

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.01.004

超细 DADNBF 的性能研究*

沈盼盼^① 杜富贵^② 刘祖亮^①^①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)^②沈阳军区司令部工程科研设计院(辽宁沈阳,110162)

[摘 要] 为了研究超细颗粒 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNBF)的性质,采用溶剂-非溶剂法制备了超细 DADNBF 颗粒。研究了超细 DADNBF 的粒径分布、撞击感度、热稳定性、真空安定性、冲击波感度和飞片起爆感度等性能,并与普通 DADNBF 和超细 HNS-IV 进行比较。研究结果表明: DADNBF 超细化后,样品粒度主要分布在 0.035 ~ 0.316 μm 范围内;比表面积为 25.1 m^2/g ;撞击感度 H_{50} 为 108 cm; DSC 分解放热峰温为 300 $^{\circ}\text{C}$,比细化前降低 13 $^{\circ}\text{C}$;飞片起爆实验最低起爆电压为 2.4 kV;冲击波感度 $X_{50} = 7.54$ mm。超细 DADNBF 综合性能与超细 HNS-IV 接近。

[关键词] 应用化学 超细炸药 热稳定性 冲击起爆 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱

[分类号] TQ560.71 O626.3

引言

超细单质炸药一般指颗粒直径在 0.01 ~ 10 μm 的单质炸药,这类炸药具有颗粒直径小、比表面积大、表面活性原子数目多等显著特点。超细炸药与常规颗粒状态下的单质炸药物化性能有较大的不同,它们具有爆炸能量释放更完全、爆轰波传播更稳定、爆轰临界直径低、对短脉冲具有较高的敏感性等特点。这一系列显著特点激发人们开始研究超细钝感炸药,这类炸药不仅具有对光、电、热和机械撞击等刺激钝感的特性,还具有对短脉冲敏感的特征。因此,超细钝感炸药应用于冲击片雷管,广泛应用于炸弹、导弹和火箭的起爆装置中,能提高武器弹药的安全性和可靠性。

目前,国内外主要开展了超细 HNS-IV 和超细 TATB 的研究,并获得了实际应用。超细 HNS-IV 和超细 TATB 在使用过程中也存在一定的不足:超细 HNS-IV 输出能量较低,使其在袖珍型雷管和钝感传爆系统中的应用受限^[1];超细 TATB 过于钝感,起爆能量偏高,影响武器装备点火可靠性,冲击片雷管大多采用超细 HNS-IV 作为起爆药装药。基于超细 HNS-IV 和超细 TATB 性能的不足,在保证冲击片雷管适当的起爆感度与安全性能前提下,适当提高冲击片雷管的能量输出,有利于促进武器装备小型化,扩大冲击片雷管的使用范围^[2]。

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^[3-5]。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^[6-7]。它的理论密度为 1.91 g/cm^3 ,理论爆速 8340 m/s 。

本文采用溶剂-非溶剂法制备了超细 DADNBF,测试了超细 DADNBF 和原料 DADNBF 的微观结构、粒径、比表面积、热稳定性、真空安定性、爆速、冲击波感度和飞片起爆感度,并与 HNS 的相关性能进行了对比。

1 实验部分

1.1 实验试剂

单质 DADNBF 按文献[7]方法自制;氟橡胶 F₂₃₁₁ 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 1.85 g/cm^3 ;二甲基甲酰胺(DMF),试剂级;乙酸乙酯,分析纯;邻苯二甲酸二丁酯,分析纯。

1.2 原料 DADNBF 的超细化

将实验制备得到的 10 g DADNBF 加入到 100 mL DMF 中,加热混合物至 85 $^{\circ}\text{C}$,并强烈搅拌至固体完全溶解,得到淡黄色溶液,待用。将淡黄色溶液缓慢滴加到 25 $^{\circ}\text{C}$ 蒸馏水中,控制搅拌桨的搅拌速度,使得 DADNBF 迅速分散,结晶,滴加结束后过

* 收稿日期:2013-07-07

作者简介:沈盼盼(1989~),女,硕士研究生,主要研究方向:含能材料的合成和性能研究。E-mail:shenpanpan30@yahoo.cn

通信作者:刘祖亮(1951~),男,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.njust.edu.cn

滤,水洗滤饼 3 次,将所得滤饼放入冰箱冷冻,过夜,冷冻干燥得超细 DADNBF 9.8 g。

1.3 粒度测试

粒度测试采用 MASTERSIZER2000 激光粒度测试仪(英国 Malvern 公司)。

1.4 热性能测试(包括 TG、DSC、VST、热失重)

DSC 测试用 DSC832e 差示扫描量热仪(瑞士 METTLER TOLED 公司),样品 2~3 mg,升温速率 10 °C/min,常压 N₂ 流动气氛,流速为 30 mL/min,样品池为陶瓷坩埚。

TG 用瑞士 METTLER TOLEDO TGA/SDTA851e 热分析仪,测试条件为:样品质量为(2.50±0.02) mg,温度范围为 50~500 °C,气氛为流动氮气,气流速度为 30 mL/min。

VST 测试按照 GJB 772A—1997 方法 502.3 进行,称取(5.0±0.2) g 试样,在(55±2) °C 真空度 9~12 kPa 的真空烘箱内干燥 2 h,称取 3 份(0.6±0.00005) g 试样进行安定性测试。熔点测试按照 GJB772A—1997 方法 411.2 进行,采用 X-4 型数字显示显微熔点测定仪测定。

热失重测试通过耐热试验装置测定受热样品质量减量的方法来确定。控温装置具有良好的保温性和抗爆性,加热功率 1000 W 左右,样品所在的恒温区,温度波动控制在 ±1.5 °C,试验装置位于防爆室内。测定设定加热时间和设定温度条件下的质量减量来表征样品的耐热性,即测定试验设定的加热温度为 200 °C,加热 24 h 时样品的质量减量。

1.5 爆轰性能测试

爆速测试按照 GJB772A—1997 方法 702.1 进行,采用 32 通道 TSN-632M 爆速测定仪测定。

1.6 冲击波感度及飞片起爆感度测试

按照 GJB772A—1997 中 605.1 规定的试验方法(卡片式隔板法),测定原料 DADNBF 和超细 DADNBF 的冲击波感度。

飞片起爆实验及其装置见参考文献[8]。

2 实验结果与讨论

2.1 超细 DADNBF 的粒径、比表面积及微观结构分析

用扫描电镜(SEM)对原料 DADNBF 和超细 DADNBF 的微观结构进行观察,结果见图 1、图 2。

由图 1、图 2 的 SEM 照片可以看出^[9],超细 DADNBF 颗粒多为形状不规则的细小短棒状结构,表面缺陷明显;而原料 DADNBF 颗粒晶体形状比较规则,多为立方体结构,表面光滑,颗粒比较分散。下面再结合原料 DADNBF 和超细 DADNBF 的粒径

分布情况进行进一步分析,二者的粒径分布见图 3、图 4。

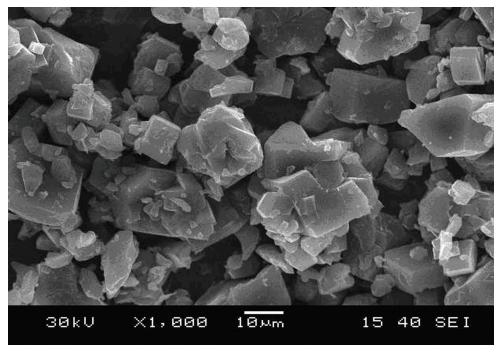


图 1 原料 DADNBF 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of raw DADNBF

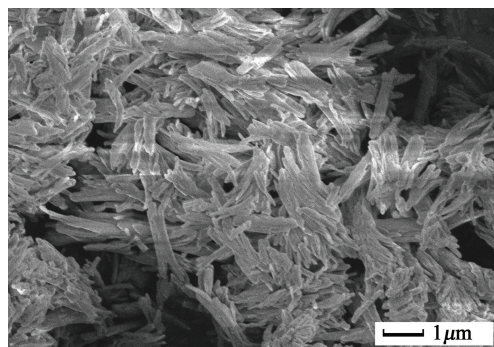


图 2 超细 DADNBF 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of ultrafine DADNBF

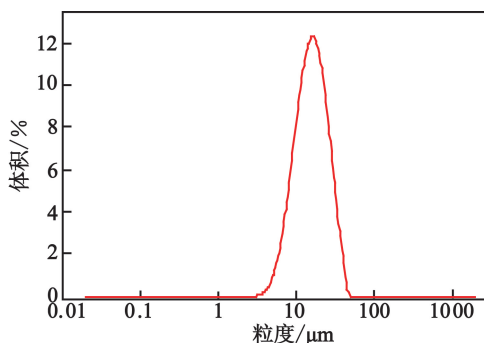


图 3 原料 DADNBF 的粒径分布图

Fig. 3 Particle size distribution of raw DADNBF

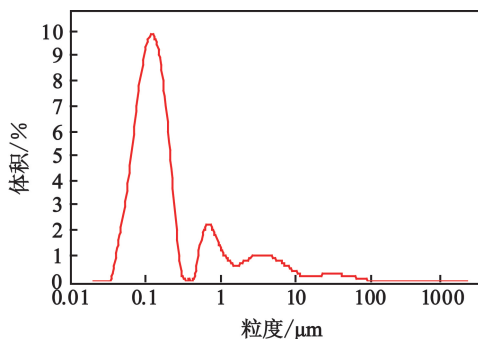


图 4 超细 DADNBF 的粒径分布图

Fig. 4 Particle size distribution of ultrafine DADNBF

由图 3、图 4 粒度测试的结果可知,未经超细化

的原料 DADNBF 的粒度主要分布在 3 ~ 40 μm 之间,粒度为单峰分布^[10],峰值出现在 30 μm 左右;而经超细化制备的超细 DADNBF 的粒度主要分布在 0.035 ~ 0.316 μm 之间,从图 2 中也能看出对超细 DADNBF 存在一定的团聚现象。主要是由于超细化的粒子表面活性增加,颗粒之间吸引力增大,粒子与粒子在相互碰撞的过程中也易相互吸引而团聚。在 0.316 ~ 100 μm 的范围内也有弱小的杂峰,可能是样品中稍有杂质导致的。

用比表面积与孔隙度分析仪多点 BET 法测得两种样品的比表面积分别为 0.227、25.1 m^2/g ,经超细制备的 DADNBF 的比表面积有所增加,具体结果比较见表 1 数据。

表 1 原料 DADNBF 和超细 DADNBF 的粒径、比表面积

Tab.1 Particle size and specific surface area of raw DADNBF and ultrafine DADNBF

炸药	粒径范围/ μm	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
原料 DADNBF	3 ~ 40	0.227
超细 DADNBF	0.035 ~ 0.316	25.1

2.2 超细 DADNBF 的热性能研究

原料 DADNBF 及超细 DADNBF 的 TG、DSC 测试结果见图 5、图 6。

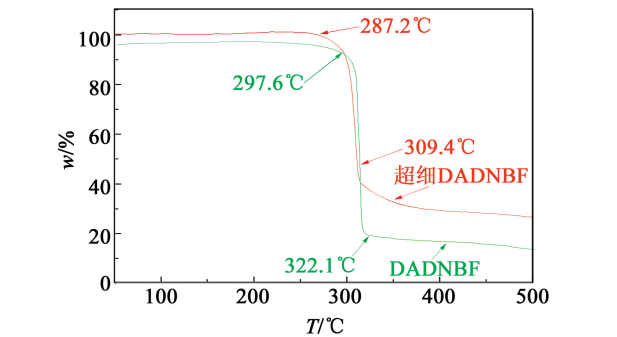


图 5 原料 DADNBF 和超细 DADNBF 的 TG 测试结果
Fig.5 TG curves of raw DADNBF and ultrafine DADNBF

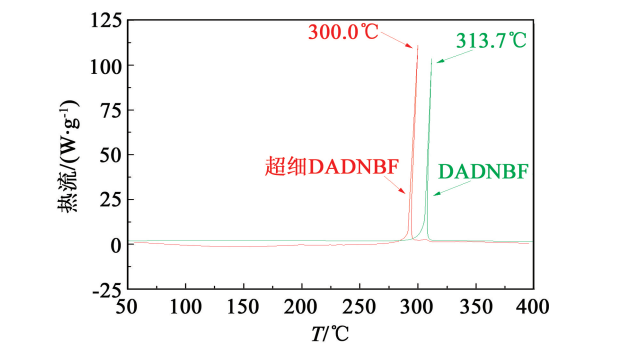


图 6 原料 DADNBF 和超细 DADNBF 的 DSC 测试结果
Fig.6 DSC curves of raw DADNBF and ultrafine DADNBF

通常情况下,单质炸药被超细化后,粒径变小,比表面积增大,晶体颗粒表面活性分子数量增加,单质炸药的燃烧活性提高,总的结果使得单质炸药的热稳定性和安定性略有下降。

由图 5、图 6 结果可知:原料 DADNBF 与超细 DADNBF 的 DSC、TG 曲线接近,热分解机理应该一致。DADNBF 超细化后,其热稳定性略有下降,这与大多数单质炸药结果一致。

TG 实验表明,原料 DADNBF 和超细 DADNBF 于 290 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始分解,原料 DADNBF 结束于 322 $^{\circ}\text{C}$,而超细 DADNBF 却提前至 310 $^{\circ}\text{C}$ 。DSC 实验表明,原料 DADNBF 和超细 DADNBF 分别于 313.7 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ 出现最大放热峰,超细 DADNBF 的分解峰温提前了 13 $^{\circ}\text{C}$ 左右,这与 TG 的实验结果也是一致的。实验表明,DADNBF 超细化后,由于颗粒状态的影响使得热稳定性有一定程度的下降,但其热稳定性仍可以满足耐热炸药的使用要求。

原料 DADNBF 及超细 DADNBF 的真空安定性测试结果见表 2。

表 2 DADNBF、超细 DADNBF 及 HNS-IV 的 VST 数据

Tab.2 Vacuum stability test of raw DADNBF, ultrafine DADNBF and HNS-IV

样品名称	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	测试温度/ $^{\circ}\text{C}$	VST(48 h 放气量)/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
DADNBF	294	200	0.80
超细 DADNBF	294	200	1.02
超细 HNS-IV	317	200	0.96

表 2 测试结果表明,在测试温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,DADNBF 的 48 h 放气量为 0.80 mL/g ,而经超细化之后的 DADNBF 在相同条件下的放气量明显增加,为 1.02 mL/g ,虽然相比超细 HNS-IV 的真空安定性还有一定差距,但相比而言,其安定性已经有大大的改善。

表 3 为 DADNBF 与超细 DADNBF 及 HNS-IV 的热失重数据。

表 3 DADNBF、超细 DADNBF 及 HNS-IV 的热失重数据

Tab.3 Thermogravimetry of raw DADNBF, ultrafine DADNBF and HNS-IV

序号	样品名称	测试温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量损失率/% (24h)
1	DADNBF	200	0.65
2	超细 DADNBF	200	0.89
3	超细 HNS-IV	200	0.76

由表 3 结果可以看出,经超细化的 DADNBF 的质量损失率增加,这是由于超细 DADNBF 的粒度降低,接触面积增加,热传导更迅速,质量损失率因此增加,质量损失率结果与上面的 VST 测试结果一致。

2.3 超细 DADNBF 的爆轰性能和感度研究

由表 4 结果可知,超细 DADNBF 在装药密度约为 1.80 g/cm³ 时,即 95% 最大理论密度(0.95 TMD)时,样品的爆速为 7965 m/s,相同条件下爆速比原料 DADNBF (0.94TMD) 提高 145 m/s。说明 DADNBF 被超细化后,粒径变小,比表面积增大,晶体颗粒表面活性分子数量增加,单质炸药的燃烧活性提高。超细 DADNBF 爆炸反应过程中,燃烧更加完全,反应更接近于理想状态,爆轰波的成长和传播速度更快,爆轰波速度提高。

表 4 原料 DADNBF 和超细 DADNBF 的爆速

Tab. 4 Detonation velocities of raw DADNBF and ultrafine DADNBF		
类别	装药密度/ (g · cm ⁻³)	爆速/ (m · s ⁻¹)
原料 DADNBF (F ₂₃₁₁ , 2.5%)	1.78 (0.94TMD)	7820
超细 DADNBF (F ₂₃₁₁ , 2.5%)	1.80 (0.95TMD)	7965

由表 5 数据可以看出,超细化后的 DADNBF 的撞击感度有所上升,具体原因可结合表 1 有关超细 DADNBF 的粒径和比表面积的结果进行分析。一般而言,单质炸药超细化之后,由于粒度减小,比表面积增大,颗粒表面活性分子增加,单位面积所承受的作用力减小,炸药的导热性提高,撞击感度下降^[11]。由此推断,DADNBF 超细化之后撞击感度应降低,然而测试结果却相反。由于原料 DADNBF 样品表面光滑,颗粒分布均匀,更有利于外界作用力的分散传递,减少相应反应热点,对降低撞击感度有利。结合表 1 和图 1、图 2、图 3、图 4,DADNBF 的微观结构和粒径对撞击感度都有一定的影响,可能是由于微观结构的影响占主导地位,因此 DADNBF 超细化之后撞击感度略有升高。

根据非均质炸药的冲击起爆机理,飞片起爆实验中的冲击波感度取决于爆轰成长阶段^[10]。炸药分子表面的化学反应速率是影响爆轰成长的重要因素。超细 DADNBF 具有较大的比表面积,有利于化学反应速率的提高,从而有利于爆轰的成长。因此,超细 DADNBF 的飞片起爆感度相对于原料 DADNBF 更高。实验结果表明,超细 DADNBF 的最低起爆电压为 2.4 kV,低于原料 DADNBF 的 4.0 kV,与理论分析结果相一致。

表 5 原料 DADNBF 与超细 DADNBF 感度性能

Tab. 5 Sensitivity property of raw DADNBF and ultrafine DADNBF			
炸药	装药密度/ (g · cm ⁻³)	撞击感度 H ₅₀ /cm	最低起爆电压/ kV
原料 DADNBF	1.70 (0.90TMD)	129	4.0
超细 DADNBF	1.70 (0.90TMD)	108	2.4

2.4 超细 DADNBF 与超细 HNS 的综合性能比较

本文将超细 DADNBF 与 HNS-IV 进行了初步的综合性能对比,具体结果见表 6。

由表 6 的结果可以看出:超细 DADNBF 的撞击感度、理论密度和爆速均显著优于超细 HNS-IV,热稳定性、冲击波感度和起爆感度相对超细 HNS-IV 略差,但总体来讲,超细 DADNBF 具有适中的最低起爆电压、安全性能和较高的爆炸性能。因此,对超细 DADNBF 进一步研究具有重要的理论意义。

3 结论

1) 采用溶剂-非溶剂法制备了超细 DADNBF,粒径分布主要在 0.035 ~ 0.316 μm 范围内,比表面积为 25.1 m²/g。

2) 经超细化后的 DADNBF, DSC 分解放热峰温为 300 ℃,比超细化前降低 13 ℃;而 48 h 的真空放气量为 1.02 mL/g,相比超细化之前略有增加。

3) 超细 DADNBF 具有适中的机械感度和较高的飞片起爆感度,撞击感度 H₅₀ 为 108 cm,飞片起爆实验最低起爆电压为 2.4 kV。

表 6 超细 DADNBF 与 HNS-IV 性能对比

Tab. 6 Properties comparison of ultrafine DADNBF and HNS-IV

炸药	理论密度/ (g · cm ⁻³)	DSC 峰温/ ℃	最低起爆电压/ kV	冲击波感度/ mm	撞击感度 / cm	理论爆速/ (m · s ⁻¹)
超细 DADNBF	1.91	300	2.35	7.54	108	8340
超细 HNS-IV	1.74	340	2.11 ^[11]	7.19	63	7200

4)超细 DADNBF 的综合性能与超细 HNS-IV 接近,具有一定的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 盛涤伦,马凤娥.高纯高比表面积 HNS 的研究[J]. 火工品,2001(3):34-37.
Sheng Dilun, Ma Feng'e. Study on the high purity and high specific surface area HNS-F [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2001(3):34-37.
- [2] 董岩,刘祖亮. DADNBF 为基的耐热混合炸药的性能和应用. [J]. 爆破器材,2012,41(4):5-8.
Dong Yan, Liu Zuliang. Properties and application of DADNBF based composite explosives [J]. Explosive Materials, 2012,41(4):5-8.
- [3] 霍欢,王伯周,刘愆,等. 7-氯-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成与表征[J]. 火炸药学报,2009,32(4):31-33.
Huo Huan, Wang Bozhou, Liu Qian, et al. Synthesis and characterization of 7-chloro-4, 6-dinitrobenzofuroxans [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(4):31-33.
- [4] 王乃兴,陈博仁,欧育湘,等. 5-氨基-7-苦氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成[J]. 含能材料,1994,2(1):12-15.
Wang Naixing, Chen Boren, Ou Yuxiang, et al. Synthesis of 5-Amino-7-Bis (Picrylamion) -4, 6-dinitrobenzofuroxans[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1994, 2(1):12-15.
- [5] 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.
Hu Zhiyong, Wang Jianlong. Synthesis of 7-Amino-4, 6-dinitrobenzofuroxans [J]. Tianjin Chemical Industry, 2008,22(2):28-29.
- [6] 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(DADNBF)的合成与表征[J]. 有机化学, 2011,31(1):132-135.
Wang Bozhou, Huo Huan, Li Jizhen, et al. Synthesis and characterization of 4,6-Dinitro-5,7-diaminobenzenfuroxan (DADNBF) [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2011,31(1):132-135.
- [7] Mehilal A K S, Sinha R K, Gandhe B R. Cost-effective synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (DADNBF) and its evaluation in plastic bonded explosives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 102 (2-3):137-145.
- [8] 刘兰,王平,曾贵玉,等. 亚微米 PYX 的制备和性能[J]. 火炸药学报,2009,32(6):44-47.
Liu Lan, Wang Ping, Zeng Guiyu, et al. Preparation and proterties of submicron PYX [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009,32(6):44-47.
- [9] 花成,黄明,黄辉,等. RDX/HMX 炸药晶体内部缺陷表征与冲击波感度研究[J]. 含能材料,2010,18(2):152-157.
Hua Cheng, Huang Ming, Huang Hui, et al. Intragranular defects and shock sensitivity of RDX/HMX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(2):152-157.
- [10] 何志伟. 多氨基多硝基吡啶氮氧化物及其配方的性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.
He Zhiwei. Research on performance of ployamino and ploynitro derivatives of pyridine and their N-oxides and formulations [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [11] 刘玉存,王作山,柴涛,等. HMX 粒度及其级配对接料黏结炸药冲击波感度和爆炸输出能量的影响[J]. 兵工学报,2000, 21(4):357-360.
Liu Yucun, Wang Zuoshan, Chai Tao, et al. Influence of HMX particle size and gradation on the sensitivity and output of a PBX explosive [J]. Acta Armamentarii, 2000, 21(4):357-360.

Properties Research of Ultrafine DADNBF

SHEN Panpan^①, DU Fugui^②, LIU Zuliang^①

^①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

^②Scientific Research and Engineering Designing Institute of Shen Yang Military Command (Liaoning Shenyang, 110162)

[ABSTRACT] In order to study the properties of ultrafine 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (DADNBF), ultrafine DADNBF was prepared using solvent/non-solvent method. The particle size distribution, impact sensitivity, thermal stability, vacuum stability, shock sensitivity and flyer sensitivity of ultrafine DADNBF were comparatively analyzed with raw DADNBF and ultrafine HNS-IV. The results show that the particle size distribution of ultrafine DADNBF is in a range of 0.035-0.316 μm , the specific surface area is 25.1 m^2/g , and the impact sensitivity (H_{50}) is 108 cm. The temperature at the exothermic peak of ultrafine DADNBF is 300 $^{\circ}\text{C}$, 13 $^{\circ}\text{C}$ lower than that of the raw DADNBF. The critical initiation voltage of ultrafine DADNBF in flyer initiation test is 2.4 kV and the shock sensitivity(X_{50}) is 7.54 mm. The comprehensive properties of ultrafine DADNBF are similar to ultrafine HNS-IV.

[KEY WORDS] applied chemistry; ultrafine explosive; impact initiation; 5, 7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan