

3,5-二氟-2,4,6-三硝基苯甲醚在熔铸炸药中的应用

吴凯¹, 荆苏明², 胡菲²

1. 山西警察学院爆炸物品公共安全研究中心, 太原 030021

2. 中北大学环境与安全工程学院, 太原 030051

摘要 3,5-二氟-2,4,6-三硝基苯甲醚(DFTNAN)是一种有望替代三硝基甲苯(TNT)的新型液相载体炸药。为了解DFTNAN与其负载材料的相容性,采用差示扫描量热法(DSC法)和真空安定性试验方法(VST法),对DFTNAN与环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)、六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)4种高能炸药和Al粉、高氯酸铵(AP)2种功能助剂在质量比为1:1时的相容性进行了研究,并对DFTNAN/RDX、DFTNAN/HMX、DFTNAN/CL-20、DFTNAN/Al和DFTNAN/AP混合体系爆轰性能进行了理论计算。相容性研究结果表明:由于DSC法与VST法测试原理的差异,相容性判定结果存在较大差异,通过综合分析确定,除TKX-50外,DFTNAN与RDX等均具有良好的相容性。爆轰性能计算结果表明:AP的加入可有效改善DFTNAN炸药的氧平衡;相比于加入RDX、HMX和AP,DFTNAN/CL-20混合体系的爆轰能量最高,爆速达 $8899\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压达 39.6 GPa 、爆热达 $6442\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,较纯DFTNAN能量分别提高了4.0%、32.9%和0.6%。

关键词 熔铸载体炸药;3,5-二氟-2,4,6-三硝基苯甲醚;相容性;能量

2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯甲醚(DFTNAN)为笔者课题组自主合成的一种新型熔铸载体,其实测晶体密度 $1.81\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,热分解温度 $>300^\circ\text{C}$,爆速 $8.54\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$,熔点 82°C ,黏度低至 $6200\text{ mPa}\cdot\text{s}$,并有低的摩擦感度和撞击感度(撞击感度 $>60\text{ J}$,摩擦感度 $>360\text{ N}$)^[1]。与三硝基甲苯(TNT)相比,具有低感

度、高爆速等优点,有望替代TNT成为新型熔铸载体,以适应各种弹药发展的需求。

由于材料之间的不相容会加速老化,改变含能材料本身的热稳定性,会影响整个武器、弹药系统的安全性和功能性^[2]。因此,为了安全生产、储存和技术应用,必须先行研究材料体系的稳定性和相容

收稿日期:2022-06-08;修回日期:2023-03-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21975066)

作者简介:吴凯,副教授,研究方向为含能材料爆轰与安全性能测试分析,电子信箱:76831750@qq.com

引用格式:吴凯,荆苏明,胡菲. 3,5-二氟-2,4,6-三硝基苯甲醚在熔铸炸药中的应用[J]. 科技导报, 2024, 42(9): 102-108;

doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2022.06.00814

性^[3-4]。目前,朱煜等^[5]通过真空安定性试验研究表明了DFTNAN与硼粉(B)两者有良好的相容性;王林剑等^[6]采用差示扫描量热法(DSC)对2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)、DFTNAN及其低共熔物的热分解性能进行了测试,并计算了热分解动力学参数;Hu等^[7]运用分子动力学方法(Materials Studio)计算了不同质量比DFTNAN与六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)之间的结合能、内聚能密度、分子间相互作用和力学性能。然而,DFTNAN与常用接触材料特别是高能炸药之间的相容性研究整体仍较薄弱,开展相关探索对推动DFTNAN实际应用,研发制备新型熔铸载体炸药具有重要意义。

环三亚甲基三硝胺(RDX)和环四亚甲基四硝胺(HMX)是2种重要的军用炸药,现已作为高能主体炸药应用于各型号熔铸弹药;CL-20和1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)由于具有高能量水平和优良综合性能,是2种最有前景的新型高能量密度化合物,可作为高能主体炸药提高熔铸配方威力;Al粉和高氯酸铵(AP)作为熔铸炸药中常用的添加剂,具有提高其爆热和调节氧平衡等作用^[8-10]。因此,本研究分别采用DSC法和真空安定性试验法对质量比为1:1的DFTNAN与RDX/HMX/CL-20/TKX-50/Al/AP混合药剂开展相容性研究,并采用Explo5对相容体系进行爆轰性能理论计算,以期对DFTNAN基熔铸炸药配方设计与应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

DFTNAN,自制,样品实物图和显微镜图见图1和图2;RDX和HMX,甘肃银光化学工业有限公司;CL-20,辽宁庆阳特种化工有限公司;TKX-50,中国工程物理研究院化工材料研究所,所有炸药纯度均大于98%;铝粉(粒度20 μm),上海巷田纳米材料有限公司;高氯酸铵(粒度100~140目),大连高佳化工有限公司。

差示扫描量热法采用HCT-1热分析仪,北京恒久科技有限公司;真空安定性试验采用YC-IC型



图1 DFTNAN实物图

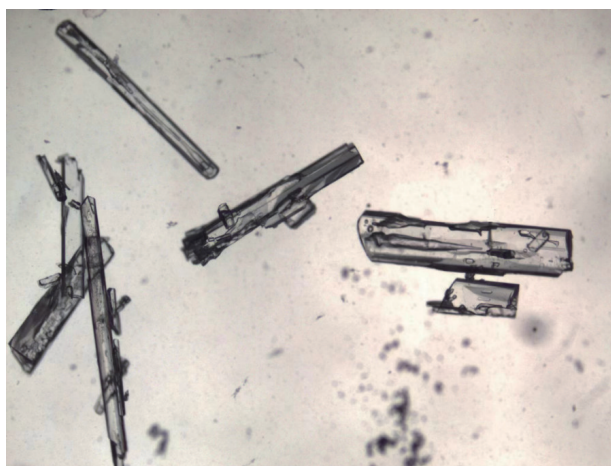


图2 显微镜下的DFTNAN(放大10倍)

真空安定性试验仪,西安近代化学研究所。

1.2 样品制备

将DFTNAN与各组分按质量比1:1混合,获得6组DFTNAN基熔铸炸药。所有组分使用前均在防爆烘箱中60℃烘干4 h。在DFTNAN基混合炸药样品制备过程中,需将DFTNAN完全熔融后,分批次加入固相高能炸药或功能助剂,加入过程中使用毛细管搅拌,完全加入后继续搅拌5 min,随后撤去油浴自然冷却至室温。使用玛瑙研钵将不同组分的固化熔铸炸药研磨成粉状。

1.3 测试方法

1.3.1 差示扫描量热法

测试条件:在氮气(30 mL·min⁻¹)氛围下,升温速率为5℃·min⁻¹,升温区间为50~350℃,纯组分炸

药质量为 1.5~2.0 mg, 混合试样质量为 1.0~1.5 mg, 实验皿为封闭铝坩埚。

1.3.2 真空安定性试验

测试条件: 纯组分炸药质量 2.50 ± 0.01 g, 混合试样质量 5.00 ± 0.01 g (质量比 1:1)。在定容、恒温 $100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 和一定真空度条件下, 将纯组分和混合试样分别连续加热 40 h。

1.3.3 爆轰性能计算

使用 Explo5 爆轰参数计算软件进行 DFTNAN 基混合炸药的爆轰性能计算。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热法

DFTNAN 基混合炸药在升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线见图 3 和图 4。

由图 3 可知, DFTNAN 的熔点在 82°C , 分解峰

峰值温度为 273.5°C 。在图 3(a) DFTNAN/RDX 的 DSC 曲线中, 82°C 的吸热峰和 228.3°C 的放热峰分别是 DFTNAN 的熔融峰和 RDX 的分解峰。与纯 RDX、DFTNAN 相比, RDX 的分解峰峰值温度提前了 3.2°C , 并且 RDX 的熔融峰消失, 而 DFTNAN 的分解峰峰值温度由 273.5°C 提前到 228.3°C 。这说明 RDX 的加入加速了 DFTNAN 的分解, 可能是由于部分溶解的 RDX 发生自催化反应, 从而加快了整个体系的分解速度。另外, RDX 熔融过程与分解过程同时进行, 也导致在 DSC 曲线中没有出现 RDX 的熔融峰。在图 3(b) 和图 3(c) 中, DFTNAN/HMX 和 DFTNAN/CL-20 的 DSC 曲线上均显示有 2 个放热峰, 其中, 第 1 个放热峰均归因于 DFTNAN 的分解, 且与纯 DFTNAN 相比, 分解峰峰值分别提前了 34.6°C 和 64.1°C , 表明 HMX 或 CL-20 的加入降低了 DFTNAN 的热稳定性, 这是由于少量溶解的液体 HMX 或 CL-20 催化了 DFTNAN 提前分解; 第 2 个放

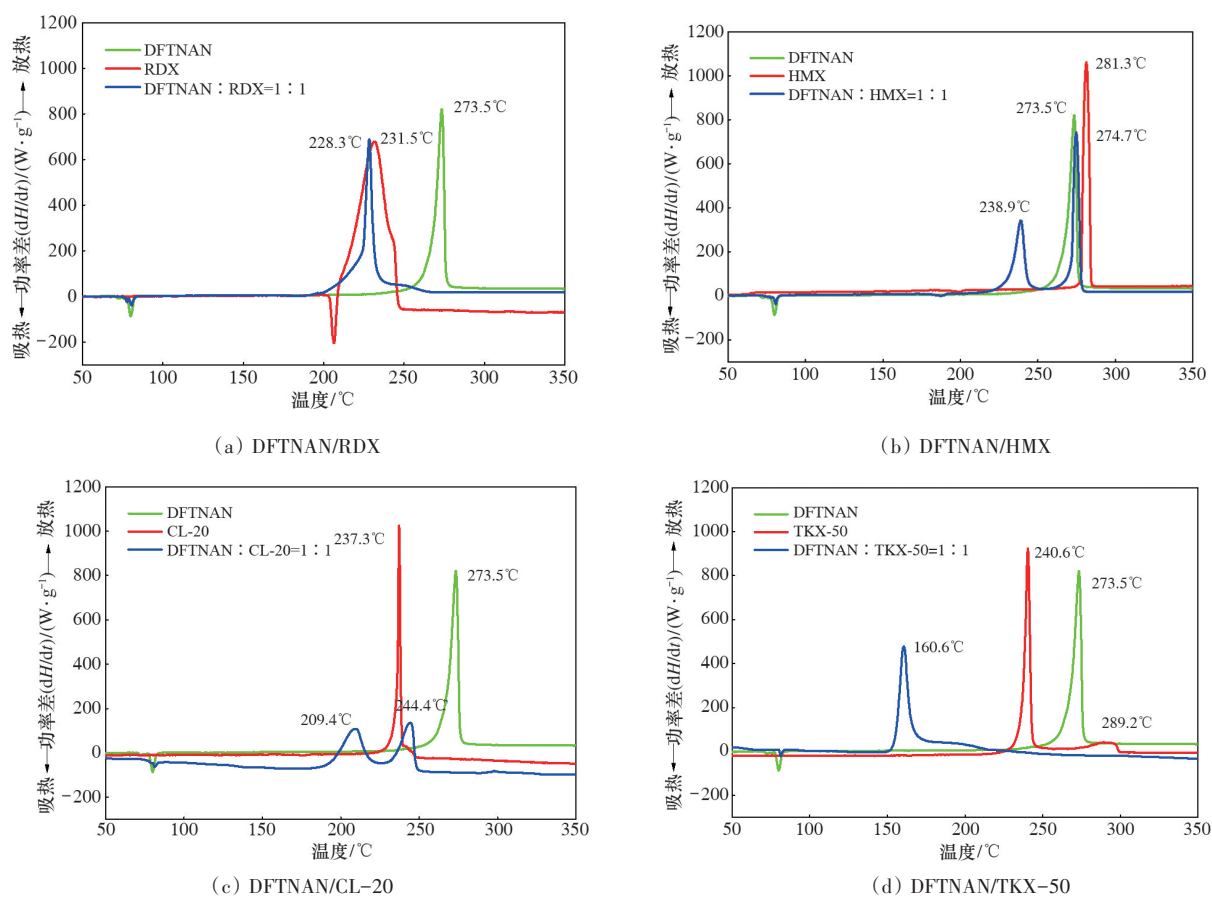
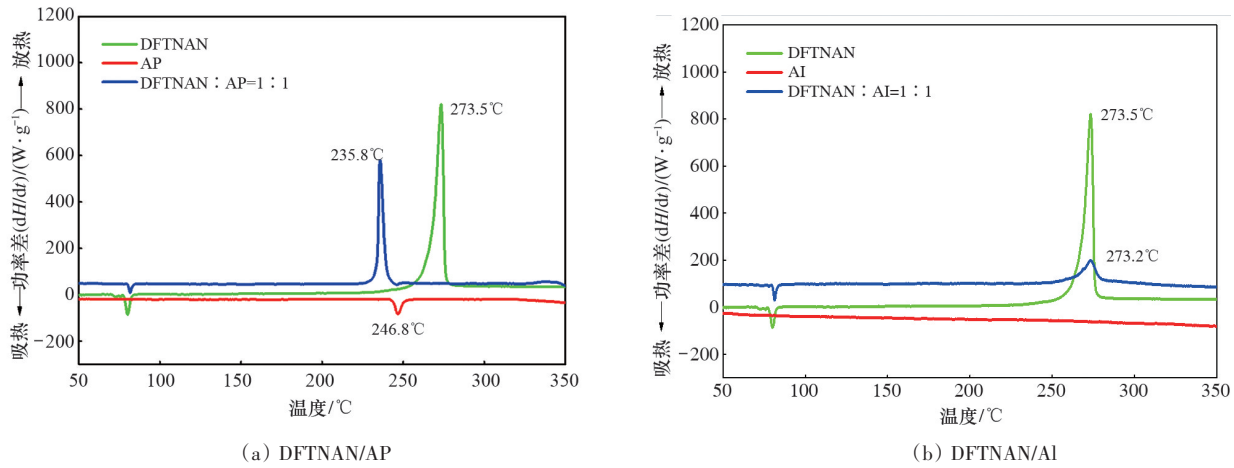


图 3 DFTNAN 与 4 种高能炸药的 DSC 曲线 ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

图4 DFTNAN与2种功能助剂的DSC曲线($5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

热峰分别对应于HMX或CL-20的分解,分解峰峰值温度分别提前了 6.6°C 和推后了 7.1°C ,表明DFTNAN的加入会降低HMX的热稳定性而增加CL-20的热稳定性。在图3(d)中,DFTNAN/TKX-50的DSC曲线上只有1个放热峰,放热峰峰值温度显著低于纯DFTNAN和TKX-50的分解温度,分析原因可能由于TKX-50是一种高能离子盐,质子转移可降低热刺激下的反应势垒,导致熔融混合物的形成。

DFTNAN与Al粉、AP及其混合体系的DSC曲线如图4所示。由图4可以看出,Al粉的加入几乎

没有影响DFTNAN的分解峰峰值温度,而DFTNAN/AP(1:1)的分解峰峰值温度较DFTNAN的分解峰峰值温度提前了 37.7°C ,且AP在 246.8°C 的转晶吸热峰^[11]消失。分析分解峰峰值温度提前的原因,可能是由于AP是一种铵盐,在体系升温过程中与DFTNAN熔融液发生了反应。值得关注的是,AP的分解峰在该升温范围内未检测到,这也符合文献[11]的报道。

根据“ABCD”判据^[12]对以上6种混合体系的DSC进行相容性评定,评定结果见表1。

表1 DSC方法相容性判定

样品	$T_{p2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_p/^{\circ}\text{C}$	相容性评价
DFTNAN:RDX=1:1	228.3	3.2	B
DFTNAN:HMX=1:1	238.9, 274.7	34.6, 6.6	D
DFTNAN:CL-20=1:1	209.4, 244.4	64.1, -7.1	D
DFTNAN:TKX-50=1:1	160.6	80.0	D
DFTNAN:Al=1:1	273.2	0.3	A
DFTNAN:AP=1:1	235.8	37.7	D

DSC相容性判据:0~ 2°C ,混合体系相容,相容性评价为A;3~ 5°C ,混合体系轻微敏感,相容性评价为B;6~ 15°C ,混合体系敏感,相容性评价为C;高于 15°C 则混合体系危险,相容性评价为D。

$$\Delta T_p = T_{p1} - T_{p2} \quad (1)$$

式中, ΔT_p 为分解峰温差值, T_{p1} 为体系中单组分的分解温度, T_{p2} 为混合体系的分解温度。

2.2 真空安定性试验

由于样品受热会产生一定量的气体,通过汞压

力传感器法进行气体压力的测量,再换算成标准状态下的体积,以单位质量试样放出气体的体积来评价试样的相容性^[13]。每组试样平行测定3次,计算平均值。

试样在标准条件下释放的气体体积计算公式见式(2),评定结果见表2。

$$R = V_c - (V_A + V_B) \quad (2)$$

式中, R 为反应净增放气量,mL; V_c 为两组分混合试样放气量,mL; V_A 为DFTNAN炸药试样放气量,mL;

V_B 为添加组分放气量, mL。

VST相容性判断标准,若反应净增放气量 $R < 3.0$ mL,两组分相容;若 $R > 5.0$ mL,认为不相容;若处于两者之间,则为中等反应。

由表2可知,除DFTNAN/TKX-50的混合体系

净放气量略大于 $3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 外,DFTNAN和其他添加组分的净增放气量均小于 $3 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由VST相容性评价标准可知,DFTNAN与RDX、HMX、CL-20、Al和AP相容,而与TKX-50属于中等反应,不宜在配方中一起使用。

表2 真空安定性试验测得气体释放量

样品	反应净增放气量/mL				相容性
	1	2	3	平均值	
DFTNAN:RDX=1:1	0.45	0.38	0.44	0.42	相容
DFTNAN:HMX=1:1	0.57	0.51	0.58	0.56	相容
DFTNAN:CL-20=1:1	0.59	0.72	0.86	0.72	相容
DFTNAN:TKX-50=1:1	2.89	3.26	3.11	3.09	中等反应
DFTNAN:Al=1:1	0.40	0.49	0.61	0.50	相容
DFTNAN:AP=1:1	0.23	0.38	0.29	0.30	相容

值得注意的是,DFTNAN/Al粉体系的VST测试结果与其DSC测试结果一致,DFTNAN/RDX和DFTNAN/TKX-50体系的VST和DSC测试结果稍有差别,而DFTNAN/HMX、DFTNAN/CL-20和DFTNAN/AP体系的VST测试结果与其DSC测试结果存在较大差异。分析产生差异的原因,由于DSC评价的相容性是根据两物质混合后,在高温条件下发生化学反应产生热效应的差异来判定,可以通过少量样品进行快速相容性判定^[14],但高温下的相容性不一定能推论常温下的相容性,且与实际贮存和使用的条件存在较大差别,而真空安定性试验药量较大、试验温度较低且接触时间较长,更符合实际使用情况。由于测试试样非单一组分,DSC测试检验用量非常小,取样检测存在误差,可能会影响结果。考虑到2种方法相容性结果存在的差异,在最终判定相容与否时需要考虑众多因素,本研究以VST测试结果为准,但考虑DFTNAN为新液相载体,研究

还不够充分,在后续研究中仍需借鉴DSC测试结果,以期降低和控制其使用风险。

2.3 DFTNAN基混合炸药的性能计算

基于上述研究结果,对纯DFTNAN及DFTNAN与RDX、HMX、CL-20、Al粉和AP混合炸药的爆轰性能进行计算,其中单一物质的基本性能数据见表3^[11,15-18],混合炸药爆轰性能计算数据见表4,对比情况见图5。

表3 单一物质的基本性质

样品	化学式	分子量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	生成焓/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
DFTNAN	$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3\text{F}_2$	279	1.81	-175.9
RDX	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	222	1.82	80.8
HMX	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	296	1.91	95.4
CL-20	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$	438	2.04	415.7
Al	Al	27	2.70	330.2
AP	NH_4ClO_4	117	1.95	-295.3

表4 DFTNAN基混合炸药的爆轰性能

样品	氧平衡/%	理论密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	生成焓/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	爆速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	爆压/ (GPa)	爆热/ ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)
DFTNAN	-43.00	1.81	-175.9	8540	29.8	6406
DFTNAN:RDX=1:1	-32.30	1.814	-122.9	8572	35.4	6205
DFTNAN:HMX=1:1	-32.30	1.856	-136.8	8676	37.0	6209
DFTNAN:CL-20=1:1	-26.97	1.918	-269.3	8899	39.6	6442
DFTNAN:Al=1:1*	-65.97	—	—	—	—	—
DFTNAN:AP=1:1	-4.47	1.877	155.7	8541	34.6	6302

注: *表示Al粉含量过高,Explos5无法对该配方进行爆轰性能运算。

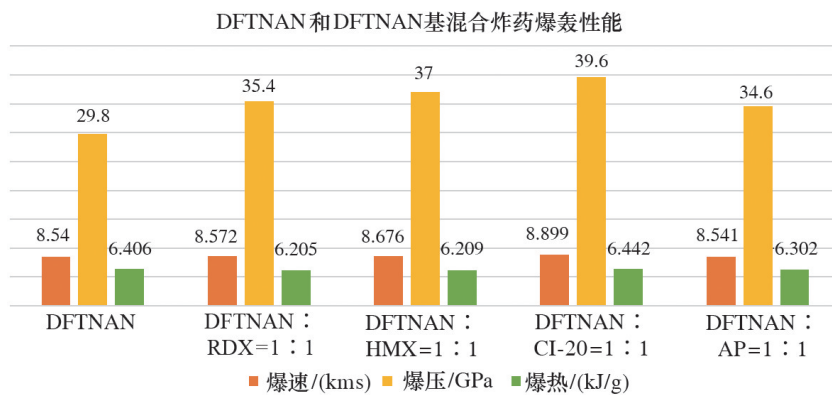


图5 DFTNAN和DFTNAN基混合炸药的爆轰性能对比

由表4中的氧平衡可见,除Al粉的加入没有改善氧平衡外,RDX、HMX、CL-20和AP的加入均一定程度改善了DFTNAN的氧平衡,尤其以加入AP的氧平衡改善更为明显,其接近于零氧平衡,理论上说明DFTNAN/AP混合炸药爆炸后释放的热量最多,爆破或做功效果最佳,同时产生有毒气体最少。

从能量看,除DFTNAN/AP混合炸药生成焓为正值外,其他混合炸药均为负值,预示着AP的加入使DFTNAN体系变为吸热反应。含高能炸药或AP的DFTNAN体系的密度、爆速和爆压均超过纯DFTNAN,DFTNAN/CL-20体系的爆热与纯DFTNAN相当,而RDX、HMX和AP的加入使DFTNAN炸药的爆热有所降低。其中,加入RDX、HMX、CL-20和AP,分别使DFTNAN炸药爆速提高了0.4%、1.6%、4.0%、0.01%,爆压提高了18.8%、24.2%、32.9%、16.1%。由此可见,高能炸药的加入是提高熔铸炸药爆轰性能的有效措施,以CL-20为基的配方比HMX、RDX基DFTNAN体系的爆炸能量(密度、氧平衡、爆速、爆压和爆热)更高。

3 结论

采用2种方法探究了DFTNAN与4种高能炸药和2种功能助剂的相容性,并对相容体系进行了爆轰性能测试,得到以下结论。

1) 采用DSC法 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下测试并按照“ABCD”判据表明,DFTNAN与Al粉体系相容,与RDX混合体系轻微敏感,然而,与HMX、CL-20

和TKX-50的混合体系危险。采用VST法测试并按照GJB-772A—97判断标准表明,DFTNAN与RDX、HMX、CL-20、AP和Al粉体系都是相容的,而与TKX-50体系可能会发生中等反应。

2) 由于测试原理和误差等原因,2种测试方法所得相容性判定结果存在一定差异,由于VST法测试条件与现实

使用情况更为接近,并根据对实验结果的分析,最终判定DFTNAN与RDX、HMX、CL-20、AP和Al相容,DFTNAN与TKX-50不相容。然而,在研究新应用时必须考虑DFTNAN与不同配比HMX、CL-20和AP在高温时的相容性。

3) 根据爆轰性能计算结果表明,相较纯DFTNAN,RDX、HMX、CL-20和AP的加入,能不同程度提高DFTNAN混合体系的密度、爆速和爆压,以DFTNAN/CL-20混合体系爆轰性能增加最为显著,爆速可达 $8899\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压达39.6 GPa。AP的加入可以改善DFTNAN炸药体系的氧平衡。后续研究应着力探讨满足相容性的DFTNAN基混合药剂的热安全与爆轰性能,以期制备出可替代TNT基熔铸炸药的新型配方。

参考文献 (References)

- [1] Jing S M, Jiang Z M, Jiao Q J, et al. 3, 5-difluoro-2, 4, 6-trinitroanisole: Promising melt-cast insensitive explosives instead of TNT[J]. Journal of Energetic Materials, 2021(33): 1-12.
- [2] Mazzeu M A C, da Costa Mattos E, Iha K. Studies on compatibility of energetic materials by thermal methods [J]. Journal of Aerospace Technology and Management, 2010, 2(1): 53-58.
- [3] Vogelsanger B. Chemical stability, compatibility and shelf life of explosives[J]. CHIMIA, 2004, 58(6): 401.
- [4] de Klerk W, van der Meer N, Eerligh R. Microcalorimetric study applied to the comparison of compatibility tests (VST and IST) of polymers and propellants[J]. Ther-

- mochimica Acta, 1995, 269/270: 231-243.
- [5] 朱煜, 王建华, 刘玉存, 等. DFTNAN/B 的热分解行为及相容性[J]. 火炸药学报, 2022, 45(1): 85-89.
- [6] 王林剑, 胡菲, 荆苏明, 等. DFTNAN、DNAN 及其低共熔物的性能对比[J]. 火炸药学报, 2021, 44(5): 658-664.
- [7] Hu F, Wang L J, Liu Y C, et al. Molecular dynamics simulation and experimental study of 3, 5-difluoro-2, 4, 6-trinitroanisole/2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitrohexaazaisowurtzitane mixed components[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5(2): 1307-1318.
- [8] Strunin V A, Nikolaeva L I. Combustion mechanism of RDX and HMX and possibilities of controlling the combustion characteristics of systems based on them[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2013, 49(1): 53-63.
- [9] Muravyev N V, Monogarov K A, Asachenko A F, et al. Pursuing reliable thermal analysis techniques for energetic materials: Decomposition kinetics and thermal stability of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50)[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(1): 436-449.
- [10] Meyer R, Köhler J, Homburg A. Explosives[M]. 5th ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [11] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 等. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 75-79.
- [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] 胡荣祖, 孙丽霞, 吴善祥. 中华人民共和国国家军用标准—炸药试验方法: GJB772A—97[S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 1997.
- [14] La Haye E, Klerk W, Miszczak M, et al. Compatibility testing of energetic materials at TNO-PML and MIAT [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 72(3): 931-942.
- [15] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [16] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 5, 40.
- [17] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 377-380.
- [18] Sillitto G P. Propellant chemistry[M]. New York: Sarner Stanley F. Reinhold Publishing Corporation, 1966.

Application of 3,5-difluoro-2,4,6-trinitroanisole in melt-cast carrier explosive

WU Kai¹, JING Suming², HU Fei²

1. Centre for Public Safety on Explosive Substances, Shanxi Police College, Taiyuan 030021, China
2. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China

Abstract 3,5-difluoro-2,4,6-trinitroanisole (DFTNAN) is a promising melt-cast carrier explosive that is expected to replace TNT. The compatibility of 3,5-difluoro-2,4,6-trinitroanisole as a new melt-cast explosive carrier with a number of high explosives (RDX, HMX, CL-20 and TKX-50) and functional additives (powdered aluminum and ammonium perchlorate) was studied at the mass ratio of 1:1 by using DSC and VST methods. The detonation properties of DFTNAN/RDX, DFTNAN/HMX, DFTNAN/CL-20, DFTNAN/Al and DFTNAN/AP mixtures were calculated. Experimental results of compatibility indicated that there were differences in the results of compatibility determination due to the differences in the test principles between DSC method and VST method. Through comprehensive analysis, DFTNAN showed good compatibility with RDX, HMX, CL-20, AP and Al except TKX-50. The results of detonation performance calculation exhibited that the addition of AP can effectively improve the oxygen balance of DFTNA. Among RDX, HMX and AP, the detonation energy of DFTNAN/CL-20 mixed system was the biggest, with detonation velocity being $8899 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, detonation pressure 39.6 GPa, and detonation heat $6442 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, which are 4.0 %, 32.9 % and 0.6 % bigger than those of pure DFTNAN, respectively.

Keywords melt-cast carrier explosive; DFTNAN; compatibility; energy ●



(责任编辑 王丽娜)