

# DADNBF 为基的混合炸药的性能和应用<sup>\*</sup>

董 岩 刘祖亮

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 研究了 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNBF,美国代号 CL—14)为基混合炸药的性能和在射孔弹中的应用。制备了以 CL—14 为基,氟橡胶 F<sub>2311</sub>、邻苯二甲酸二丁酯为黏结剂和增塑剂的混合炸药,进行了爆轰性能、耐热性和破甲性能测试。实验结果表明,以 CL—14 为基的混合炸药在 200 ℃、48h 条件下放气量为 1.02 mL/g,耐热性能与六硝基芪(HNS)接近;在装药密度 1.813 g/cm<sup>3</sup> 条件下爆速和破甲深度分别为 7842 m/s 和 12.00mm×170 mm,显著优于 HNS。

[关键词] 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱 爆轰性能 耐热性 破甲性能

[分类号] TJ55

## 引言

当今世界各国都采用射孔弹开采石油,随着钻井深度的增加,地温升高,常规炸药不能满足深井射孔的要求,必须采用耐热炸药取代常规炸药。我国已拥有装填射孔器材的 4 种耐热单质炸药,即 RDX、HMX、HNS 和 PYX(皮威克斯)。RDX 和 HMX 能量较高,但耐热性能较差;HNS 和 PYX 具有优良的耐热性能,但能量较低且价格昂贵。因此,开发一种高能量、低成本的新型耐热混合炸药势在必行<sup>[1]</sup>。多氨基多硝基苯并氧化呋咱类含能材料具有高能量、高密度、低感度、生成焓大、耐热性好等优点,受到国内外研究者的广泛重视<sup>[2-4]</sup>。5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNBF,美国代号 CL—14)是其中一种具有代表性的高能钝感耐热炸药<sup>[5]</sup>。它的理论密度达到 1.91 g/cm<sup>3</sup>,理论爆速为 8340 m/s,安全性能优于 TNT。CL—14 合成工艺简单,原料廉价易得,成本远低于 HNS 和 PYX,有望在射孔弹领域得到应用。因此,本实验制备了以 CL—14 为基的耐热混合炸药,初步测试了其爆轰性能、耐热性和破甲性能,与 RDX 和 HNS 为基耐热混合炸药相关性能进行了对比。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

单质 CL—14 按文献[6]方法自制;单质 HNS 按文献[7]方法自制;SH-931 由山东北方民爆器材有限公司提供,工业品;氟橡胶 F<sub>2311</sub> 为偏氟乙烯与三氟氯乙烯的共聚弹性体,乳白色半透明固体,密度为 1.85 g/cm<sup>3</sup>;石墨粉,100 目;乙酸乙酯,分析纯;

邻苯二甲酸二丁酯,分析纯。

### 1.2 造型粉的制备

首先在 500 mL 装有搅拌器的三口烧瓶中加入乙酸乙酯 400 mL,室温(25 ℃)搅拌下加入 5 g 氟橡胶 F<sub>2311</sub> 和 0.5 g 邻苯二甲酸二丁酯增塑剂。搅拌至橡胶完全溶解,备用。筛取 100 目和 500 目的 CL—14 颗粒各 50 g,备用。

在 500 mL 装有搅拌器的三口烧瓶中加入 200 mL 蒸馏水和 50g CL—14(质量比为 100 目颗粒:500 目颗粒=3:1),搅拌均匀,加热至 80℃,用恒压漏斗滴加 120 mL 氟橡胶 F<sub>2311</sub> 的乙酸乙酯溶液。控制滴加速度使之大于乙酸乙酯的蒸出速度。滴加完毕,保温至乙酸乙酯全部蒸出。过滤,用蒸馏水洗涤,干燥,得到黄色颗粒状固体。筛选得到粒度合适的颗粒,添加少量石墨,用干混法使石墨均匀附着在 CL—14 表面,得到棕黄色的造型粉。石墨质量为混合炸药总质量的 1%。

以 HNS 为基的混合炸药造型粉由相同方法制得。SH—931(以 RDX 为基的混合炸药)是射孔弹常用炸药,为工业成品。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 爆轰性能测试

爆速测试按照 GJB772A—97 方法 702.1,采用 32 通道 TSN—632M 爆速测定仪测定。

#### 1.3.2 真空安定性测试(VST)

真空安定性测试按照 GJB 772A—97 方法 502.3 执行,称取(5.0±0.2)g 试样,在温度(55±2)℃、真空度 9~12kPa 的真空烘箱内干燥 2h,称取 4 份

\* 收稿日期:2012-04-13

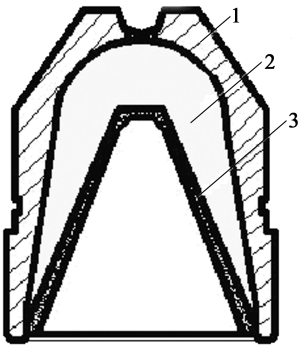
作者简介:董岩(1983~),男,博士,主要研究方向:含能材料的合成和性能研究。E-mail:627310@163.com

通讯作者:刘祖亮(1951~),研究员,博导,主要研究方向:化学工艺和含能材料的合成及配方。E-mail:liuzl@mail.njlst.edu.cn

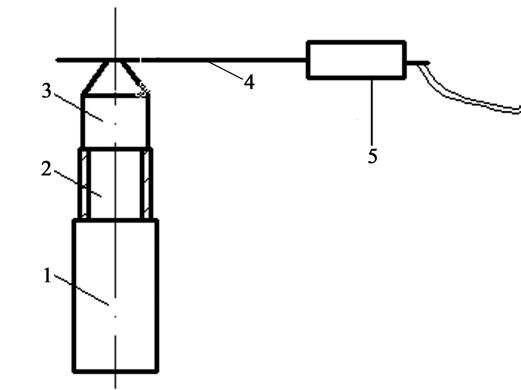
( $0.60000 \pm 0.00005$ ) g 试样进行安定性测试。熔点测试参照 GJB772A—97 方法 411.2 进行,采用 X—4 型数字显示显微熔点测定仪测定。

1.3.3 破甲性能测试

破甲性能采用射孔弹静破甲试验测定。试验弹型为 DP36RDX23—1 弹壳。药型罩直台 1.1 mm,每发装药量 25 g,装药结构见图 1。破甲试验装置主要由起爆系统、射孔弹、支撑管和 45# 圆钢靶构成,装置结构如图 2 所示。



1—弹壳;2—炸药;3—药型罩  
图 1 射孔弹结构示意图



1—钢靶;2—支撑管;3—射孔弹;4—导爆索;5—电雷管  
图 2 破甲试验装置示意图

2 结果和讨论

2.1 爆轰性能

分别以 CL—14 和 HNS 为基混合炸药以及 SH—931 的爆速测试结果见表 1。

表 1 爆速测试结果

序号	类别	装药密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	爆速/ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
1	CL—14( $F_{2311}$ )	1.813	7842
2	HNS( $F_{2311}$ )	1.607	6879
3	SH—931	1.700	8300

由表 1 结果可以看出,CL—14 为基混合炸药的装药密度和爆速均大于 HNS 为基混合炸药。穿孔深度和孔径是衡量射孔弹性能的一项重要指标,而主装炸药的自身性质是影响射孔弹穿深的关键因

素。主装炸药爆速和爆压的增加,可以增加射流速度,提高射流梯度和射流长度,从而提高射流的侵略效果<sup>[8]</sup>。在含能材料领域,已经通过实验证明用一个氧化呋喃基团代替一个硝基,可以使化合物的密度提高  $0.06 \sim 0.08 \text{g/cm}^3$ ,爆速提高  $300 \text{m/s}$  左右<sup>[9]</sup>,而且能使化合物氢含量减少,氧平衡改善,爆压增大。CL—14 分子中氨基与邻位硝基可形成分子内氢键,与相邻分子硝基可形成分子间氢键,使得分子结构更加紧密,密度增加。与 HNS 相比,CL—14 具有更高的装药密度和爆速,有利于提高射孔弹的穿孔性能。

2.2 耐热性能

本实验采用真空安定性测试(VST)考察单质炸药和混合炸药的耐热性能。测试温度分别为  $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$  和  $200^\circ\text{C}$ 。CL—14 的 VST 测试结果为  $0.16 \text{mL}/5 \text{g}/100^\circ\text{C}/48 \text{h}$ ,  $0.45 \text{mL}/5 \text{g}/150^\circ\text{C}/48 \text{h}$ ,  $4.0 \text{mL}/5 \text{g}/200^\circ\text{C}/48 \text{h}$ 。CL—14 为基混合炸药的 VST 测试结果为  $5.1 \text{mL}/5 \text{g}/200^\circ\text{C}/48 \text{h}$ 。根据安定性评价标准,每克样品 48 h 的放气量应小于  $2 \text{mL}$ ,CL—14 及其混合炸药的安定性符合标准。CL—14 和 HNS 的 VST 及熔点测试结果对比见表 2。

表 2 CL—14 与 HNS 耐热性能对比

样品名称	熔点/ $^\circ\text{C}$	测试温度/ $^\circ\text{C}$	VST/ ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )
CL—14	294	100	0.032
CL—14	294	150	0.090
CL—14	294	200	0.800
CL—14( $F_{2311}$ )	—	150	0.105
CL—14( $F_{2311}$ )	—	200	1.020
HNS	315	200	0.420
HNS( $F_{2311}$ )	—	200	0.480

由表 2 的结果可以看出,CL—14 在  $100^\circ\text{C}$  至  $200^\circ\text{C}$  范围内具有良好的热安定性,在  $200^\circ\text{C}$  时 CL—14 放气量大于 HNS,显著优于 RDX(RDX48h 耐热温度为  $125^\circ\text{C}$ ,耐热性较差<sup>[10]</sup>)。CL—14 分子中氨基与硝基形成分子内、分子间氢键,可以缩短分子间距,使堆积系数( $K$  值)升高,从而增加分子的晶格能,使得 CL—14 具有良好的耐热性能。测试结果表明,相同条件下单质 CL—14 的耐热性能与 HNS 接近,CL—14 为基混合炸药的放气量虽较大,但仍符合耐热炸药性能评价标准,说明 CL—14 为基耐热混合炸药可以在  $200^\circ\text{C}$  左右稳定使用,这是 CL—14 应用于高温射孔弹的前提。

2.3 破甲性能

以 CL—14 为基混合炸药的射孔弹静破甲试验

表 3 CL—14 为基的混合炸药与 HNS 为基的混合炸药、SH—931 破甲性能对比

编号	配方	压力/MPa	装药密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	钢靶孔径/mm	钢靶穿深/mm
1	CL—14(F <sub>2311</sub> )	3.16	1.780	10.0	155
2	CL—14(F <sub>2311</sub> )	3.16	1.780	10.2	153
3	CL—14(F <sub>2311</sub> )	4.42	1.795	10.6	157
4	CL—14(F <sub>2311</sub> )	4.42	1.793	11.0	156
5	CL—14(F <sub>2311</sub> )	5.0	1.809	12.0	166
6	CL—14(F <sub>2311</sub> )	5.0	1.813	12.0	170
7	HNS(F <sub>2311</sub> )	4.42	1.607	9.2	120
8	SH—931	4.42	1.700	12.5	172

测试结果见表 3。由表 3 结果可以看出,以 CL—14 为基的混合炸药装药密度达到 1.813 g/cm<sup>3</sup>,比相同配方的 HNS 提高约 0.2 g/cm<sup>3</sup>;穿孔深度可达 170mm,比 HNS 提高 50mm,接近石油射孔弹常用的 SH—931 炸药。

研究表明,射孔弹装药密度和密度均匀性对射孔效果有重要的影响。以 CL—14 为基的混合炸药具有优良的射孔效果,这主要是由于造型粉的制备采用了粗颗粒和细颗粒质量比为 3 : 1 的颗粒级配,使得 CL—14 为基的混合炸药具有较高的装药密度和良好的密度均匀性(造型粉效果见图 3)。



图 3 CL—14 造型粉

由图 3 可以看出,细粉状炸药较少,颗粒状炸药较多,造粒效果明显,造型粉流动性较好,压制成型效果良好,压制后的药面和锥底光滑、无裂痕(图 4),有利于提高药柱的密度及均匀性,可避免金属射流的弯曲和倾斜,从而提高射孔弹的整体性能。

表 3 数据显示,相同实验条件下,CL—14 为基混合炸药的穿深和孔径接近,射孔入口规则,没有出现钢靶爆炸面破碎现象,可以说明 CL—14 样品具有较好的装药密度均匀性和良好的破甲稳定性。破甲实验效果见图 5,上排从左至右为 1 ~ 4 号实验钢靶,下排从左至右为 5 ~ 8 号实验钢靶。

3 结论

1) 以 CL—14 为基的耐热混合炸药具有较高的爆速和装药密度,在压药密度为 1.813 g/cm<sup>3</sup> 条件下爆速为 7842 m/s,爆轰性能优于 HNS。

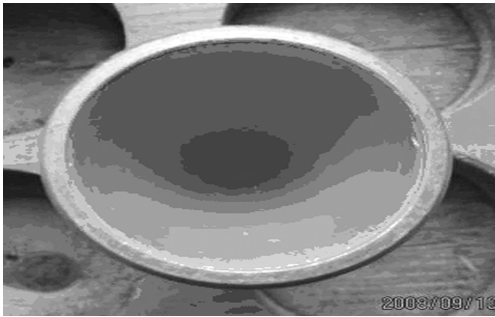


图 4 成型的药面

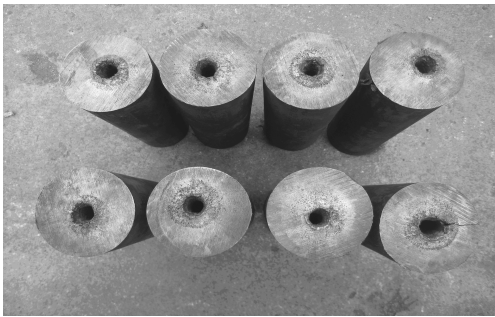


图 5 破甲效果

2) 以 CL—14 为基的耐热混合炸药在 200 ℃、48h 条件下放气量为 1.02 mL/g,耐热性能与以 HNS 为基的耐热混合炸药接近,显著优于 RDX,可在 200℃ 条件下使用。

3) 以 CL—14 为基的耐热混合炸药的破甲穿深比相同配方的 HNS 高 50mm,接近射孔弹常用的 SH—931 炸药,射孔入口规则,稳定性较好。有望在射孔弹领域获得一定的应用。

参 考 文 献

[1] 陈鲁英,张川,杨培进,等. 以六硝基二苯砒为基的耐热混合炸药的性能[J]. 火炸药学报,2004,27(2):26-34.

[2] 霍欢,王伯周,周诚,等. 7-氨基-6-硝基苯并二氧化噁二唑(呋咱)的合成,结构表征与性能研究[J]. 有机化学,2011,31(5):701-707.

[3] 周红萍,董海山,郝莹. 苯并氧化呋咱类化合物的研究进展[J]. 含能材料,2003,11(4):236-240.

[4] 胡志勇,王建龙. 7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的

- 合成新工艺[J]. 天津化工, 2008, 22(2): 28-29.
- [5] 王伯周, 霍欢, 李吉祯, 等. 4,6-二硝基-5,7-二氨基苯并氧化呋咱 (CL—14) 的合成与表征[J]. 有机化学, 2011, 31(1): 132-135.
- [6] Norris W. P. Insensitive High Density Explosive; US, 5039812[P]. 1991-08-13.
- [7] 陆明. 六硝基芪 II 型的直接合成[J]. 兵工学报, 1994 (2): 46-50.
- [8] 郭圣延, 徐永胜. 影响石油射孔弹穿孔深度的几个主要因素[J]. 测井技术, 2005, 29(增刊): 52-54.
- [9] 苗艳玲, 张同来, 乔小晶, 等. 4, 6-二硝基苯并氧化呋咱的制备、晶体结构及热分解机理[J]. 有机化学, 2004, 24(2): 205-209.
- [10] 王晨晨, 王伯良, 黄菊, 等. 混合炸药中 RDX 对其热安全性的影响研究[J]. 爆破器材, 2012, 41(2): 8-15.

## Properties and Application of DADNBF Based Composite Explosive

DONG Yan, LIU Zuliang

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] It researched the properties and application in perforating charge of 5,7-diamino -4,6-dinitrobenzenefuroxan (DADNBF, CL—14 in USA) based composite explosive. A composite explosive composed of CL—14, polymer binders F<sub>2311</sub> and plasticizer dimethyl phthalate was prepared. The properties tests were conducted by measuring the explosion energy, heat resistance and penetration power. Results show that the gaseous products generated from CL—14 based composite explosive over 48 h at 200 °C is 1.02ml/g. Its heat resistance is similar to hexanitrostilbene (HNS). The detonation velocity of CL—14 composite explosive is 7842 m/s ( $\rho = 1.813 \text{ g/cm}^3$ ) and its perforating depths is  $\varnothing 12.0 \times 170 \text{ mm}$ , which are better than HNS.

[KEY WORDS] 5,7-diamino -4,6-dinitrobenzenefuroxan, explosion properties, heat resistance, penetration properties

(上接第 4 页)

- phate in Aqueous Solutions [J]. Tetrahedron Lett., 2011, 52(21): 2730-2732.
- [5] Min B. S., Park Y. C. A Study on the Aliphatic Energetic Plasticizers Containing Nitrate Ester and Nitramine [J]. J. Ind. Eng. Chem., 2009, 15(4): 595-601.
- [6] Ghosh K., Pant C. S., Sanghavi R., et al. Studies on triple base gun propellant based on two energetic azido esters[J]. J. Eng. Mater., 2008, 27(1): 40-50.
- [7] 毕福强, 姚君亮, 王伯周, 等. 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯的合成、晶体结构及性能研究[J]. 有机化学, 2011, 31(11): 1893-1900.
- [8] 高鸿宾. 有机化学[M]. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [9] 文瑞明, 游沛清, 俞善信. 合成环己酮乙二醇缩酮的催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(11): 1587-1595.
- [10] Chavez D. E., Hiskey M. A., Naud D. L., et al. Synthesis of an Energetic Nitrate Ester[J]. Angew. Chem., 2008, 120(43): 8431-8433.
- [11] 王乃兴, 李纪生. 2-硝基-2-乙基-1,3-二叠氮基丙烷的合成研究[J]. 精细化工, 1993, 10(5): 34-36.

## Synthesis of 1, 4-Diazo-2, 3-Bis-Azidomethyl-2, 3-Dinitro-Butane

WANG Juan, LIU Dabin, ZHOU Xinli

School of Chemical Engineering; Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu, Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The 1,4-diazo-2,3-bis-azidomethyl-2,3-dinitro-butane was synthesized from nitromethane. The overall yield is 37.8%. The characterization methods of <sup>1</sup>H NMR, IR and MS were applied to confirm the structures of the intermediates and the product. Based on the reaction mechanism, the best process condition for synthesizing tris-(hydroxymethyl)-nitromethane was determined as  $n(\text{CH}_3\text{NO}_2) : n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 100 : 1$ ; Comparing three different catalysts including concentrated sulfuric acid, boron trifluoride etherate and p-toluenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid served the best catalyst for forming the intermediate, 2,2-dimethyl-5-hydroxymethyl-5-nitro -1,3-dioxane; Both the reactants, 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro -1,4-butanediol tetranitrate and 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol etrasulphonate, were used for the azide reaction with  $\text{NaN}_3$ , and the phenomena is observed that it is easy for the leaving of sulphonate group and azide substitution with high yield in comparison with the methods using nitrate with sulphonate; A better solvent of azide reaction is DMSO. The results of DSC show that the temperature peak of decomposition of 1,4-diazo-2,3-bis-azidomethyl -2,3-dinitro-butane is 223.46°C.

[KEY WORDS] 1, 4-diazo-2, 3-bis-azidomethyl-2, 3-dinitro-butane, synthesis, characterization, energy plasticizer