

文章编号:1006-9941(2019)11-0942-07

FOX-7 基浇注型 PBX 安全性能

谢 斌,王述存,黄 川,刘 涛,郑保辉,黄靖伦,李尚斌

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘 要: 为了提升奥克托今(HMX)为基的浇注型高聚物粘结炸药(Polymer Bonded Explosive, PBX)的安全性能,在配方中引入部分 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)替换 HMX,研究了 FOX-7 对配方的热安定性、机械感度、冲击波感度、静电火花感度等安全性能的影响规律。结果表明,在引入 FOX-7 后,与 HMX 基浇注型 PBX 配方 GO-1 相比,配方 GOXL-A 的摩擦感度降低;在快速烤燃、慢速烤燃试验中的响应时间分别延长了 58.8%、18.5%,并通过了升温速率为 $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的极不敏感物质(EIS)缓慢升温试验考核;其冲击波感度显著降低,隔板厚度(L_{50})较 GO-1 降低了 15.7%,50% 临界起爆压力(p_{50})提升了 9.5%;其静电火花感度显著降低,50% 发火电压(V_{50})与 50% 发火能量(E_{50})分别提升 65.3% 和 187.5%。

关键词: 高聚物粘结炸药(PBX);1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);静电火花感度;不敏感炸药

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019167

1 引言

以奥克托今(HMX)为基的浇注型高聚物粘结炸药(Polymer Bonded Explosive, PBX)通常具有高爆速、高格尼能等特性,已得到广泛应用,但 HMX 的感度较高,通常需要通过添加钝感剂或控制总固相含量等途径来提升配方的安全性能^[1-3],但这样势必会降低配方的能量输出。因此,在配方中引入高能低感单质炸药是平衡其能量与安全性的有效手段。1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)作为一种新型高能低感单质炸药,具有机械感度低、化学稳定性高、与聚合物相容性好等特性,是目前不敏感炸药系列中,可作为炸药配方应用的理想候选物和组分之一^[4-8]。

与 HMX、环三亚甲基三硝胺(RDX)相似,FOX-7 同样具有 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{N}_{2n}\text{O}_{2n}$ 的分子通式($n=2$)。因此,这三种炸药具有相同的氧平衡;FOX-7 的晶体密度(1.878~

1.885 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、爆速(8870~9090 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)介于 HMX 与 RDX 之间,但由于其具有负的生成热($-50\sim 130\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),所以其爆热(5024 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)、爆压(34~36 GPa)都要低于 HMX 和 RDX^[9-11]。FOX-7 能量水平与 RDX 接近,且显著高于其他不敏感单质炸药(如 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)、2,6-二氨基-3,5-硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)、4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]十二烷(TEX)等),而其撞击感度(BAM 装置 2 kg 落锤落高为 126 cm)和摩擦感度(Julius-Petri 摩擦装置测试结果为大于 350 N)却远远低于 RDX(相同测试条件下分别为 38 cm、120 N)。

目前已有的 FOX-7 基浇注型 PBX 炸药主要以瑞典国防研究院研发的 FOF 系列高能低感炸药为代表^[12],他们采用了含能粘结剂聚缩水甘油硝酸酯(PolyGLYN)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)和含能增塑剂 N-丁基硝氧基乙基硝胺(Bu-NENA),FOF 系列炸药在火烧、慢烤、枪击试验等考核中反应等级均为燃烧,能量与 B 炸药相当,兼具优异的安全和能量特性。以端羟基聚丁二烯(HTPB)和硅橡胶为粘接剂的 FOX-7 基浇注 PBX 配方同样展示出不敏感特性^[13-14]。但值得注意的是,现有报道的 FOX-7 基浇注 PBX 配方其总固相含量最高仅为 86% 左右,这可能是由于难以获得理想晶体品质及适宜粒径范围的 FOX-7 颗粒所造成,因此,对 FOX-7 进行晶体品质优化并采用 HMX 与

收稿日期:2019-06-13;修回日期:2019-07-07

网络出版日期:2019-09-03

基金项目:国家自然科学基金(11702269)

作者简介:谢斌(1986-),男,助理研究员,主要从事混合炸药配方设计研究。e-mail:3s-xiexiao@caep.cn

通信联系人:郑保辉(1985-),男,副研究员,主要从事高安全炸药设计与应用研究。e-mail:zhengbaohui@caep.cn

引用本文:谢斌,王述存,黄川,等. FOX-7 基浇注型 PBX 安全性能[J]. 含能材料,2019,27(11):942-948.

XIE Xiao, WANG Shu-cun, HUANG Chuan, et al. Safety Performance of FOX-7 Based Casting PBX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2019,27(11):942-948.

FOX-7复配的方式是提高FOX-7基浇注型PBX炸药总固相含量和配方能量水平的有效途径。本研究在获得了晶体品质较好、粒径范围合适的FOX-7重结晶颗粒基础上,用FOX-7部分替换GO-1中的HMX,系统研究了FOX-7晶体品质、含量等因素对FOX-7基浇注PBX不敏感特性的影响,对FOX-7在浇注PBX中的应用及配方设计具有重要指导意义。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

FOX-7,黎明化工研究院提供原材料,中物院化材料重结晶后使用,纯度 $>99.5\%$, $D_{50}>100\ \mu\text{m}$; HMX,甘肃银光化学工业集团有限公司,符合GJB2335-1995。端羟基聚丁二烯(HTPB),黎明化工研究院,羟值 $0.72-0.76\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。DSC热分析仪,德国NETSCH STA 449C型。

2.2 性能测试

撞击感度:参照GJB772A-1997方法601.1撞击感度爆炸概率法,药量 $50\ \text{mg}\pm 1\ \text{mg}$,落锤重量 $10\ \text{kg}$ 。

特性落高:参照GJB772A-1997方法601.2撞击感度特性落高法,药量 $35\ \text{mg}\pm 1\ \text{mg}$,落锤重量 $5\ \text{kg}$ 。

摩擦感度:参照GJB772A-1997方法602.1摩擦感度爆炸概率法;药量 $30\pm 1\ \text{mg}$,摆角 $(90\pm 1)^\circ$,表压 $(3.92\pm 0.07)\ \text{MPa}$ 。

静电火花感度:参照中物院化材所炸药静电火花感度测试标准(Q/HC ZYP-13-2011),电极间隙: $0.5\ \text{mm}$;电容: $30000\ \text{pF}$,药量 $20\ \text{mg}\pm 1\ \text{mg}$ 。

快速烤燃试验:参照中物院化材所炸药柱燃料火烧试验测试标准(Q/HC XYP-16-2015),试样尺寸 $\Phi 50\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}$,实测火焰温度范围: $620\sim 830\ ^\circ\text{C}$ 。

慢速烤燃试验:方法一参照中物院化材所标准炸药柱慢速燃烧试验测试(Q/HC XYP-15-2015),升温速率 $3\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

缓慢升温试验:参照兵器行业标准WJ20404-2016方法10.6.6(f)极不敏感物质(EIS)缓慢升温试验,升温速率为 $3.3\ ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

枪击试验:参照GJB772A-1997方法603.2枪击感度 $12.7\ \text{mm}$ 机枪法,试样尺寸 $\Phi 50\ \text{mm}\times 76\ \text{mm}$,使用 $12.7\ \text{mm}$ 穿甲燃烧弹。

冲击波感度:参照GJB772A-1997方法605.1冲击波感度卡片式隔板法。试样尺寸 $\Phi 25\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$,采用隔板厚度(L_{50})以及50%临界起爆压力(p_{50})表征试样的冲击波感度。

爆发点:参照GJB772A-1997方法606.1 5 s延滞期法,试样量 $3\ \text{g}$ 。

热爆炸临界温度:参照GJB772A-1997方法607.1 1000 s延滞期法,试样量 $10\ \text{g}$ 。

DSC测试:温度范围: $25\sim 450\ ^\circ\text{C}$;升温速率: $2, 5, 10, 20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用氮气氛围,氮气流量为 $30\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。样品池为氧化铝陶瓷坩埚,样品质量为 $1.5\sim 2.5\ \text{mg}$,参比池为空的氧化铝陶瓷坩埚。

2.3 样品制备

FOX-7基系列炸药:在HMX基高固相含量金属加速型炸药GO-1基础上^[1],保持总固相含量为90%,使用部分重结晶FOX-7替换HMX,制备成GOX配方,HMX与FOX-7的质量分数分别为60%、30%,外观为黄色。为进一步提高配方能量,在GOX配方基础上添加适量铝粉,获得GOXL系列配方,其中GOXL-A、GOXL-B、GOXL-C三种配方的FOX-7含量均为60%,而GOXL-A全部使用重结晶后的FOX-7,GOXL-B、GOXL-C中分别使用10%、50%的未重结晶FOX-7部分替换重结晶FOX-7;GOXL-D、GOXL-E、GOXL-F三种配方全部使用重结晶后的FOX-7,含量分别为50%、30%、20%。三种炸药配方组成详见表1,成型药柱外观如图1所示。

FOX-7与HMX的共混物:为考察FOX-7对HMX的降感规律,制备了不同比例的FOX-7与HMX的共

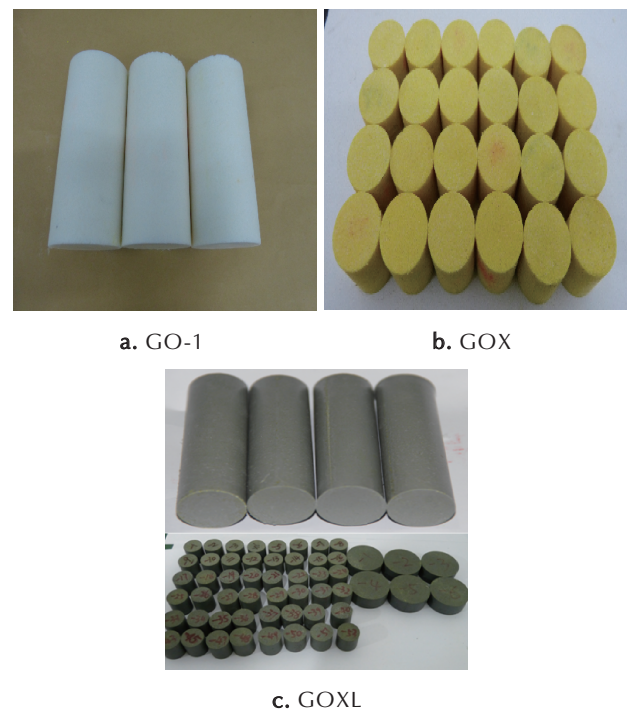


图1 GO-1、GOX、GOXL配方成型药柱照片

Fig.1 Photographs of formula GO-1, GOX and GOXL

表1 配方组成

sample	HMX/%	raw FOX-7/%	recrystallized FOX-7/%	Al/%
GO-1	90	0	0	0
GOX	60	0	30	0
GOXL-A	20	0	60	10
GOXL-B	20	10	50	10
GOXL-C	20	50	10	10
GOXL-D	30	0	50	10
GOXL-E	50	0	30	10
GOXL-F	60	0	20	10

混合物。在超声作用下,在去离子水中充分混合不同比例的FOX-7与HMX颗粒,烘干样品后获得不同比例的共混合物。

3 结果与讨论

3.1 FOX-7原材料的重结晶

为提升FOX-7晶体品质、改善其表面形貌、增大粒径以优化配方流变性能,采用“溶剂-非溶剂”方法对原料FOX-7进行了重结晶。重结晶前后的FOX-7颗粒形貌如图2所示。从图2可以看出,重结晶前FOX-7为不规则的颗粒或片层状,其中分布有空洞,晶体较为疏松。重结晶后颗粒表面光滑,具有更好的晶体品质,粒径也由15~30 μm 增加至100 μm 以上,FOX-7晶体品质、颗粒表面形貌以及粒径的优化可有效改善配方药浆流变特性,为应用于高固相含量浇注配方奠定了基础。

3.2 FOX-7对热刺激响应的影响

3.2.1 对爆发点及热爆炸临界温度的影响

FOX-7的热分解温度(238 $^{\circ}\text{C}$)低于HMX(278 $^{\circ}\text{C}$),且其第一个转晶温度相对较低(约110 $^{\circ}\text{C}$)^[6-8]。因此,添加FOX-7将对炸药配方的热性能产生一定影响。

为了研究单质炸药对配方热安全性能的影响,测

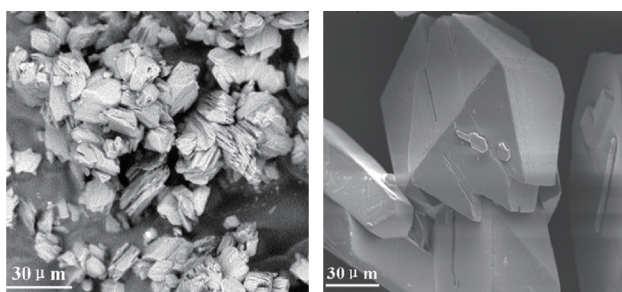


图2 重结晶前/后FOX-7颗粒形貌
Fig.2 Particle morphology of FOX-7 particles before/after recrystallization

试了GO-1、GOXL-A、GOXL-B、GOXL-C四个配方的爆发点和热爆炸临界温度,其结果见表2。同时,表2中还给出了文献报道的HMX、RDX、FOX-7三种单质炸药的爆发点^[11]作为对比。

表2 HMX、RDX、FOX-7以及GO-1、GOXL-A、GOXL-B、GOXL-C配方的爆发点与热爆炸临界温度

Table 2 5 s and 1000 s explosion temperature of HMX, RDX, FOX-7 and formulation GO-1, GOXL-A, GOXL-B, GOXL-C

sample	5 s explosion temperature / $^{\circ}\text{C}$	1000 s explosion temperature / $^{\circ}\text{C}$
HMX	327	-
RDX	230	-
GO-1	305	-
FOX-7	278	-
GOXL-A	271	224
GOXL-B	269	213
GOXL-C	276	209

由表2可知,高固相含量的HMX基配方GO-1的5 s爆发点与单质HMX接近,且高于单质FOX-7。GOXL系列配方的爆发点与单质FOX-7相近,且几种含FOX-7配方的热爆炸临界温度相近。上述试验结果充分说明,配方热安定性取决于其中热安定性最差一种单质炸药。配方GOXL-A、GOXL-B、GOXL-C中使用了不同晶体品质、不同粒径的FOX-7颗粒,而这三个配方的热安定性相当。因此,配方的热安定性与其中单质炸药的颗粒度、晶体品质等状态相关性较小,只取决于单质炸药自身的热化学性质。

3.2.2 对热分解及活化能的影响

保持配方总固含量不变,通过DSC方法进一步比较了FOX-7含量对GOXL-D、GOXL-E、GOXL-F配方热分解特性的影响规律。三个配方中FOX-7质量分数及由Kissinger方法^[15]计算的热分解活化能如表3所示。由表3可知,GOXL-D、GOXL-E两种配方的活化能仅相差16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,GOXL-F配方活化能显著增大,且其220~230 $^{\circ}\text{C}$ 左右的分解峰消失,250~260 $^{\circ}\text{C}$ 左右的分解峰相对显著,并与HMX的熔融分解峰较为接近,热效应相互影响。这说明当FOX-7含量下降到一定阈值,配方体系的活化能将由耐热性能更好的HMX决定。

图3所示为GOXL-D、GOXL-E、GOXL-F配方在升温速率为10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下的DSC曲线。由图3可知,GOXL-D、GOXL-E配方第一个分解峰都出现在225~245 $^{\circ}\text{C}$,对应于单质FOX-7的第一个热分解峰(210~240 $^{\circ}\text{C}$)^[6-7],而FOX-7含量最低的GOXL-F配方

表3 GOXL-D、GOXL-E、GOXL-F 配方分解峰温及热分解活化能
Table 3 Thermal decomposition activation energy of formulation GOXL-D, GOXL-E and GOXL-F

sample	heating rate / °C·min ⁻¹	peak temperature / °C	activation energy / kJ·mol ⁻¹
GOXL-D	2	223.30	223.50
	5	231.89	
	10	236.31	
	20	244.95	
GOXL-E	2	227.10	207.84
	5	232.25	
	10	238.31	
	20	249.49	
GOXL-F	2	248.21	351.53
	5	253.52	
	10	260.38	
	20	261.25	

第一个分解峰推迟出现在 250 °C 左右,且峰高显著降低。可以看出,对于 FOX-7 含量相对较高的配方,DSC 曲线呈现出更明显的 FOX-7 多重分解峰,对应于单质 FOX 的多步分解^[16],而当 FOX-7 含量相对较低时,HMX 的分解放热效应将会逐步影响 FOX-7 的多重放热峰。

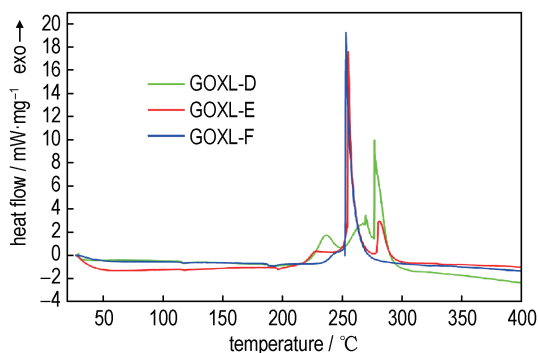


图3 GOXL-D、GOXL-E、GOXL-F 配方的 DSC 曲线
Fig.3 DCS curves of formulation GOXL-D, GOXL-E and GOXL-F

从三条 DSC 曲线上均可清楚地观察到 FOX-7 的两次转晶过程^[17-18],第一次转晶过程为 α 晶型到 β 晶型的转变,吸热峰在 110 °C 左右;第二次转晶过程为 β 晶型到 γ 晶型的转变过程,吸热峰在 170 °C 左右。与单质 FOX-7 相比,并未发生显著变化。尽管有研究表明,在物理共混物中,HMX 与 FOX-7 直接接触,HMX 会影响 FOX-7 从 β 晶型到 γ 晶型的转变过程^[19]。而在浇注型配方中,可能由于粘接剂的隔离作用,可以减少 HMX 的含量对 FOX-7 转晶过程的影响程度。

3.2.3 对快速烤燃及慢速烤燃的影响

考虑到 FOX-7 的不敏感特性及重结晶后 FOX-7 晶体品质的优化,更高含量的高品质 FOX-7 颗粒可使配方具有更好的安全性能,因此重点对重结晶 FOX-7 含量最高的 GOXL-A 配方开展了一系列低易损性能研究。GO-1 及 GOXL-A 配方的快速烤燃试验结果如表 4 所示。对 GOXL-A 配方进行慢速烤燃试验,结果如表 5 所示,升温速率为 3 °C·min⁻¹。由表 4、表 5 数据可知,在快速烤燃和慢速烤燃试验中,GO-1 与 GOXL-A 配方的响应等级均为燃烧,但 GOXL-A 的响应时间较 GO-1 配方均有明显延迟。

表4 快速烤燃试验结果

Table 4 Fast cook-off test results

sample	flame temperature / °C	response time / s	degree of response
GO-1	720~780	102	burn
GOXL-A	620~830	162	burn

表5 慢速烤燃试验结果

Table 5 Slow cook-off test results

sample	response temperature / °C	response time / min	degree of response
GO-1	219	65	burn
GOXL-A	250	77	burn

为进一步分析含 FOX-7 配方的响应延迟原因,利用缓慢升温试验箱,对 GOXL-A 配方开展极不敏感物质(EIS)缓慢升温试验,升温速率为 3.3 °C·h⁻¹,整个升温过程中,试验件中心位置的温度历程曲线如图 4 所示。由图 4 可知,在加热至 170 °C 左右时,试验件内部温度开始出现缓慢下降的趋势,而此时正对应于 FOX-7 的 β 晶型到 γ 晶型的转变过程^[17],转晶过程是吸热过程,吸热量约为 20 J·g⁻¹^[18],FOX-7 的相变吸热可以延缓试验件内部温度的上升速率。继续加热至 179 °C 时,配方发生燃烧反应,但壳体基本完好,有残药,如图 5 所示,一端盖剪切冲出,声响很小。

尽管 FOX-7 在发生热分解前有两次转晶过程,包括 110 °C 左右的 α 晶型到 β 晶型转变以及 170 °C 左右的 β 晶型到 γ 晶型转变,但这并不会对配方在外部火烧及缓慢升温试验中的响应时间、响应程度等性能产生显著影响。实验结果表明,在快速烤燃、慢速烤燃试验中,GOXL-A 配方响应时间均长于 GO-1,具有更好的热安定性,这一方面可能是由于 FOX-7 分解温度较 HMX 低,在升温过程中首先分解,产生气体并从壳体

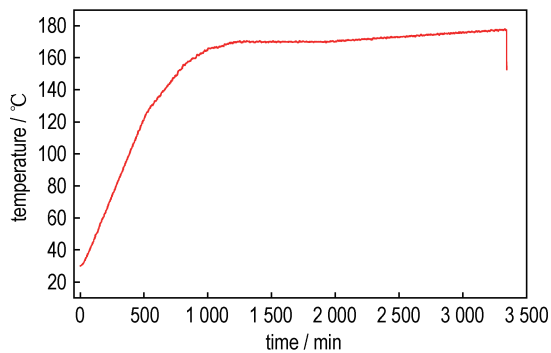


图4 GOXL-A配方试验件中心位置温度历程曲线

Fig. 4 Evolution of temperature at the center position of GOXL-A explosive cylinder



图5 EIS缓慢升温试验后的GOXL-A试验件

Fig.5 Photograph of GOXL-A after EIS slow heating test

中释放,缓解了壳体内部压力积累,另一方面则是因为FOX-7的转晶过程伴随吸热效应,延缓了装药内部温度上升,进而延缓了响应时间。上述两种效应都可赋予FOX-7基浇注PBX配方更好的热安全性能。

3.3 FOX-7对机械刺激响应的影响

为排除粘接剂对单质炸药感度的影响,使感度变化趋势更显著,首先研究FOX-7对HMX的降感效果及规律。实验结果如表6所示,其中FOX-7(rec)指重结晶后的FOX-7。由表6可知,在降低HMX摩擦感度方面:重结晶后的FOX-7对降低HMX摩擦感度效果较原材料颗粒更好,当其添加量仅为1%时即可使混合物摩擦感度降低至40%。这一方面是由于FOX-7自身具有较低的摩擦感度;另一方面,重结晶后的FOX-7具有更高的晶体强度、更少的晶体缺陷,在摩擦力作用下更不容易破碎,因此共混物的摩擦感度得以降低。但随着重结晶FOX-7含量进一步增加,对降低HMX的摩擦感度效果并未进一步增加,当FOX-7含量增加至50%时,混合物的摩擦感度仍为40%。

在降低HMX撞击感度方面,重结晶后的FOX-7对降低HMX撞击感度效果反而不及原材料颗粒。降感材料对敏感单质炸药的降感效果很大程度上取决于两者间的接触方式,因此,由于FOX-7粒径增大,对HMX包覆、隔离作用较差,撞击条件下HMX更易点

表6 HMX/FOX-7共混物样品的摩擦感度

Table 6 Mechanical sensitivity of various HMX/FOX-7 mixtures

sample	explosion probability / %	
	friction	impact
99%HMX/1%FOX-7(raw)	80	100
95%HMX/5%FOX-7(raw)	70	100
90%HMX/10%FOX-7(raw)	40	40
80%HMX/20%FOX-7(raw)	70	12
50%HMX/50%FOX-7(raw)	32	4
99%HMX/1%FOX-7(rec)	40	100
95%HMX/5%FOX-7(rec)	50	100
90%HMX/10%FOX-7(rec)	60	100
80%HMX/20%FOX-7(rec)	60	100
50%HMX/50%FOX-7(rec)	40	10

火^[20]。但FOX-7含量达到50%时,共混物撞击感度降至10%,这同样表明,当FOX-7含量增加至一定程度,对HMX形成比较有效的包覆与隔离后,能够显著降低其撞击感度。在配方应用中,粘接剂体系(包括常用降感剂)能够对HMX起有效包覆隔离作用,对于FOX-7而言,应尽量使用晶体品质更好的重结晶颗粒,以有效降低配方的机械感度。

GO-1、GOX、GOXL-A三个配方的机械感度如表7所示。采用部分FOX-7替换HMX后,配方GOX的撞

表7 GO-1, GOX, GOXL-A配方的机械感度

Table 7 Mechanical sensitivity of formulation GO-1, GOX, GOXL-A

sample	explosion probability / %		H_{50} / cm
	impact	friction	
GO-1	0 (0.00, 0.14) ¹⁾	12 (0.03, .31)	>112.2
GOX	0 (0.00, 0.14)	8 (0.01, 0.26)	>112.2
GOXL-A	0 (0.00, 0.14)	4 (0.00, 0.20)	>112.2

Note: 1) Confidence interval.

击感度有所下降,这是由FOX-7自身较低的机械感度所决定的。而进一步添加铝粉后,GOXL-A配方的撞击感度进一步下降,这是由于铝粉本身为惰性物质,添加以后进一步降低了配方的机械感度。GOXL-A配方的枪击试验结果如图6所示,两发试验件均为燃烧反应。

3.4 FOX-7对冲击波感度的影响

现有的研究表明,FOX-7的冲击波感度(临界起爆压力1.05 GPa)与静电火花感度($E_{50}>8$ J)不仅低于常用敏感单质炸药,与其他不敏感单质炸药相比也具有显著优势^[10]。因此FOX-7的添加可能极大改善配方的冲击波与静电火花感度,在压装配方中,FOX-7



图6 GOXL 配方枪击试验后照片

Fig. 6 Photograph of GOXL PBX after gun test

降低冲击波感度的效果已得到证实^[21-22]。GO-1 与 GOXL-A 配方的冲击波感度(隔板厚度 L_{50} 及临界起爆压力 p_{50})如表 8 所示。由表 8 可知,GOXL 的隔板厚度比 GO-1 降低了 15.7%,临界起爆压力提升了 9.5%。因此,添加 FOX-7 可显著降低 HMX 基浇注 PBX 配方对冲击波刺激响应。

表 8 GO-1 与 GOXL-A 配方的冲击波感度

Table 8 Shock wave sensitivity of formulation GO-1 and GOXL-A

sample	L_{50} / mm	p_{50} / GPa
GO-1	17.8	8.4
GOXL-A	15.0	9.2

3.5 FOX-7 对静电火花感度的影响

HMX、FOX-7、GO-1、GOXL-A 配方的静电火花感度如表 9 所示。FOX-7 具有极低的静电火花感度,由

表 9 HMX、FOX-7、GO-1、GOXL-A 配方的静电火花感度

Table 9 Static spark sensitivity of HMX, FOX-7, formulation GO-1 and GOXL-A

sample	V_{50} / kV	E_{50} / J
HMX	-	0.2
GO-1	7.5	0.8
FOX-7	-	>8.0
GOXL-A	12.4	2.3

表 9 可知,其 50% 发火能量(E_{50})是 HMX 的近 40 倍。FOX-7 这方面的优势可显著降低配方的静电火花感度。相较于 GO-1,GOXL-A 配方的 V_{50} 与 E_{50} 分别提升了 65.3%、187.5%。

4 结论

(1) 尽管单质 FOX-7 的分解温度和热感度较 HMX 差。但 FOX-7 部分替换 HMX 并不影响浇注 PBX

在烤燃试验中的响应程度。而且 FOX-7 的转晶吸热能够减缓 PBX 内部温度上升速率,使其在快速烤燃、慢速烤燃试验中的响应时间分别延长了 58.8%、18.5%,并通过了升温速率为 $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 EIS 缓慢升温试验考核。

(2) 相较于原材料 FOX-7,重结晶后的 FOX-7 颗粒对降低单质 HMX 以及浇注 PBX 摩擦感度效果更好。要取得显著的降感效果,重结晶 FOX-7 的添加量需达到 50%。在浇注 PBX 中,应尽量使用晶体品质更好的重结 FOX-7 晶颗粒以提升其安全性能。

(3) 单质 FOX-7 在静电火花感度、冲击波感度等方面的优势可显著降低浇注 PBX 配方的静电感度与冲击波感度。配方 GOXL-A 的隔板厚度较 HMX 基配方 GO-1 降低了 15.7%,临界起爆压力提升了 9.5%;50% 发火电压(V_{50})与 50% 发火能量(E_{50})分别提升 65.3%、187.5%。

(4) FOX-7 基浇注 PBX 具备较长的热刺激响应时间、较低的机械感度、冲击波感度静电火花感度,可成为安全弹药装药的理想候选物之一。

参考文献:

- [1] 罗观,殷明,郑保辉,等. 高格尼能钝感浇注 PBX 设计及性能[J]. 含能材料, 2014, 22(4):487-492.
LUO Guan, Yin Ming, ZHENG Bao-hui, et al. Design and performance of an intensive cast PBX with high gurney energy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 487-492.
- [2] 徐瑞娟,康彬,黄辉,等. 降感 HMX 性能表征[J]. 含能材料, 2010, 18(5):518-522.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Characterization and properties of desensitized octogen [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 518-522.
- [3] 李玉斌,黄亨建,黄辉,等. 高品质 HMX 的包覆降感技术[J]. 含能材料, 2012, 20(6):680-684.
LI Yu-bin, HUANG heng-jian, HUANG hui, et al. Desensitizing technology of high quality HMX by coating [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6):680-684.
- [4] Latypov N V, Bemm J, Langlet A, et al. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54:11525-11536.
- [5] 王国强,陆洪林,党永战,等. HTPe 与 FOX-7 和 FOX-12 混合体系的热分解[J]. 含能材料, 2016, 24(4): 336-342.
WANG Guo-qiang, LU Hong-lin, DANG Yong-zhan, et al. Thermal decomposition of HTPe/FOX-7 and HTPe/FOX-12 mixed systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(4): 336-342.
- [6] 付秋波,舒远杰,黄奕刚,等. FOX-7 晶体的制备和热性质[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4):6-9.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Preparation and thermal properties of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(4):6-9.

- [7] 金朋刚,常海,陈智群. FOX-7热分解动力学和机理研究[J]. 爆炸与冲击, 2006, 26(6):528-531.
JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun. Studies on kinetic and mechanism of thermal decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) [J]. *Explosion & Shock Waves*, 2006, 26(6):528-531.
- [8] 付秋波,舒远杰,黄奕刚. FOX-7的热分解机理[J]. 固体火箭技术, 2010(1):77-80.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang. Thermal decomposition mechanism of FOX-7[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010(1):77-80.
- [9] Trzciński W A, Cudziło S, Chyłek Z, et al. Detonation properties and thermal behavior of FOX-7-based explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2013, 31(1):72-85.
- [10] Badgajar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2):289-305.
- [11] 付秋波,舒远杰,黄奕刚,等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成与性能研究[J]. 有机化学, 2006, 26(10):1409-1413.
FU Qiu-bo, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis and properties of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2006, 26(10):1409-1413.
- [12] Trzciński W, Belaada A. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (DADNE, FOX-7)-properties and formulations (a review)[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(2):527-544.
- [13] Karim K E, Lin G, Ahmed M E. Preparation and properties of PBXs based on FOX-7 in controlled fragmentation warhead application[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(10):843-849.
- [14] Hussein A K, Elbeih A, Jungova M, et al. Explosive properties of a high explosive composition based on Cis-1,3,4,6-tetrani-trooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole and 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (BCHMX/FOX-7) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(5):472-478.
- [15] Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11):1702-1706.
- [16] Booth R S, Butler L J. Thermal decomposition pathways for 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(13):655-54.
- [17] Zakharov V V, Chukanov N V, Dremova N N, et al. High-temperature structural transformations of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41(6):1006-1012.
- [18] Kempa P, Herrmann M. Temperature resolved X-ray diffraction for the investigation of the phase transitions of FOX-7[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2010, 22(6):418-422.
- [19] 黄靖伦,周诚,张丽媛,等. 五种常用单质炸药对FOX-7晶型转变的影响[J]. 含能材料, 2016, 24(10):960-964.
HUANG Jing-lun, Zhou Cheng, ZHANG Li-yuan, et al. Effects of five kinds of commonly used single compound explosives on crystal phase transformation of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(10):960-964.
- [20] 南海,王晓峰. DADE及其混合炸药的机械感度[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1):23-25.
NAN Hai, WANG Xiao-feng. Mechanical sensitivity of DADE and the composite explosive containing DADE [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1):23-25.
- [21] 田轩,黄亚峰,王晓峰,等. FOX-7与RDX混合比例对压装炸药慢速烤燃及冲击波感度的影响[J]. 爆破器材, 2019, 48(1):38-41.
TIAN Xuan, HUANG Ya-feng, WANG Xiao-feng, et al. Influence of mixture ratio of FOX-7 and RDX on slow cook-off and shock sensitivity of pressed explosives[J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(1):38-41.
- [22] Daniel M A, Davies P J, Lochert I J, FOX-7 for insensitive boosters[R], DSTO-TR-2449, Weapons System Division, Defense Science and Technology Organization, Edinburgh, Australia, 2010.

Safety Performance of FOX-7 Based Casting PBX

XIE Xiao, WANG Shu-cun, HUANG Chuan, LIU Tao, ZHENG Bao-hui, HUANG Jing-lun, LI Shang-bin

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to improve the safety performance of cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) based cast polymer bonded explosive (PBX), a certain amount of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) was substituted for HMX in the formulation. The influence of FOX-7 on the thermal stability, mechanical sensitivity, shock wave sensitivity and electrostatic spark sensitivity of the formulation was studied. The friction sensitivity of the formulation GOXL-A was lower than that of the HMX based cast PBX formulation GO-1 after the introduction of FOX-7. The response time in the fast cook-off and slow cook-off tests was delayed by 58.8% and 18.5%, respectively. The formulation had passed the EIS slow cook-off test with a heating rate of $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. The shock wave sensitivity was significantly reduced. The separator thickness (L_{50}) was reduced by 15.7% compared with GO-1, and the 50% critical detonation pressure (p_{50}) was increased by 9.5%. Its static spark sensitivity is significantly reduced. The 50% ignition voltage (V_{50}) and 50% ignition energy (E_{50}) increased by 65.3% and 187.5%, respectively.

Key words: polymer bonded explosive (PBX); 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); electrostatic spark sensitivity; insensitive explosive

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019167

(责编:王艳秀)