

文章编号: 1003-1480 (2022) 01-0053-05

DAAF/HATO基PBX炸药的制备与表征

周近强¹, 解佳妮¹, 王 东², 刘淑杰¹, 武碧栋¹, 安崇伟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. 山西江阳兴安民爆器材有限公司, 山西 太原, 030051)

摘 要: 为了促进高能钝感炸药的发展, 制备了 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮氧化呋咱 (DAAF) 与 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐 (HATO) 形成的复合炸药。首先, 采用自组装重结晶技术制备了 DAAF/HATO 复合粒子; 然后, 采用水悬浮法制备了 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 复合材料, 并对样品的形貌、粒径分布、晶体结构、热性能以及撞击感度进行表征和测试。研究表明: DAAF/HATO 为规则形态的花瓣状球体, DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 呈球形, 粒径范围为 1~2mm, 表面致密光滑; 相比 DAAF/HATO, DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的平均表观活化能提高了 29.24kJ·mol⁻¹, 并且安全性能显著提高。

关键词: PBX 炸药; DAAF; HATO; 含能微球; 热分解分析

中图分类号: TQ564

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.01.012

Preparation and Characterization of DAAF/HATO-based PBX Explosive

ZHOU Jin-qiang¹, XIE Jia-ni¹, WANG Dong², LIU Shu-jie¹, WU Bi-dong¹, AN Chong-wei¹, WANG Jing-yu¹

(1. Shanxi Superfine Powder Center, School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051; 2. Shanxi Jiangyang Xing'an Civil Explosive Equipment Co. Ltd., Taiyuan, 030051)

Abstract: In order to promote the development of high-energy insensitive explosives, the preparation of the composite explosive formed by 3,3'-diamino-4,4'-azofuroxan (DAAF) and 1,1'-dihydroxy-5,5'-bitetrazole dihydroxylamine salt (HATO) was conducted. DAAF/HATO composite particles were prepared by self-assembly recrystallization technology, then the DAAF/HATO/F₂₆₀₂ composite was prepared by water suspension method, and the morphology, particle size distribution, crystal structure, thermal property and impact sensitivity of samples were characterized and tested. The study show that DAAF/HATO is a petal-like sphere with regular morphology, DAAF/HATO/F₂₆₀₂ is spherical with a particle size range of 1mm to 2mm, and the surface is dense and smooth. Compared to the DAAF/HATO, the average apparent activation energy of DAAF/HATO/F₂₆₀₂ is increased by 29.24kJ·mol⁻¹, and the safety performance is significantly improved.

Key words: PBX explosive; DAAF; HATO; Energetic microspheres; Thermal decomposition analysis

随着含能材料的发展, 对钝感弹药的安全性能和爆轰特性提出了更高的要求, 聚合物粘结剂炸药 (PBX) 是一种降低含能材料敏感性的有效手段, 已被广泛应用^[1]。目前, TATB 作为含能材料领域的新成分, 在一系列 PBX 中作为主炸药系列使用, 如

PBXN-7 是 TATB 和 RDX 按一定比例混合而成, 理论爆速为 8 160m·s⁻¹。从能量层面分析, 其能量仍有提升空间^[2-3]。

3,3'-二氨基-4,4'-偶氮氧化呋咱 (DAAF) 是一种具有高能量输出的新型炸药, 具有良好的耐热性、

收稿日期: 2021-06-17

作者简介: 周近强 (1995-), 男, 在读硕士研究生, 从事含能材料改性研究。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (No.22005275)。

高生成焓和低机械感度^[4-5]。Li 等^[6]制备了超细 DAAF, 并且用 VitonA 包覆 DAAF 颗粒。研究表明: 与原料 DAAF 和细化 DAAF 相比, DAAF/VitonA 复合材料表现出更好的热稳定性, DAAF/VitonA 复合材料和 TATB/VitonA 复合材料的理论爆速大致相同。因此, DAAF 可以作为 TATB 的理想替代品。

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (HATO) 是一种富氮高能离子盐, 与 RDX 和 HMX 相比, 其安全性能更高^[7], 并具有较高的能量特性^[8], 可作为制备复合炸药配方的主要成分。Zhou 等^[9]以 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 或石蜡为载体制备了 HATO 基炸药复合材料, 与基于 HMX 和 RDX 的配方相比, 基于 HATO 的配方表现出优异的安全性能, 并且比基于 NTO 的配方具有更好的安全性能。但是, HATO 放热温度低, 热分解时热稳定性差^[10-11], 不能满足武器弹药的高能和低感要求。

为了在满足安全性的前提下提高含能系统的能级, 本文探索了基于 DAAF 和 HATO 的 PBX 来实现不敏感和高能量特性的共存。为实现组分的均匀混合, 采用重结晶技术制备具有更好复合效果的自组装结构。此外, 采用水悬浮包覆法制备了 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 基 PBX 球形颗粒, 并通过 SEM、XRD、DSC 和撞击感度试验分析了其结构、形貌、热分解特性和撞击感度。

1 实验部分

1.1 试剂

DAAF 和 HATO 自制。二甲亚砜 (纯度 99.8%) 和乙酸乙酯 (纯度 99.8%) 由国药集团化学试剂有限公司生产。聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K17) 购自上海麦克林生化科技有限公司。偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物 (F₂₆₀₂) 购自昆山捷尔星绝缘制品有限公司。

1.2 制备过程

以 PBXN-7 的配比为参考, 通过 EXPLO5 计算 PBXN-7 的理论爆速, 设计了一种理论爆速大于 8 100 m·s⁻¹ 的基于 DAAF 的 PBX 炸药配方, 如表 1 所示。DAAF/HATO 复合粒子制备: 首先, 将 DAAF 和 HATO

溶解在盛有二甲基亚砜 (DMSO) 的烧杯中, 将烧杯置于超声波振荡器中搅拌, 直至 DAAF 和 HATO 完全溶解。然后, 将 1g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶解在 400mL 水中。最后, 将 DAAF/HATO 溶液以 2.5 mL·min⁻¹ 的速度缓慢加入 PVP 溶液中, 并以 150 r·min⁻¹ 的转速搅拌 40min, 水浴温度为 16°C。过滤、洗涤、冷冻干燥后得到 DAAF/HATO。

表 1 配方炸药的理論爆速

Tab.1 Theoretical detonation velocity of formula explosive

样品	配方	配比/%	爆速/(m·s ⁻¹)
PBXN-7	TATB/RDX/VitonA	60/35/5	8 133
-	DAAF/HATO/F ₂₆₀₂	60/35/5	8 544

DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 制备: 将一定量的粘结剂 (F₂₆₀₂) 加入乙酸乙酯中, 形成 5% 粘结剂体系。将细化后的 DAAF 和 HATO 放入装有一定量蒸馏水的烧瓶中进行超声搅拌。调节水浴温度 60°C, 真空度 0.04MPa, 转速 300r·min⁻¹, 将粘合剂体系缓慢加入 DAAF 和 HATO 悬浮液中, 制备得 DAAF/HATO/F₂₆₀₂。

1.3 表征

使用冷场发射扫描电子显微镜 (SEM, S4800, 日本) 测量原料 HATO、DAAF/HATO 复合粒子和 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的粒径和形貌。采用 X 射线衍射仪 (XRD, DX-2700, 丹东昊源仪器有限公司, 中国) 通过 Cu-Kα 分析原料 HATO、DAAF/HATO 和 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的晶型, 电压为 40kV, 电流为 30mA。使用热重分析 (TGA, STA449F3, Netzsch, Germany) 分析原料和样品的热失重, 以及 DSC-500A 差示扫描量热仪 (上海英诺精密仪器有限公司, 中国上海) 分析原料和样品的热性能。按照 GJB 772A-97 中 601.3 撞击感度 12 型工具法, 对样品进行撞击感度测试, 撞击感度测试条件: 样品质量 (35±1) mg, 落锤 (2.500±0.002) kg。

2 结果与讨论部分

2.1 形貌分析

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察原料 DAAF、原料 HATO、DAAF/HATO 复合粒子和 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 颗粒的形态, 如图 1 所示。

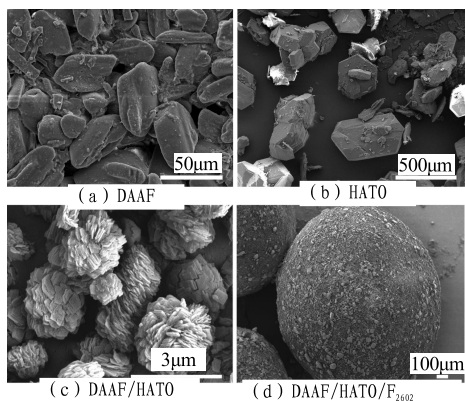


图1 原料和样品的扫描电镜图像

Fig.1 SEM images of raw materials and samples

由图1可以看出原料DAAF呈规则的块状,粒径约50 μm ;原料HATO呈不规则块状,粒径范围为200~500 μm ;DAAF/HATO为具有规则形态的花瓣状球体,由厚度为300~500nm的DAAF/HATO花瓣纳米片组装而成,具有层状结构。DAAF/HATO粒径约3 μm ,粒径均匀,表面不平滑,可能是因为表面活性剂PVP的加入影响晶面受力^[11]。根据自组装再结晶理论,DAAF和HATO再结晶形成小晶体,PVP的加入使晶体某些表面的晶界能发生变化,生长过程中会出现小颗粒长成大颗粒的现象;此外,表面包覆得到的DAAF/HATO/F₂₆₀₂颗粒呈球形,粒径范围为1~2 μm ,表面致密光滑,说明F₂₆₀₂可以有效包覆在其表面。

2.2 形貌分析

通过X射线衍射表征了原料DAAF、原料HATO、DAAF/HATO复合粒子和DAAF/HATO/F₂₆₀₂微球的晶体结构,如图2所示。

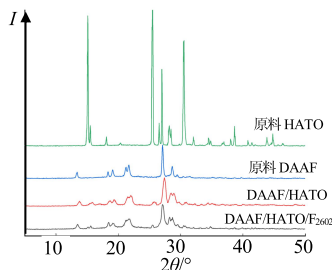


图2 原料和样品的X射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of raw materials and samples

从图2中可以看出,DAAF/HATO复合粒子的特征衍射峰与原料DAAF特征衍射峰基本吻合,在12.36°、26.15°和25.01°处出现的特征衍射峰与原料

HATO吻合。与原料DAAF和HATO相比,DAAF/HATO的衍射峰强度明显减弱,峰形变宽,这是因为DAAF/HATO的粒径远小于两种原材料的粒径。DAAF/HATO/F₂₆₀₂与DAAF/HATO的特征衍射峰基本一致,表明DAAF/HATO/F₂₆₀₂晶型未发生改变。此外,可以看出DAAF/HATO/F₂₆₀₂的特征衍射峰略有加宽,表明用氟橡胶粘结剂包覆DAAF/HATO可以在一定程度上减弱衍射峰强度。

2.3 热性能分析

为了研究DAAF和HATO热分解反应机理,在不同升温速率(5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)下获得了DSC曲线,如图3所示。在升温速率为10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下获得TG曲线,如图4所示。

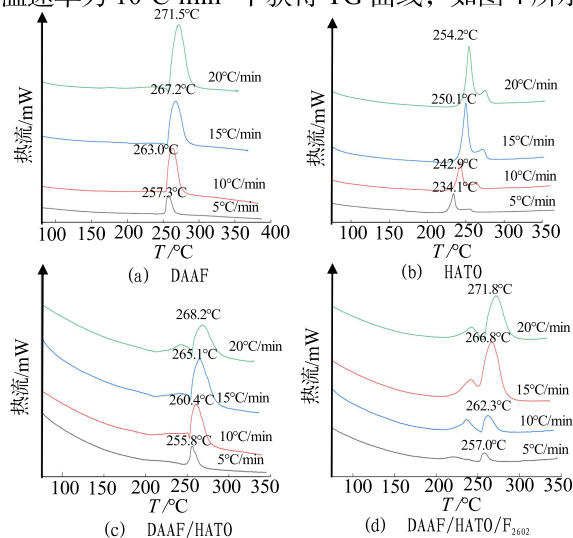


图3 原料和样品的DSC曲线图

Fig.3 DSC curves of raw materials and samples

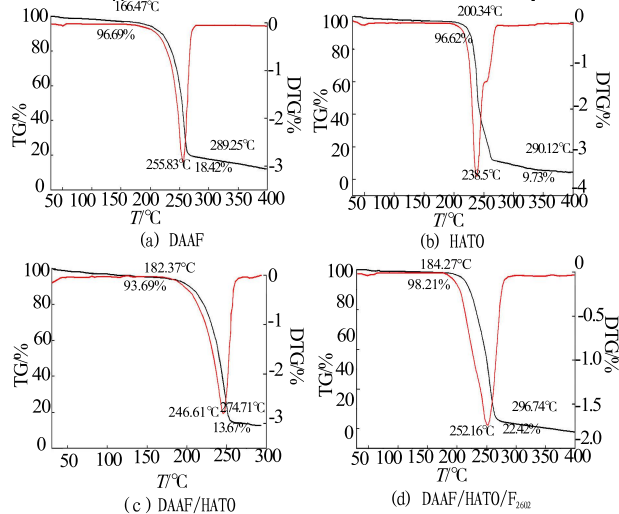


图4 原料和样品的TG曲线图

Fig.4 TG curves of raw materials and samples

由图 3 可见,对于每个原料和样品,随着升温速率的增加,分解峰温度的值逐渐上升。图 3 (a) 中原料 DAAF 在加热过程中,明显存在 1 个放热分解阶段 (250~275℃),对应于图 4 (a) TG 曲线中存在的 1 个明显的热失重阶段。图 3 (b) 原料 HATO 有 1 个放热分解阶段 (250~270℃),对应图 4 (b) TG 曲线的 1 个热失重阶段。

由图 3 (c)~3 (d) 可知, DAAF/HATO 和 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 存在 2 个放热分解阶段,即 DAAF 和 HATO 的放热峰的叠加,图 3 (c) 中在第 1 个弱放热分解峰之后出现 1 个较强的热分解峰,图 4 (c) 中的 TG 曲线验证了这 2 个热分解阶段。

DAAF/HATO 复合粒子的放热峰比原料 HATO 高约 17℃ (10℃/min),这说明 DAAF/HATO 中的 DAAF 可以在一定程度上延缓 HATO 的热分解速度,从而提高 DAAF/HATO 的分解峰温度。与 DAAF/HATO 相比, DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的放热峰温度延迟了约 2℃ (10℃/min),数据表明氟橡胶包覆延缓了 DAAF/HATO 的热分解。

采用 Kissinger 法、Ozawa 法和 Starink 法对样品的热分解动力学参数进行计算。用最小二乘法进行线性拟合,得到 3 种方法对应相关系数 R 分别为 0.987 3、0.983 9、0.994 1 和 0.984 8,保证了计算结果的准确性。原料和样品的热分解动力学参数如表 2 所示。

表 2 原料和样品的热分解动力学参数

Tab.2 Activation energy and pre-factor of raw materials and samples

样品	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$			$\bar{E}/(kJ \cdot mol^{-1})$	lgA	R
	Kissinger	Ozawa	Starink			
原料 DAAF	227.56	236.50	228.46	230.84	19.12	0.987 3
原料 HATO	142.57	151.17	143.43	145.73	11.22	0.983 9
DAAF/HATO	222.99	231.93	223.89	226.27	18.69	0.994 1
DAAF/HATO/F ₂₆₀₂	252.24	261.14	253.13	255.51	21.67	0.984 8

由表 2 可知,与原料 DAAF、HATO 和 DAAF/HATO 相比, DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的平均表观活化能 ($\bar{E}$) 分别增加了 24.67 kJ·mol⁻¹、109.78 kJ·mol⁻¹ 和 29.24 kJ·mol⁻¹,表明 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的热稳定性不仅优于原料,也优于 DAAF/HATO 颗粒的热稳定性。因此,氟橡胶 (F₂₆₀₂) 包覆可以提高 DAAF/HATO 复合材料的热稳定性。

计算原料及样品的热分解性能参数,结果如表 3

所示。由表 3 可知, DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 在升温速率趋近于 0 条件下的峰顶温度 T_{P0} 和热爆炸临界温度 T_b 值为 253.0℃和 262.33℃,均高于原料 DAAF、HATO 和 DAAF/HATO,说明其热分解更困难。

表 3 原料 DAAF、原料 HATO、DAAF/HATO、DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的热分解性能参数

Tab.3 Thermal decomposition performance parameters of DAAF and HATO raw materials, DAAF/HATO, DAAF/HATO/F₂₆₀₂

样品	$T_{P0}/^{\circ}C$	$T_b/^{\circ}C$	$\Delta S^{\ddagger}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H^{\ddagger}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta G^{\ddagger}/(kJ \cdot mol^{-1})$
原料 DAAF	248.5	258.69	108.17	223.23	166.80
原料 HATO	225.2	240.24	-42.79	138.43	159.75
DAAF/HATO	249.2	259.63	99.83	218.65	166.50
DAAF/HATO/F ₂₆₀₂	253.0	262.33	156.98	247.87	165.27

同时, $\Delta G^{\ddagger}$ 表示活化反应中炸药分子的化学势, $\Delta G^{\ddagger}$ 为正数表明 DAAF/HATO 和 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 稳定且为非自发过程。DAAF/HATO 和 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 值分别为 218.65 kJ·mol⁻¹ 和 247.87 kJ·mol⁻¹, DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 值比 DAAF/HATO 高 29.22 kJ·mol⁻¹,进一步说明通过 F₂₆₀₂ 包覆后具有更高的活化能和热稳定性。

2.4 撞击感度测试

原料及样品的撞击感度 H_{50} 测试结果如图 5 所示。

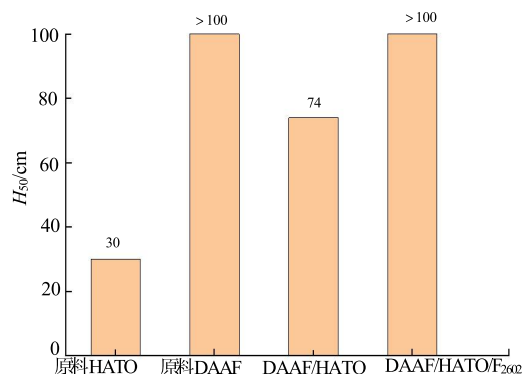


图 5 原料 DAAF、原料 HATO、DAAF/HATO 和 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的撞击感度

Fig.5 Impact sensitivity of raw DAAF, raw HATO, DAAF/HATO and DAAF/HATO/F₂₆₀₂

由图 5 可知, DAAF/HATO 的 H_{50} 介于原料 HATO 和原料 DAAF 之间。这是因为钝感 DAAF 与 HATO 形成复合粒子, DAAF 均匀分布在粒子表面和内部。当它经历了一个外部冲击作用时,钝感 DAAF 炸药将作为一个缓冲系统,以消散冲击能量,从而降低炸药颗粒间应力集中,有效防止热点形成。此外, F₂₆₀₂ 包

覆 DAAF/HATO 复合粒子后,有效降低 DAAF/HATO 撞击感度,使 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的安全性能显著提高。

3 结论

(1) 采用自组装重结晶技术制备球形 DAAF/HATO 颗粒,通过 F₂₆₀₂ 粘结剂包覆 DAAF/HATO,颗粒具有规则球形,表面光滑致密;

(2) XRD 数据表明,DAAF/HATO 和 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的晶型在精制和包覆过程后未发生改变;

(3) 热分析数据表明,与原料 HATO 相比,DAAF/HATO 的平均表观活化能提高了 80.54 kJ·mol⁻¹,热爆临界温度提高了 19.39℃。与 DAAF/HATO 相比,DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的平均表观活化能提高了 29.24 kJ·mol⁻¹,热爆临界温度提高了 2.7℃,表明 DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 热稳定性提高;

(4) DAAF/HATO 的 H_{50} 为 74 cm,DAAF/HATO/F₂₆₀₂ 的 H_{50} > 100 cm,安全性能显著提高。

参考文献:

- [1] Peter R, Lee A. Theoretical method to compare relative bulk thermal sensitivities of several common high explosives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(8): 1 300-1 305.
- [2] Sheremetev. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. Heterocycl. Chem, 1995, 32(2): 371-384.
- [3] David Price. Improved energetic materials as fuze ingredients: TATB[R]. BAE Systems/HSAAP, 2010.
- [4] Forbes J W, Lemar E R. Detonation wave velocity and curvature of a plastic-bonded, nonideal explosive PBXN-111 as a function of diameter and confinement[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(12): 6 600-6 605.
- [5] Sheremetev A B, Kulagina V O. Zero-hydrogen furazan macrocycles with Oxy and Azo bridges[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1996, 61(4): 1 510-1 511.
- [6] Li X, Wu B, Liu S, et al. An insensitive booster explosive: DAAF surface-coated with viton A[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2018, 15(3): 445-455.
- [7] Xing X L, Zhao S X, Wang X F, et al. The detonation properties research on TKX-50 in high explosives[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2019, 44(4): 408-412.
- [8] Zhang J, Mitchell L A, Parrish D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive energetic materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(33): 10 532-10 533.
- [9] Zhou M N, Chen S S, Wang D X, et al. A comparative study of performance between HATO-based composite explosives and other composite explosives[J]. Journal of Energetic Materials, 2019, 37(2): 162-173.
- [10] Xiao L, Zhao F, Luo Y, et al. Thermal behavior and safety of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 123(1): 653-657.
- [11] Niu H, Chen S, Jin S, et al. Thermolysis, nonisothermal decomposition kinetics, calculated detonation velocity and safety assessment of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 126(2): 473-480.