

文章编号: 1003-1480 (2022) 03-0062-04

3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱基炸药的粒度控制 及安全性能研究

刘淑杰¹, 罗凯², 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 太原, 030051; 2. 陆军步兵学院, 河北 石家庄, 050000)

摘要: 为了获得性能良好的3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱(DAAzF), 采用低温滴加重结晶细化方法得到了亚微米级DAAzF, 并采用水悬浮法制备了DAAzF/VitonA 聚合物粘结炸药(PBX)。对样品的形貌、结构、热性能进行表征分析, 并计算其表观活化能。结果表明: 在溶剂温度为0°C条件下制备的DAAzF的粒径最佳, 且粒径小于35°C和50°C下制备的DAAzF; DAAzF基PBX(650 μ m)的表观活化能为182.68kJ \cdot mol⁻¹, 比原料DAAzF具有更好的热稳定性。

关键词: 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱(DAAzF); 稳定性; 重结晶; 热性能

中图分类号: TQ564 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.03.014

Granularity Control and Safety Properties of 3,3'-Diamino-4,4'-azofurazan Based Explosive

LIU Shu-jie¹, LUO Kai², WU Bi-dong¹, AN Chong-wei¹, WANG Jing-yu¹

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051; 2. The Army Infantry Academy of PLA, Shijiazhuang, 050000)

Abstract: The recrystallization technique was used to prepare submicron 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF) with good performance, and DAAzF/VitonA polymer-bonded explosive (PBX) was prepared using solvent-slurry technique. The morphology and structure, as well as thermal property of samples were characterized and analyzed, and the apparent activation energy of thermal explosion was calculated. The results show that the particle size of DAAzF prepared at 0°C is smaller than that prepared at 35°C and 50°C. The apparent activation energy of the obtained PBX (650 μ m) is 182.68kJ \cdot mol⁻¹, indicating the better thermal stability than that of raw DAAzF.

Key words: 3,3'-Diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF); Stability; Recrystallization; Thermal property

耐热炸药通常具有较高的热分解温度(超过250°C), 是一类热稳定性较好的含能化合物, 在弹药爆炸序列中起着重要的传输作用^[1-2]。近年来, 典型代表为1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB, C₆H₃N₆O₆)、2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS, C₁₄H₆N₆O₁₂)和3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF)。TATB是目前在军事武器领域上最为著名的高能钝感单质

炸药, 但由于分子结构中含有硝基基团, 因此在制造过程中还面临许多环境问题。HNS具有合适的分解温度及感度, 然而其分子都存在着合成路线较长、合成成本较高、产物成分复杂、爆速低等缺陷^[3], 因此需要寻找新的耐热型钝感炸药。

含能材料3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱(DAAzF, C₄H₄O₂N₄)由呋咱环和2个氨基组成, 具有与DAOAF

收稿日期: 2021-10-28

作者简介: 刘淑杰(1989-), 女, 在读博士研究生, 从事含能材料技术研究。

通讯作者: 武碧栋(1985-), 男, 副教授, 从事含能材料合成与改性、微化学反应技术研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.22005275)

相似的钝感特性、更好的耐热性和较高的含氮量^[4-6]。Sin ditskii V.R 等^[7]发现 DAAzF 在 200 ~ 320 °C 下的热分解是由于结构中的偶氮基分解引起的热释放。LI 等^[8]研究发现 DAAzF-NC (C₁₂H₁₆N₄O₁₈)、DAAzF-NG (C₃H₅N₃O₉) 具有良好的相容性。Wang 等^[9]发现当碳纳米管与 DAAzF 组装时, 结构、吸附能和初始分解反应都发生了变化。

在本研究中, 通过重结晶和水悬浮包覆工艺, 制备得到细化的 DAAzF 和包覆的 DAAzF 基 PBX, 讨论了 DAAzF 粒度的调控措施, 对其大小和形貌进行了表征并对 DAAzF 的热性能和撞击感度进行分析。

1 实验

1.1 材料

VitonA 购自昆山捷兴绝缘产品有限公司。原料 DAAzF, 通过混合 3,4-二氨基咪唑 (DAF) 和高锰酸钾获得^[9]。二甲基亚砜 (分析纯) 和乙酸乙酯 (分析纯) 由国药集团提供。

1.2 性能表征

通过扫描电子显微镜 (SEM, SUPRATM55, 蔡司, 德国) 对细化 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的形貌进行表征。使用高压差示扫描量热仪 (DSC Q20p) 对样品进行分析。DSC 条件为: 样品质量 0.4 mg; 加热速率 5°C·min⁻¹、10°C·min⁻¹、15°C·min⁻¹、20°C·min⁻¹; 氮气气氛流速 20mL·min⁻¹。使用 EXPLORERX 射线衍射仪 (利曼中国合成公司, 意大利) 分析了 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的晶体结构 (Cu-K α 辐射, 40 kV, 30mA, 扫描速度为 5°C·min⁻¹)。采用 Rtracer-100 FT-IR (岛津, 日本) 光谱仪分析了细化 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的晶体结构。使用自制的 12 型落锤冲击装置测量撞击感度, 并进行 25 次跌落试验以计算特性落高 (H_{50})^[10]。

1.3 DAAzF 的粒度控制

采用重结晶法工艺, 将原料 DAAzF 溶于二甲基亚砜中形成红色溶液, 通过蠕动泵, 将 DAAzF 溶液添加到 150mL 蒸馏水中, 并搅拌 20min。经过过滤、

冷冻干燥, 得到精制的 DAAzF。晶体的生长状态与溶解度直接相关, 溶解度受温度影响^[11]。因此, 本实验中, DAAzF1[#]、DAAzF2[#]和 DAAzF3[#]的溶液温度分别为 35°C、55°C 和 0°C。

1.4 DAAzF 基 PBX 复合材料的制备

根据文献^[12]确定配方中黏结剂的比例为 5%。DAAzF 基 PBX 的制备如下: 首先, 将 0.7g VitonA 添加到乙酸乙酯中以形成浓度为 5wt% 的溶液备用。其次, 将 14g DAAzF 和 150mL 蒸馏水添加到烧杯中搅拌, 将 VitonA 溶液缓慢滴入水中。然后在 55°C 下保持系统搅拌, 直到乙酸乙酯完全去除。经过过滤和蒸发得到 DAAzF 基 PBX。DAAzF 基 PBX 的形成示意图如图 1 所示。

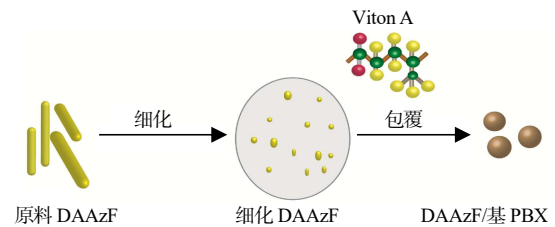


图1 DAAzF 基 PBX 的形成示意图

Fig.1 Schematic of the formation of DAAzF-PBX

2 结果与讨论

2.1 形态和尺寸表征

原料 DAAzF、细化 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的微观结构如图 2 所示。

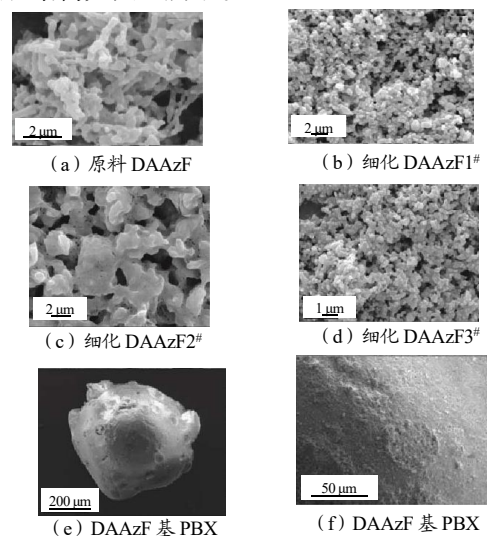


图2 原料DAAzF、细化DAAzF和DAAzF基PBX的SEM图

Fig.2 SEM of crude DAAzF, refined DAAzF, DAAzF-based PBX

由图 2 (a) 可见, 原料 DAAzF 呈条带状, 粒径约为 $2\mu\text{m}$ 。由图 2 (b) ~ (d) 可见, 细化 DAAzF^{1#}、DAAzF^{2#} 和 DAAzF^{3#} 的粒径约为 $1.0\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 和 $300\sim 500\text{nm}$ 。细化 DAAzF^{2#} 呈现聚集现象, 表明温度对晶体的大小和形状有显著影响。这是因为随着温度升高, 溶液的黏度降低, 传质系数增大, 加快了晶体的成长速度, 从而导致颗粒较大。而低温有利于 DAAzF 晶核的生成, 不利于晶核长大。因此, 非溶剂温度为 0°C 是低温重结晶细化工艺的最佳条件。

由图 3 (e) ~ (f) 可见, DAAzF 基 PBX 呈球形, 粒径约为 $650\mu\text{m}$, 且颗粒表面形成致密的保护层。黏结剂对 DAAzF 的包覆效果明显, 这可能是由于黏结剂的添加, 改变了分子间受电场诱导的能力, 分子间范德华作用力增加, 使得包覆比较紧密严实。

2.2 XRD 分析

原料 DAAzF、细化 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的 XRD 光谱如图 3 所示。由图 3 可知, 原料 DAAzF 的主要衍射峰位于 17.7° 、 20.2° 和 28.15° 。细化后 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的主衍射峰与原料 DAAzF 一致, 表明在进行重结晶细化时, DAAzF 的晶型未发生变化; 细化后 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的衍射峰强度变弱, 主要是由于颗粒粒径变小, 同时高聚物具有明显的非晶体特性, 其在空间分布上是无规则周期性的, 减弱了 DAAzF 衍射峰的强度。

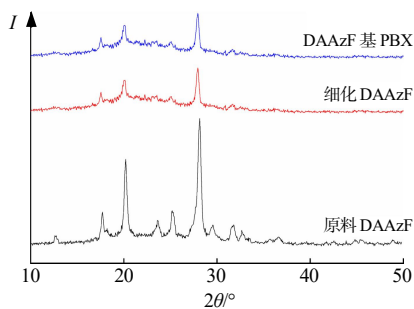


图 3 样品 XRD 曲线

Fig.3 X-ray different patterns of samples

2.3 FT-IR 分析

原料 DAAzF、细化 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的 FT-IR 光谱如图 4 所示。

由图 4 可见, 细化后 DAAzF 的特征峰位置与原料 DAAzF 基本一致。相比原料 DAAzF, DAAzF 基 PBX 的 $-\text{NH}_2$ 拉伸谱和 C-N 拉伸振动均位于 3332cm^{-1}

和 1035cm^{-1} , 表明该组分的特征吸收峰没有明显位移, 说明表面包覆对 DAAzF 的晶体结构没有影响。

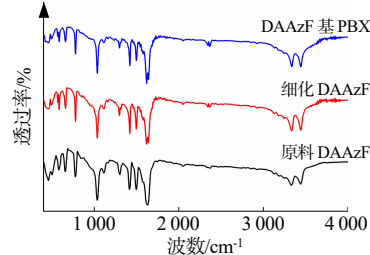


图 4 DAAzF、细化 DAAzF 和 DAAzF 基 PBX 的 FT-IR 曲线
Fig.4 FT-IR spectrum of crude DAAzF, refined DAAzF, DAAzF-based PBX

2.4 DSC 分析

采用差示扫描量热法对原料 DAAzF、细化 DAAzF^{3#} 和 DAAzF 基 PBX 进行研究, 以确定热分解动力学。升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 DSC 曲线如图 5 所示。

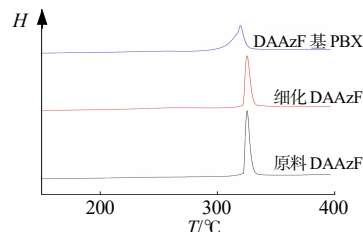


图 5 样品的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves for samples

由图 5 可见, 3 条曲线经历了相似的分解过程。根据 Kissinger 方法^[13]、Ozawa 方法^[14]和 Starink 方法^[15], 可以计算表观活化能 (E) 和指数前因子 (A)。活化熵 (ΔS^\ddagger)、活化焓 (ΔH^\ddagger) 和吉布斯自由能 (ΔG^\ddagger) 等数据, 见表 1。

表 1 动力学和热力学参数概述

Tab.1 Summary of kinetic and thermodynamic parameters

样品	原料 DAAzF	细化 DAAzF ^{3#}	DAAzF 基 PBX
$T_p(5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})/^\circ\text{C}$	319.72	321.42	324.38
$T_p(10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})/^\circ\text{C}$	320.85	325.27	327.63
$T_p(15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})/^\circ\text{C}$	323.84	327.13	329.41
$T_p(20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})/^\circ\text{C}$	327.35	329.79	331.27
$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	135.54	144.18	177.22
$\lg A$	19.16	20.37	25.55
$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	140.92	149.60	182.68
$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	136.08	144.73	177.77
$\Delta S^\ddagger/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	107.82	130.92	230.20
$\Delta H^\ddagger/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	130.59	139.32	172.31
$\Delta G^\ddagger/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	66.44	62.60	36.20

如表 1 所示, 在升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 原料 DAAzF、细化 DAAzF^{3#} 和 DAAzF 基 PBX 的热分解温度分别为 320.85°C 、 325.27°C 和 327.63°C , 热分解温度均高于 300°C , 且随着加热速率的增加, 放热峰值温度升高。DAAzF 基 PBX 的放热峰温高于原料 DAAzF 和细化 DAAzF^{3#} 的放热峰温。与细化 DAAzF

相比, DAAzF 基 PBX 的 E_k 值增加了 $33.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明 DAAzF 基 PBX 较原料 DAAzF 和细化 DAAzF[#] 具有更高的热安定性。这是由于 DAAzF 基 PBX 表面涂覆 VitonA 后需要吸收更多能量, VitonA 显著提高了 DAAzF 的热稳定性。

2.5 机械感度分析

按 GJB 772A-1997 方法测试原料 DAAzF 及 DAAzF 基 PBX 的摩擦感度, 并使用 12 型落锤装置测试其撞击感度, 样品量为 $(35\pm 1) \text{ mg}$, 落锤质量为 2.5 kg , 测试结果见表 2。由表 2 可知, 2 种样品的摩擦感度均为 0, 表明 DAAzF 基 PBX 具有良好的钝感特性。2 种样品的 H_{50} 均大于 100 cm , 这是由于经过包覆后在 DAAzF 表面形成致密保护层, 在冲击刺激下在 DAAzF 晶体之间传递热量减少, 导致产生的“热点”较少, 冲击敏感性大大降低。

表 2 机械感度测试结果

Tab.2 Mechanical sensitivity of DAAzF and DAAzF based PBX

样品	撞击感度 H_{50}/cm	摩擦感度 $p/\%$
原料 DAAzF	> 100	0
DAAzF 基 PBX	> 100	0

3 结论

采用重结晶法制备亚微米 DAAzF, 得到不同粒径分布的 DAAzF 颗粒, 并采用水悬浮法制备了 DAAzF 基 PBX。当重结晶溶剂温度为 0°C 时, 获得颗粒平均直径为 $300 \sim 500 \text{ nm}$, 分子表面光滑、球形化效果明显; 当温度升高到 35°C 和 50°C 时, 颗粒尺寸将变大至 $1 \mu\text{m}$ 和 $2 \mu\text{m}$ 。随着重结晶过程温度的降低, 细化 DAAzF 颗粒的粒径逐渐减小, 同时颗粒均匀程度逐渐提高。DSC 分析结果显示, 包覆后 DAAzF 的热分解表观活化能略高于原料 DAAzF, 热稳定性得到提高。因此, DAAzF 基 PBX 作为高能钝感材料具有很大潜力。

参考文献:

[1] 尉志华, 王建龙, 刁莹, 等. 单质耐热炸药的研究概况[J]. 化工中间体, 2011, 8(5): 14-16.

[2] 周杰文, 张剑军, 王友兵, 等. 耐热炸药的现状及研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(3): 111-115.

[3] 于宪峰, 周群, 王伯周. TATB 胺化废水中副产物 1-氨基-3,5-二乙氧基-2,4,6-三硝基苯的鉴定分析[J]. 火炸药学报, 2017, 40(2): 37-40, 46.

[4] 余一, 张蕾, 姜胜利, 等. TATB 在高温下分解的动力学模拟[J]. 高压物理学报, 2018, 32(1): 54-61.

[5] Francois E, Chavez D, Sandstrom M. The development of a new synthesis process for 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF) [J]. Propell. Explos. Pyrot., 2010(35): 529-534.

[6] 周群, 王伯周, 张叶高. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋喃合成工艺的改进及性能[J]. 火炸药学报, 2013(36): 16-19.

[7] Sinditskii VP, Vu MC, Sheremetev AB, et al. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan DAAzF [J]. Ther-mochim. Acta, 2008, 473(1): 25-31.

[8] Ji-zhen LI, Bo-zhou WANG, et al. Interaction and compatibility between DAAzF and some energetic materials [J]. Def. Technol, 2013, 9(3): 153-156.

[9] Wang Luoxin, Wu Jing, Yi Changhai, et al. Assemblies of energetic 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan on single-walled carbon nanotubes [J]. Comput. Theor. Chem., 2012(982): 0-73.

[10] 温茂萍, 付涛, 唐明峰, 等. 3 种典型炸药晶体微塑性与撞击感度的相关性 [J]. 含能材料, 2020, 28(11): 1 102-1 108.

[11] 苗宇, 金蔚青, 潘志雷, 等. 晶体生长三维实时观察技术研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(1): 24-28.

[12] Li Xuyang, Wu Bidong, Liu Shujie, et al. An insensitive booster explosive: DAAF surface-coated with viton A [J]. Cent. Eur. J. Energ. Mater., 2018, 15(3): 445-455.

[13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal Chem, 1957, 29(11): 1 702-1 706.

[14] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bull. Chem. Soc, 1965, 38(11): 1 881-1 886.

[15] Song Xiaolan, Wang Yi, An Chongwei, et al. Dependence of particle morphology and size on the mechanical sensitivity and thermal stability of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine [J]. J. Hazard. Mater, 2008, 159(2-3): 222-229.