

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.03.007

DNAN/DNTF 二元共熔物在热和机械刺激下的安全性研究^{*}

高 杰 王红星 金大勇 郭 昕 王 玮
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 为了获取 DNAN/DNTF 二元共熔物安全性的变化规律,利用机械感度仪和 DSC 测试得到了 DNAN、DNTF 及二元共熔物的机械感度和热分解曲线,并采用 Materials Studio 软件对二元共熔物进行了分子动力学模拟。结果表明,二元共熔物的机械感度和热感度均随 DNTF 含量的提高而变差。DNTF 引发键 N—O 的最大键长均随 DNTF 含量的增加而变大,共熔物的结构稳定性变差,与共熔物机械和热刺激下的安全性变化趋势一致。DNTF 引发键 N—O 的最大键长可以作为 DNAN/DNTF 二元共熔物机械感度和热安全性相对大小的理论判据。

[关键词] DNAN;DNTF;熔铸炸药;机械感度;热分解;分子动力学

[分类号] TJ55;O64

Safety of DNAN/DNTF Binary Eutectic under Thermal Stimulation and Mechanical Stimulation

GAO Jie, WANG Hongxing, JIN Dayong, GUO Xin, WANG Wei
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to obtain the change rule of safety of DNAN/DNTF binary eutectic, the mechanical sensitivity and thermal decomposition curves of DNAN, DNTF and DNAN/DNTF binary eutectic were obtained by using mechanical sensitivity apparatus and DSC, and the molecular dynamics simulation of the binary eutectic was performed by Materials Studio Software. Results show that mechanical sensitivity and thermal sensitivity of the binary eutectic decrease with the increase of DNTF content. With the increase of DNTF content, maximum bond lengths of N—O initiated by DNTF increase, and the structural stability of the eutectic becomes worse, which was consistent with the changing trend of safety of the eutectic under mechanical stimulation and thermal stimulation. Maximum bond length of DNTF initiating bond (N—O) can be used as a theoretical criterion for the relative degree of mechanical sensitivity and thermal safety of DNAN/DNTF binary eutectic.

[KEYWORDS] DNAN; DNTF; malt-cast explosive; mechanical sensitivity; thermal decomposition; molecular dynamics

引言

目前,世界上应用于武器装备最广泛的军用混合炸药是以 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)作为液相载体炸药的熔铸炸药。但研究表明,TNT 自身的能量较低,并存在渗油和易损性差等缺点;研究一种各项性能优异的载体炸药替代 TNT 具有强烈的军事需求^[1-2]。含能低共熔物具有安全性和能量性能可调

等特点,是 TNT 替代物研究的一个重要方向^[3]。

2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)性能优良,具有较好的安全性,以其为载体可有效地解决熔铸炸药的安全性问题;但其能量较低,难以满足现代武器弹药对高威力的追求^[4-8]。3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)是一种高能、低熔点炸药,作为熔铸载体炸药具有较好的综合性能;但它的熔点较高,在 110 ℃左右,这个温度达到了传统熔铸载体炸药的熔点温度的上限,在装药工艺方面产生了不利影响^[9-11]。

^{*} 收稿日期:2021-01-24
基金项目:国防重大专项
第一作者:高杰(1986—),男,副研究员,主要从事炸药配方及装药技术研究。E-mail:njustgj@sina.com

DNAN 与 DNTF 可形成共熔物,在一定程度上可改善二者单独使用时存在的一些问题^[12-14],如 DNAN 的加入可降低 DNTF 的工艺温度、冲击波感度等。但针对 DNAN/DNTF 二元共熔物在热和机械刺激下的安全性研究报道较少。

本文中,开展了 DNAN/DNTF 二元共熔物机械感度和热分解特性变化规律的研究,并结合分子动力学模拟分析了 DNTF 对混合体系感度的影响机理,为 DNAN/DNTF 二元共熔体系在熔铸炸药中的应用提供参考。

1 试验部分

1.1 原材料与仪器

原材料:DNAN,纯度 99% 以上,湖北东方化工有限公司;DNTF,纯度 99% 以上,西安近代化学研究所。

仪器:WL-1 型撞击感度仪和 WM-1 型摩擦感度仪,西安近代化学研究所;449C 型 DSC 分析仪,德国耐驰公司。

1.2 样品制备

将按比例称量好的 DNAN、DNTF 放在夹套式混药锅中,在 120 ℃ 条件下使样品充分熔化并搅拌均匀,然后将混合均匀的样品倒入样品盘中,自然冷却后制成粉状试样,用于机械感度实验和 DSC 热分解特性试验。

1.3 试验方法

机械感度试验:分别按照 GJB772A—1997 方法 601.1 和 601.2 进行撞击感度试验和特性落高试

验;按照 GJB772A—1997 方法 602.1 进行摩擦感度试验。

DSC 试验:采用高压差示扫描量热 (PDSC) 方法对样品进行分析。升温速率:10 ℃/min;温度范围:室温 ~ 45℃;压力:2 MPa;气氛:N₂;样品质量:(2.0 ± 0.1) mg。

2 结果与讨论

2.1 机械感度分析

DNAN/DNTF 不同摩尔比混合体系的撞击感度 (P_I)、特性落高 (H_{50}) 和摩擦感度 (P_F) 测试结果如表 1 所示。

由表 1 试验结果可知,随着 DNAN/DNTF 二元共熔体系中 DNTF 含量的增加,混合体系的撞击感度和摩擦感度均增大;由于试验设备的能力限制,特性落高 H_{50} 的最大值为 125.9 cm,因此,DNTF 摩尔分数在 35% 以下时,混合体系的特性落高 H_{50} 无法进行对比分析。当 DNTF 的摩尔分数大于等于 35% 时,随着 DNTF 含量的增大,特性落高 H_{50} 值减小,说明混合体系在撞击下的安全性降低。DNTF 的晶面间距较大,并且形成层状结晶;当受到撞击或摩擦刺激时,DNTF 层状结晶结构的层间容易产生滑移,产生摩擦和剪切作用,使得 DNTF 的机械感度较高^[12]。DNAN/DNTF 混合体系在 $n(\text{DNAN}) : n(\text{DNTF}) = 63.3 : 36.7$ 时形成低共熔物^[14]。当 DNTF 摩尔分数大于 36.7% 时,混合体系为低共熔物与 DNTF 的混合物,低共熔物包覆在 DNTF 晶体表面,由于共熔物的感度相对较低,在 DNTF 结晶滑

表 1 DNAN/DNTF 二元共熔物组成及机械感度测试

Tab. 1 Composition of DNAN/DNTF binary mixture and mechanical sensitivity test results

样品	$n(\text{DNAN}) : n(\text{DNTF})$	$m(\text{DNAN}) : m(\text{DNTF})$	$m(\text{DNAN})/\text{g}$	$m(\text{DNTF})/\text{g}$	$P_I/\%$	H_{50}/cm	$P_F/\%$
1 [#]	100 : 0	100 : 0	100	0	12	≥125.9	16
2 [#]	90 : 10	85.1 : 14.9	71.28	12.48	16	≥125.9	20
3 [#]	80 : 20	71.7 : 28.3	63.36	24.96	24	≥125.9	20
4 [#]	70 : 30	59.7 : 40.3	55.44	37.44	28	≥125.9	24
5 [#]	65 : 35	54.1 : 45.9	61.78	50.86	36	86.2	32
6 [#]	60 : 40	48.6 : 51.4	47.20	49.92	36	83.2	32
7 [#]	50 : 50	38.8 : 61.2	39.60	62.40	56	69.2	48
8 [#]	40 : 60	29.7 : 70.3	31.68	74.88	56	58.9	60
9 [#]	30 : 70	21.4 : 78.6	23.76	87.36	72	37.2	68
10 [#]	20 : 80	13.7 : 86.3	15.84	99.84	76	33.9	72
11 [#]	10 : 90	6.6 : 93.4	5.94	84.24	80	33.1	76
12 [#]	0 : 100	0 : 100	0	100.00	88	20.0	84

移时低共熔物能有效降低摩擦和剪切作用;因此,DNTF 含量越多,DNAN/DNTF 混合体系的机械感度越高。反之亦然。

2.2 热分解特性分析

DNAN、DNTF 及不同比例 DNAN/DNTF 二元共熔体系的 PDSC 曲线如图 1 所示。图 1 中分别给出了 DNAN、DNTF 及各混合物的分解温度 t_p ,由于试验中发现 2 MPa 压力下 DNAN 的分解峰不明显,DNAN 的热分解曲线为 6 MPa 下的试验结果。可以看出,DNAN 的分解温度为 373.2 °C,DNTF 的分解温度为 280.5 °C。DNTF 的摩尔分数在 10% ~ 50% 时,在分解曲线上有两个分解峰,第一个为 DNTF 的分解峰,第二个为 DNAN 的分解峰。第一个分解峰温在 281 ~ 285 °C 之间,较 DNTF 的分解温度有所提高;第二个分解峰温在 308 ~ 346 °C 之间,较 DNAN 的分解温度有所降低。由于混合体系中 DNAN 的影响,DNTF 的分解温度有所提高,而 DNTF 使 DNAN 的分解温度降低。DNTF 的摩尔分数在 60% ~ 90% 时,二元共熔体系只有一个分解峰,在 283 °C 左右,较 DNTF 的分解温度提高了 3 °C 左右。这是由于 DNAN 的热安定性较好,延缓了 DNTF 的分解,而 DNTF 的含量较高时,DNTF 分解时放出大量热和分解产物,促进了 DNAN 的分解;因此,DNTF 含量较高时混合体系存在一个分解峰,并且分解温度较 DNTF 有所提高。

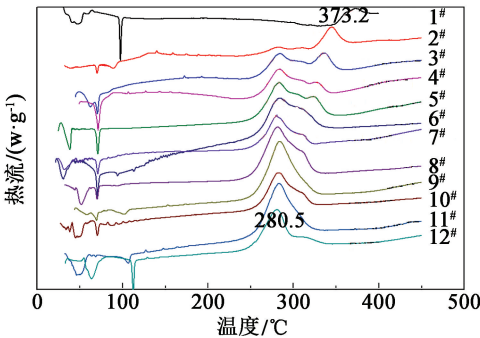


图1 DNAN、DNTF 及不同比例

DNAN/DNTF 二元共熔体系 PDSC 热分解曲线

Fig.1 PDSC thermal decomposition curves of

DNAN, DNTF and DNAN/DNTF binary mixtures

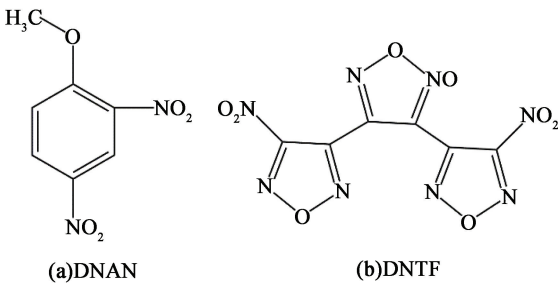


图2 DNAN、DNTF 分子结构图

Fig.2 Molecular structure of DNAN and DNTF

DNTF(4 × 3 × 3) 超晶胞结构;DNAN/DNTF 混合体系的计算模型^[2,15] 通过 Materials Studio 软件中的 Amorphous 工具建立,每一混合体系模型中,DNAN、DNTF 的分子数之和均为 100。按照需要的 DNAN、DNTF 的摩尔比建立 DNAN/DNTF 混合体系模型,计算 DNAN/DNTF 混合体系的摩尔比分别为 80 : 20、60 : 40、40 : 60、20 : 80,4 种计算模型的初始密度、各组分的分子数及计算体系的原子数如表 2 所示。计算模型的初始密度根据 DNAN (1.56 g/cm³)、DNTF (1.937 g/cm³) 的理论密度和混合体系中各组分的质量分数计算得到。对建立的晶胞结构进行几何优化,并在 NVT 系综 240 ~ 480 °C 条件下对优化后的晶胞进行淬火处理,使体系能量最低,去除内应力。晶胞建立后,运用 Forcite 模块和 Compass 力场,在 298 K、1.01 × 10⁵ Pa 条件下,采用 Andersen 控温方法和 Berendsen 控压方法进行总时长 1 000 ps、时间步长 1 fs 的 NPT 分子动力学模拟。MD 计算中选取范德华作用截断半径为 15.5 × 10⁻¹⁰ m,并采用 Edward 方法计算静电作用。DNTF、DNAN/DNTF 混合体系的平衡结构如图 3 所示。

表2 混合体系计算模型初始参数

Tab.2 Initial parameters of calculation
model of the mixed system

样 品	$n(\text{DNAN}) :$ $n(\text{DNTF})$	DNAN 分子数	DNTF 分子数	原子数	初始密度/ (g · cm ⁻³)
I	80 : 20	80	20	2 040	1.65
II	60 : 40	60	40	2 080	1.73
III	40 : 60	40	60	2 120	1.81
IV	20 : 80	20	80	2 040	1.87

3 DNAN/DNTF 二元熔铸复合载体
炸药分子动力学模拟

3.1 模型建立及 MD 模拟细节

DNAN、DNTF 的分子结构如图 2 所示。根据 CCDC 中 665080 号 DNTF 晶体结构参数,搭建

3.2 计算结果分析

对于系列结构或热分解机理相似的爆炸物,其引发键键级越小,则感度越大。该原理在各类型多系列高能化合物的撞击感度判别中得到了广泛应用。通常,分子中化学键的键级越大,键长便越小;反之亦然。经典分子动力学模拟虽不涉及电子结构、

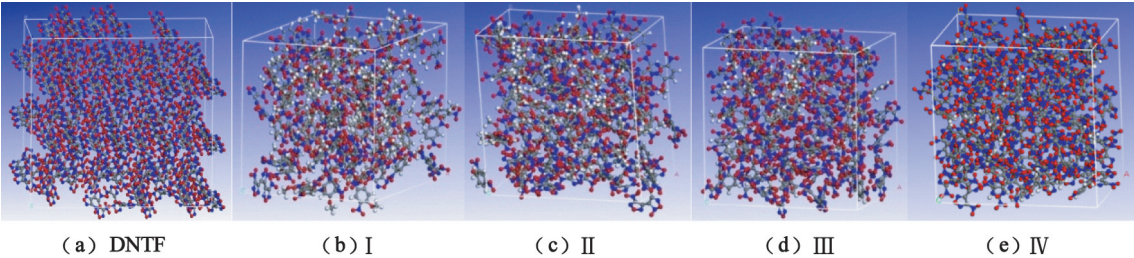


图 3 DNTF、DNAN/DNTF 共熔体系平衡结构

Fig. 3 Equilibrium structure of DNTF and DNAN/DNTF eutectic system

不能提供键级参数,但能给出键长的统计分布规律。因此,可以通过分子动力学模拟得到的键长分布对高能化合物的稳定性进行对比分析^[15]。

混合体系中,DNTF 的感度较高,DNTF 分子中最不稳定的键有两个,一个是五元环与 NO₂ 相连的 C—N 键,另外一个五元环中的 N—O 键,这两个键均可能为 DNTF 的引发键^[16]。

表 3 为二元共熔体系与纯 DNTF 中 DNTF 引发键 C—NO₂、N—O 的最可几键长 L_p 、最大键长 L_m 和平均键长 L_a 。

表 3 DNAN/DNTF 二元共熔体系 DNTF 引发键键长分布

Tab. 3 DNTF initiates bond length distribution in the DNAN/DNTF binary eutectic system				
样品	$n(\text{DNAN}) : n(\text{DNTF})$	键长	C—NO ₂	N—O
10 ⁻¹⁰ m				
I	80 : 20	L_p	1.40	1.28
		L_a	1.41	1.31
		L_m	1.46	1.40
II	60 : 40	L_p	1.41	1.29
		L_a	1.42	1.31
		L_m	1.49	1.42
III	40 : 60	L_p	1.40	1.30
		L_a	1.41	1.31
		L_m	1.49	1.43
IV	20 : 80	L_p	1.40	1.30
		L_a	1.42	1.32
		L_m	1.50	1.45
V	0 : 100	L_p	1.41	1.28
		L_a	1.42	1.32
		L_m	1.49	1.46

图 4 给出了 C—NO₂、N—O 引发键的 L_p 、 L_m 和 L_a 随 DNTF 含量增加的变化规律。由图 4 可以看出,二元共熔体系中,随 DNTF 含量的增加,DNTF 分子中 C—NO₂ 的键长没有明显变化,并与纯 DNTF

中 C—NO₂ 的键长相当;说明 DNAN 的加入并未使 C—NO₂ 键的稳定性增加。二元共熔体系中,DNTF 含量的增大,N—O 键的 L_p 和 L_a 变化不大,并与纯 DNTF 相当;但 N—O 键的 L_m 随 DNTF 含量的增加而变大,且小于纯 DNTF 分子中 N—O 键的键长;这说明 DNAN/DNTF 二元共熔体系的稳定性随着 DNTF 含量的增加而减弱。这一结果与 DNAN/DNTF 二元共熔体系中 DNTF 含量越高,机械感度越高,热安全性越差的试验结果是一致的。从结构稳定性的角度考虑,DNAN 的加入会对 DNTF 起到钝化作用,DNTF 引发键 N—O 的 L_m 可以作为 DNAN/DNTF 二元共熔体系机械感度和热安全性相对大小的理论判据。

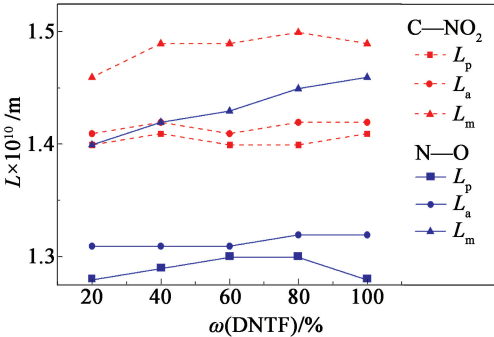


图 4 DNTF 引发键键长随 DNTF 含量的变化趋势

Fig. 4 Change trend of initiates bond length with DNTF content

4 结 论

- 1)随着 DNTF 含量的提高,DNAN/DNTF 二元共熔体系机械感度增大,机械刺激下的安全性变差。
- 2)随着 DNTF 含量的提高,DNAN/DNTF 二元共熔体系热安全性变差。DNTF 的摩尔分数在 10% ~ 50% 时,存在 DNAN 和 DNTF 两个分解峰;DNTF 的摩尔分数在 60% ~ 90% 时,只存在 DNTF 分解峰,DNAN 热分解峰消失。
- 3)通过分子动力学模拟可知,随着二元共熔体

系中 DNTF 含量的增加,DNTF 分子五元环中的 N—O 的键长呈现逐渐增大的趋势,DNAN/DNTF 共熔体系的结构稳定性变差。DNTF 引发键 N—O 的最大键长 L_m 可以作为 DNAN/DNTF 二元共熔体系机械感度和热安全性相对大小的理论判据。

参考文献

- [1] 王亲会. 一种新型熔铸炸药研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 46-47, 55.
WANG Q H. A new melt-cast explosive formulation[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004, 12(1): 46-47, 55.
- [2] LIU N, ZEMAN S, SHU Y J, et al. Comparative study of melting points of 3, 4-bis (3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF)/1, 3, 3-trinitroazetidine (TNAZ) eutectic compositions using molecular dynamic simulations[J]. The Royal Society of Chemistry, 2016(6): 59141-59149.
- [3] 陈玲, 舒远杰, 徐瑞娟, 等. 含能低共熔物研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 108-115.
CHEN L, SHU Y J, XU R J, et al. Review on energetic eutectic[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(1): 108-115.
- [4] 赵凯, 王浩, 王玮, 等. DNAN 力学性能分析[J]. 火炸药学报, 2016, 39(4): 68-72.
ZHAO K, WANG H, WANG W, et al. Analysis of the mechanical properties of DNAN[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(4): 68-72.
- [5] 王红星, 蒋芳芳, 王浩, 等. DNAN 在 RDX 中的非等温结晶动力学[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 423-426.
WANG H X, JIANG F F, WANG H, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of DNAN in RDX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(4): 423-426.
- [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] 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.
- [8] 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.
- [9] 王亲会. DNTF 基熔铸炸药的性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 57-59.
WANG Q H. Properties of DNTF-based melt-cast explosives[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2003, 26(3): 57-59.
- [10] 王亲会, 张亦安, 金大勇. DNTF 炸药的能量及可熔铸性[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 14-16.
WANG Q H, ZHANG Y A, JIN D Y. Energy and castibility of DNTF explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2004, 27(4): 14-16.
- [11] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高能量密度材料 3, 4-二硝基呋喃基氧化呋喃性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 155-158.
HU H X, ZHANG Z Z, ZHAO F Q, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF[J]. Acta Armamentarii, 2004, 25(2): 155-158.
- [12] 王浩, 王亲会, 黄文斌, 等. DNAN 降低 DNTF 冲击波感度研究[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 435-438.
WANG H, WANG Q H, HUANG W B, et al. Shock sensitivity of DNTF reduced by using DNAN[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004, 18(4): 435-438.
- [13] 赵凯, 罗一鸣, 谢中元, 等. 工艺温度对 DNTF/DNAN 二元共熔物传爆性能影响[J]. 火工品, 2013(6): 45-47.
ZHAO K, LUO Y M, XIE Z Y, et al. The effect of process temperature on the booster performance of DNTF/DNAN eutectic mixture [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2013(6): 45-47.
- [14] 高杰, 王浩, 罗一鸣, 等. DNAN/DNTF 混合体系的二元相图及其机械感度研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 213-218, 224.
GAO J, WANG H, LUO Y M, et al. Study on binary phase diagram of DNAN/DNTF mixed system and its mechanical sensitivity[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(2): 213-218, 224.
- [15] 肖继军, 朱卫华, 朱伟, 等. 高能材料分子动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [16] 王浩, 高杰, 陶俊, 等. DNTF/HATO 混合体系安全性及分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 897-901.
WANG H, GAO J, TAO J, et al. Safety performances and molecular dynamics simulation of DNTF/HATO [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(11): 897-901.