

文章编号:1006-9941(2019)11-0936-06

## DAAF基不敏感PBX的热安全性

武碧栋<sup>1,2</sup>,解佳妮<sup>1,2</sup>,李旭阳<sup>1,2</sup>,刘淑杰<sup>1,2</sup>,安崇伟<sup>1,2</sup>,王晶禹<sup>1,2</sup>

(1.中北大学环境与安全工程学院,山西太原030051;2.山西省超细粉体工程技术研究中心,山西太原030051)

**摘要:** 为了研究3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF)基不敏感高聚物黏结炸药(PBX)的性能,采用水悬浮包覆技术分别制备出三种DAAF基PBX:DAAF/F<sub>2311</sub>(95/5)、DAAF/VitonA(95/5)、DAAF/EVA(95/5)。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)和机械感度测试仪对样品的形貌结构、热分解特性以及撞击感度、摩擦感度进行测试分析,考察了样品的快速烤燃和慢速烤燃特性。结果表明:DAAF/F<sub>2311</sub>为表面光滑的类球状、直径约450 μm、包覆效果好,而DAAF/EVA和DAAF/VitonA表面粗糙、包覆效果较差;DAAF/F<sub>2311</sub>比DAAF的放热峰温滞后了0.9℃(升温速率为10℃·min<sup>-1</sup>时),DAAF/F<sub>2311</sub>的活化能比原料DAAF提高了12.14 kJ·mol<sup>-1</sup>,热爆炸临界温度提高了8.29℃;按照GJB772A-1997方法测试三者的撞击感度H<sub>50</sub>均大于100 cm,摩擦感度均为0;快烤和慢烤试验的响应等级均为燃烧,满足不敏感弹药烤燃安全性要求。

**关键词:** 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF);高聚物黏结炸药(PBX);热分解;烤燃性能

中图分类号:TJ55;TQ560

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019164

## 1 引言

随着武器系统的发展和战争环境的恶化,不敏感弹药已经是世界各国弹药的发展趋势。不敏感弹药的传爆序列同样要求使用不敏感传爆药,以确保整个爆炸序列的不敏感程度与主装药匹配。目前,传爆药主体炸药大多具有氮杂环,其能量密度高、低易损性较好、安全性能优良且环境适应性较好,传统炸药很难同时满足上述要求<sup>[1]</sup>。同时,由于开发新型含能材料工艺繁琐,耗时长,因此国内外学者的主要研究方向是对含能材料进行改性处理<sup>[2]</sup>,如以高聚物为黏结剂或低感炸药对炸药进行改性包覆,以此降低炸药的感度,提高能量以及安全性能等<sup>[3-4]</sup>。TATB是目前国内应用比较多的钝感炸药,但其制作过程会污染环境,因此需要寻找绿色钝感炸药代替它。

3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF)是一种

高能钝感单质炸药<sup>[5-11]</sup>,具有以下三方面优势:(1)具有正生成焓、热稳定性好、临界直径小,爆轰性能优于TATB,对撞击、摩擦、静电火花等外界刺激都十分钝感;(2)与TATB具有相同的面-面π-π堆积模式、最小的空间位阻,通过氢键形成牢固的层层结构,具备缓解外界机械刺激的能力。同时,分子结构中不含硝基,在最大程度上降低了感度,具有能量密度大的特性,达到了能量与安全的匹配;(3)其合成污染小、毒性低,生产工艺简便易行、操作安全,容易实现中试放大实验和工业化生产。Badgular等<sup>[12]</sup>采用DAAF替代RDX合成的新型熔铸炸药配方,表现出较高的热分解温度(283.4℃),热稳定性明显提高,改善了爆轰性能和安全性能。

为了寻找TATB的替代物,本研究以氟橡胶F<sub>2311</sub>、氟橡胶VitonA、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为黏结剂,采用水悬浮包覆技术制备了三种DAAF基PBX(DAAF/F<sub>2311</sub>、DAAF/VitonA、DAAF/EVA),并对其结构、形貌、热分解特性、机械感度及烤燃性能进行了分析。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

DAAF,纯度99.6%、平均粒径300 nm,自制;去离子水,太原风之源纯净水;乙酸乙酯,分析纯,国药集

收稿日期:2019-06-11;修回日期:2019-07-05

网络出版日期:2019-09-27

基金项目:装备预研兵器工业联合基金,中北大学重点实验室开放研究基金资助项目(DXMBJJ2017-05)

作者简介:武碧栋(1985-),男,副教授,主要从事含能材料的制备、超细化与应用研究。e-mail:wubidong@nuc.edu.cn

引用本文:武碧栋,解佳妮,李旭阳,等. DAAF基不敏感PBX的热安全性[J]. 含能材料,2019,27(11):936-941.

WU Bi-dong, XIE Jia-ni, LI Xu-yang, et al. Thermal Safety of DAAF-based Insensitive Polymer Bonded Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11):936-941.

团化学试剂有限公司;  $F_{2311}$  是偏氟乙烯和三氟氯乙烯 (1:1) 的共聚物、EVA 的数均相对分子量 3500~4500、VitonA 是偏氟乙烯和六氟丙烯共聚物, 昆山捷尔兴绝缘制品有限公司。

SHZ-D(Ⅲ) 循环水多用真空泵, 上海秋佐有限公司; 202-0A 烘箱, 尚仪电热恒温鼓风干燥箱; VOSHIN-650W 超声波细胞粉碎机无锡沃信仪器有限公司; S4700 扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司; DX-2700 型 X 射线粉末衍射仪, 中国丹东浩元公司; DSC-800 型差示扫描量热仪, 上海盈诺精密仪器有限公司; 烤燃试验用温度控制采集仪、热响应动态参数测试仪, 成都泰斯特电子信息有限责任公司。

### 2.2 样品的制备

钝感传爆药是不敏感弹药研究的关键技术之一, PBXN-7 由 TATB 和 RDX 组成, 理论爆速为  $8160 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 是美国弹药中典型的不敏感传爆药。因此, 本课题组采用 Urizar 法<sup>[13]</sup> 设计了一种爆速与 PBXN-7 相当的 DAAF 基不敏感传爆药配方, 其制备工艺如下: 采用水悬浮包覆工艺, 将 1 g 的黏结剂 ( $F_{2311}$  或 VitonA 或 EVA) 加入到乙酸乙酯中配成 5% 的黏结剂体系备用。将 19 g 的 DAAF 和 380 mL 去离子水加入烧杯中进行超声搅拌 10 min 制备出 DAAF 悬浮液。调节水浴锅温度  $60^\circ\text{C}$ 、真空度  $0.04 \text{ MPa}$ 、转速  $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 缓慢将黏结剂体系滴加到 DAAF 悬浮液中, 分别制备三种 DAAF 基 PBX (DAAF/ $F_{2311}$  (95/5)、DAAF/VitonA (95/5)、DAAF/EVA (95/5))。实验装置示意图如图 1 所示。

药柱制备: 使用油压机将 DAAF/ $F_{2311}$  以 90% 的理论密度制备成尺寸为  $\Phi 16 \text{ mm}\times 32 \text{ mm}$  的圆柱形药柱, 并装配于小型烤燃弹中, 用于快速烤燃试验和慢速

烤燃试验 (如图 2 所示)。

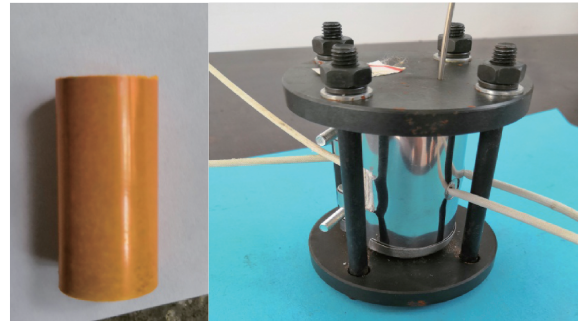


图 2 DAAF/ $F_{2311}$  基 PBX 药柱  
Fig. 2 DAAF/ $F_{2311}$  based PBX column

### 2.3 性能测试

采用 SEM 对样品进行形貌表征; 采用差示扫描量热仪对样品分别在  $5, 10, 15, 20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  加热速率下的热分解特性进行表征, 样品质量  $\leq 1.0 \text{ mg}$ , 气氛为氮气, 气流量为  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 采用铝坩埚; 使用 DX-2700 型 X 射线粉末衍射系统对样品进行晶型表征, 步进角度为  $5^\circ\sim 50^\circ$ ; 按 GJB772A-1997 中 601.3 方法测试撞击感度:  $2.5 \text{ kg}$  落锤, 样品量  $(35\pm 1) \text{ mg}$ ; 按 602.1 方法测试摩擦感度: 摆角  $90^\circ$ , 压力  $3.92 \text{ MPa}$ , 样品量  $(20\pm 1) \text{ mg}$ ; 自行设计了一种烤燃试验方法: 将药柱装入小型烤燃弹的壳体内, 通过电加热方式分别以升温速率  $1^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $0.1^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  进行快速烤燃和慢速烤燃试验, 用热电偶测量反应时炸药表面的温度, 以试验后破片的大小和数量表明其反应类型, 评估传爆药的热安全性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 形貌表征

对 DAAF/ $F_{2311}$ 、DAAF/VitonA、DAAF/EVA 进行整体形貌和局部放大进行分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, DAAF/ $F_{2311}$  直径约  $450 \mu\text{m}$  的类球状, 其表面光滑, 这可能是因为  $F_{2311}$  中因存在 “F-C-Cl” 键, 使其受电场诱导能力明显提高, 因此分子间范德华作用力较大, 包覆比较紧密严实<sup>[14]</sup>。DAAF/VitonA 呈不规则球状, 表面粗糙; DAAF/EVA 呈现长条状, 且空隙较大, 这可能是因为 DAAF 与 EVA 的结合能较低所导致; 根据包覆后颗粒的表面光滑性与致密程度, 可知  $F_{2311}$  对 DAAF 的包覆效果最佳。

### 3.2 XRD 分析

DAAF、DAAF/EVA、DAAF/VitonA 和 DAAF/ $F_{2311}$  的 XRD 分析结果如图 4 所示。由图 4 可知, DAAF 的

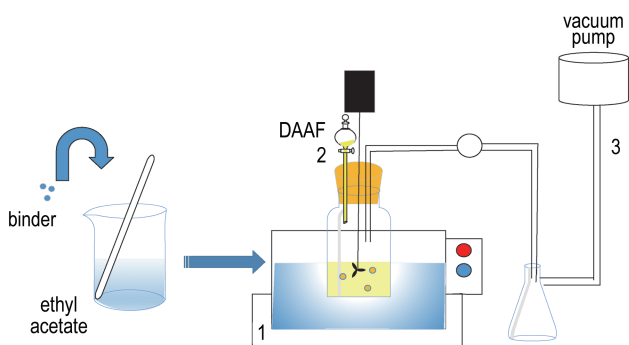


图 1 水悬浮法制备 DAAF 基 PBX 装置示意图  
1—可调温水浴锅, 2—进料系统, 3—真空泵  
Fig. Schematic diagram of preparation of DAAF-based PBX device by aqueous suspension method  
1—temperature adjustable water bath, 2—feed system, 3—vacuum pump

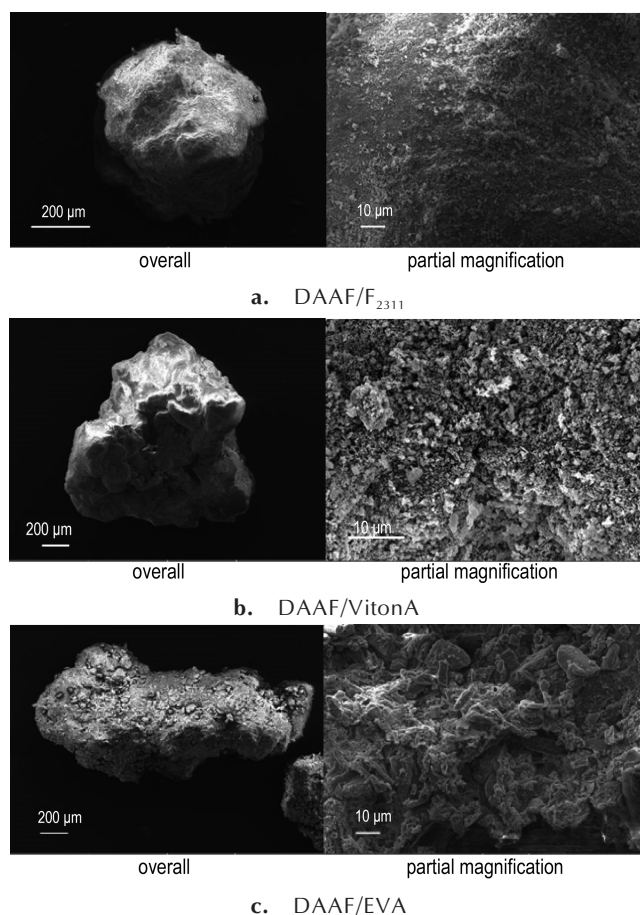


图3 三种DAAF基PBX的SEM图

Fig. 3 SEM images of three DAAF-based PBXs

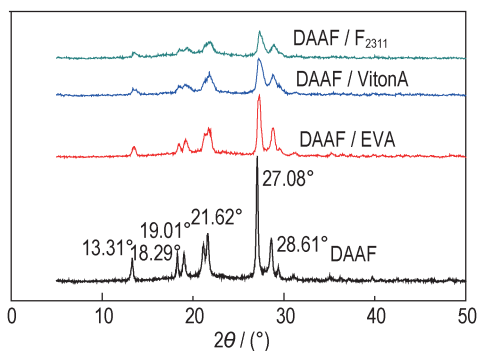


图4 原料DAAF和DAAF基PBXs的XRD图

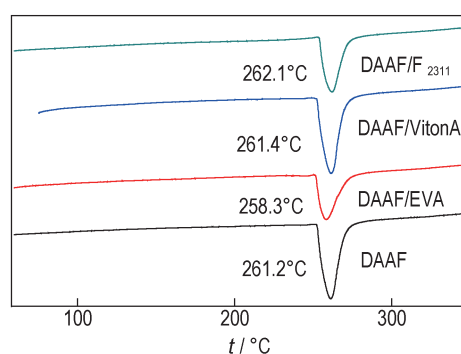
Fig. 4 XRD patterns of raw materials DAAF and DAAF-based PBXs

主要特征衍射峰为  $13.31^\circ$ 、 $18.29^\circ$ 、 $19.01^\circ$ 、 $21.62^\circ$ 、 $27.08^\circ$ 、 $28.61^\circ$ , 包覆后的DAAF都有相同的特征峰且衍射角基本一致, 只是峰强变弱, 峰形变宽, 这是因为PBX中的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DAAF衍射峰强度。

### 3.3 热分析

以升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  为例, DAAF/ $F_{2311}$ 、DAAF/

VitonA、DAAF/EVA与DAAF的DSC曲线如图5所示。由图5可见, DAAF/ $F_{2311}$ 、DAAF/VitonA、DAAF/EVA与DAAF的峰型类似, 均只有一个放热峰, 其中DAAF/ $F_{2311}$ 和DAAF/VitonA比DAAF的放热峰温( $261.2\text{ }^\circ\text{C}$ )分别滞后了 $0.9\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $0.2\text{ }^\circ\text{C}$ , 表明 $F_{2311}$ 和VitonA黏结剂降低了DAAF热分解速度, 延缓了其分解过程, 使得DAAF/ $F_{2311}$ 和DAAF/VitonA分解峰温有所提高; 而DAAF/EVA比DAAF的放热峰温提前了 $2.9\text{ }^\circ\text{C}$ , 表明EVA黏结剂加快了DAAF热分解速度。从以上数据可以看出, DAAF/ $F_{2311}$ 的放热峰峰值温度最高, 表明其耐热性最好。

图5 DAAF和DAAF基PBX的DSC曲线图(升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )Fig. 5 DSC curves of DAAF and DAAF-based PBXs (heating rate for  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

### 3.4 非等温反应动力学和热力学参数

在 $5, 10, 15$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 四个不同的升温速率下测量了DAAF和三种PBX的主要放热分解峰温, 以此为基础采用Kissinger法<sup>[15]</sup>、Ozawa法<sup>[16]</sup>、Starink法<sup>[17]</sup>三种方法计算了其表观活化能 $E$ 和指前因子 $A$ , 结果见表1。同时采用公式(1)<sup>[18]</sup>计算了升温速率趋近0时的峰顶温度( $T_{p0}$ )、热爆炸临界温度( $T_b$ )、活化焓( $\Delta S^\ddagger$ )、活化焓( $\Delta H^\ddagger$ )、吉布斯自由能( $\Delta G^\ddagger$ )。结果见表1。

$$\begin{cases} T_{pi} = T_{p0} + \alpha\beta + b\beta^2 + c\beta^3 \\ T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{p0}}}{2R} \\ A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \\ \Delta H^\ddagger = E - RT \\ \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \end{cases} \quad (1)$$

式中,  $\beta$ 为升温速率,  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $T_{pi}$ 为升温速率 $\beta$ 时的峰温,  $\text{K}$ ;  $T_{p0}$ 为升温速率 $\beta$ 趋于0时峰温,  $\text{K}$ ;  $T_b$ 为热爆炸临界温度,  $\text{K}$ ;  $a, b, c$ 为常数;  $E$ 为计算值 $E$ 的平均值,

表 1 非等温 DSC 法测得 DAAF 基 PBXs 的放热分解反应的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of DAAF-based PBXs measured by non-isothermal DSC method

sample	$T_p$ of $\beta$ (5, 10, 15, 20)				$E$			$\bar{E}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	lg(A/s <sup>-1</sup> )	$T_{p0}$ /°C	$T_b$ /°C	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
	/°C·min <sup>-1</sup>				/kJ·mol <sup>-1</sup>									
	5	10	15	20	Kissinger	Ozawa	Starink							
DAAF	253.6	261.2	264.0	270.3	194.46	203.36	195.34	197.72	15.93	232.90	244.15	47.14	190.25	166.39
DAAF/EVA	248.9	258.3	263.2	269.9	150.36	159.21	151.25	153.61	11.58	228.70	243.13	-35.87	146.19	164.19
DAAF/VitonA	255.5	261.4	264.2	271.1	206.06	214.98	206.95	209.30	17.06	239.30	250.18	68.78	201.80	166.55
DAAF/F <sub>2311</sub>	256.3	262.1	265.2	271.9	206.58	215.51	207.47	209.86	17.08	241.50	252.44	69.12	202.30	166.73

Note:  $E$  is apparent activation energy, kJ·mol<sup>-1</sup>;  $A$  is the value of the pre-factor calculated by the Kissinger method;  $T_{p0}$  is the peak temperature when the heating rate  $\beta$  tends to zero.  $T_b$  is the thermal explosion critical temperature;  $\Delta S^\ddagger$  is the entropy of activation, kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta H^\ddagger$  is the enthalpy of activation, kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta G^\ddagger$  is the free energy of activation, kJ·mol<sup>-1</sup>.

kJ·mol<sup>-1</sup>;  $A$  为通过 Kissinger 法计算的指前因子;  $k_b$  为波尔茨曼常数,  $1.381 \times 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>;  $h$  为普朗克常数,  $6.626 \times 10^{-34}$  J·s。

表 1 数据分析表明, DAAF/F<sub>2311</sub> 的表观活化能 (209.86 kJ·mol<sup>-1</sup>) 和热爆炸临界温度 (252.44 °C) 都是最高的, 表明其在分解时需要更高能量激活, 安全性更高、耐热性更好。同时  $\Delta G^\ddagger$  值均大于零, 证明三种 PBX 热分解过程中分子的活化反应为非自发过程, 需要从外界吸收能量; DAAF/F<sub>2311</sub> 的  $\Delta S^\ddagger$  值最高, 说明其反应过程中的分解产物最多; DAAF/F<sub>2311</sub> 的  $\Delta H^\ddagger$  值最大, 表明需要从外界吸收更多的能量才能发生化学反应。因此, 以 F<sub>2311</sub> 为黏结剂包覆 DAAF 后热稳定性更好。

### 3.5 机械感度

按 GJB772A-1997 方法测试三种 DAAF 基 PBX 的  $H_{50}$  均大于 100 cm, 摩擦感度均是 0, 表明 DAAF 基 PBX 十分钝感。这是因为 F<sub>2311</sub>、VitonA 及 EVA 等黏结剂被填充在 DAAF 颗粒之间, 使炸药颗粒间的接触减少, 同时减少了炸药颗粒的裂痕和瑕疵, 起到了缓冲保护作用, 从而有效减少了体系内热点的形成, 降低了炸药机械感度和摩擦感度。

### 3.6 烤燃性能

由于 DAAF/F<sub>2311</sub> 的包覆效果和耐热性比 DAAF/EVA、DAAF/VitonA 好, 所以将其制成药柱进行快烤和慢烤试验。按照烤燃试验响应剧烈程度可分为轻微燃烧、燃烧、爆燃、爆炸和爆轰等 5 个等级<sup>[19]</sup>, 其分类标准见表 2。DAAF/F<sub>2311</sub> 的快烤和慢烤实验结果见图 6。由图 6 可见, DAAF/F<sub>2311</sub> 快烤和慢烤后套筒均保持完整, 上下端面完整, 装药壳体有轻微的形变, 螺栓的弯曲程度和剪切程度较低, 反应后未发生明显的破裂, 所以,

表 2 烤燃试验响应剧烈程度分类标准

Table 2 Classification criteria for response level of burning test

reaction level	reaction phenomenon
mild burning	the device has only minor or no damage.
burning	the plates and steel sleeves have slightly deformation.
deflagration	the plates have obvious deformation, and steel sleeves are broken.
explosion	the charging shell is broken into a plurality of pieces, and the lower end cover is deformed
detonation	The plates and steel sleeves are broken.



a. fast cook-off test



b. slow cook-off test

图 6 DAAF/F<sub>2311</sub> 烤燃试验后零件图

Fig. 6 Photos of devices after fast cook-off test and slow cook-off test of DAAF/F<sub>2311</sub>

根据表2判断,快烤和慢烤试验响应等级均属于燃烧。

## 4 结论

(1)以F<sub>2311</sub>、VitonA、EVA为黏结剂,采用水悬浮包覆技术制备出三种DAAF基PBX,其中DAAF/F<sub>2311</sub>基PBX炸药颗粒为表面光滑的类球状,直径约450 μm,包覆效果较好;DAAF/EVA和DAAF/VitonA表面粗糙、包覆效果较差。

(2)DAAF/F<sub>2311</sub>和DAAF/VitonA比DAAF的热爆炸临界温度分别提高了8.29℃和6.03℃,比DAAF的活化能分别提高了12.14 kJ·mol<sup>-1</sup>和11.58 kJ·mol<sup>-1</sup>,表明F<sub>2311</sub>和VitonA黏结剂降低了DAAF热分解速度,延缓了其分解过程。

(3)三种DAAF基PBX的撞击感度H<sub>50</sub>均大于100 cm,摩擦感度均为0%。

(4)DAAF/F<sub>2311</sub>的快烤和慢烤实验响应等级均属于燃烧,表明DAAF有望作为不敏感炸药使用。

### 参考文献:

- [1] 肖春. 不敏感混合炸药发展现状[C]//OSEC首届兵器工程大会论文集. 重庆, 2017:252-256  
XIAO Chun. Development status of insensitive mixed explosives [C]//Proceedings of the first OSEC weapons engineering conference. Chongqing, 2017:252-256
- [2] Elbeih A, Zeman S, Pachman J. Effect of polar plasticizers on the characteristics of selected cyclic nitramines[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(3): 339-350.
- [3] 李丹, 王晶禹, 姜夏冰, 等. 硬脂酸包覆超细RDX及其撞击感度[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 40-43.  
LI Dan, WANG Jing-yu, JIANG Xia-bing, et al. Ultra-fine RDX coated with stearic acid and its impact sensitivity [J]. *Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 40-43.
- [4] 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.
- [5] 吴永炎. 超细TATB的制备及TATB基传爆药配方设计初探[D]. 太原: 中北大学, 2013.  
WU Yong-yan. Preparation of ultrafine TATB and preliminary study on formula design of TATB-based booster [D]. Taiyuan: North University of China, 2013.
- [6] 雷英春. TATB基钝感传爆药配方设计及制备研究[D]. 太原: 中北大学, 2015.  
LEI Ying-chun. Design and preparation of TATB-based insensitive booster [D]. Taiyuan: North University of China, 2015.
- [7] 张朝阳. 含能材料能量-安全性间矛盾及低感高能材料发展策略[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 2-10.
- [8] ZHANG Chao-yang. On the energy & safety contradiction of energetic materials and the strategy for developing low-sensitive high-energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 2-10.
- [9] Francois E G, Chavez D E, Sandstrom M M. The development of a new synthesis process for 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran (DAAF) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(6): 529-534.
- [10] LI Xu-yang, WU Bi-dong, LIU Shu-jie, et al. An insensitive booster explosive: DAAF surface-coated with VitonA [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15(3): 445-455.
- [11] 李洪珍, 黄明, 黄奕刚, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋喃及其氧化偶氮呋喃的研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 192-195.  
LI Hong-zhen, HUANG Ming, HUANG Yi-gang, et al. Research progress of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazin and its oxidation of azofurazin [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 192-195.
- [12] 孟俞富, 王小旭, 张勇, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋喃的合成及纯化[J]. 火炸药学报, 2018, 41(6): 27-31.  
MENG Yu-fu, WANG Xiao-xu, ZHANG Yong, et al. Synthesis and purification of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazin [J]. *Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(6): 27-31.
- [13] Badgajar D M, Talawar M B. Thermokinetic decomposition and sensitivity studies of 4,4'-diamino-3,3'-azoxyfuran (DAAF)-based melt cast explosive formulations [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2018, 37(1): 1-9.
- [14] Greenberg B L, Kalyon D M, Melekerol, et al. Analysis of slurry-coating effectiveness of CL-20 using grazing incidence X-ray diffraction [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2003, 21(3): 185-199.
- [15] 宋华杰. TATB/氟聚合物复合材料的界面作用和力学性能研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院北京研究生部, 2000.  
SONG Hua-jie. Study on interfacial interaction and mechanical properties of TATB/fluoropolymer composites [D]. Beijing: Graduate School of Engineering, China Academy of Engineering Physics, 2000.
- [16] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [17] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1965, 11(38): 1881-1886.
- [18] Boswell P G. On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1980, 38(11): 353-358.
- [19] ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, XIE yi, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochemica Acta*, 1994, 244(244): 171-176.
- [20] 刘文杰. 传爆药烤燃响应特性的数值仿真及试验研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.  
LIU Wen-jie. Numerical simulation and experimental study on the response characteristics of blasting combustion and combustion [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.

## Thermal Safety of DAAF-Based Insensitive Polymer Bonded Explosives

WU Bi-dong, XIE Jia-ni, LI Xu-yang, LIU Shu-jie, AN Chong-wei, WANG Jing-yu

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Province Ultrafine Powder Engineering Technology Research Center, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In order to study the properties of 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF)-based insensitive high polymer bonded explosives (PBX), three kinds of DAAF-based PBXs (DAAF/EVA (95/5), DAAF/Viton A (95/5) and DAAF/F<sub>2311</sub> (95/5)) were prepared by water suspension coating technique. The morphology structure, crystal form, thermal decomposition characteristic and mechanical sensitivity were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC), impact and friction sensitivity apparatus. The fast and slow cook-off behaviors were examined. The DAAF/F<sub>2311</sub> was well coated which had a smooth spherical shape with 450 μm in diameter, while DAAF/EVA and DAAF/VitonA were poorly coated with rough surface. The exothermic peak temperature of DAAF/F<sub>2311</sub> was 0.9 °C lower than that of DAAF (when the heating rate was 10 °C·min<sup>-1</sup>). The activation energy and the critical temperature of thermal explosion of DAAF/F<sub>2311</sub> was 12.14 kJ·mol<sup>-1</sup> and 8.29 °C higher than that of the raw DAAF, respectively. According to the GJB772A-1997 method, the impact sensitivity  $H_{50}$  of the three DAAF-based PBXs were greater than 100 cm, and the friction sensitivity was 0. The response level of the fast and slow cook-off tests was burning, which satisfied the safety requirements for insensitive ammunition.

**Key words:** 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF); polymer bonded explosive (PBX); thermal decomposition; cook-off

**CLC number:** TJ55;TQ560

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2019164

(责编:王艳秀)