

文章编号: 1003-1480 (2020) 06-0030-04

DAAF 不敏感传爆药的制备及性能研究

解佳妮¹, 刘淑杰¹, 武碧栋¹, 李 英², 任大为¹, 王晶禹¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原, 030051;

2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原, 030003)

摘 要: 为了优化 DAAF 的形貌及热稳定性, 采用自组装技术在不同工艺条件下对 DAAF 进行细化, 结果在温度为 16℃、溶剂非溶剂比为 1:40、搅拌速度为 150r/min 条件下制备的 DAAF 呈球状且表面光滑, 流动性好。采用 Materials studio 对 DAAF 和 3 种氟橡胶黏结剂之间的界面相互作用能进行模拟计算, 确定 F₂₆₀₂ 为包覆黏结剂。用水悬浮法制备 DAAF 基 PBX 炸药, 相比原料 DAAF, DAAF/F₂₆₀₂ 放热峰温有所延迟, 平均活化能提高了 3.59kJ/mol, 热爆炸临界温度提高了 8.15℃, 其热稳定性有所提高且机械性能稳定, 有望替代 TATB 成为不敏感传爆药中的主体炸药而广泛应用。

关键词: 传爆药; DAAF; 结合能; 氟橡胶; 热稳定性; 机械感度

中图分类号: TQ563

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2020.06.008

Preparation and Performance Study of DAAF Insensitive Booster

XIE Jia-ni¹, LIU Shu-jie¹, WU Bi-dong¹, LI Ying², REN Da-wei¹, WANG Jing-yu¹

(1. Shanxi Ultrafine Powder Engineering Technology Research Center, School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051; 2. Shanxi Beifang Xing'an Chemical Industry Co. Ltd., Taiyuan, 030003)

Abstract: In order to optimize the morphology and thermal stability of DAAF, self-assembly technology was used to refine DAAF under different process conditions, and as the temperature is 16℃, the ratio of solvent to nonsolvent is 1:40, and the stirring speed is 150r/min, the prepared DAAF has a spherical shape with a smooth surface and good flowability. The interface interaction energy between DAAF and three fluororubber adhesives was simulated and calculated by Materials studio, and adhesive F₂₆₀₂ was determined for coating. The DAAF-based PBX explosive was prepared by the water suspension method, compared to the raw material, its exothermic peak temperature is delayed. The average activation energy is increased by 3.59 kJ/mol and the critical temperature of thermal explosion is increased by 8.15℃, which indicated its thermal stability is increased, meanwhile, the mechanical sensitivity of DAAF/F₂₆₀₂ is low. The study show it can be expected to replace TATB as the main explosive in the insensitive booster.

Key words: Booster; DAAF; Binding energy; Fluororubber; Thermal stability; Mechanical sensitivity

随着武器系统的发展和战争环境的恶化, 不敏感弹药成为世界各国弹药的发展趋势, 不仅要求不敏感弹药要有射程远、杀伤力高、射击准确等性能, 还要求在弹药使用过程中具有安全性^[1-2]。3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃 (DAAF) 是一种高能钝感型单

质炸药^[3-5], 相比 TATB 具有耐热性好、生成焓高、机械感度低等良好的性能^[6]。因此用 DAAF 基 PBX 代替 TATB 具有潜在的应用前景。孟俞富等^[7]对 DAAF 的提纯方法进行了探索。Lili Qiu^[8]等对 DAF 和 DAAF 的溶解度进行研究, 得出溶解度随温度升高而增加。

收稿日期: 2020-08-29

作者简介: 解佳妮(1994-), 女, 硕士, 主要从事混合炸药配方与工艺研究。

基金项目: 装备预研领域基金 (61406190401); 国家自然科学基金青年基金 (22005275)。

Xu-yang Li^[9]对 DAAF 的合成方法进行了探索改进。但目前对 DAAF 的形貌及性能进行探索的比较少。因此,本文对 DAAF 进行细化,研究不同工艺条件对 DAAF 形貌的影响,并计算了 DAAF 与不同黏结剂的结合能,选出最优黏结剂,用溶液水悬浮法对其进行包覆,对样品的形貌、晶型和热性能进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

DAAF 自制;二甲基亚砜(DMSO)、乙酸乙酯试剂为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP 分子量 360 000),上海麦克林生化科技有限公司;循环水式多用真空泵(SHZ-D),上海力辰邦西仪器科技有限公司;S4800 型冷场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;DSC-800 型差示扫描量热仪,上海盈诺精密仪器有限公司;X 射线衍射仪(DX-2700),丹东浩元仪器有限公司。

1.2 实验过程

首先将一定量 DAAF 溶于 DMSO 中,超声搅拌完全溶解;将 PVP 溶解在 400mL 水中,用蠕动泵将 DAAF 溶液以 2.5mL/min 的速度缓慢滴加到装有非溶剂的烧瓶中,加入后烧瓶中颜色立即变成黄色。过滤、洗涤、真空冷冻干燥得到 DAAF 晶体。采用扫描电子显微镜对 DAAF 晶体的形貌进行分析表征。

2 结果与讨论

2.1 溶剂非溶剂比对 DAAF 形貌的影响

将一定量 DAAF 溶于固定体积 DMSO 中,超声搅拌完全溶解;水作为非溶剂,将 1g PVP 分别溶解在 250 mL(1:25)、400 mL(1:40)和 500 mL(1:50)水中,将 DAAF 溶液以 2.5 mL/min 的速度缓慢滴加到水中,持续搅拌 40min。扫描电镜图如图 1 所示。

由图 1 可以看出,当溶剂/非溶剂比为 1:25 时,DAAF 颗粒分布不均匀且形貌不规则;当溶剂/非溶剂比为 1:40 时,DAAF 颗粒分布均匀统一,形貌类似球状;当溶剂/非溶剂比为 1:50 时,DAAF 颗粒类似

球状但团聚较为明显。可以看出比例过小,会使 DAAF 出现团聚,所以选择溶剂/非溶剂比为 1:40。

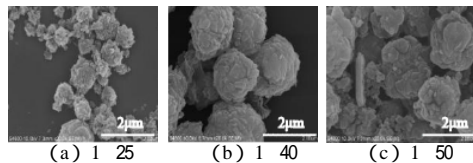


图 1 不同溶剂非溶剂比下 DAAF 的 SEM 图

Fig.1 SEM photos of DAAF prepared under different ratio of solvent to nonsolvent

2.2 搅拌速度对 DAAF 形貌的影响

将一定量 DAAF 溶于固定体积 DMSO 中,超声搅拌完全溶解;将 1g PVP 溶解在 400mL 水中,以 2.5mL/min 速度将 DAAF 溶液缓慢滴加到水中,持续搅拌 40min,转速分别为 150r/min,300r/min 和 450r/min。扫描电镜图如图 2 所示。

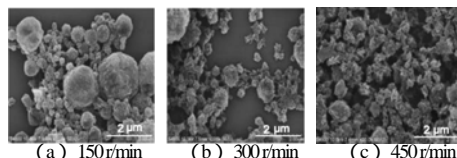


图 2 不同搅拌速度下 DAAF 的 SEM 图

Fig.2 SEM photos of DAAF prepared under different stirring speeds

由图 2 可以看出,当转速为 150r/min 时,DAAF 颗粒出现表面较光滑的球形化效果,晶面缺陷少且晶粒之间更加紧实,当转速为 300r/min 时,DAAF 颗粒是无序球状,但成型颗粒较少,存在许多碎晶;当转速为 450r/min 时,DAAF 颗粒形貌不规则,片状晶体团聚,无球状。搅拌速度过快,水流会形成漩涡,从而使 PVP 胶束打碎,不能形成球状颗粒。因此选择搅拌速度为 150r/min,DAAF 颗粒表面光滑无缺陷。

以上研究表明在溶剂非溶剂比为 1:40、搅拌速度为 150r/min 的情况下,DAAF 呈球状且表面光滑,流散性好。

3 DAAF 与高分子黏结剂的模拟

3.1 计算方法

根据 DAAF 衍射实验结果,构建其晶胞模型。采用 Morphology 模块中的 Growth Morphology 方法对 DAAF 晶体的真空形貌进行模拟预测,得到了 DAAF 晶体的形貌和主要晶面,分别为(100)、(011)和(110)。选取几种常用黏结剂氟橡胶 F₂₃₁₁、F₂₃₁₄ 和

F₂₆₀₂, 对 DAAF 与黏结剂先进行分子动力学模拟, 再进行结合能的运算。计算模型如图 3 所示。

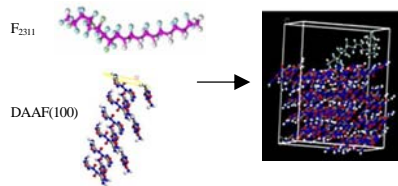


图 3 结合能结构计算模型

Fig.3 Model of calculating binding energy structure

3.2 结合能

结合能 (E_{bind}) 可以准确地反映黏结剂与晶体混合的能力。通过 NVT 系统模拟后得到的最终平衡结构计算 DAAF 与 3 种黏结剂的结合能。

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}} = -(E_{\text{total}} - E_{\text{polymer}} - E_{\text{DAAF}}) \quad (1)$$

式 (1) 中: E_{total} 为 PBX 体系的总能量; E_{polymer} 为黏结剂的能量; E_{DAAF} 为 DAAF 的能量; E_{inter} 为黏

结剂与 DAAF 不同晶面间的相互作用能。结合能越大, 说明相互作用越强, 该体系也越稳定, DAAF 与黏结剂间的相容性也越好。因每种黏结剂在 DAAF 基 PBX 中的含量不相同, 因此将单位质量的黏结剂定义为平均结合能 E_{bind}' 。将 3 种 DAAF 基 PBX 的结合能计算结果列于 1。由表 1 可以看出, 对于 DAAF 的同一个晶面, 它与不同种类的黏结剂的结合能都不相同。3 种黏结剂与 (110) 面的结合能最大, 说明在 DAAF 分子的 (110) 面, 分子分布比较集中, 因此向晶体中加入黏结剂体系, 大多都趋向于 (100) 面。并且可以看出 F₂₃₁₁ 和 F₂₆₀₂ 2 种黏结剂在 DAAF 同一个晶面的结合能相差不是很大。总体来说, DAAF 与几种黏结剂之间的相互作用能从大到小依次为:

F₂₆₀₂、F₂₃₁₁、F₂₃₁₄。

表 1 3 种高聚物与 DAAF 不同晶面的结合能

Tab.1 The binding energy of three kinds of polymers with different crystal faces of DAAF

晶面	黏结剂	$E_{\text{total}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{DAAF}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{polymer}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{bind}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{bind}}' /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
011	F ₂₃₁₁	-32 274.575 88	-30 632.718 83	-1 392.552 322	249.304 723	53.04
	F ₂₃₁₄	-31 553.201 43	-30 666.809 86	-724.540 184 4	161.851 383 1	29.43
	F ₂₆₀₂	-33 519.207 73	-30 754.493 34	-2 555.661 918	209.052 470 5	41.81
100	F ₂₃₁₁	-32 918.227 63	-31 350.547 44	-1 380.629 043	187.051 143 7	39.80
	F ₂₃₁₄	-32 473.305 48	-31 522.720 3	-787.803 675 6	162.781 500 1	29.60
	F ₂₆₀₂	-34 309.713 08	-31 544.100 06	-2 557.286 799	208.326 214 5	41.67
110	F ₂₃₁₁	-32 256.691 72	-30 642.974 63	-1 358.307 257	255.409 835 2	54.34
	F ₂₃₁₄	-31 661.202 41	-30 648.983 42	-781.996 916 6	230.222 081 3	41.86
	F ₂₆₀₂	-33 736.367 16	-30 891.037 07	-2 571.162 296	274.167 798 9	54.83

4 DAAF 基 PBX 的制备及性能测试

4.1 实验步骤

将一定质量的 F₂₆₀₂ 氟橡胶溶于乙酸乙酯中 配制 成黏结剂质量分数为 5% 的溶液。将细化后的 DAAF 炸药颗粒加入装有一定量蒸馏水的广口瓶中, 并将水浴锅的温度设置为 60 , 打开真空系统, 设置压力, 调节搅拌速度为 350r/min, 使炸药在水中均匀分散。然后缓缓向悬浮液中加入黏结剂溶液, 直至出现颗粒, 再过滤、洗涤、干燥。

4.2 样品表征

4.2.1 XRD 测试

使用 X 射线衍射分析仪对原料 DAAF 和 DAAF/F₂₆₀₂ 进行测试分析, X 射线衍射图谱如图 4 所示。由图 4 可以看出, 经过包覆后的 DAAF 和原料 DAAF 的主要衍射峰位置基本一致, 说明对 DAAF 进行包覆后晶型并没有发生改变, 只是峰形变宽、峰

强减弱。说明用黏结剂包覆在 DAAF 表面可以有效削弱 DAAF 的衍射峰强度。

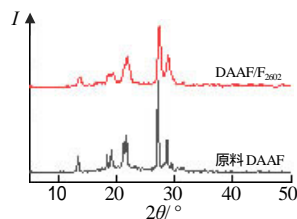


图 4 原料 DAAF 与 DAAF/F₂₆₀₂ 的 XRD 图

Fig. 4 XRD curve of raw materials DAAF and DAAF/F₂₆₀₂

4.2.2 DSC 分析

通过 DSC 分析原料 DAAF 和 DAAF/F₂₆₀₂ 在 10℃·min⁻¹ 时的热性能, 结果如图 5 所示。

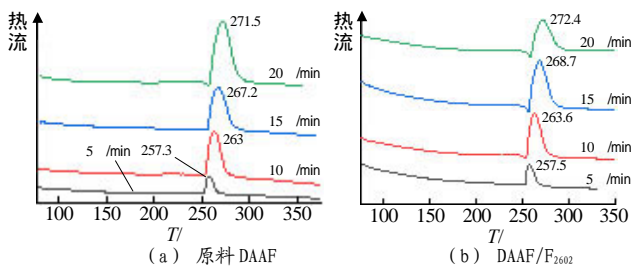


图 5 原料 DAAF 和 DAAF/F₂₆₀₂ 的 DSC 图

Fig. 5 DSC curves of raw materials DAAF and DAAF/F₂₆₀₂

通过 Kissinger 法、Ozawa 法和 Starink 法求得样品 DAAF 和 DAAF/F₂₆₀₂ 的表观活化能 (E) 和指前因子 (A), 并估算出它的热爆炸临界温度, 如表 2 所示。

由图 5 可以看出 DAAF 经过包覆后, 相比原料

DAAF, 其 4 个峰温均有所延迟, 由表 2 可知, DAAF/F₂₆₀₂ 的平均活化能相比 DAAF 提高了 3.59 kJ/mol, 热爆炸临界温度提高了 8.15, 表明耐热性提高。

表 2 DAAF 和 DAAF/F₂₆₀₂ 的热力学参数

Tab.2 Thermal decomposition kinetic parameters of DAAF and DAAF/F₂₆₀₂

试样	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			Kissinger 法 $\lg A$	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
	Kissinger 法	Ozawa 法	Starink 法				
DAAF	204.59	213.45	205.48	17.05	207.84	247.5	257.57
DAAF/F ₂₆₀₂	208.14	217.12	209.04	17.10	211.43	254.3	265.72

4.2.3 机械感度测试

采用 GJB 772A-1997 中的特性落高法对原料 DAAF 和 DAAF/F₂₆₀₂ 的撞击感度进行了测试, 使用 12 型落锤仪, 重量为 2.5kg 的落锤。并采用 GJB 772A-1997 中的爆炸概率法进行摩擦感度测试, 采用摩擦感度测试仪, 每个样品药量为 20mg, 机械感度测试结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 不论是 DAAF 原料还是包覆后的 DAAF 都很钝感。

表 3 原料 DAAF 和 DAAF/F₂₆₀₂ 的机械感度

Tab.3 Mechanical sensitivity of raw materials DAAF and DAAF/F₂₆₀₂

样品	特性落高 H_{50}/cm	摩擦感度 $P/\%$
原料 DAAF	>100	0
DAAF/F ₂₆₀₂	>100	0

5 结论

(1) 通过研究不同工艺条件对 DAAF 形貌及粒度的影响, 得出最优条件为溶剂非溶剂比 1:40, 搅拌速度 150r/min。(2) 对 DAAF 晶体的生长形貌进行预测, 得出主要晶面为 (001)、(100) 和 (110) 面。对 DAAF 和 3 种黏结剂之间的结合能进行计算, 其从大到小依次为: F₂₆₀₂、F₂₃₁₁、F₂₃₁₄。(3) 对细化的 DAAF 微球进行包覆后, 耐热性有所提高, 且机械性能稳定。

参考文献:

[1] 张保良, 张红, 李哲. 低易损性炸药的应用研究[J]. 兵工自

动化, 2017(07): 9-11.

- [2] 李小东, 张锡铭, 杨武, 等. CL-20/FOX-7 基 PBX 的制备及其性能表征[J]. 含能材料, 2019(7): 587-593.
- [3] 张朝阳. 含能材料能量-安全性间矛盾及低感高能材料发展策略[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 2-10.
- [4] Francois E G, Chavez D E, Sandstrom M M. The development of a new synthesis process for 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran (DAAF)[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2010, 35(6): 529-534.
- [5] 高莉, 杨红伟, 汤永兴, 等. 偶氮及氧化偶氮咪唑化合物的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 47-51.
- [6] 李洪珍, 黄明, 黄奕刚, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮咪唑及其氧化偶氮咪唑的研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 192-195.
- [7] 孟俞富, 王小旭, 张勇, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮咪唑的合成及纯化[J]. 火炸药学报, 2018, 41(06): 27-31.
- [8] Qiu L, Li Y, Wang Z, et al.. Investigation of the solubility of 3,4 - diaminofurazan (DAF) and 3,3' - diamino - 4,4' - azoxyfuran (DAAF) at temperatures between 293.15K and 313.15K[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2016, 41(5):883-887.
- [9] Xu-Yang Li, Bi-Dong Wu, Shu-jie Liu, Chong-wei An, Jing-yu Wang. An insensitive booster explosive: DAAF surface-coated with VitonA [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2018, 15(3): 445-455.