

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.00X

文章编号: 1006-9941(2015)02-0103-03

观点

低熔点钝感高能炸药 (IHE) 的发展探讨

熔铸炸药是常规弹药装药最为便利和经济的装药方式,以 TNT 为熔融介质的熔铸炸药至今仍是常用的装药,其中以 B 炸药最为典型。为改进 TNT 类熔铸炸药,国内外主要从四个方面开展了工作:

1. 控制 TNT 熔铸后的结晶。将 TNT 与六硝基芪 (HNS) 形成 $(\text{TNT})_2 \cdot \text{HNS}$ 络合物作为成核剂和晶体改良剂。添加 0.5% 的 HNS 可改善粗晶体柱状增长形成裂缝的物理缺陷,得到的结晶细小,避免了 TNT 针形结晶的脆性,提高了炸药的韧性 (M. A. Parry. AD-A057224)。

2. TNT 高纯度化。为从根本上克服 TNT 基熔铸炸药低熔点杂质渗出的问题,如二硝基甲苯、单硝基苯和不对称三硝基甲苯等杂质的渗油问题,2004 年,美国率先以邻硝基甲苯为硝化原料,得到了纯度大于 99.9% 的 TNT (Paige Holt. *Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS 2004)*, November 15-17, 2004, San Francisco, CA.)。

3. 置换 B 炸药的固体相。为使 TNT 类熔铸炸药达到钝感弹药 (IM) 标准,欧美国家普遍采用钝感炸药 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮 (NTO) 置换部分 RDX。如法国的 NEXTER Munitions 公司最具代表性的配方 XF[®] 11585 (TNT/NTO/RDX/Al/Wax = 31/21/27/13.5/7.5) (C. Coulouarn. *45th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2014, 1-1 ~1-13*)。虽然 XF[®] 11585 达到了 IM 标准,但其组份中有 20% 的 Al 和蜡,故能量不及 B 炸药,而且其冲击波感度值也不够理想。要使这种 TNT/NTO/RDX 配方能量接近 B 炸药,增加 RDX 的含量达不到 IM 标准,增加 NTO 存在起爆困难 (NTO 临界直径大) 和能量下降的问题。

4. 置换 B 炸药的熔融相,即寻找 TNT 的替代物。

21 世纪初,为了克服 TNT 基熔铸炸药的缺陷,美国研究者们重新审视了 2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN)。其性能如表 1 所示。虽然 DNAN $6032 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($1.556 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的爆速和 13.6 GPa ($1.556 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 爆压给人的印象不好,但经过计算发现 DNAN 的能量为 TNT 的 90%。为此,他们尝试以 DNAN 代替 TNT,并配制了 PAX-21、PAX-24、PAX-25、PAX-26、PAX-28、PAX-33、PAX-34、PAX-40、PAX-41 等配方,发现这些配方的感度较 TNT 基的熔铸炸药显著降低,特别是冲击波感度,但是只有 RDX 含量较少的 PAX-28 和含有 NTO 的 PAX-33 能够满足 IM 要求。为了降低 DNAN 的感度,他们在配方中添加了 NTO 和硝基胍,得到了达到 IM 要求的 IMX-101 (DNAN/NQ/NTO = 40/40/20) (Ernst-Christian Koch. *MSIAC Workshop on Sensitivity of Energetic Materials, May 11-12, 2010*) 和 IMX-104 (DNAN/NTO/RDX = 31.7/53/15.3) (C. Coulouarn. *45th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Karlsruhe, Germany, June 24-27, 2014, 1-1 ~1-13*)。IMX-101 和

IMX-104 可能还含有 0.25 wt% 的 MNA, 分别用于替代 TNT 炸药和 B 炸药, 其中 IMX-104 的能量达到了 B 炸药的 98%。

表 1 一些低熔点高能炸药的物化性能

Table 1 Physiochemical properties for some high explosives with low melt point

high explosives	m. p. /°C	density /g · cm ⁻³	decomposition temperature/°C	H ₅₀ ⁽¹⁾ /cm	friction sensitivity/N	detonation velocity/km · s ⁻¹	detonation pressure/GPa
DNAN	94.5	1.556	unknown	220	>360	6.03	13.6
MTNI	82	1.78	unknown	100	252	8.80	35.58
3,4-DNP	86	1.81	unknown	147	>216	8.10	29.40
MTNP	91.5	1.83	190	unknown	unknown	8.96	33.54
MDNT	98	1.676	unknown	154	252	7.85	23.3
MDNTO	132	1.89	256	80	unknown	8.90	unknown
1MTNET	137	1.80	141	unknown	unknown	8.79	32.78
2MTNET	125	1.79	137	unknown	unknown	8.77	32.52

Note: 2.5 kg drop hammer. data in table is from the David Price, Jacob Morris. *Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (MEMTS 2009)*, 11–14 May 2009, Tusson, AZ.

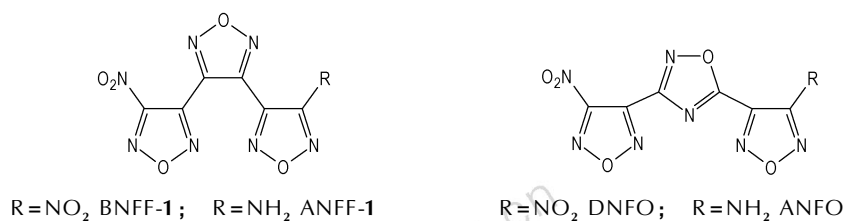
仔细分析 IMX-104 配方, 我们发现在不增加感度和成本情况下寻找非熔融相组合 RDX 和 NTO 的替代炸药来提高配方总能量较为困难, 而熔融相 DNAN 能量偏低, 因此找到一种能量和感度都接近 NTO 的钝感高能低熔点炸药代替 DNAN 更具操作性。那么怎样才能找到这种爆速 8000 m · s⁻¹、撞击感度 H₅₀ 大于 170 cm (美国 IHE 标准)、熔点在 70 ~ 130 °C 的炸药呢?

根据经验, 要降低熔点首先炸药分子中要有甲基或甲氧基, 结合目前高氮含能分子探索, 由此人们得到 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑 (MTNI)、1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑 (MTNP)、1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑 (MDNT)、2-甲基-4,5-二硝基-1,2,3-三唑-3-氧化物 (MDNTO)、1-甲基-5-三硝基乙胺基四唑 (1MTNET)、2-甲基-5-三硝基乙胺基四唑 (2MTNET) 等带甲基的唑类低熔点炸药分子。从表 1 这些低熔点炸药的性能 (虽然数据不够全面) 能推测出的 MDNT 综合性能接近我们的目标, 但其合成成本偏高, 也没达到预期的感度和爆轰性能。

在唑类 低熔点炸药中, 还有不含甲基的 3,4-二硝基吡唑 (3,4-DNP), 其综合性能也接近我们的目标, 目前, 瑞典和捷克正在合作把它放大到 300 g/批 (Stefan Ek. *Proceedings of the 17th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, April 9 - 11, 2014: 180-188.*)。甲基不是给电子基团, 虽然有助于熔点降低, 但是不会降低感度; 甲氧基是给电子基团, 有利于含硝基吸电子基团炸药的稳定, 同时有利于氧平衡; 3,5-二硝基吡唑 (3,5-DNP) 性能与 3,4-DNP 相当, 熔点却为 173 °C, 能否在 4 位引入甲氧基来降低它的熔点呢? 这个工作目前还没有人开展, 但是从瑞典放大 4-氨基-3,5-二硝基吡唑 (LLM-116) 路线来看 (Stefan Ek. *42nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2011, 15-1 ~ 15-9.*), 4-甲氧基-3,5-二硝基吡唑的合成很容易实现。

在炸药分子 中引入共轭有利于炸药的稳定, 结合高氮含能化合物的研究, 两个或三个氮杂

环共轭互联环分子中或许能找到我们的目标物。对于这一点,研究的内容不多,但是仍然发现了3,4-双(4'-硝基呋咱基-3')呋咱(BNFF-1,又称LLM-172)(Scheme 1),其密度为 $1.839 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点为 $84 \text{ }^\circ\text{C}$,爆速为 $8680 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,感度和爆轰性能数据不详,美国的利弗莫尔国家实验室(LLNL)(P. Pagoria. In *Proceedings of the 15th International Seminar New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM)*, Pardubice, Czech Republic, April 2012: 54-64.)和我国的西安近代化学研究所(王锡杰. *含能材料*, 2012, 20(2): 258-259.)都对其进行了报道。由于BNFF-1初始分解温度远高于它的熔点,从2012年开始美国LLNL就开始尝试研究用BNFF-1代替TNT配制熔铸炸药(*A Home for Energetic Materials and Their Experts. Science and Technology Review*, July/August 2012, Lawrence Livermore National Laboratory, USA)。受BNFF-1卓越性能启发,LLNL又合成报道了它的同分异构体3,5-双(4-硝基呋咱-3-基)-1,2,4-噁二唑(DNFO)(Scheme 1)(Philip F. Pagoria, Mao Xi Zhang. *USP2013/0263982 A1*)。DNFO熔点 $60 \sim 62 \text{ }^\circ\text{C}$,可作为熔铸炸药组份、温压炸药组份和含能增塑剂使用。我们知道氨基也是供电子基团,同时氨基和硝基还能形成分子内或分子间氢键,这些都有利于炸药分子的稳定,但会提高炸药分子的熔点。若把BNFF-1和DNFO中的一个硝基变为氨基,就会得到如Scheme 1所示的ANFF-1(Philip Pagoria, Maoxi Zhang, Ana Racoveanu, et al. *Molbank* 2014, M824; doi:10.3390/M824.)和ANFO(Philip F. Pagoria, Mao Xi Zhang. *USP2013/0263982 A1*),这在LLNL已经合成得到;ANFF-1和ANFO的熔点分别为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $93 \text{ }^\circ\text{C}$,仍属于低熔点炸药。ANFF-1又称LLM-176,密度为 $1.782 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,撞击感度为 177 cm (2.5 kg 落锤),推测其爆轰性能也能达到我们的目标;ANFO熔点适中,但爆轰性能数据和感度数据还不得而知。



Scheme 1 Chemical structure of ANFF-1 and ANFO

总之,找到这种爆速接近 $8000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、撞击感度 H_{50} 大于 170 cm 、热稳定性良好的钝感低熔点炸药不是一件很容易的事情,但是,我们可以从ANFF-1和ANFO这种含硝基少且含供电子基团的多氮杂共轭联环的成功案例出发去探索其它钝感低熔点炸药。

张光全,黄明

中国工程物理研究院化工材料研究所

e-mail: zgq677@126.com