

新型含能增塑剂 ——硝氧乙基硝胺族化合物发展概况

陆安舫

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 回顾了硝氧乙基硝胺族(NENAs)化合物的发展过程, 概述了含 NENAs 火炸药的主要性能及其可能的应用和该化合物的发展现状。文中介绍了 17 篇参考文献。

关键词 火炸药 硝氧乙基硝胺 增塑剂 阻燃剂

中图法分类号 TQ564.42

1 引言

硝氧乙基硝胺族化合物(NENAs)兼有硝胺和硝酸酯的双重结构, 具有良好的热化学特性, 对硝化棉(NC)有优良的增塑能力。因此, 80 年代末国内就有人建议研究 NENAs, 将其作为火炸药的含能增塑剂和发射药的缓燃剂^[1]。理论计算表明: 在配方中引入 NENAs 及其含叠氮基衍生物, 能使其能量和其它性能(特别是安全性和易损性)得到改善和提高。因此, 这类化合物已成为各国开发、应用的一个重点。国内也相继合成了丁基 NENA (BuNENA)和 N,N 双(叠氮乙基)硝胺(DIANP), 并具有一定的生产规模, 在发射药配方中的应用也取得了进展。为进一步推动这类化合物在火炸药领域的应用, 现就 NENAs 化合物发展概况及发展动向作些介绍。

2 国外发展概况

2.1 二次大战期间的发展概况

二次大战期间, 在发现 RDX 和 HMX 之后, 硝化甘油(NG)严重缺乏, 急需发展新的含能增塑剂。在这一需求刺激下, 1942 年加拿大多伦多(Toronto)大学的 Wright 和 Chute 首先发现了 NENAs 化合物, 该工作迅速地扩大到美国康乃尔(Cornell)大学的 Blomquist 和 Fiedorek。当时主要集中研究 NENAs 中能量最大的化合物——双硝氧乙基硝胺(DINA)。上述两个集团在 DINA 纯化和优化方面都作了专门研究, 几乎同时申请了专利。前者侧重于研究双硝氧烷基硝胺($[O_2NOR]_2NNO_2$); 后者侧重于研究硝氧乙基烷基硝胺($RNNO_2-CH_2CH_2ONO_2$)。美国曾组织六所高等院校配合杜邦公司研制一种含 DINA 增塑剂的 Albanite 无焰发射药。加拿大则将生产规模扩大到试验性工厂。美国杜邦公司 Eastern 实验室也在 1944 年 5 月着手进行了小规模化学和爆炸试验, 同年 7 月开始了试生产。

在 1944 年~1945 年期间共生产了 27t DINA 和 124t Albanite 发射药。Albanite 发射药与当时美国海军最好的无焰药——含硝化甘油的柯达 N 型发射药相比,具有强度高、无高挥发的硝化甘油等优点。已制成了各种尺寸的发射药药粒供 16"/50、16"/45、12"/50、9"/55、6"/47、5"/30 和 40mm 的火炮试验^[2,3]。

1942 年 2 月,加州工学院选用 DINA、四羟甲基环戊酮四硝酸酯(Fivonite)和甲基 NENA 三种增塑剂代替 NG。试验发现:含甲基 NENA 增塑剂的发射药片,虽与 Fivonite 一样柔软、弯曲性好,但药片质量不均匀,而且挥发性与 NG 的药片相当;含甲基 NENA 发射药片在贮存过程中产生晶析现象。因此最后放弃了对甲基 NENA 的研究。

DINA 增塑剂虽有十分优越的特性,含 DINA 火药虽易压延,药片的韧性和均匀性也较好,但它的致命缺点仍是晶析。美国曾试图通过减少 DINA 含量,并用一些其它含能较低的增塑剂来抑制其晶析,但未获成功^[3]。

最后,由于二次大战的结束,中断了该项研究^[4]。

2.2 60~80 年代初发展概况

1963~1964 年,美国海军的 Allegang 弹道实验室(ABL)曾探索过 NENAs,试图利用甲基和乙基 NENA 对 NC 极好的增塑作用,取代双基火箭推进剂中的 NG,制备高能含铝浇铸药。试验发现,当用 NENAs 取代 NG,其浓度高于 30% 时,能大大地降低火药的撞击感度。可是在该项研究中甲基和乙基 NENA 在浇铸溶剂中使用浓度较低(<10%),难以达到配方设计所要求的高能,因而再次中断了研究^[4,5]。

1977~1984 年 Eglin 空军基地(AFB)考虑到 NENAs 具有低燃气平均分子量和火焰温度,合成工艺简单,原材料来源广泛等优点。又与 Hercules 公司订立了研究航空炮用低火焰温度发射药的合同。Hercules 研究表明:采用冷燃的 RNENA 增塑剂能在火焰温度、燃气分子量和火药力方面优于制式的 GAU-8 发射药。

除研究甲基、乙基、丙基、异丙基和戊基 NENA 外,在此期间 Eglin AFB 还研究了 DINA 及其双叠氮衍生物(DIANP),并申请了 DIANP 的专利^[6,7],这个研究项目以 1981 年 Silver^[8]发表的最终报告而告结束。该报告着重于说明丁基 NENA(即 BuNENA)的制造、特征以及它与 RDX 和 NC 配制的低易损性弹药(LOVA)发射药,将该发射药的很多有利特性归因于 BuNENA。其中令人感兴趣的是 BuNENA 的挥发性。纯 BuNENA 的挥发性比 NG 大得多,可是一旦与 NC 结合后,挥发性明显地下降,仅为相应的 NG 和 NC 胶片的一半。若将其与 RDX 一起组成 LOVA 发射药配方,能使发射药的能量达到 1208J/g(<3000K)或 1020J/g(<2600K)水平;还可以减小 RDX 的用量,使力学性能得到明显的改善。该发射药的摩擦和静电感度极低。70℃ 热安定性试验结果表明:未加安定剂的 BuNENA,大大优于用 1% 2-硝基二苯胺安定处理的 NG。

同期,弹道研究所(BRL)的 Mann^[9,10]提议对高能发射药进行表面阻燃或钝感处理,将其与药粒的渐增性几何形状和高装填密度相结合,使弹丸炮口速度增加 10% 以上,其中 3% 为阻燃或钝感处理的结果。

常规的钝感剂——酞酸二丁酯(DBP),在含有 20% 以上 NG 的发射药中易发生迁移,能明显地降低火药的总能量。Mann 认为性能优良的钝感或阻燃剂应满足如下条件:(1)与基本药粒相容性好;(2)对基本药粒有足够的渗透能力;(3)阻燃或钝感区域具有良

好的扩散稳定性和点燃性;(4)对基本药粒有足够的阻燃效果或能明显降低钝感层的燃速。各种材料筛选的结果表明:BuNENA和双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)是最有希望的。在20%阻燃浓度下,BuNENA使发射药燃速下降的能力与二硝基甲苯(DNT)相当,但基本上不降低基体发射药的总能量,综合性能优于DNT。

Eglin AFB的Fong^[11]曾将一种含BuNENA发射药(其组成为:NC(12.6%N)8.8%;增塑剂9.8%;RDX(4~5 μ m)65%和BuNENA15.8%;并用1.0%G54钝感药粒)在20mm和30mm航空炮中作弹道试验。试验表明,该药在低温下有反常的高峰压,这归因于发射药的低温脆性破裂。室温(约30℃)下较软,手压能使药粒变形;在适当的高温(45℃)和底火作用下这种发射药的药粒变形,部分药粒孔闭合;在高温(70℃)下,发射药粒更加软化,在底火作用下使发射药床严重压实,导致了点火、传火困难,产生较低的峰压,在膛内和炮口前能找到未燃尽的发射药药粒。这说明该发射药药粒的力学特性随温度而变,与德国高增塑的NC/DEGN(硝化二乙二醇)发射药一样,在27mm炮中具有相同的温度敏感性。对这类发射药,达到高能、低火焰温度无需增加发射药中RDX或HMX的含量^[11]。

2.3 近期的发展概况

Tamaqua工厂一直在生产NENAs化合物,历经六年,对工艺进行优化和质量改进后,产品在通常环境条件下贮存一年以上未发现有酸性增加的现象。ARDEC已资助对MeNENA和EtNENA进行诱变性研究。为推广、应用和扩大生产,已基本完成了毒性研究,正在建立有关NENAs化合物的信息数据库^[4]。

鉴于上述进步,在苏格兰的ICI公司美国分公司的Johnson和Mullay在1992年ADPA的含能材料会议上重新提出了NENAs,并与海军水面武器中心的Simmons一起连续发表了五篇论文,已作为ICT年会和ADPA会议的主题之一^[4,5,12~14]。

DSC和真空安定性试验结果表明:各种NENAs在100℃时彼此之间不存在不相容问题,除MeNENA与NG之间具有相容性问题之外,其余各种烷基NENA化合物与常用火药组分,如NG、NC和RDX,在90℃下都是相容的。

理论计算指出:在LOVA发射药中,若将MeNENA和BuNENA结合使用,其性能将相当或超过双(2,2-二硝基丙基)缩甲醛(BDNPF);与ICI公司Ardeer生产的端羟基3-硝氧甲基-3-甲基氧杂环丁烷的均聚物(PN)^[15]结合使用时,能量最低的BuNENA也能配制出能量和安全性能良好的配方。在复合推进剂配方中,NENAs的混合增塑剂同样也能得到能量和安全性能相当或超过BDNPA的配方。当配方中总的固体含量为80%时,高氯酸铵(AP)与NENAs增塑剂和一种含能粘接剂配制的推进剂的比冲,超过相应的BDNPA约10%,其特征速度可达2482m/s(药室压力为6.9MPa),相应的药室温度为3025K;与标准的硝酸酯增塑剂相比,NENAs材料提高了火药的安全特性。在炸药配方中,也得到了相同的结论^[12]。

但是,AP与NENAs结合后产生了奇特的特性,它们之间存在着潜在的不安定性,例如DINA/AP混合物未能通过90℃真空安定性试验,在达到终点前发生猛烈的反应,因而消除其不安定性也就成为人们关注的课题。Tamaqua技术中心^[14]采用等温和扫描DSC、真空安定性和大气压下定安性等方法对混合物的安定性进行了研究。试验结果表明:NENAs(DSC测得其分解温度为190~210℃)应在AP(分解温度为350℃)分解之前分解,2-

硝基二苯胺(2-NDPA)常规安定剂对该种混合物也无效;若用分子结构为 RCOR' 的物质,如脲($\text{R} = \text{R}' = \text{NH}_2$)和乙酰胺($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{NH}_2$)却有良好的安定作用,目前还无法用安定剂作用机理予以阐明。但 Mullay 等^[14]认为:安定剂分子 RCOR' 中羰基氧的未配对电子呈碱性,倾向于与酸性分解产物反应,降低了分解作用,对混合物起到了安定作用。安定剂分子中不含呈酸性的物质,选择 R_1 和 R_2 基团的原则应以在立体结构上不影响酸性分解产物,与氧原子接近为宜。在试验中还发现硝基胍对 AP/NENAs 混合物具有极好的安定作用,目前正在研究酰亚胺基团的安定作用机理,以便揭示硝基胍及其相似物的安定作用的效果、规律和机理^[14]。

3 今后发展动向的分析

综上所述,NENAs 已发展成为一族较成熟的含能增塑剂,除具有优良的能量特性外,还具有如下的优点:

- (1) 对 NC 和其它纤维素聚合物可起增塑作用;
- (2) 燃气平均分子量低;
- (3) 为取得较高能量的发射药提供了较安全的途径;
- (4) 对外界刺激的敏感性较低;
- (5) 合成工艺简单,易于扩大生产,原材料易得,成本低。

这些特性可以满足当前发展高能和低易损性火炸药的需要,已经引起了国内外关注和兴趣。

国内对 BuNENA 的实践也已证实:只要合理控制原材料及其反应条件,产品的得率和纯度分别可达 80% 和 98% (HPLC 法) 以上,经一年以上贮存也未发现酸性增加和安定性及相容性问题^[16]。含 BuNENA 配方适合于现有工艺,特别适于低烧蚀或 LOVA 发射药;作为钝感剂, BuNENA 不降低火药总能量, 14.5mm 机枪射击表明,可提高弹丸初速 2% ~ 3%,这与国外报道基本相符^[17]。可以预见,这类化合物将会在火炸药领域获得广泛的发展和应用。

参 考 文 献

- 1 张明南. 高技术促进含能材料的发展. 火炸药, 1988(3): 24 ~ 33
- 2 Simmons R L. Thermochemistry of NENA Plasticizers. 25th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1994.
- 3 国外吉纳(DINA)和吉纳火药的研制情况. 国外科技资料, 化工类, 1973(24)
- 4 Johnson R A, et al. Stability and Performance Characteristics of NENA Materials and Formulations. Proceedings for the ADPA Joint International Symposium on Energetic Materials-Technology, New Orleans, LA, 1992.
- 5 Mullay J J, et al. Thermal Studies of Stabilized NENA/AP Mixture. ADPA International Symposium on Energetic Materials Technology, Orlando, FL, March, 1994.
- 6 Simmons R L, et al. Azido Nitramine DIANP. USP, 4 450 110, 1984.
- 7 Flanagan J E, et al. 1,5-Diazo-3-nitrazapentane(DANPE) and Method of Preparation thereof. USP, 5 013

- 856, 1991.
- 8 Silver P A, et al. BuNENA Gun Propellant. 1981 JANNAF Propulsion Meeting, New Orleans, LA, 1981.
 - 9 Mann D C. Design of Deterred Propellant for the 105mm Tank Gun. 18th JANNAF Combustion Meeting, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 1981.
 - 10 Mann D C. Development of a Deterred Propellant for the 105mm Tank Gun. 19th JANNAF Combustion Meeting, NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt, ML, 1982.
 - 11 Fong C W. Temperature Sensitivity of Aircraft Cannon Propellants. *Journal of Ballistics*, 1982, 6(4): 1551 ~ 1534
 - 12 Johnson R A, et al. Stability and Performance Characteristics of NENA Materials and Formulation. 24th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1993.
 - 13 Simmons R L. NENAs—A New Family of Energetic Plasticizers. ADPA International Symposium on Energetic Material Technology, Orlando, FL, 1994.
 - 14 Mullay J J, et al. Novel Stabilizing Materials for AP Mixtures. 25th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1994.
 - 15 Debenham D, et al. Proceedings for the ADPA Joint International Symposium on Energetic Materials, San Diego, CA, 1991.
 - 16 Shen Qionghua, et al. Synthetic Study of the BuNENA. 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1996.
 - 17 Lu Anfang, et al. Preliminary Study of BuNENA Gun Propellant. 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1996.

A REVIEW ON DEVELOPMENT OF NITROXYETHYLNITRAMINE PLASTICIZER

Lu Anfang

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

ABSTRACT The development history and present status of nitroxyethylnitramines (NENAs) are reviewed. The main properties of propellants and explosives containing NENAs as plasticizers and their possible application are described with 17 NENA-related references cited.

KEYWORDS deterrent, nitroxyethylnitramine, plasticizer, propellant and explosive.



作者简介 陆安舫(Lu Anfang), 研究员, 1938年8月生, 1962年毕业于南京理工大学, 火炸药专业, 长期从事发射药专业科研, 编著出版了“国外火药性能手册”和多项国军标, 在国内外期刊和学术会议上发表了50多篇论文。获国家发明奖等多项科技成果奖。