

文章编号: 1003-1480 (2024) 03-0060-05

两种高氮化合物对CS混合燃烧剂性能的影响

严霄, 刘勇, 景黄丽, 吴莹, 侯帅

(中国人民解放军61699部队, 湖北枝江, 443200)

摘要: 为提高燃烧型CS催泪弹的性能, 通过在CS混合燃烧剂中添加不同含量的新型高氮含能材料5,5'-偶氮四唑铵盐(AZT)和5,5'-联四唑铵盐(BTA)制备了改性混合燃烧剂。采用气相色谱法测定改性混合燃烧剂的CS气化率, 通过DSC测试改性混合燃烧剂的相容性, 并测试其撞击感度、摩擦感度。结果表明: 一定添加量的AZT和BTA能够提高CS气化率; AZT与CS混合燃烧剂相容, BTA与CS混合燃烧剂不相容; 在撞击感度和摩擦感度测试条件下AZT改性混合燃烧剂均不发火。研究表明AZT可用作CS混合燃烧剂的添加剂组分。

关键词: 催泪弹; 高氮化合物; CS混合燃烧剂; 气化率; 性能

中图分类号: TJ450.3+2 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.03.010

The Effect of Two High Nitrogen Compounds on the Performance of CS Mixed Combustion Agent

YAN Xiao, LIU Yong, JING Huang-li, WU Ying, HOU Shuai

(Unit 61699 of the People's Liberation Army, Zhijiang, 443200)

Abstract: To improve the property of incendiary CS tear gas grenade, novel high-nitrogen energetic materials 5,5'-azotetrazolium ammonium salt (AZT) and 5,5'-bitetrazolium ammonium salt (BTA) with different contents were added to CS mixed combustion agent, and the modified mixed combustion agents were prepared. The CS gas rate of the mixture was determined by gas chromatography, its compatibility was measured by DSC, and its impact sensitivity and friction sensitivity were tested. The results show that adding a certain amount of AZT and BTA can improve the gas rate of CS, AZT is compatible with CS mixed combustion agent, BTA is incompatible with CS mixed combustion agent, and AZT modified mixed combustion agent does not ignite under the impact sensitivity and friction sensitivity test conditions. The study indicate that AZT can be used as the additive component of CS mixed combustion agent.

Key words: Tear gas grenade; High nitrogen compounds; CS mixed combustion agent; Gas rate; Property

燃烧型CS催泪弹是应用于非战争军事行动中的重要武器装备之一, 通过枪射或手投形式, 释放刺激剂云团, 能够有效地控制骚乱、平息暴乱和制止犯罪^[1-2]。CS混合燃烧剂是燃烧型CS催泪弹的主装药成分, 主要由CS、氧化剂、可燃物、胶黏剂以及减速剂等组成, 通过可燃物燃烧使CS气化形成气溶胶发挥其刺激效能。但是由于可燃物的高温燃烧, 会导致部分CS分解, 影响其作用效果, 目前市售的CS催

泪弹气化率在60%左右。因此, 提高CS的气化率^[3-4]对提高CS催泪弹的使用效果有至关重要的作用。

随着科学技术的发展, 高氮化合物作为一类新型的高能钝感含能材料, 受到了国内外科研工作者的广泛重视^[5-6]。四唑类化合物具有极高的氮含量, 是当前热门的高能钝感含能材料, 其中5,5'-偶氮四唑铵盐(AZT)和5,5'-联四唑铵盐(BTA)含氮量达到80%以上, 合成简单, 具有高的正生成焓、成气量大、燃

收稿日期: 2023-12-07

作者简介: 严霄(1988-), 男, 工程师, 主要从事防暴弹药技术研究。

引用本文: 严霄, 刘勇, 景黄丽, 等. 两种高氮混合物对CS混合燃烧剂性能的影响[J]. 火工品, 2024(3): 60-64.

后剩余残渣少等特点,可作为新型气体发生剂、低烟或无烟烟火剂以及高能炸药的重要组分^[7-8]。本文将 AZT 和 BTA 作为添加剂加入 CS 混合燃烧剂,研究其对 CS 混合燃烧剂在燃烧过程中的 CS 气化率等参数的影响,为未来开发新型高效的燃烧型 CS 催泪弹提供支持。

1 实验

1.1 样弹制备

CS 混合燃烧剂采用蔗糖/氯酸钾体系,将含能组分(蔗糖/氯酸钾)和刺激组分(CS、减速剂)分别造粒再混合制备;将 AZT 与 BTA 在 55 °C 真空烘干后,分别与含能组分混合,制备出分别含 2%, 4%, 6%, 8% AZT 与 BTA 的含能组分;将含 AZT 与 BTA 的含能组分与刺激组分混合均匀,过 10 目筛混合造粒。根据技术文件压药密度要求,取 3.2 g 混合燃烧剂和 0.2 g 引燃药,通过压药模具压制成试验药柱;将试验药柱装入壳体中,通过壳体上端发烟孔装配电点火头,并使电点火头和引燃药紧密接触,待用。同时制备空白模弹。

1.2 CS 气化率测试

1.2.1 试验仪器和试剂

仪器:气相色谱(安捷伦 7820A),十万分之一电子天平(德国 Sartorius),燃烧型发烟试验装置,容量瓶等玻璃仪器。

试剂:混合燃烧剂含能组分(自制),混合燃烧剂刺激组分(自制),CS(自制),乙醇(AR),正十六烷(色谱纯),AZT(自制),BTA(自制)。

1.2.2 气相色谱工作条件

HP-5 毛细管柱,载气为高纯氮气,载气流量为 25 mL/min,分流比为 10:1,氢气流量为 30 mL/min,空气流量为 400 mL/min,进样口温度为 200 °C,色谱柱温度为 130 °C,检测器温度为 200 °C。

1.2.3 试验方法

CS 气化率测试装置如图 1 所示。图 1 中钢制壳体的发烟罐容积约 20 L,其顶盖采用阀门设计,通过

橡胶密封。CS 混合燃烧剂在发烟罐中点火作用,采用无水乙醇通过四级吸收装置吸收发烟过程中的 CS 烟雾,待吸收液无气泡冒出后,静置 5~10 min,使吸收液充分吸收 CS 烟雾;关闭缓冲阀,打开注液阀,将吸收瓶中乙醇缓慢注入发烟罐中,轻微晃动发烟罐,使发烟罐中的烟雾被完全吸收;打开顶盖,取出样弹残渣,从底端放出一定量吸收液,并采用吸收液对发烟罐壁充分洗刷;最后,从底端放出吸收液,测量吸收液体积,并取少量吸收液进行 CS 含量测试。

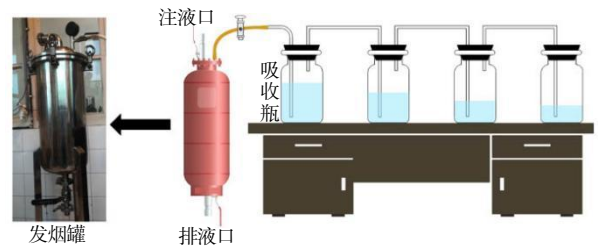


图 1 CS 气化率测试装置
Fig.1 CS gas rate test device

1.2.4 CS 含量测试

吸收液中 CS 含量测试采用校正因子法,校正因子测试过程中,称取 CS 0.01 g (精确到 0.000 1 g),置于 25 mL 容量瓶中,加入 10 mL 内标物(1.0 mg/mL 正十六烷),摇匀后进样 1 μL,重复测试 3 次,取平均值即为校正因子。校正因子 F 的计算公式如式(1)所示:

$$F = \frac{m_{CS} \times S_{\text{内标物峰}}}{m_{\text{内标物}} \times S_{CS\text{峰}}} \quad (1)$$

在发烟罐中充分吸收 CS 后,取吸收液 10 mL,过滤,注入 25 mL 容量瓶中,加入 10 mL 内标物,定容。充分摇匀后进样 1 μL,测得吸收液中 CS 浓度 X , X 的计算公式如式(2)所示,测试 3 次,取平均值。根据混合燃烧剂配方,计算出 CS 燃烧型刺激剂防暴弹在燃烧过程中的气化率 α , α 的计算公式如式(3)所示。

$$X = \frac{m_{\text{内标物}} \times S_{CS\text{峰}} \times F}{V_{\text{样品}} \times S_{\text{内标物峰}}} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{X \times V_{\text{吸收液}}}{m_{CS}} \times 100\% \quad (3)$$

1.3 相容性试验

1.3.1 样品制备

将 AZT 和 BTA 分别与原始 CS 混合燃烧剂按质

量 1 : 1 取样, 准确至 0.000 01 g, 混合均匀, 并称取 0.000 7 g, 准确至 0.000 01 g, 倒入带盖片的坩埚, 编号, 备用。称取原始 CS 混合燃烧剂和 α 氧化铝 0.000 7 g, 准确至 0.000 01 g, 倒入带盖片的坩埚, 编号, 备用。

1.3.2 试验方案

利用差热分析和差示扫描量热法进行相容性测试, 接通热分析仪(德国耐驰, STA2500)电源, 预热 20 min, 将上述样品放入仪器加热炉内, 设定升温速率 5.0 °C/min, 加热至 600 °C。

1.4 摩擦感和撞击感度试验

采用 BM-B 型火炸药摩擦感度仪(中国兵器工业第二〇四研究所制造)和 ZBL-B 型火炸药撞击感度仪(国防科技工业火炸药一级计量站监制)进行摩擦感度和撞击感度测试。

1.4.1 试验条件

摩擦感度选择 66°摆角、1.51 MPa 压力、20 mg 药量的测试条件进行测试;

撞击感度选择 2 kg 落锤、250 mm 落高、50 mg 药量的测试条件进行测试。

1.4.2 试验方案

将样品放置于扁平器皿中, 厚度不超过 3 mm, 在 50~60 °C 恒温 2 h, 烘干后放入干燥器内, 在室温下冷却 0.5 h 后, 按照 GJB 8303-2015^[9] 进行摩擦感度测试和撞击感度测试。

2 结果与讨论

2.1 CS 气化率

2 种高氮化合物的部分性质参数如表 1 所示, 由表 1 可见, 2 种高氮化合物的密度在 1.5~1.6 g · cm⁻³, BTA 的分解温度高于 AZT 的分解温度。

表 1 高氮化合物部分性质参数

名称	化学式	密度/(g · cm ⁻³)	分解温度/°C
AZT ^[10]	C ₂ H ₈ N ₁₂	1.53	220
BTA ^[11]	C ₂ H ₈ N ₁₀	1.59	265

2.1.1 AZT 对 CS 气化率影响

对原始配方的 CS 混合燃烧剂及添加 AZT 之后的混合燃烧剂进行燃烧发烟试验及 CS 气化率测试, 得

到试验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 原始混合燃烧剂的 CS 有效气溶胶率平均为 59.5%, 在加入 2% 和 4% 的 AZT 后, 样弹的平均气化率基本一致, 分别为 60.3% 和 58.9%; 当 AZT 含量达到 6% 后, 样弹的 CS 气化率提升至 65.9%, 然后在添加量 8% 时急速下降到 52%。这可能是由于 AZT 在分解过程中产生的大量气体使混合燃烧剂中产生更多的排气路径, 从而有利于 CS 的快速升华和组分的分解放热, 而在 AZT 添加量达到 8% 时, AZT 燃烧分解产生的温度达到了 CS 的分解温度, 使得部分 CS 分解, 从而降低了气化率。

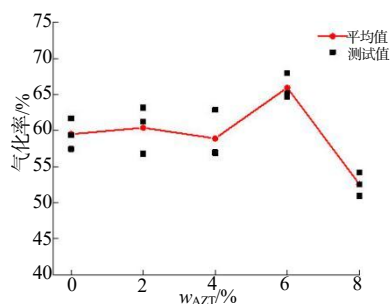


图 2 AZT 含量对 CS 气化率的影响
Fig.2 Effect of AZT content on CS gas rate

进一步分析 AZT 对混合燃烧剂热性能的影响, 将含量 6%AZT 改性混合燃烧剂与原始混合燃烧剂进行 DSC-TG 综合热分析, 结果如图 3 所示。

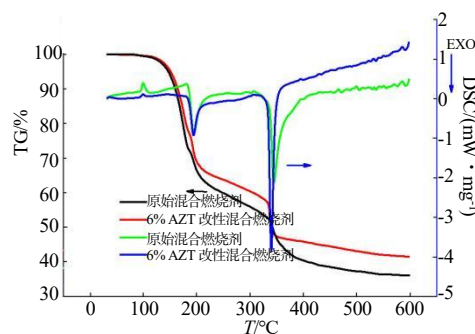


图 3 原始混合燃烧剂和 6%AZT 改性混合燃烧剂的 DSC-TG 曲线
Fig.3 DSC-TG curves of original mixed combustion agent and 6%AZT modified mixed combustion agent

由图 3 可以看出在 100 °C 有 1 个小的吸热-失重峰, 对应原料中水分的挥发, 在 200 °C 左右出现放热-失重峰, 对应蔗糖/氯酸钾体系的化学反应和 AZT 的分解, 可以看出, 加入 6%AZT 的改性混合燃烧剂放热峰与原配方差距不大, 这是由于 AZT 的分解温度为 220 °C, 与蔗糖/氯酸钾体系差距不大; 在 340 °C 有剧烈的放热-失重峰, 对应 CS 的气化和分解, 其放

热主要是部分CS的分解。并且6%AZT改性混合燃烧剂的失重和放热峰更加尖锐,失重和放热速率更快。这是由于AZT的快速分解产生了大量气体和孔洞,更加有利于CS气化和快速离开高温区域,同时CS也迅速分解,原始混合燃烧剂放热峰持续时间更长,说明有CS持续分解。

2.1.2 BTA对CS气化率影响

添加BTA的混合燃烧剂的CS气化率测试结果如图4所示。

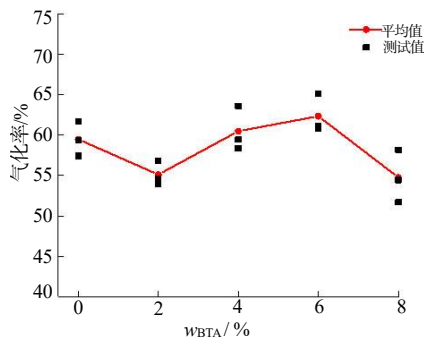


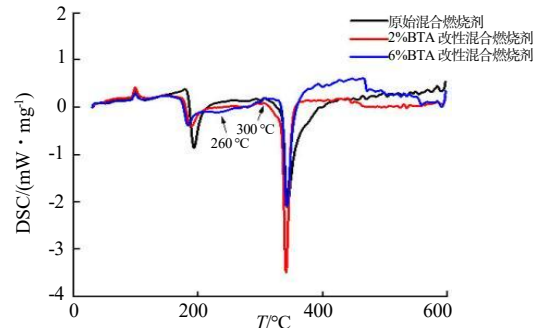
图4 BTA含量对CS气化率的影响
Fig.4 Effect of BTA content on CS gas rate

从图4可以看出,在BTA添加量为2%时,气化率为55.1%,随着BTA添加量的提高,气化率逐渐上升,6%BTA添加量时达到62.4%,再继续提升到8%时,气化率开始急剧下降。这可能是由于BTA的分解温度较高,添加量较少时形成的孔洞和气体较少,对CS的快速升华提升不显著,但添加量过多时BTA燃烧分解产生的高温促进了CS分解,反而降低了气化率。

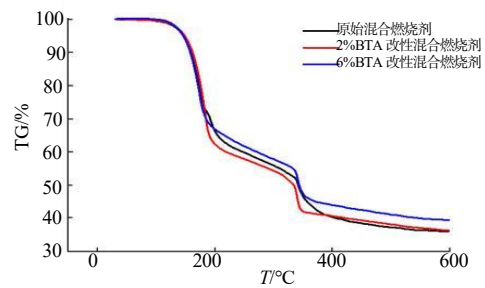
进一步分析BTA对混合燃烧剂热性能的影响,将含量2%BTA和6%BTA改性混合燃烧剂与原始混合燃烧剂进行热分析,结果如图5所示。由图5可以看出,加入BTA后,在200℃的放热峰明显减小,这是由于加入BTA后,蔗糖/氯酸钾比例减小;在340℃的放热失重峰更加尖锐,这说明CS的气化和分解更加迅速。

根据有效气溶胶率测试分析结果,CS气化率与燃烧温度及产生气体和孔洞有关,当添加一定量的高氮化合物后,高氮化合物分解产生大量气体,使得残渣孔道变多,高氮化合物的分解越早,产生的孔洞越

多,越有利于CS的逸出,但是高氮化合物添加过多时,会导致体系温度过高,造成CS的分解,反而降低CS的气化率。



(a) DSC曲线



(b) TG曲线

图5 不同BTA含量改性混合燃烧剂的DSC和TG曲线
Fig.5 DSC and TG curves of modified mixed combustion agent with different BTA contents

2.2 相容性

BTA、AZT和原始混合燃烧剂的DSC曲线如图6所示。从图6可以看出,原始混合燃烧剂的第1分解峰峰值为194℃,而AZT和BTA的第1分解峰峰值分别为209℃和265℃,因此将原始燃烧剂的第1分解峰峰值(194℃)作为基准试样分解温度。

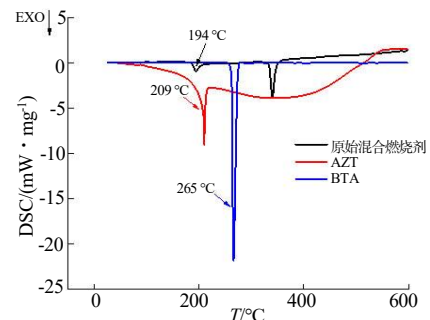


图6 原始混合燃烧剂、AZT和BTA的DSC曲线
Fig.6 DSC curves of original mixed combustion agent, AZT and BTA

测试AZT和BTA与原始混合燃烧剂的相容性,测试结果如图7所示。从图7可以看出,AZT与燃烧

剂的第 1 分解峰为 194.0 °C，与原始混合燃烧剂的第 1 分解峰的峰差 $\Delta T=0$ °C， $\Delta T \leq 5.0$ °C，这初步说明 AZT 和原始混合燃烧剂相容。BTA 与原始混合燃烧剂的第 1 分解峰峰值为 184.9 °C，与原始燃烧组分的第 1 分解峰的峰差 $\Delta T=9.1$ °C， $\Delta T \geq 5.0$ °C，表明 BTA 和混合燃烧剂不相容。

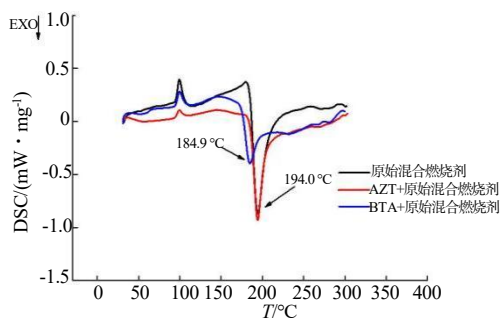


图 7 原始混合燃烧剂、AZT 与原始混合燃烧剂、BTA 与原始混合燃烧剂的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of original mixed combustion agent, AZT and original mixed combustion agent, BTA and original mixed combustion agent

2.3 摩擦感和撞击感度

由于 BTA 与原始混合燃烧剂不相容，仅测试 6%AZT 改性混合燃烧剂的摩擦感和撞击感度，试验结果如表 2 所示。

表 2 摩擦感和撞击感度测试结果

Tab.2 Test results of friction and impact sensitivity

样品	摩擦发火率/%	撞击发火率/%
6%AZT 改性混合燃烧剂	0	0

表 2 结果表明，添加 6%AZT 的 CS 混合燃烧剂在 25 次摩擦与撞击感度测试中均不发火，满足 GJB 8303-2015 的要求，这说明 6%AZT 改性混合燃烧剂钝感，具备良好的应用前景。

3 结论

通过在原始 CS 混合燃烧剂中添加 AZT 和 BTA 制备了改性 CS 混合燃烧剂，并测试了改性混合燃烧剂的 CS 气化率、摩擦感度、撞击感度、相容性，结果表明：

(1) 添加一定量的高氮化合物可以提高 CS 的气化率，高氮化合物分解越早，产生的气体和孔洞越

多，越有利于 CS 的逸出，但是高氮化合物添加过多时，会导致体系温度过高，造成 CS 的分解，反而降低 CS 的气化率。当 AZT 添加比例为 6%时，CS 混合燃烧剂气化率最高，比原配方提高 7%。

(2) 6%AZT 的 CS 混合燃烧剂摩擦感和撞击感度满足 GJB 8303-2015 的要求。

(3) AZT 与原始混合燃烧剂相容，BTA 与原始混合燃烧剂不相容。

综上所述，可初步判定 AZT 可用于 CS 混合燃烧剂的添加剂组分，有广阔的应用前景。

参考文献：

- [1] 赵陕冬, 马永忠. 非致命武器与警用器材[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2005.
- [2] 杨建辉, 王静波. 我国防化部队非致命武器: 爆炸/燃烧型催泪弹[J]. 轻兵器, 2015 (3): 24-27.
- [3] 王红英, 郝焕明, 牟瑛琳, 等. 气相色谱法测定催泪喷射剂中的刺激组分[J]. 分析仪器, 2012(04): 30-32.
- [4] 周振中, 赵雁武, 王宪伟. 催泪气溶胶中 CS 的气相色谱分析[J]. 武警工程学院学报, 2002, 18(2): 24-26.
- [5] 徐松林, 阳世清, 岳守体. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 52-54.
- [6] Gao H, Shreeve, Jean'ne M. Azole-Based energetic salts[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(11): 7 377-7 436.
- [7] 王晓君. 四唑基富氮衍生物的合成及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [8] 王毅, 宋小兰, 李凤生. 5,5'-偶氮四唑钾对硝酸铵晶体相变和热分解性能的影响研究[J]. 火炸药学报, 2020(4): 37-42.
- [9] GJB 8303-2015 西埃斯混合燃烧剂规范[S]. 北京: 中国人民解放军总装备部发布, 2015.
- [10] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2006(5): 377-380.
- [11] Niko F, Dániel I, M T K, et al. Nitrogen-rich 5,5'-bistetrazolates and their potential use in propellant systems: a comprehensive study.[J]. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2012, 18(13): 4 051-4 062.