

文章编号: 1006-9941(2010)01-0097-05

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物为基的耐热混合炸药性能

何志伟, 刘祖亮

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 分别制备了以2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)为基,加入氟橡胶 F_{2311} 、氟橡胶 F_{2603} 及其两种混合物黏结剂和增塑剂组成的三种耐热混合炸药,进行了耐热性、感度、成型性、爆炸能量和破甲威力性能测试。结果表明,三种以ANPyO为基耐热炸药有良好的耐热性能,可以在200~250℃温度条件下使用;成型性能良好;机械感度比较接近,均低于单质ANPyO,撞击和摩擦感度最小值分别为10%和24%;爆速和破甲性能均高于以PYX基的混合炸药,爆速提高约 $400\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,破甲深度提高约30 mm。

关键词: 应用化学; 耐热炸药; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO); 感度; 爆炸能量

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.024

1 引言

耐热炸药的出现,满足了宇宙航行、石油深井射孔装药的特种需要^[1-2]。目前,国内主要使用以黑索今(RDX),奥克托今(HMX)为基的耐热混合炸药,虽然爆炸能量较高,但是耐热性能不理想;以2,6-二苦胺基-3,5-硝基吡啶(PYX)、六硝基芪(HNS)为基的耐热混合炸药在210~260℃具有优良的耐热性能,但是爆炸能量不能完全满足使用要求,而且价格昂贵。1887年,Jackson和Wing首先合成了TATB这种耐热炸药^[3],其不仅具有良好的耐热性能,而且也有较高的爆炸能量,但价格过高,对于石油射孔器材等行业的生产成本过高。因此,研制一种高能量、低成本的新型耐热混合炸药势在必行。

近年来,多氨基多硝基吡啶及其氮氧化物受到国内外的广泛关注^[4-8],其中2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)的结构与TATB相似,是一种性能优良的耐热单质炸药,具有较高的爆炸能量和良好的热安定性^[9-10],对一些高温环境和特殊用途的场合,可以作为TATB的替代品,将其制备成耐热的混合炸药也可以替代现有PYX、HNS为基的耐热混合炸

药。为此,本课题组制备了三个以ANPyO为基耐热混合炸药的配方,并且对其耐热性、成型性、感度以及爆炸和破甲性能进行了测试,与单质ANPyO和以PYX为基的耐热混合炸药进行了比较,以ANPyO为基的耐热混合炸药比现有耐热混合炸药的性能更具优势。

2 试验部分

2.1 试验材料

单质ANPyO为金黄色固体粉末(实验室自制),纯度大于98%,分子式为 $C_5H_5N_5O_5$;理论密度为 $1.878\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;爆点(5 s)大于350℃,超过30 s不爆不燃^[9-12];HNS为工业品;PYX和2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯砜(PCS)为实验室自制;氟橡胶 F_{2311} 为偏氟乙烯与三氟氯乙烯的共聚弹性体,乳白色半透明固体,密度 $1.85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;氟橡胶 F_{2603} 为偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚弹性体,白色半透明固体,密度 $1.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;乙酸乙酯;液体石蜡等。

2.2 ANPyO基混合耐热炸药的制备

由于单质ANPyO耐热性能好,爆炸能量较高,确定以ANPyO为主体炸药,橡胶黏结剂为氟橡胶 F_{2311} 、 F_{2603} 及其混合物,添加少量的邻苯二甲酸二丁酯增塑剂。

首先称取0.5 g橡胶,加入装有250 mL乙酸乙酯的单口圆底烧瓶中,然后加入200 mL的乙酸乙酯,置于60℃的水浴中加热30 min,得到橡胶的乙酸乙酯溶液冷却备用。

收稿日期: 2009-05-08; 修回日期: 2009-06-04

作者简介: 何志伟(1980-),男,博士研究生,主要从事含能材料性能及配方研究。

通讯联系人: 刘祖亮(1951-),研究员,博士生导师,主要从事化学工艺和含能材料的合成及配方研究。e-mail: liuzl@mail.njust.edu.cn

将 10 g ANPyO 加入装有 120 mL 蒸馏水的 500 mL 带搅拌桨的三口圆底烧瓶中, 用恒压漏斗缓慢的加入 40 mL 橡胶乙酸乙酯溶液和 0.5 mL 邻苯二酸二丁酯增塑剂, 三口圆底烧瓶置于 60 °C 的恒温水浴中, 保持反应体系密闭减压蒸馏, 直到没有馏分蒸出, 然后升高温度至 75 °C 保持 10 min, 停止加热冷却至室温静置。将产物在沙芯漏斗中减压抽滤, 用蒸馏水多次洗涤抽滤产物, 在 60 °C 水浴烘箱中干燥至恒重。分别以 F_{2311} 、 F_{2603} 及其混合物为黏结剂, 用该法制备以 ANPyO 为基的耐热混合炸药, 可以得到三种混合炸药样品。三种混合炸药的黏结剂含量均为 1%, 混合黏结剂中 F_{2311} 和 F_{2603} 的比例为 1 : 1。

2.3 测试

耐热性可在设定加热时间和温度的条件下, 通过耐热试验装置测定受热质量减量的方法测试, 试验装置如图 1 所示, 设定的加热温度为 250 °C, 加热时间为 2 h 和 24 h。

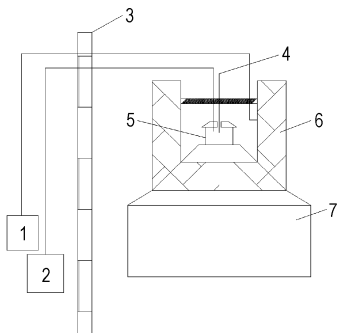


图 1 耐热性试验装置

1—控温装置, 2—测温装置, 3—防爆墙, 4—温度计, 5—坩埚, 6—隔热层, 7—底座

Fig. 1 Experimental set-up of heat resistance

1—controlling temperature equipment, 2—testing temperature equipment, 3—blast-resistant wall, 4—thermometer, 5—crucible, 6—adiabatic layer, 7—pedestal

压制成型试验条件为压药模具内径 12.7 mm, 药量 3.0 g, 压力 240 MPa; 按照 GJB772-97 方法 501.2, 采用 YC-1 真空安定性测试仪测定单质耐热炸药的真空安定性; 按照 GJB772-97 方法 411.2, 采用显微温台熔点仪测定单质耐热炸药的熔点; 按照 GJB772-97 方法 601.1 测定样品的撞击感度, 试验用 10 kg 落锤, 落高为 (250 ± 1) mm, 样品重 (50 ± 2) mg, 测试结果为平行试验两组取其平均值; 按照 GJB772-97 方法 602.1 测定样品的摩擦感度, 试验用 1.5 kg 摆锤, 样品重 (30 ± 1) mg,

表压为 4.9 MPa, 测试结果为平行试验两组取其平均值; 按照 GJB772-97 方法 702.1, 采用 32 通道 TSN-632M 爆速测定仪测定样品的爆速; 破甲试验示意图如图 2 所示, 条件为弹型 DP3425-3, 每发的装药量为 25 g, 压力 4.5 MPa, 保压时间 3 s, 45# 圆钢靶。

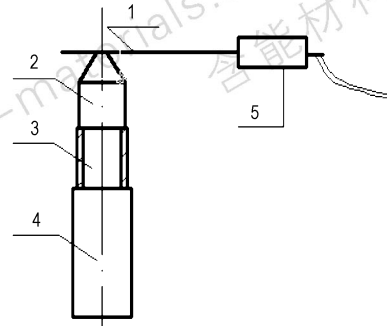


图 2 破甲试验示意图

1—导爆索, 2—射孔弹, 3—支撑管, 4—钢靶, 5—电雷管

Fig. 2 Experimental sketch of breaking armour

1—detonating cord, 2—perforator, 3—support pipe, 4—steel target, 5—electric detonator

3 结果与讨论

3.1 耐热性

对几种单质耐热炸药的真空安定性和熔点测定的结果见表 1。

表 1 几种单质炸药的耐热性

Table 1 Heat resistance of some individual explosives

explosives	melting point / °C	vacuum invariability (48 h capacity of deflation) / °C, mL · g ⁻¹
HNS	315	200, 0.4
PYX	357	200, 0.1
PCS	345	175, 0.3
ANPyO	354	200, 0.1
ANPyO	354	250, 2.4

试验结果表明, ANPyO 在 200 ~ 250 °C 的温度范围内具有较好的热安定性。在 200 °C 时, ANPyO 和 PYX 48 h 的放气量相同, 均为 0.1 mL · g⁻¹, 低于 HNS 和 PCS 的放气量。在 250 °C 时, ANPyO 的放气量也较小, 说明 ANPyO 具有较好热安定性。考虑用 ANPyO 作主体装药制备耐热混合炸药可行。在耐热炸药分子中引入氨基或加大共轭体系是提高熔点、增加热安定性的有效措施, 氨基的引入, 使分子间的晶格

能增加,从而提高化合物的熔点或者熔融分解点。 $-\text{NH}_2$ 可以与炸药中 $-\text{NO}_2$ 的氧形成氢键,分子内的氢键可使特征密度增大,分子间氢键可使堆积系数升高^[1]。而 ANPyO 的结构中含有对称的氨基和硝基。

单质 ANPyO 及其为基的三种耐热混合炸药的耐热性试验结果见表 2。

表 2 ANPyO 及其混合炸药耐热试验结果

Table 2 Experimental results of heat resistance of ANPyO and composite explosives

No. explosives	temperature / $^{\circ}\text{C}$	mass loss/%	
		2 h	24 h
1 ANPyO	250	1.21	2.95
	270	2.01	9.67
2 ANPyO(F_{2311})	250	1.72	3.46
3 ANPyO(F_{2603})	250	1.94	3.84
4 ANPyO($\text{F}_{2311} : \text{F}_{2603} = 1 : 1$)	250	1.99	3.97

由表 2 可知,单质 ANPyO 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,加热 24 h 的质量减量为 2.95%,具有较好的热稳定性,继续升高到 270 $^{\circ}\text{C}$ 时,质量减量明显增大,热稳定性较差。三种以 ANPyO 为基的耐热混合炸药 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,质量减量均不大,具有较好的耐热性。以 ANPyO 为基的耐热混合炸药的主体炸药、含氟黏结剂、增塑剂等成分有很好的相容性。主体炸药 ANPyO 具有较高的熔点和较好的热安定性,同时添加了具有优良耐热性能的含氟橡胶类高聚物和少量有很高熔点的邻苯二甲酸二丁酯增塑剂,这是混合炸药具有良好耐热性能的前提条件。

3.2 成型性

为了比较单质 ANPyO 和三种添加含氟黏结剂混合炸药的成型性能,采用压制工艺对其进行压制试验。试验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,单质 ANPyO 成型性较差,不能压制成型,为片状断层(图 3a); 1[#]、2[#]、3[#]分别为加入 F_{2311} 、 F_{2603} 、 $\text{F}_{2311} : \text{F}_{2603} = 1 : 1$ 黏结剂混合炸药的压制药柱,成型性能良好,药柱表面光滑有光泽,无裂纹,且均具有较高的强度(图 3b)。1[#]、2[#]、3[#]压制成型的装药密度和相对密度见表 3。

由表 3 结果可知,以 ANPyO 为基的三种混合炸药装药密度均超过 $1.780 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,相对密度均超过 94%,装药质量优良。黏结剂体系的性能与炸药的压制成型性能密切相关,将三种添加含氟黏结剂的混合炸药制成造型粉颗粒,质量稳定,具有优良的成型性,且制备工艺简便。混合炸药造型粉在压装成型过程中

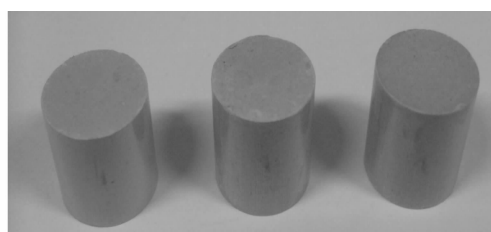
既有颗粒的位移,又有颗粒的弹塑性形变,而炸药颗粒的弹塑性形变会贯穿整个压制成型过程,因此,包覆主体炸药颗粒的黏结剂弹塑性非常重要。

3.3 感度

为了使混合炸药的安全性符合使用要求,测定了机械感度,结果见表 4。



a. individual ANPyO



b. three composite explosives

图 3 ANPyO 和三种混合炸药的药柱表现

Fig. 3 Cylinder appearances of ANPyO and three composite explosives

表 3 混合炸药的成型性试验结果

Table 3 Experimental results of formability of composite explosives

No. explosives	charge density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	relative charge density/%
1 ANPyO(F_{2311})	1.788	95.2
2 ANPyO(F_{2603})	1.793	95.5
3 ANPyO($\text{F}_{2311} : \text{F}_{2603} = 1 : 1$)	1.784	94.9

表 4 样品的撞击和摩擦感度

Table 4 Impact and friction sensitivities of explosive samples

No. explosives	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
1 ANPyO	24	30
2 ANPyO(F_{2311})	14	26
3 ANPyO(F_{2603})	10	24
4 ANPyO($\text{F}_{2311} : \text{F}_{2603} = 1 : 1$)	14	24

表 4 表明,三种以 ANPyO 为基的耐热混合炸药的机械感度均低于单质 ANPyO,单质 ANPyO 的撞击和摩擦感度分别为 24% 和 30%,说明用氟橡胶包覆后的 ANPyO 机械感度有所降低,对其应用的安全性

更为有利。同时三种耐热混合炸药的机械感度比较接近,其中 ANPyO(F_{2603})的机械感度最低。含氟橡胶黏结剂包覆在主体炸药 ANPyO 颗粒的表面,形成一层致密、有弹性的薄膜,在撞击、摩擦等机械作用下,缓和了这些机械作用,不利于热点的形成,也就不容易发生爆炸,所以混合炸药能一定程度地降低 ANPyO 的感度。

3.4 爆炸及破甲性能

以 ANPyO 为基和以 PYX 为基的四种耐热混合炸药通过爆炸和破甲试验测定的结果见表 5。

由表 5 试验结果可以知道,三种以 ANPyO 为基的耐热炸药比 PYX 为基的耐热混合炸药爆速提高了约 $400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,达到 $7300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,其中 ANPyO(F_{2603})爆速最高为 $7346 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\rho = 1.794 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$);装药密度也有所提高,装药密

度比 PYX 提高了 $0.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右;PYX 的破甲深度约为 97 mm ,混合炸药的破甲深度提高了约 30 mm 左右,达到 130 mm 左右,其中 ANPyO($F_{2311} : F_{2603} = 1 : 1$)的穿深最高为 134 mm ;PYX 的入孔孔径相差为 0.5 mm ,混合炸药的入孔孔径均不大于 0.3 mm ,入孔孔径更加规整。含氟高聚物具有优良的物理、化学稳定性,良好的耐热性和抗老化性,与混合炸药的其他组分的相容性好,本身密度较高,其中有些含氟高分子聚合物还含有氯原子、氧原子,可以参与混合炸药的爆炸反应,提高炸药的能量,可以应用于耐热混合炸药和某些特殊要求的混合炸药中。以 ANPyO 为基的耐热混合炸药的爆炸和静态破甲性能比以 PYX 为基的耐热混合炸药优良,这在石油深井射孔等实际应用中具有重要经济价值。

表 5 样品的爆速和破甲试验结果

Table 5 Detonation velocity and breaking armour results of explosive samples

No.	explosives	charge density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	detonation velocity/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	aperture/mm	hole depth/mm
1	PYX(F_{2311})	1.741	6824	9.6×10.1	97
2	ANPyO(F_{2311})	1.787	7235	9.4×9.7	132
3	ANPyO(F_{2603})	1.794	7346	9.8×10.0	131
4	ANPyO($F_{2311} : F_{2603} = 1 : 1$)	1.783	7284	9.8×9.6	134

4 结 论

(1) 以 ANPyO 为基的耐热混合炸药具有良好的热安定性和耐热性,可在 $200 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下使用。

(2) 以 ANPyO 为基的耐热混合炸药的成型性优良,装药密度均超过了 94% ;三种混合炸药的机械感度比较接近,比单质 ANPyO 机械感度略有降低。

(3) 以 ANPyO 为基的耐热混合炸药比以 PYX 为基的混合炸药爆速提高了约 $400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,装药密度也有所提高;破甲深度提高了约 30 mm 左右;入孔孔径规整。

参考文献:

- [1] 吕春绪. 耐热炸药分子结构分析与合成研究[J]. 含能材料, 1993, 1(4): 13-17.
Lü Chun-xu. Structure analysis of heat-resistant explosive molecule and its synthesis research[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(4): 13-17.
- [2] 陈鲁英, 张川, 杨培进, 等. 以六硝基二苯砒为基的耐热混合炸药的性能[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 26-27.
CHEN Lu-ying, ZHANG Chuan, YANG Pei-jin, et al. Hexanitrodiphenyl sulfide based heat resistance explosive[J]. *Chinese Journal*

of Explosives & Propellants, 2004, 27(2): 26-27.

- [3] Jockson C L, Wing J F. On the action of nitric acid on symmetric trichlorobenzene[J]. *Amer Chem J*, 1887, 9: 348.
- [4] Ritter H, Licht H. Review of energetic materials synthesis[J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32: 585-590.
- [5] Karen L Anderson, Lawrence H, Merwin Int. ^{15}N chemical shifts in energetic materials: CP/MAS and ab initio studies of aminonitropyridines, aminonitropyrimidines, and their N-oxides[J]. *J Mol Sci*, 2002, 3: 858-872.
- [6] 成健, 姚其正, 周新利, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法[J]. 有机化学, 2008, 28(11): 1943-1947.
CHEN Jian, YAO Qi-zheng, ZHOU Xin-li, et al. Novel synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(11): 1943-1947.
- [7] 李金山, 黄奕刚, 董海山. 多硝基吡啶及其氮氧化物性能的理论预测[J]. 含能材料, 2003(增刊): 576-579.
LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan. Theoretical prediction of properties of polynitropyridines and their N-oxides[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003 (Supplement): 576-579.
- [8] 李金山, 黄奕刚, 董海山, 等. 多硝基吡啶的密度泛函理论研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 178-180.
LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan, et al. Density functional theory study on polynitropyridines[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 178-180.

- [9] Richard A H, Lawrence H M, Robin A N, et al. Aminonitropyridines and their N-oxides [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1996, 33: 895 – 904.
- [10] 成健, 姚其正, 周新利, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成与性能[J]. *含能材料*, 2008, 16(6): 672 – 674.
CHENG Jian, YAO Qi-zheng, ZHOU Xin-li, et al. Synthesis and properties of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridene-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 672 – 674.
- [11] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 187 – 204.
- [12] Hans-Heinrich, Licht. Performance and sensitivity of explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 25(3): 126 – 132.

Performance of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide-based Heat-resistance Composite Explosives

HE Zhi-wei, LIU Zu-liang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Three heat-resistant composite explosives (ANPyO(F_{2311}), ANPyO(F_{2603}), ANPyO($F_{2311} : F_{2603} = 1 : 1$)) composed of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO), polymer binders and plasticizer were prepared. The performance tests were conducted by measuring the heat resistance, formability, sensitivity, explosion energy and penetration power. Results show that three ANPyO-based heat-resistant composite explosives have better heat resistance and processability, which indicates that three composite explosives can be used in the temperature range of 200 – 250 °C, and the mechanical sensitivities of three composite explosives are vicinal and lower than that of ANPyO individual explosive, and the minimum values of impact and friction sensitivity are about 10% and 24%, respectively. The detonation velocity and breaking armour of three composites explosive are higher than that of PYX-based composite explosive, and detonation velocity is increased by about $400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, and depth of breaking armour is increased by about 30 mm.

Key words: applied chemistry; heat-resistant explosive; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); sensitivity; explosion energy

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.024