

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.06.003

# 含能增塑剂 BDNPF/A 与几种高能炸药相容性研究<sup>\*</sup>

马泽文 李 席 韩志伟 王伯良  
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 采用差示扫描量热法(DSC)和X射线衍射法(XRD),研究了含能增塑剂双(2,2-二硝基丙基)缩甲(乙)醛(BDNPF/A)与6种高能炸药[1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)、三氨基三硝基苯(TATB)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)]的相容性。DSC结果表明:BDNPF/A与TATB混合体系相容,与LLM-105混合体系轻微敏感,与ANPyO和HMX混合体系敏感,与CL-20和NTO混合体系危险。XRD结果表明:BDNPF/A与HMX、CL-20和NTO之间存在相互作用。上述试验研究表明,BDNPF/A与CL-20和NTO相容性差,不推荐一起使用。

[关键词] 含能增塑剂;差示扫描量热法;X射线衍射法;相容性

[分类号] TJ55

## Compatibility of Energetic Plasticizer BDNPF/A with Some High Explosives

MA Zewen, LI Xi, HAN Zhiwei, WANG Boliang  
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffractometry (XRD) were used to examine compatibility of energetic plasticizer bis (2,2-dinitropropyl) formal (acetal) (BDNPF/A) with six high explosives, including 2, 6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105), 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB), 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO), cyclotetramethylenete trinitroamine (HMX), 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO). DSC measurements show that BDNPF/A is compatible with TATB, slightly sensitive with LLM-105, sensitive with ANPyO or HMX, and dangerous with CL-20 or NTO. XRD measurements show that there are interactions between BDNPF/A and HMX, or CL-20 and NTO. Results above indicate that BDNPF/A is incompatible with CL-20 or NTO, and is not recommended to be used with either one of them.

[KEYWORDS] energetic plasticizer; differential scanning calorimetry; X-ray diffractometry; compatibility

### 引言

现代战争中,武器系统要求推进剂和混合炸药具有较高的能量和较好的力学性能,且具有较低的感受度<sup>[1]</sup>。增塑剂的使用可以降低推进剂和混合炸药的加工工艺难度,改善力学性能,还具有一定的降感作用<sup>[2]</sup>。但增塑剂的添加会降低推进剂和弹药的能量,因此,为增加能量、改善氧平衡,有效方法之一是用钝感、高能的含能增塑剂取代原配方中的惰性增塑剂。在众多含能增塑剂中,双(2,2-二硝基丙基)缩甲(乙)醛(BDNPF/A)因能量较高、稳定性持

久和增塑性能优异,而被许多推进剂和混合炸药的研究者看重<sup>[2]</sup>。BDNPF/A 增塑剂由于具有良好的氧平衡、适宜的密度、较大的黏度和较高的能量<sup>[3]</sup>,而被广泛应用于炸药和推进剂中。在国外,BDNPF/A 含能增塑剂已在一系列 C MDB 推进剂、PAX (如 PAX-11 和 PAX-29 等)钝感炸药<sup>[4]</sup>和 PBX (如 PBXN-105 和 PBXN-106 等)塑性黏结炸药中得到广泛应用<sup>[5]</sup>,BDNPF/A 的使用使得这些推进剂和混合炸药不仅在能量上得到很大的提高<sup>[2]</sup>,也使它们具有较好的敏感性。在国内,BDNPF/A 在推进剂和混合炸药领域的使用报道并不多见。鉴于BDNPF/A 的上述优点,笔者认为,BDNPF/A在国内推进剂及

<sup>\*</sup> 收稿日期:2017-05-26  
基金项目:江苏省自然科学基金——青年基金项目(BK20150780);江苏高校优势学科建设工程资助项目  
作者简介:马泽文(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料相容性研究。E-mail:1821928522@qq.com  
通信作者:韩志伟(1984-),男,讲师,主要从事爆炸力学研究。E-mail:hzw0821@yahoo.com.cn

混合炸药领域的使用有广阔的前景。但含能材料组分之间的相容性研究也是确定其能否进一步应用的前提<sup>[6-7]</sup>,所以,研究 BDNPF/A 与常用高能炸药的相容性具有很大的必要性。

提高主体炸药的能量是提高推进剂及混合炸药能量的主要方法。当前研究的热点是将六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)、3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF)、奥克托今 (HMX) 等高能炸药应用于推进剂和混合炸药的配方中。而在推进剂和混合炸药配方设计中引入 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪 (LLM-105)、三氨基三硝基苯 (TATB)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO)、3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮 (NTO) 等新型高能钝感炸药是提高其能量的同时得到理想感度的有效途径<sup>[8]</sup>。

本文中,采用差示扫描量热法 (DSC) 和 X 射线衍射法 (XRD) 对 BDNPF/A 与 LLM-105、TATB、ANPyO、HMX、CL-20 和 NTO 这 6 种高能炸药之间的相容性及相互作用进行了分析和讨论,为 BDNPF/A 在推进剂和混合炸药配方设计中的应用提供参考。

## 1 试验

### 1.1 材料和仪器

材料:BDNPF/A,淡黄色液体,黎明化工研究院;工业级的 LLM-105、TATB、ANPyO、HMX、CL-20 和 NTO,纯度均为 99%,甘肃银光化工工业集团有限公司。

仪器:DSC204 F1 型差示扫描量热仪,德国耐驰公司;电子天平,分度值为  $1.0 \times 10^{-5}$  g,日本岛津公司;X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司。

### 1.2 试验条件

按照 GJB772A—1997 502.1 安定性和相容性差热分析和差示扫描量热法、北约标准 STANAG 4147 要求,进行 DSC 法相容性试验。DSC 测试时,BDNPF/A 的样品质量为  $(0.70 \pm 0.05)$  mg,混合体系中 BDNPF/A 与高能炸药的质量比为 1:1,氮气气氛,流速 60 mL/min,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,不锈钢坩埚。

为和 DSC 法保持相对一致性,且使两组分混合均匀,XRD 测试时混合体系中 BDNPF/A 与高能炸药的质量比为 1:1<sup>[9]</sup>,测试角  $2\theta$  的范围是  $5^\circ \sim 60^\circ$ ,扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ 。

### 1.3 DSC 测试

分析含能材料的相容性有很多方法,如真空安

定性法、差热分析法、差示扫描量热法、微热量热法、气相色谱法等,其中最常用的是真空安定性法、差热分析法和差示扫描量热法<sup>[10]</sup>。由于 DSC 法具有快速、操作简单、试样量少和操作安全等优点,因此具有广泛的应用性,也是目前用于判定含能材料相容性的最常见方法<sup>[11]</sup>。

Kawamoto 等<sup>[12]</sup>于 1968 年提出以混合物体系峰值分解温度与体系组分中较低分解温度的差值(峰温降低值)  $\Delta T_p$  为相容性的判定依据,简称 ABCD 判据。该判据中共有 A、B、C、D 4 个等级: $0 \sim 2^\circ\text{C}$ ,混合体系相容,相容性评价为 A; $3 \sim 5^\circ\text{C}$ ,混合体系轻微敏感,相容性评价为 B; $6 \sim 15^\circ\text{C}$ ,混合体系敏感,相容性评价为 C;高于  $15^\circ\text{C}$ ,则混合体系危险,相容性评价为 D。大量研究者用 ABCD 判据研究含能材料组分之间的相容性<sup>[13]</sup>。本文中,也采用 ABCD 判据来评价 BDNPF/A 与上述 6 种高能炸药的相容性。

### 1.4 XRD 测试

在研究材料相容性领域,很多研究者就曾使用 XRD 作为一种辅助验证手段<sup>[14-15]</sup>。Li 等<sup>[9]</sup>曾用 XRD 法研究高能炸药 CL-20 与几种钝感炸药之间的相容性,并得到与 DSC 测试结果较一致的结果。本文中,选用德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 射线衍射仪对样品进行表征,测试时采用波长 0.154 06 nm 的铜靶。

利用 XRD 研究混合体系的相互作用的依据为:若混合体系的 XRD 谱图特征峰仅仅是体系中各组分特征峰的叠加,则认为组分间无相互作用;若出现新的特征峰、特征峰的偏移、消失、特征峰显著变宽或特征峰强度的显著增强,则认为体系组分间存在相互作用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DSC 测试结果分析

从图 1(a)中 LLM-105 的 DSC 热分解曲线可以看出,在试验温度范围内,LLM-105 存在两个放热分解峰,没有吸热熔融峰。第 1 个放热峰峰温为  $320.5^\circ\text{C}$ ,为主要放热峰,且其峰型较为尖锐;第 2 个放热峰峰温为  $356.1^\circ\text{C}$ ,放热量较小。BDNPF/A 的热分解过程较为缓慢,且初始分解温度和热分解峰温均显著低于 LLM-105。BDNPF/A 与 LLM-105 混合后,LLM-105 的热分解峰温提前,且其主要分解峰与 BDNPF/A 的分解峰有统一的趋势。(BDNPF/A)/LLM-105 混合体系的峰值分解温度较 BDNPF/A 单

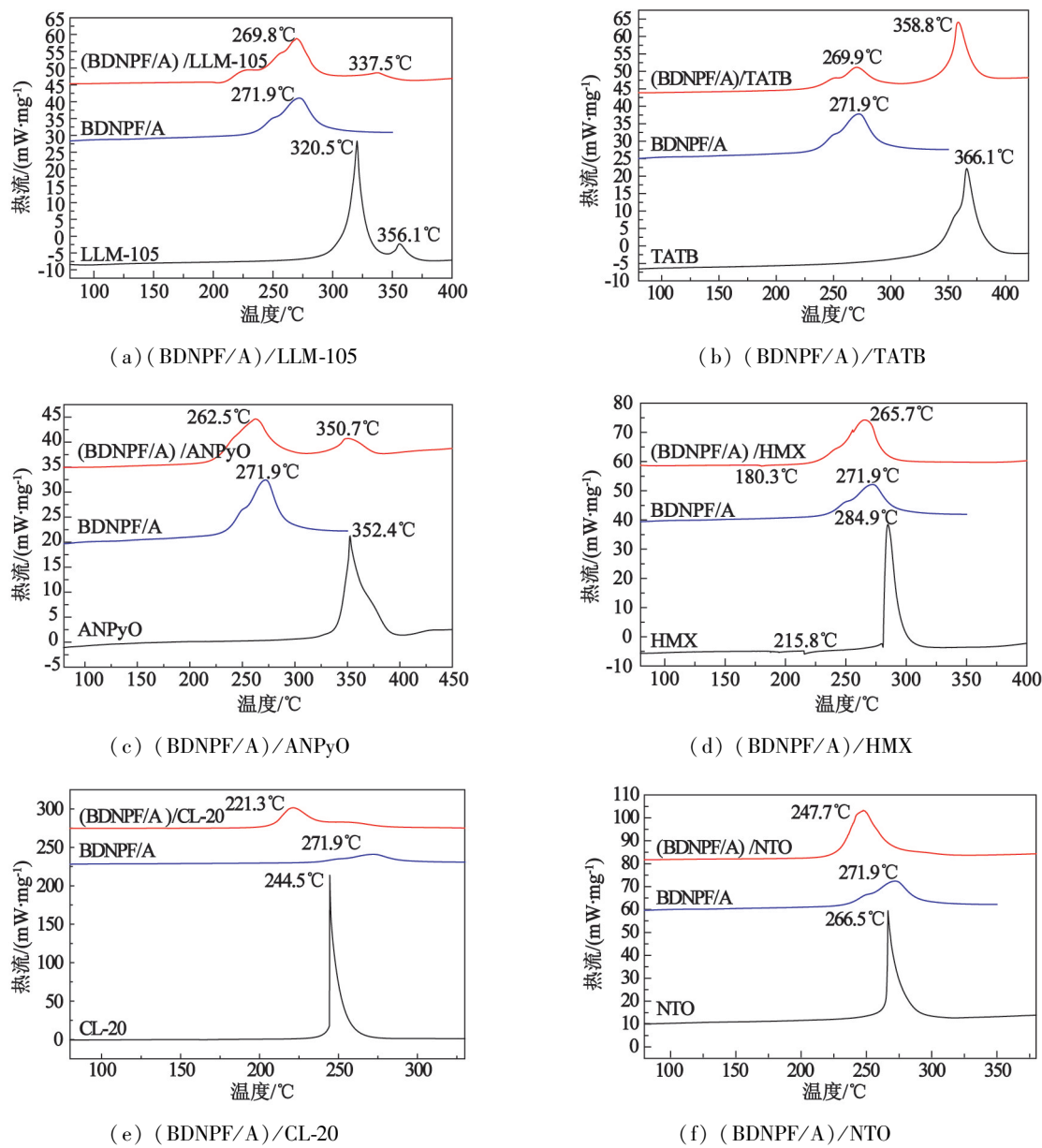


图 1 升温速率为 10 °C/min 时 BDNPF/A 与炸药的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of BDNPF/A and explosives at a heating rate of 10 °C/min

独体系降低了 2.1 °C。根据 ABCD 判据,可以认为 BDNPF/A 和 LLM-105 混合体系轻微敏感,相容性评价为 B。

由图 1(b)可知,TATB 的 DSC 曲线存在单一放热峰,且初始分解温度和热分解峰温均显著高于 BDNPF/A。BDNPF/A 与 TATB 混合后,BDNPF/A 首先发生分解,混合物的 DSC 曲线存在 2 个明显的放热阶段,分别归属于 BDNPF/A 和 TATB 的放热分解过程。这表明 BDNPF/A 与 TATB 之间没有明显的相互作用,混合后基本不影响各自的分解历程。在 (BDNPF/A)/TATB 混合体系中,BDNPF/A 的峰值分解温度较 BDNPF/A 单独体系降低了 2.0 °C。根据 ABCD 判据,可认为 BDNPF/A 和 TATB 混合体系

相容,相容性评价为 A。

从图 1(c)分析可知,ANPyO 的 DSC 曲线存在单一放热峰,且初始分解温度和热分解峰温均显著高于 BDNPF/A。BDNPF/A 与 ANPyO 混合后,BDNPF/A 首先发生分解,混合物的 DSC 曲线存在两个明显的放热阶段,分别归属于 BDNPF/A 和 ANPyO 的放热分解过程。BDNPF/A 的加入使得 ANPyO 的热分解峰值温度提前,热分解速率变慢。(BDNPF/A)/ANPyO 混合体系中,BDNPF/A 的峰值分解温度较 BDNPF/A 单独体系降低了 9.4 °C。根据 ABCD 判据,可认为 BDNPF/A 和 ANPyO 混合体系敏感,相容性评价为 C。

由图 1(d)可知,HMX 的 DSC 曲线存在单一放

热峰, HMX 在 214 ~ 220 ℃ 左右有一个热流强度较弱的吸热峰, 与之对应的过程可归属于  $\beta$ -HMX 转变成  $\delta$ -HMX 的晶型转变。HMX 与 BDNPF/A 混合后, (BDNPF/A)/HMX 混合物的 DSC 曲线存在一个主要的放热峰, 峰值分解温度较 BDNPF/A 和 HMX 均有所下降, 且晶型转变温度提前。(BDNPF/A)/HMX 混合物的峰值分解温度较 BDNPF/A 降低了 6.2 ℃。因此, 根据 ABCD 判据, 可认为 BDNPF/A 和 HMX 的混合体系敏感, 相容性评价为 C。

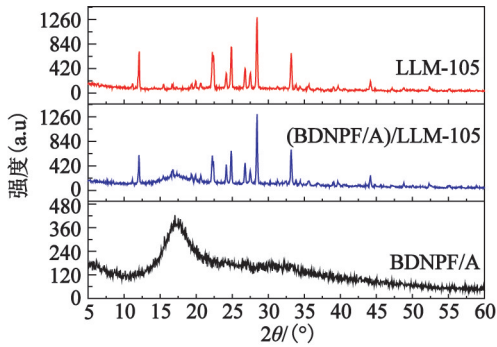
从图 1(e) 可看出, CL-20 的初始分解温度和热分解峰温均低于 BDNPF/A。(BDNPF/A)/CL-20 混合物的 DSC 曲线存在单一放热峰, 混合体系的初始分解温度和热分解峰温较 CL-20 均有所降低, 且热分解速率变慢, 热分解时间变长。(BDNPF/A)/CL-

20 混合物的峰值分解温度较 CL-20 降低了 23.2 ℃。根据 ABCD 判据, 可认为 BDNPF/A 和 CL-20 混合体系危险, 相容性评价为 D。

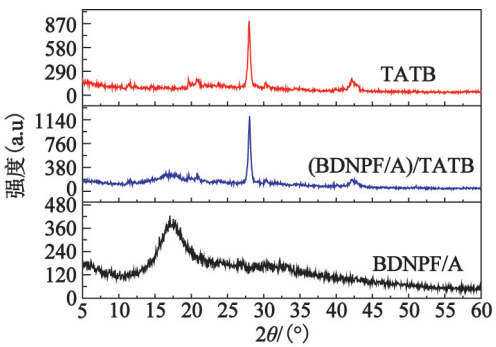
由图 1(f) 可知, NTO 的初始分解温度和热分解峰温均低于 BDNPF/A。(BDNPF/A)/NTO 混合物的 DSC 曲线存在单一放热过程, 初始分解温度和热分解峰温较 NTO 均有所降低, 且热分解速率变慢。(BDNPF/A)/NTO 混合物的峰值分解温度较 NTO 降低了 18.8 ℃。根据 ABCD 判据, 可认为 BDNPF/A 和 NTO 混合体系危险, 相容性评价为 D。

2.2 XRD 测试结果分析

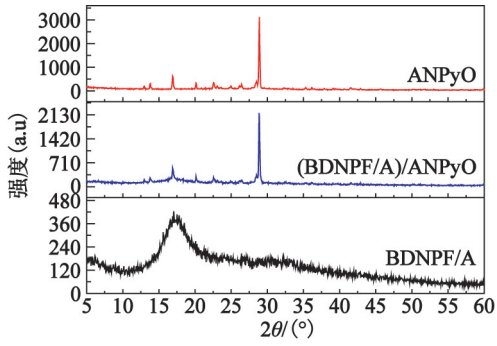
从图 2 可以看出, 液态 BDNPF/A 为非晶态。分析 (BDNPF/A)/LLM-105、(BDNPF/A)/TATB 和 (BDNPF/A)/ANPyO 体系的 XRD 谱图可知, 混合体



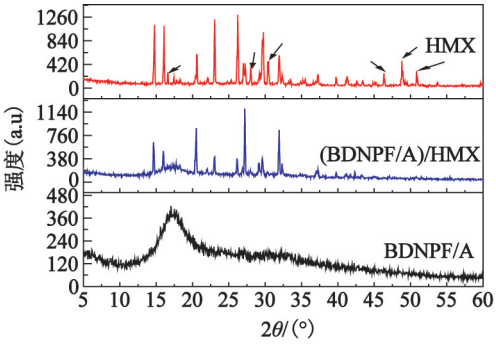
(a) (BDNPF/A)/LLM-105



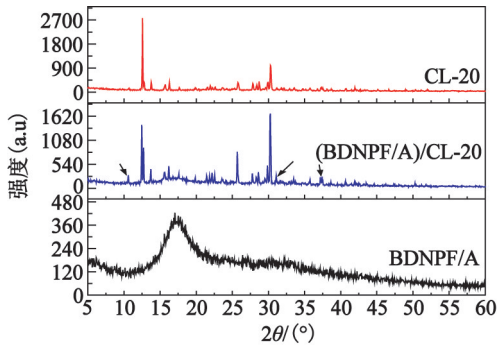
(b) (BDNPF/A)/TATB



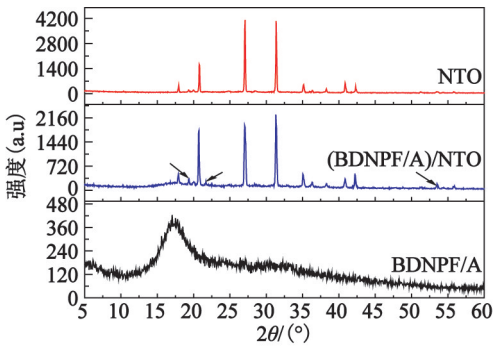
(c) (BDNPF/A)/ANPyO



(d) (BDNPF/A)/HMX



(e) (BDNPF/A)/CL-20



(f) (BDNPF/A)/NTO

图 2 BDNPF/A 与炸药及混合物的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffractogram of BDNPF/A, explosives and their mixtures



系的特征衍射峰相较单质炸药单独体系的特征衍射峰,并没有增加或者消失。因此,可认为(BDNPF/A)/LLM-105、(BDNPF/A)/TATB 和(BDNPF/A)/ANPyO 混合体系中高能炸药的晶体结构没有发生变化,组分间不存在相互作用。

图 2(d) 中, HMX 单独体系在  $2\theta$  为  $16.3^\circ \sim 16.7^\circ$ 、 $27.5^\circ \sim 28.2^\circ$ 、 $30.2^\circ \sim 30.7^\circ$ 、 $46.0^\circ \sim 46.6^\circ$ 、 $48.5^\circ \sim 49.2^\circ$ 、 $50.6^\circ \sim 51.3^\circ$  范围内均有特征衍射峰, 而(BDNPF/A)/HMX 混合体系在上述范围内的特征衍射峰消失, 表明混合体系中 HMX 的晶体结构发生变化, 组分间存在较强的相互作用, 与 DSC 结果一致。

图 2(e) 结果表明, (BDNPF/A)/CL-20 混合体系与 CL-20 单独体系相比, 在  $2\theta$  为  $10.3^\circ \sim 10.8^\circ$ 、 $30.9^\circ \sim 31.4^\circ$ 、 $36.9^\circ \sim 37.6^\circ$  范围内有新的特征衍射峰出现, 表明混合体系中 CL-20 的晶体结构发生变化, 组分间存在较强的相互作用, 与 DSC 测试结果一致。

由图 2(f) 可知, (BDNPF/A)/NTO 混合体系较 NTO 单独体系在  $2\theta$  为  $19.1^\circ \sim 19.6^\circ$ 、 $21.2^\circ \sim 22.2^\circ$ 、 $53.1^\circ \sim 53.9^\circ$  范围内均有新的特征衍射峰出现, 表明混合体系中 NTO 的晶体结构发生了变化, BDNPF/A 与 NTO 间存在较强的相互作用, 这与 DSC 测试结果一致。

### 3 结论

采用 DSC 法和 XRD 法分别测试并分析了含能增塑剂 BDNPF/A 与 6 种高能炸药的相容性, 得出了以下结论:

1) 采用 DSC 分析方法, 得到单独体系及二元混合体系在  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率下的 DSC 曲线。用 ABCD 判据来评价含能增塑剂 BDNPF/A 与 6 种高能炸药的相容性, 研究表明: (BDNPF/A)/TATB 混合体系相容性评价为 A, 混合体系相容; (BDNPF/A)/LLM-105 混合体系相容性评价为 B, 混合体系轻微敏感; (BDNPF/A)/ANPyO 和 (BDNPF/A)/HMX 混合体系相容性评价为 C, 混合体系敏感; (BDNPF/A)/CL-20 和 (BDNPF/A)/NTO 混合体系相容性评价为 D, 混合体系危险。

2) 用 XRD 法为辅助验证手段研究 BDNPF/A 与 6 种高能炸药的相容性, 研究表明: (BDNPF/A)/HMX、(BDNPF/A)/CL-20 和 (BDNPF/A)/NTO 体系组分之间存在较强的相互作用。

3) 上述试验研究表明, BDNPF/A 与 CL-20 和

NTO 相容性差, 不建议一起使用。

### 参 考 文 献

- [1] 李俊贤. 化学推进剂用精细化学品发展概况[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 19(1): 1-7.
- [2] 刘长波, 朱天兵, 马英华, 等. BDNPF/A 增塑剂的性能及其应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(1): 23-27.  
LIU C B, ZHU T B, MA Y H, et al. Properties and its application of BDNPF/A plasticizer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2010, 8(1): 23-27.
- [3] 朱天兵, 张寿忠, 刘长波, 等. 2, 2-二硝基丙醇最新合成进展及其应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(3): 32-36.  
ZHU T B, ZHANG S Z, LIU C B, et al. Latest synthesis progress of 2, 2-dinitropropanol and its application[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2012, 10(3): 32-36.
- [4] BALAS W, HATCH R. CL-20 aluminized PAX explosives formulation development, characterization, and testing[C]//NDIA 2003 IM/EM Technology Symposium. Miami, 2003.
- [5] 朱天兵, 刘长波, 张寿忠, 等. BDNPF/A 含能增塑剂在炸药中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(4): 29-32.  
ZHU T B, LIU C B, ZHANG S Z, et al. Application of BDNPF/A energetic plasticizer in explosives[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(4): 29-32.
- [6] 毕福强, 樊学忠, 付小龙, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐和 CMDB 推进剂组分的相互作用研究[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(2): 214-218.  
BI F Q, FAN X Z, FU X L, et al. Interaction of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate with CMDB propellant components[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 37(2): 214-218.
- [7] 巨荣辉, 李吉祯, 樊学忠, 等. DAATO3.5 与 CMDB 推进剂组分的相互作用及相容性[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 249-255.  
JU R H, LI J Z, FAN X Z, et al. Interaction and compatibility of DAATO3.5 with main components of CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(3): 249-255.
- [8] 赵超. 高能钝感混合炸药的研究进展及发展趋势[J]. 兵工自动化, 2013, 32(1): 67-70.  
ZHAO C. Research progress and trend of insensitive high mixture explosives[J]. Ordnance Industry Automation, 2013, 32(1): 67-70.

- [9] LI X, LIN Q H, ZHAO X Y, et al. Compatibility of 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane with a selection of insensitive explosives[J]. Journal of Energetic Materials, 2017, 35(2):188-196.
- [10] 王瑞, 孟子晖, 薛敏, 等. DSC 法研究高能炸药 TEX 与推进剂组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2):66-69.
- WANG R, MENG Z H, XUE M, et al. Compatibility of high energetic explosive TEX with components of propellants by DSC method[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(2):66-69.
- [11] 张燕, 黄韵东, 陈雪飞. DNMT 与 RDX 的相容性研究[J]. 山东化工, 2015, 43(4):10-11.
- ZHANG Y, HUANG Y D, CHEN X F. Study on compatibility of DNMT and RDX[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 43(4):10-11.
- [12] KAWAMOTO A M, PARDINI L C, REZENDE L C. Synthesis of copper chromite catalyst[J]. Aerospace Science and Technology, 2004, 8(7):591-598.
- [13] 杨钊飞, 赵凤起, 李鑫. 含能材料相容性评定方法研究进展[J]. 四川兵工学报, 2015, 36(3):141-146.
- YANG Z F, ZHAO F Q, LI X. Research progress on methods of evaluating of energetic materials compatibility[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2015, 36(3):141-146.
- [14] 范海波, 刘艳林, 杨荣杰, 等. 芳炔树脂/POSS 固化相容性及热稳定性研究[J]. 材料工程, 2014(3):1-6.
- FAN H B, LIU Y L, YANG R J, et al. Compatibility and thermostability between polyarylacetylene composites and polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(3):1-6.
- [15] TIȚA B, FULIAȘ A, BANDUR G, et al. Compatibility study between ketoprofen and pharmaceutical excipients used in solid dosage forms[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2011, 56(2):221-227.