

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.03.003

熔铸载体 2,4-二硝基苯甲醚的热安全性研究*

王红星 罗一鸣 高 杰 王晓峰
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 为全面了解 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)的热安全性,通过分子结构分析和 DSC 对 DNAN 的理化特性进行研究;并采用自行设计的热感度试验装置和 1L 烤燃试验装置,分析炸药在 220、230 ℃和 240 ℃等不同温度下的烤燃响应情况,观察了炸药在大尺寸烤燃过程中的变化情况;采用公斤级低易损性试验验证了 DNAN 基熔铸炸药的安全性。结果表明,DNAN 分子结构稳定,在 365.1 ℃发生热分解反应,5 s 爆点为 374.1 ℃,活化能为 215.0 kJ/mol;DNAN 的烤燃过程经历 4 个阶段,分别为固-液相变阶段、慢速分解阶段、快速分解阶段和喷发及点火阶段;DNAN 炸药良好的热安全性使 DNAN 基熔铸炸药在热刺激作用下反应温和,为其在低易损炸药上的应用奠定了基础。

[关键词] 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN);分子结构;DSC;热感度;烤燃试验;1L 烤燃

[分类号] TJ55

Study on the Theremal Safety of the Melt-cast Carrier DNAN

WANG Hongxing, LUO Yiming, GAO Jie, WANG Xiaofeng
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to comprehensively study the thermal safety of DNAN, physical and chemical properties of DNAN were analyzed from molecular structure and DSC. Burning response of explosives at 220℃, 230 ℃ and 240 ℃ was analyzed by using a self-designed thermal sensitivity test device and a 1L burning test device. The change of large-scale burning process of explosives was observed. The safety of DNAN-based melt-cast explosive was verified by low vulnerability test in lilogram scale. The results show that the molecular structure of DNAN is stable, the thermal decomposition reaction takes place at 365.1 ℃, and the burst point at 5 s is 374.1 ℃. The activation energy is 215.0 kJ/mol. Cook-off process of DNAN goes through four stages which are solid-liquid phase change stage, slow thermal decomposition stage, fast thermal decomposition stage and eruption-ignition stage. The good thermal safety of DNAN enables the reaction of DNAN-based melt-cast explosive steady under thermal stimulation, which lays a foundation for its application in low vulnerability explosive.

[KEYWORDS] DNAN; molecular structure; DSC; thermal sensitivity; cook-off test; 1L burning

引言

随着武器弹药的不敏感化发展,传统的熔铸载体 TNT 炸药不能满足不敏感弹药的要求,2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)作为一种新型钝感熔铸载体炸药引起国内外研究工作者的广泛关注^[1-3]。张光全等^[4]详细综述了 DNAN 基熔铸炸药的合成现状、物理性能、热性能和相容性等,以及 DNAN 基熔铸炸药配方的研制及相关性能的研究进展;王亲会^[5]分

析了 DNAN 作为载体炸药所存在的优缺点,并提出了改进途径;王红星等^[6]对 DNAN 自身的热特性进行了分析,得到其自发火温度、热爆炸延滞期和热爆炸临界温度;陈朗等^[7]对 DNAN 基熔铸炸药的烤燃特性进行了研究;刘子德等^[8-9]采用试验和模拟方法研究了药量和升温速率对 DNAN 基熔铸混合炸药的慢速烤燃特性的影响及炸药的相变过程;曾稼等^[10]采用不同升温速率的烤燃试验研究了热刺激强度对 DNAN 基熔铸炸药热反应的影响规律;赵亮等^[11]研究了不同装药尺寸对 DNAN 基熔铸混合炸

* 收稿日期:2019-10-08
基金项目:国家重大专项基金项目(00401020202)
第一作者:王红星(1981-),男,副研究员,研究方向为熔铸炸药技术。E-mail :hxwang204@126.com
通信作者:王晓峰(1967-),男,研究员,研究方向为混合炸药技术。E-mail :wangxf_204@163.com

药烤燃试验结果的影响;牛国涛等^[12]的理论分析认为,DNAN 基熔铸炸药发生相变时的温度随升温速率的不同会发生变化,因而受不同热刺激强度作用发生点火时,炸药的相变温度、点火位置和点火温度都将受到影响。

本文中,采用分子结构分析、DSC、热感度试验与1L 烤燃试验相结合的方法,从毫克级、克级、百克级到公斤级进行不同量级的热安全性试验,并开展了以 DNAN 为基的炸药低易损性验证试验,以期对 DNAN 的热安全性进行全面的研究和评价,为 DNAN 在低易损熔铸炸药领域的应用提供技术支持。

1 分子结构分析

DNAN 的分子式为 C₇H₆N₂O₅,分子结构及几何构型如图 1 所示。

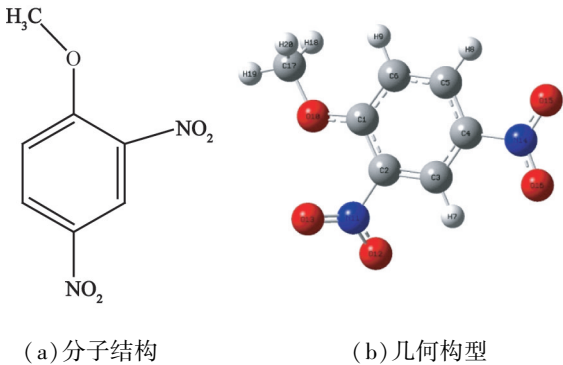


图 1 DNAN 分子式
Fig. 1 Molecular structure of DNAN

1.1 化学键的类型

从分子结构式知,DNAN 分子内存在苯环形成的 π 键,硝基氮原子与氧原子之间形成一个 π 键和一个配位键。除了上述两种 π 键以外,氧原子和氮原子均具有较强吸电子的能力,易于接受氢原子并构成氢键,因此分子间可能存在氢键。

1.2 分子内化学基团

根据 Lewis 理论,—NO₂ 和苯环属于具有较强接受电子或吸电子能力的基团,—OCH₃ 属于提供电子或给电子基团。由于—NO₂ 的吸电子诱导效应和共轭效应,使—OCH₃ 中碳原子周围的电子云密度下降,从而物质极性增大,整个体系的电子云密度分散度增加,稳定性提高。

1.3 空间构型

苯环的平面构型决定了苯环的 6 个碳原子与 2 个氮原子处于一个平面,其分子空间结构如图 1(b)

所示。图 1(b) 中,蓝色表示氮原子,红色表示氧原子,灰色表示碳原子,白色表示氢原子。

1.4 分子结构与感度的关系

Politzer 等^[13]研究发现,芳香族硝基化合物 C—NO₂ 键中点上的静电势 V_{mid} 与其撞击感度和冲击波感度相关,其中 V_{mid} 由式(1)算出:

$$V_{\text{mid}} = \frac{1}{2R}(Q_A + Q_B)。$$

式中: Q_A 和 Q_B 为 A、B 原子的电荷数,由分子轨道波函数算出; R 为 A—B 键长。

芳香族硝基化合物的撞击感度与 V_{mid} 相关(相关系数为 0.86);即 V_{mid} 越小,其撞击感度也越小。这说明芳香族硝基化合物中 C—NO₂ 键的不稳定性是该类物质由撞击引起爆轰的关键因素,这与 Mul-lay^[14]发现的芳香族硝基化合物撞击感度和冲击波感度与 C—NO₂ 键解离能之间的关系是一致的。由 DNAN 分子结构式可知,由于引入具有电子施主性质的官能团(如—OCH₃),减小了 DNAN 分子中碳原子的正电性,使 V_{mid} 降低,C—NO₂ 键长缩短、键能增加、分子稳定性升高,因此撞击感度和冲击波低。上述理论也存在例外,如芳香族硝基化合物中引入烷基后,可降低分子的撞击感度,但削弱了其受热的安定性;这是由于分子历程不同造成的,这方面典型的例子就是 TNT,其热安定性差,但撞击感度较低。

1.5 DNAN 动态理论参数热稳定性分析

DNAN 化学键的键级和键解离能的计算结果见表 1。

表 1 DNAN 的化学键键级和键解离能
Tab. 1 Calculated bond order and bond dissociation energy (BDE) of DNAN

最弱键	键级	键解离能/ (kJ·mol ⁻¹)
C(2)—N(11) (O ₂)	0.968 227 51	238.085 591 0
O(10)—C(17)	1.212 523 48	256.991 816 5
C(4)—N(14) (O ₂)	0.995 049 98	279.817 913 5
C(17)—H(18)	0.910 048 35	397.264 405 0
C(17)—H(19)	0.918 093 91	397.264 405 0
C(17)—H(20)	0.910 985 69	402.103 201 5
C(6)—H(9)	0.851 847 01	458.672 224 5
C(5)—H(8)	0.844 128 20	467.950 741 5
C(3)—H(7)	0.821 325 93	476.360 218 0
N(11)—O(12)	2.000 025 09	615.456 582 5
N(14)—O(15)	1.987 722 26	626.536 192 5
N(14)—O(16)	1.994 264 11	626.646 463 5
N(11)—O(13)	2.018 163 38	633.176 082 0

一般而言,断裂某键所需能量愈少,表明该键强度愈弱,越易成为热分解引发键,相应的化合物则愈不稳定,预测其感度可能愈大。

比较表 1 中 DNAN 中各化学键的键解离能发现,均裂 C(2)—N(11) (O₂) 键所需能量最小,预示热分解引发反应始于 C—NO₂ 键均裂,亦即 C—NO₂ 键是该类化合物的热分解和起爆引发键。

2 试验部分

2.1 试验样品

DNAN 可替代 TNT 作为不敏感熔铸炸药的载体,为全面表征其热安全性,开展不同量级的 DNAN 试验。试验样品为 DNAN 药粉,湖北东方化工有限公司生产,熔点为 94.4 ℃,纯度为 99.7%。

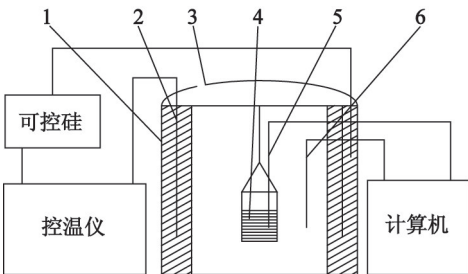
2.2 DSC 测试

仪器和试验条件:Perkin-Elmer DSC-2C 型差示扫描量热仪;样品质量约 1 mg,升温速率 10 ℃/min,保护气体 N₂,由于熔融 DNAN 具有很高的挥发性,为准确获得可靠的图谱,选择常压和 6 MPa(可以抑制 DNAN 挥发和气化)两种不同的压力条件。

2.3 热感度测试

为全面掌握 DNAN 的热感度性能,开展了不同量级的热感度试验。

仪器和试验条件:在 220、230、240、250、260 ℃ 和 265 ℃ 6 个不同的试验温度下,将 50 g DNAN 药粉放置于慢速烤燃试验加热炉(图 2)中,以 1 ℃/min 的升温速率进行缓慢加热,加热至试验预定温度,保持恒温,保持到试验设定时间或试样发生反应为止。



1 - 加热炉, 2 - 环形热电极, 3 - 泄爆孔;
4 - 样品, 5 - 测温热电偶, 6 - 控温热电偶。

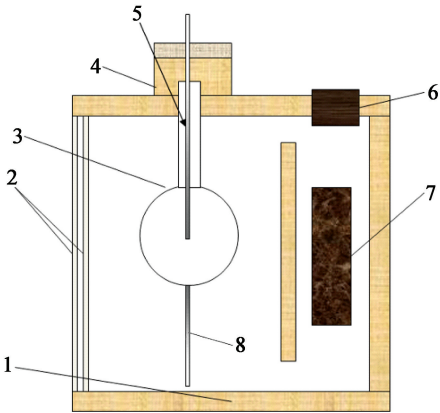
图 2 热感度试验装置

Fig. 2 Thermal sensitivity test device

2.4 1L 烤燃试验

采用自主研发的 1L 烤燃试验装置(图 3)研究大尺寸条件下 DNAN 的烤燃特性。试验条件:药量

约 1 000 g;首先以 1 ℃/min 的升温速率将环境温度提升至 110 ℃,恒温一段时间;待烧瓶底部有液相 DNAN 聚集后,再以 1 ℃/min 的升温速率将环境温度提升至 140 ℃,恒温一段时间;待 DNAN 完全熔化后,以 1 ℃/min 的升温速率将环境提升至 270 ℃,然后一直保持恒温,直至 DNAN 发生反应。



1 - 木质夹板; 2 - 双层玻璃; 3 - 1L 容积的圆底耐热玻璃烧瓶; 4 - 防喷碳挡板; 5 - 温度传感器; 6 - 热风循环; 7 - 加热元件; 8 - 温度传感器。

图 3 1 L 烤燃试验装置

Fig. 3 1L burning test device

2.5 DNAN 基熔铸炸药低易损性试验

在 DNAN 单质炸药热安全性研究的基础上,开展了 DNAN 为载体的 RHDL-1 炸药(DNAN、RDX、Al/钝感剂的质量比为 22 : 70 : 5 : 3)的 3 项低易损性试验,考核 DNAN 基炸药大尺寸下的热安全性。试验药量 5 000 g。试验项目包括快速烤燃、慢速烤燃和子弹撞击。

3 结果与讨论

3.1 DSC

不同压力条件下测得的 DNAN 的 DSC 图谱如图 4 所示。

由图 4 所示的 DSC 图谱可知,在常压下, DNAN 在 95.6 ℃ 左右出现对应于熔融的尖锐吸热峰,表明 DNAN 在该温度下已完全熔化,拟合计算得其熔点为 94.4 ℃;熔化后曲线保持一段平直状态,表明处于稳定状态;当温度升至 244.7 ℃ 左右时出现又一吸热峰,而没有出现其热分解应有的放热峰,分析可能是由于其升华特性所造成的。6 MPa 加压条件下,图谱分析可知, DNAN 在 347 ℃ 开始分解,至 365 ℃ 出现分解峰,与常压 DSC 曲线挥发凹坑相比,推断 DNAN 在 240 ℃ 左右时出现急剧的挥发,这与其

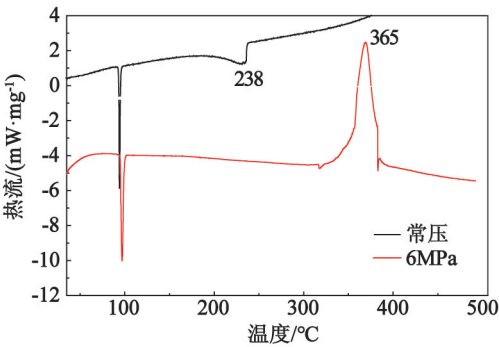


图4 DNAN的DSC性能曲线

Fig.4 DSC performance curves of DNAN

起始分解温度 347 ℃ 相差约 100 ℃。随着温度的升高,挥发会进一步加剧,由于样品量较少,随着温度的升高,到分解温度时样品已挥发完,造成常压下无法测出分解参数。同时,加压时虽然可以抑制样品挥发,但经历高温过程,一是能残留下来的样品量较少,造成数据偏差;二是从剧烈挥发至分解经历一个较大的高温区间,期间样品可能发生其他缓慢的反应,而这种缓慢变化会引起整体反应历程的改变,造成反应参数与实际的较大偏差。

3.2 热感度

在 220、230、240、250、260 ℃ 和 265 ℃ 这 6 种环境温度下,对 DNAN 药粉进行了烤燃试验。表 2 给出了 DNAN 的烤燃试验结果。由表 2 可看出,在 220 ℃ 的恒温环境中,药剂放置 48 h(172 800 s) 未发生反应;在 230 ℃,发生不完全燃烧现象;而在 240 ℃ 以上放置一段时间,完全被烤燃。

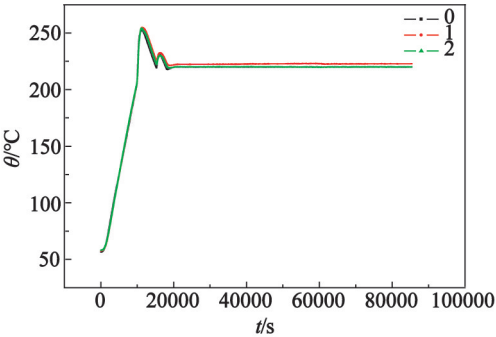
表 2 DNAN 的恒温烤燃试验结果

Tab.2 Experimental results of DNAN baking at constant temperature

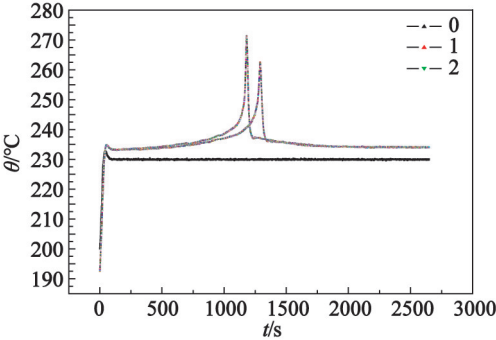
试验温度/℃	延续时间/s	试验现象
220	172 800	未燃烧
230	75 408	不完全燃烧
240	32 088	完全燃烧
250	13 290	完全燃烧
260	4 344	完全燃烧
265	2 700	完全燃烧

图 5 给出了 220、230、240 ℃ 3 种环境温度下,药剂中心处的温度随时间变化的曲线。可以看出,不同温度下平行试验的一致性较好,说明可以反映该温度下 DNAN 炸药在 Cook-off 试验过程中的热响应情况。

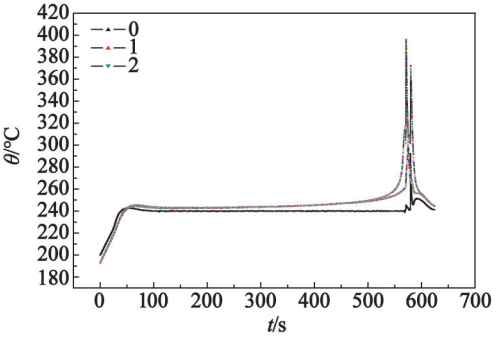
炸药的反应速度变化遵循阿伦尼乌斯公式,根据试验结果,用最小二乘法拟合得到曲线方程为



(a) 220 ℃



(b) 230 ℃



(c) 240 ℃

图 5 3 种不同温度下的试验曲线

Fig.5 Experimental curves at three different temperatures

$$Y = -40.085\ 01 + 25.859X。$$
 (2)

由式(2)计算 DNAN 的 5 s 爆发点为 374.1 ℃,活化能为 $E = 1\ 000 \times b \times R = 215.0\ \text{kJ/mol}$;相同方法测得 TNT 的 5 s 爆发点为 331.2 ℃。结果表明, DNAN 具有良好的热安全性,且优于传统载体炸药 TNT。

3.3 1 L 烤燃试验

在 1 L 烤燃升温过程中,环境及试样温度的变化如图 6 所示。由于试样为固体粉状,其中包含大量的空气,且熔化过程中存在反复的熔融-凝固过程,因此,熔化阶段的温度曲线呈现出明显的非线性特征;随着温度逐渐提升至 230 ℃ 后,试样温度曲线出现了微弱的加速升温趋势;当超过 270 ℃ 后,试样

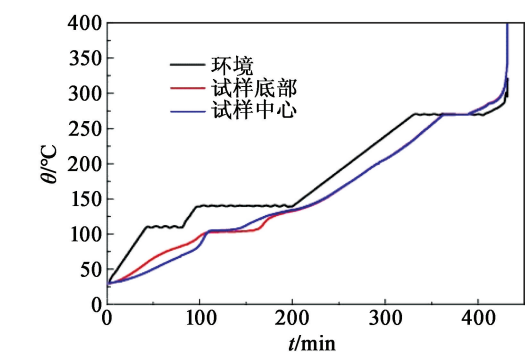


图 6 烤燃过程各测点的时间-温度曲线

Fig. 6 Time-temperature curves of various monitoring points during cook-off test

开始向环境散热,由热分解释放出的热量不足以维持试样以之前的升温速率升温,因此,在 270 ℃ 附近出现了一段平缓的升温过程;随着试样热分解速率的不断加快,其温度迅速提升,并在 393 ℃ 时发生点火。

DNAN 样品在试验过程中经历了固态、固-液混合态、液态和燃烧过程,分别对应 DNAN 的固液相变、慢速分解、快速分解和喷发及点火 4 个阶段,对于 DNAN 烤燃过程有了可视化观察,更深刻地认识了其烤燃过程。见图 7。

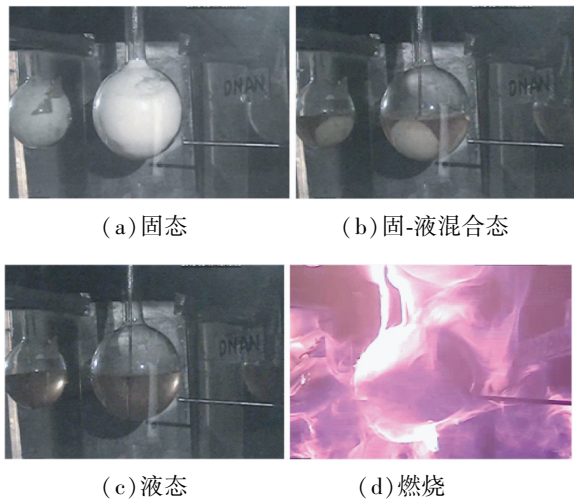


图 7 烤燃过程 DNAN 不同时刻状态照片

Fig. 7 Photographs of DNAN status at different times during cook-off test

3.4 DNAN 基熔铸炸药低易损性试验

RHDL-1 炸药快速烤燃、慢速烤燃和子弹撞击试验结果如图 8 ~ 图 10 所示。

图 8 为 RHDL-1 炸药装药的快速烤燃试验前、后情况。当试验反应响应后,装药弹体保持完整,壳体无明显变形,只有一侧端盖冲开,壳体内尚存未反应的炸药碎块,烤燃箱四周及试验场地周围同时散落未反应炸药碎块。判断其响应等级为燃烧反应。



(a) 试验前 (b) 试验后

图 8 快速烤燃试验

Fig. 8 Results of fast burning test



(a) 试验前 (b) 试验后

图 9 慢速烤燃试验

Fig. 9 Results of slow cook-off test



(a) 试验前 (b) 试验后

图 10 子弹撞击试验

Fig. 10 Results of bullet impact

图 9 为 RHDL-1 炸药装药的慢速烤燃试验前、后情况。装药样品在 187.6 ℃ 发生响应,壳体较完整,烤燃支架基本完好,只有一侧端盖冲开,并有大量炸药燃烧后留下的灰烬。说明 RHDL-1 炸药发生了燃烧反应。

图 10 为 RHDL-1 炸药装药的子弹撞击试验前、后情况。在撞击试验中,子弹径直贯穿试验弹体,一侧端盖冲开,在弹体后方撕裂了 30 mm × 30 mm 的缺口,除子弹穿孔部位外,其他炸药整体保留在弹体中,且无明显变化,见证板完好无变形情况。说明 RHDL-1 炸药发生了局部燃烧反应。

由以上分析可知,RHDL-1 炸药在快速烤燃、慢速烤燃和子弹撞击试验均仅发生燃烧反应,即没有发生比燃烧更剧烈的反应。结果表明,RHDL-1 炸药通过低易损性试验考核。熔铸炸药是以载体炸药为基的连续相炸药,在受到外界的意外刺激作用时,炸药点火后反应的增长过程决定了最终破坏效应的剧烈程度,可能会发生点火→燃烧→燃烧加速→爆轰或者点火→燃烧→燃烧熄灭的连串反应。RHDL-

1 炸药采用 DNAN 作为熔铸载体,当 DNAN 炸药受到机械刺激和热刺激时,初期会发生燃烧反应,但燃烧过程比较温和且不具自持性,即点火未形成快速增长,进而使 RHD1-1 炸药在机械刺激和热刺激的作用下反应较温和,即在快速烤燃、慢速烤燃和子弹撞击等刺激作用下不发生剧烈的反应。

4 结论

- 1)DNAN 的分子结构稳定,在 365.1℃发生热分解反应,5 s 爆发点为 374.1℃,活化能为 215.0 kJ/mol;
- 2)DNAN 的烤燃过程经历 4 个阶段,分别为固-液相变阶段、慢速分解阶段、快速分解阶段和喷发及点火阶段,对 DNAN 烤燃过程有了可视化认识。
- 3)DNAN 炸药具有良好的热安全性,使 DNAN 为基的熔铸炸药在热刺激作用下反应温和,满足低易损炸药的要求。

参 考 文 献

[1] 王昕. 美国不敏感混合炸药的发展现状[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 78-80.
WANG X. Current situation of study on insensitive composite explosives in USA[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2007, 30(2): 78-80.

[2] TEAGUE C A, WILSON A, ALEXANDER B, et al. Next generation IM mortar fill-optimized PAX-33 development and characterization[C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Miami, 2007:15-18.

[3] PELLETIER P, LAROCHE I, LAVIGNE D, et al. Processing studies of DNAN-based melt-pour explosives formulations[C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Tucson, 2009:11-14.

[4] 张光全,董海山. 2,4-二硝基苯甲醚为基熔铸炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 604-609.
ZHANG G Q, DONG H S. Review on melt-castable explosives based on 2,4-dinitroanisole[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(5): 604-609.

[5] 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, 42.
WANG Q H. Overview of carrier explosive formelt-cast composite explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(5): 25-28, 42.

[6] 王红星, 王晓峰, 罗一鸣, 等. DNAN 炸药的烤燃实

验[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 183-186.
WANG H X, WANG X F, LUO Y M, et al. Cook-off test of DNAN explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(2): 183-186.

[7] 陈朗, 李贝贝, 马欣. DNAN 炸药烤特性[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 27-32.
CHEN L, LI B B, MA X. Research on the cook-off characteristics of DNAN explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(1): 27-32.

[8] 刘子德, 智小琦. DNAN 熔铸混合炸药的慢烤试验与模拟[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(12): 178-181.
LIU Z D, ZHI X Q. Slow cook-off test and simulation of DNAN based casting mixed explosive[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2018, 39(12): 178-181.

[9] 刘子德, 智小琦, 周捷, 等. 药量和升温速率对 DNAN 基熔铸炸药烤燃特性的影响 [J]. 爆炸与冲击, 2019, 39(1): 1-5.
LIU Z D, ZHI X Q, ZHOU J, et al. Influence of explosive mass and heating rate on cook-off response characteristics of DNAN based casting explosive [J]. Explosion and Shock Waves, 2019, 39(1): 1-5.

[10] 曾稼, 智小琦, 于永利, 等. 热刺激强度对 DNAN 基熔铸炸药烤燃响应特性的影响 [J]. 火炸药学报, 2018, 41(2): 131-136.
ZENG J, ZHI X Q, YU Y L, et al. Effect of thermal stimulation intensity on cook-off response characteristics of DNAN based castable explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(2): 131-136.

[11] 赵亮, 智小琦, 高峰, 等. DNAN 基熔铸混合炸药慢烤燃的尺寸效应 [J]. 火炸药学报, 2018, 41(2): 159-164.
ZHAO L, ZHI X Q, GAO F, et al. Study on the size effect of cook-off of DNAN based melting and casting mixed explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(2): 159-164.

[12] 牛国涛, 金大勇, 罗一鸣, 等. DNAN 基熔铸炸药工艺特性[J]. 兵工自动化, 2014, 33(7): 86-88.
NIU G T, JIN D Y, LUO Y M, et al. Technical characteristics of DNAN-based melt-casting explosive [J]. Ordnance Industry Automation, 2014, 33(7): 86-88.

[13] POLITZER P, MURRAY J S. Relationships between dissociation energies and electrostatic potentials of C—NO₂ bonds: applications to impact sensitivities [J]. Journal of Molecular Structure, 1996, 376(1): 419-424.

[14] MULLAY J A. A relationship between impact sensitivity and molecular electronegativity [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1987, 12(2): 60-63.