian E M. Spectroscopic and Thermal Studies on 2,4,6-Trinitro Toluene (TNT) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, 55: 173-185.
- [19] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. 141-143.
- LIU Zi-ru. *Thermal Analyses for Energetic Materials* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008. 141-143.
- [20] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [21] 高大元, 董海山, 李波涛. 炸药热分解动力学研究及其应用 [J]. *含能材料 (增刊)*, 2004: 307-310.
- GAO Da-yuan, DONG Hai-shan, LI Bo-tao. Research and application of thermal decomposition kinetics for explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Supplement)*, 2004: 307-310.
- [22] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 爆轰产物状态方程 [J]. *中国科学 (B 辑)*, 2008, 38(12): 1129-1132.
- WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. The VLW equation of state for detonation products [J]. *Science in China (B)*, 2008, 38(12): 1129-1132.
- [23] 祝明水, 何碧, 蒋小华, 等. Fortran VLW 代码的可视化软件 [J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 307-310.
- ZHU Ming-shui, HE Bi, JIANG Xiao-hua, et al. Detonation performance calculation of explosive with visualized Fortran VLW code [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 307-310.

Property Characterization of 3,4-Dinitropyrazole and its Application

TANG Wei-qiang, REN Hui, JIAO Qing-jie, ZHENG Wei

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To explore the possibility of 3,4-dinitropyrazole (DNP) instead of TNT as a new carrier for melt-cast explosives, its structure was characterized by optical microscope, FTIR spectrometer, UV VIS spectrophotometer, TG/DTA thermal analysis instrument. The heat of detonation and detonation velocity of DNP were respectively tested by an oxygen bomb calorimeter and the electrical measuring method. The detonation property parameters of DNP/CL-20 and TNT/CL-20 composite explosives were calculated by the VLW program. Results show that thermal decomposition of DNP, can be divided into two stages: ring's breaking, nitro's falling off from the ring of DNP and autocatalytic reaction. The apparent activation energy of thermal decomposition of DNP is $131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The experimental values of heat of detonation and detonation velocity of DNP are $4326 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $7633 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. The detonation performances of DNP/CL-20 composite explosive are better than those of TNT/CL-20 composite explosive. The calculated values of detonation pressure and detonation velocity of DNP/CL-20 mixed explosive are 39.4 GPa and $8961 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively when DNP/CL-20=2:3 (mass ratio).

Key words: 3,4-dinitropyrazole (DNP); melt cast explosive; property parameters

CLC number: TQ56; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.007