

文章编号: 1006-9941(2002)03-0114-03

## EA 分子间炸药的制备与性能研究

王晓川, 罗 宏, 黄 辉

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 探索了分子间炸药 EA 的制备方法, 利用熔点、元素分析、FTIR 以及 MS 对制备的 EA 的结构进行了表征, 测定了其安定性、熔化过程及撞击感度。分析表明: 分子间炸药 EA 具有良好的热安定性, 较低的撞击感度, 熔化后液态保持较好, 液态温度范围较广, 可以作为基本浇铸材料。

**关键词:** 分子间炸药; 制备; 结构; 性能

**中图分类号:** TQ560.71

**文献标识码:** A

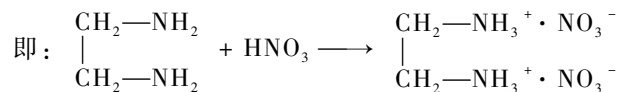
### 1 引 言

分子间炸药(Intermolecular explosive)是一种由氧化剂和可燃剂各为单独的分子混合在一起形成的炸药, 由于其低易损性受到广泛关注, 其反应宽度大、感度低, 适用于爆破及水中作用时间长的弹药装置<sup>[1]</sup>。美国正在为装填航弹、炮弹、地雷以及鱼雷研制这类炸药。当前研制较多的是以乙二胺二硝酸盐/硝酸铵为基的分子间炸药, 将其作为基本浇铸材料, 再加以其他组分以达到所需的安全性能和能量要求。乙二胺二硝酸盐/硝酸铵的分子间炸药(EA)最初由德国人研制出来, 并准备在二战中使用; 后来 Hershokowitz 和 Akst<sup>[2]</sup>研究了溶剂法制备 EA 的工艺; 1978 年, Los Alamos 国家实验室研制了 EA 的单基处理工艺; 1981 年, BRL 实验室发展了 EA 的双基直接处理工艺, 并发表了部分数据<sup>[3]</sup>, 但文献中未详细介绍分子间炸药 EA 的制备方法和工艺, 对其结构的分析未作详细说明。

在广泛调研的基础上, 我们利用现有设备和条件制备了 EA 分子间炸药, 对制备方法和工艺进行了探索, 对反应中的控制参数进行了限制, 对 EA 的分子结构及其热性能和感度进行了初步研究。

### 2 低共熔物制备原理

将乙二胺(ethylenediamine, ED)在一定条件下与浓 HNO<sub>3</sub> 进行中和反应, 制备乙二胺二硝酸盐(EDD),



由于 EDD 和硝酸铵(AN)的化学结构相似, 且化学极性相近, 可以形成低共熔物, 可以明显降低混合物的凝固点。将 EDD 与硝酸铵(AN)按一定的比例, 在一定条件下反应, 制备得到 EDD 和 AN 的低共熔物, 由于该混合物具有炸药的性质, 称为分子间炸药 EA, 其共熔点应明显低于 EDD 和 AN 任一单组分的熔点。在 EDD 和 AN 的比例一定的情况下, 温度高于共熔点而低于分解温度时, EA 保持液态。



### 3 制备方法

(1) 浓 HNO<sub>3</sub> 溶液的制备: 量取计量比的浓 HNO<sub>3</sub>, 加入适量蒸馏水, 配制成适当浓度的硝酸溶液, 以确保在制备过程中浓 HNO<sub>3</sub> 不产生分解而使反应速度加快, 引起反应过速或爆沸。

(2) 反应终点的确定: 通过酸碱理论计算, 并进行一系列试验, 确定反应终点的 pH 值为 5.4, 使 ED 和 HNO<sub>3</sub> 的中和反应达到完全。

(3) 反应温度和速度的控制: 由于酸碱中和过程中放出大量的热量, 会引发浓硝酸的分解, 因此, 必须控制中和反应的温度和速度, 以达到安全生产的目的。根据对反应条件的摸索, 确定制备反应在水浴条件下进行, 反应温度控制为 60 ℃, 滴加乙二胺的速度为 1 ml · min<sup>-1</sup>, 并不断搅拌, 当乙二胺滴加完毕后, 继续控制温度为 60 ℃, 再搅拌 30 min, 使反应完全。

(4) 将反应制得的产物 EDD 在真空烘箱中烘干, 温度保持 60 ℃, 恒温 6 h, 对烘干后的样品进行分析测试。

收稿日期: 2002-01-31; 修回日期: 2002-04-29

作者简介: 王晓川(1967-), 男, 副研究员, 从事材料结构研究工作, 已在国内外学术刊物和会议发表论文 20 余篇。

## 4 实验

### 4.1 试剂与仪器

试剂: 乙二胺、浓硝酸均是分析纯, 硝酸铵是化学纯。

仪器: Nicolet 800 型傅立叶变换红外光谱仪, PE-II 型 DSC 扫描量热分析仪, Carlo Erba 1108 全自动微量有机元素分析仪, HP5973 质谱仪。

### 4.2 EA 的制备

将得到的 EDD 和 AN 按比例称取原材料, 按照上述方法进行制备, 可以得到分子间炸药 EA。

## 5 结构分析与讨论

### 5.1 熔点和密度测定

利用显微温台法测定 EA 的熔程为 103.6 ~ 104.5 °C, 表明制备得到的 EA 有明显的共熔点, 是 EDD 和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  同时熔化, 形成了低共熔点化合物, 其共熔点明显低于 EDD 和 AN 任一单组分的熔点。按美国 ASTM D792-66 规定, 利用比重瓶法测定 EA 的密度为  $1.061 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 接近理论密度。

### 5.2 元素分析

利用 EA 的分子式及与  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的配比计算元素含量, 得到 C、H、O 和 N 的理论值。元素分析(%): 理论值 C 8.51, H 4.96, N 29.78, O 56.74; 实测值 C 8.81, H 5.10, N 30.87, O 56.98。实测值与计算值很接近, 表明元素成分与配比相同。

### 5.3 FTIR 分析

将烘干后的 EA 产物在 FTIR 仪上测定, 测定范围是  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  采用  $4 \text{ cm}^{-1}$  的分辨率, 累加 32 次扫描获得 EA 的红外谱图。分析谱图:  $3012 \sim 2820 \text{ cm}^{-1}$  之间的宽带是由于  $\text{NH}_3^+$  基中不对称伸缩振动吸收。 $3181 \sim 3098 \text{ cm}^{-1}$  的宽带吸收是由  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中  $\text{NH}_4^+$  的伸缩振动引起的, 而单一  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的伸缩振动吸收在  $3200 \text{ cm}^{-1}$  以上, 这是由于  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和 EDD 形成共晶后, 由于分子间的作用, 使  $\text{NH}_4^+$  的振动向低波数方向移动。 $2700 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$  的一组峰是  $\text{NH}_3^+$  弯曲振动的合频峰, 是有机胺盐的特征吸收。 $1760 \text{ cm}^{-1}$  的尖锐吸收是  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中  $-\text{NO}_3$  基的特征峰。 $1588, 1508 \text{ cm}^{-1}$  的吸收是胺盐的  $\text{NH}_4^+$  振动吸收,  $1420, 826 \text{ cm}^{-1}$  是  $-\text{NO}_3-$  的振动吸收,  $1377 \text{ cm}^{-1}$  是 C—N 的吸收,  $1039, 1006 \text{ cm}^{-1}$  的吸收是  $-\text{NH}_3$  的 N—H 的振动吸收, 从 FTIR 谱图中未发现有新的化合

物生成, 只是峰位发生变化, 可以推测:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和 EDD 产生了共晶, 形成了低共熔化合物。

### 5.4 质谱 (MS) 分析

将烘干后的 EA 产物在质谱仪上进行测定, 电离源为 EI:70 eV, 获得 EA 的质谱分析数据 (见图 1), 从质谱谱图上可以看到很强的  $m/z$  30 和  $m/z$  46 的碎片离子峰, 相应于  $\text{NO}^+$  和  $\text{NO}_2^+$  的碎片离子, 相对丰度均为 100%, 较强的  $m/z$  28 峰对应于  $\text{CH}_2\text{CH}_2^+$  碎片离子, 较弱的  $m/z$  63 峰对应于  $\text{HNO}_3^+$  的碎片离子, 但在 MS 图上未见到分子离子峰。表明 EA 是一种硝酸盐化合物, 因为硝酸盐化合物在 70 eV 的轰击下就无分子离子峰, 经过以上分析, 已制备得到分子间炸药 EA。

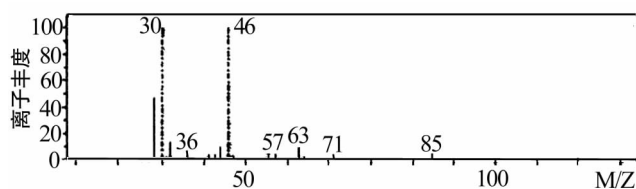


图 1 EA 的质谱图

Fig. 1 MS spectrum of EA

## 6 感度性质及 DSC 热分析

### 6.1 撞击感度测试

在室温为 19.5 °C, 相对湿度为 76% 环境中, 利用 CGY-1 型机械撞击感度仪, 在落锤质量为 10 kg, 药量为 50 mg, 落高为 25 cm 的条件下对 EA 进行测试, 爆炸概率点估计值  $P = 20\%$ , 置信水平为 0.95 的置信区为 (0.07, 0.41)。

### 6.2 放气量和热重分析

放气量分析 (VST): 称取 5 g EA 炸药样品密封于一只专用的反应安培瓶中, 在 100 °C 下连续加热 48 h, 直接测量分解产物的总体积, 并且换算成标准状态下的气体体积, 测定值为  $0.33 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

热失重 (TG): 用分析天平定量地测量在一定条件下失重与温度或时间的关系。EA 在 100 °C 下连续加热 48 h, 热失重为 0.21%。

### 6.3 差示扫描量热 (DSC) 分析

EA 的 DSC 谱图 (见图 2) 是在 PE-II 型热分析仪上, 在  $\text{N}_2$  保护气氛中, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速度加热, 在样品重 1.38 mg 的条件下测得; EA 在 104 °C 左右有一个熔化峰, 熔化热为  $46.38 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 265 °C 开始分解, 其间 DSC 谱图为一曲线, 表明 EA 熔化后一直保

持液态,无其他相态的变化。EA 的分解热峰为 273 °C,分解热焓为 848.53 J · g<sup>-1</sup>,这表明 EA 在 265 ~ 281 °C 之间完全分解,是一次分解过程。

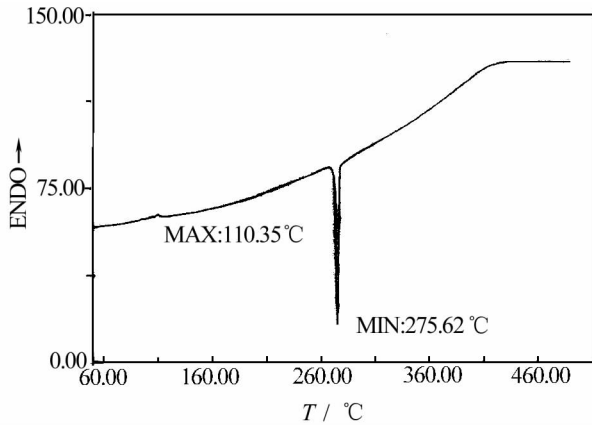


图2 EA 的 DSC 谱图  
Fig.2 DSC curve of EA

## 7 结 论

(1) 通过结构分析以及熔点等测试,表明已制备得到了分子间炸药 EA。

(2) 热分析表明,分子间炸药 EA 具有较好的热安定性,其熔化后保持较好的液态,可以作为基本浇铸材料。

(3) 撞击感度测出结果表明,EA 具有较低的撞击感度,属于低易损性炸药。

致谢:本工作得到本所刘家彬、周建华、胡庆贤等同志的大力支持。

### 参考文献:

- [1] 孙业斌,许桂珍. 从炸药装药装备看 21 世纪发展趋势 [J]. 火炸药学报, 2001, 24(1):69.
- [2] Hershokowitz J, Akst I. Explosives Modification by Consolidation of Ammonium Nitrate with Fuel [R]. PATR 4987.
- [3] Hillstrin W W, et al. AD - A 146 250. The IMX Double Direct Process [R].

## Study on Preparation Techniques and Properties of Intermolecular Explosive EA

WANG Xiao-chuan, LUO Hong, HUANG Hui

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The preparation method of the intermolecular explosive - EA was investigated. The structure of the resulting EA was characterized by melting point, element analysis, FTIR and MS. The thermal stability, melting process and sensitivity were determined. The results show that EA has good thermal stability and lower sensitivity, and can be used as casting agent due to good stability of liquid state and extensive temperature range of liquid state after melted.

**Key words:** intermolecular explosive; preparation; structure; property