文章编号:1006-9941(2020)05-0470-05

铅、铜盐催化剂对DNTF炸药热分解及烤燃响应特性的影响

蒋秋黎,罗一鸣,杨 斐,巨荣辉,张蒙蒙,王 玮,李秉擘

(西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘 要: 为提高3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)炸药热安全性,采用高压差示扫描量热仪(PDSC)、小型烤燃实验考察了水杨酸铅(PbSa)、水杨酸铜(CuSa)、2,4-二羟基苯甲酸铜(β-Cu)、邻苯二甲酸铜(Cu(PA)₂)、氧化铜(CuO)等催化剂对DNTF烤燃响应特性以及1 MPa下热分解性能的影响。结果表明,CuSa,β-Cu、Cu(PA)₂等有机铜盐催化剂可提高DNTF热分解速率,使其在1 MPa下分解峰温降低13.6 ℃以上,PbSa使DNTF分解峰温升高了3.1 ℃,同时二次分解剧烈程度更明显,CuO对DNTF热分解无影响;CuSa可使无约束条件的DNTF在1 ℃・min⁻¹下的烤燃响应温度由236.6 ℃降低为182.3 ℃,响应剧烈程度由爆炸改善为燃烧;少量CuSa可使强约束条件下的DNTF基混合炸药装药在1 ℃・min⁻¹下的烤燃响应温度降低2.4 ℃,响应剧烈程度由爆炸降低为燃烧,说明选择合适的有机铜盐催化剂可有效改善DNTF基炸药装药烤燃响应特性。

关键词: DNTF;催化剂;热分解;烤燃实验

中图分类号: TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019262

1 引言

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)是一种具有 广阔应用前景的新型高能量密度材料,具有爆轰能量 高、氧平衡好、熔点低、感度适中等优点,可替代TNT 作为熔铸炸药载体,大幅提高混合炸药能量^[1-2]。然而 DNTF 热安全性较差,受热刺激时热分解速率较快,无 约束的DNTF粉末在1℃·min⁻¹的升温速率下也易发 生燃烧转爆轰现象,严重影响了其在混合炸药中推广 应用^[3]。针对 DNTF 热安全性,国内外科技工作者开 展了大量研究,如李鹤群等^[4]利用DSC、Kissinger方法 表征、计算了 DNTF 热分解反应动力学参数和热稳定 性,结果表明,DNTF的热分解峰温和热爆炸临界温度 都比TNT小,热稳定性较差;冯晓军等^[5]研究了DNTF 基炸药燃烧到爆轰转变(DDT)过程的有效调控技术, 认为点火药量、DDT管壁厚约束、成型方式均无法改 变 DNTF 基混合炸药 DDT 反应剧烈程度,结果为爆 轰;高杰等^[6]研究了杂质对DNTF炸药热安定性的影 响,认为合成DNTF过程中的少量杂质双呋咱并氧化

收稿日期: 2019-10-10;修回日期: 2019-11-28

网络出版日期: 2020-03-03

呋咱氧杂环庚三烯化合物(BFFO)、三呋咱并氧杂环庚 三烯化合物(TFO)可提高 DNTF 的热安定性;蒋秋黎 等闷研究了壳体密封程度对 DNTF 快速烤燃响应特性 的影响,认为克南试验中壳体开孔率小于34%DNTF 易发生燃烧转爆轰。含能材料热分解改善研究,推进 剂中常见途径为加入催化剂以调节推进剂热分解速 率^[8-9]。郑亭亭等^[10]研究了铜铬类催化剂对 HTPE 低 易损推进剂燃烧性能的影响,认为添加质量分数0.5% 的CC01和CC02可显著提高端羟基聚醚(HTPE)低易 损推进剂在 3~15 MPa下的燃速, 使推进剂在 7 MPa 下的燃速分别提高 34.1% 和 43.4%;陆洪林等[11]采用 铅铜催化剂改善DHT热分解性能,认为铅铜复合催化 剂可降低 DHT 分解温度并增加分解热: 仉玉成等^[12]研 究了铅盐、铜盐及其碳黑复合物对叠氮/硝胺推进剂燃 烧性能的影响,认为加入1%的GT铜盐催化剂可将硝 胺/叠氮推进剂燃速提高1.5~2.4 mm·s⁻¹,压强指数由 0.54降至0.47。

综上研究主要集中于DNTF热分解反应规律揭示 以及环境因素影响、金属盐催化剂对火炸药热分解速 率的影响等方面,而有关催化剂对炸药烤燃响应特性 的影响研究尚未见报道^[13]。由于烤燃响应特性是评 估分析炸药热安全性的重要方法,据此,本文采用高压 差示扫描量热仪(PDSC)及小型烤燃实验,研究了铅、

引用本文:蒋秋黎,罗一鸣,杨斐,等.铅、铜盐催化剂对 DNTF 炸药热分解及烤燃响应特性的影响[J]. 含能材料,2020,28(5):470-474. JIANG Qiu-li, LUO Yi-ming, YANG Fei, et al. Influence of Lead and Copper Salt Catalysts on the Thermal Decomposition and Cook-off Responses of DNTF[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*),2020,28(5):470-474.

Chinese Journal of Energetic Materials, Vol.28, No.5, 2020 (470-474)

作者简介:蒋秋黎(1984-),男,副研究员,主要从事混合炸药配方 与工艺研究。e-mail:jiangqiuli1013@163.com

铜盐催化剂对 DNTF 热分解及烤燃响应特性的影响, 以期为改善 DNTF 烤燃响应特性提供参考。

2 实验部分

2.1 原材料

DNTF:纯度大于 98.5%, 西安近代化学研究所; 水杨酸铅(PbSa)、水杨酸铜(CuSa)、2,4-二羟基苯甲 酸铜(β-Cu)、邻苯二甲酸铜(Cu(PA)₂)、氧化铜(CuO) 均为化学纯试剂, 营口天元化工研究所股份有限公司。

2.2 实验仪器及方法

耐驰 PDSC 分析仪:1~2 mg试样,静态氮气气氛 1 MPa,升温速率为15 ℃·min⁻¹。小型烤燃实验:自 制小型烤燃仪(见图 1)由加热炉、控温热电偶、试样、 K型测温热电偶组成,试样悬挂于加热炉中心,加热炉 加盖密封隔热。实验中采用1.0 ℃·min⁻¹的加热速率 对试样进行加热,直至发生剧烈变化为止。



图1 小型烤燃仪示意图

加热炉, 2—控温热电偶, 3—试样, 4—测温热电偶
 Fig. 1 Schematic diagram of cook-off test setting
 1—heating furnace, 2—thermocouple of temperature control,
 3—specimen, 4—thermocouple of temperate measurement

3 结果与讨论

3.1 催化剂对 DNTF 热分解特性的影响

常用铅、铜盐催化剂包括有机铅盐、有机铜盐、无 机铜盐等,不同催化剂所含官能团不同,其催化机理也 不尽相同。本课题选择 PbSa、CuSa、β-Cu、Cu(PA)₂、 氧化铜 CuO 作为催化剂,表征了 DNTF/催化剂在 1 MPa下的热分解过程,拟从分解历程角度分析不同 催化剂对 DNTF 热分解特性的影响。

图 2 为 DNTF/催化剂的 PDSC 曲线,从图 2 可知, DNTF 在 110℃熔化,主分解峰温为 276.7 ℃,分解较 剧烈,放热量较大。文献[15]显示,压力增大至 2 MPa以上时,DNTF 在 302 ℃左右会出现较弱的二 次分解,加入催化剂后熔点不变,而峰形、峰温均发生



图 2 DNTF/催化剂 PDSC 曲线 Fig. 2 PDSC curves of DNTF/catalysts

了较大变化。DNTF中加入有机铅盐PbSa后,第一阶 段分解为主分解,与DNTF相比峰温升高了3.1 ℃,二 次分解峰较明显,峰温为310.4 ℃,说明PbSa适当提 高了其分解活化能,促进了其二次分解,提高了二次分 解反应速率。有机铜盐催化剂的加入同样改变了 DNTF分解历程:DNTF/β-Cu出现了一个宽大的分解 峰,峰温降低了13.6 ℃,说明 β -Cu加速了DNTF分解, 降低了 DNTF 分解活化能; DNTF/Cu(PA), 第一阶段 峰形较小,比DNTF降低了24.9 ℃,主分解峰与DNTF 相似,但峰型更尖锐,说明Cu(PA),促进了DNTF分 解,放出的热量随后加剧了 DNTF 分解; DNTF/CuSa 存在两个温差较大的放热峰,第一阶段峰形较小,比 DNTF峰温降低了78.4 ℃,主分解峰峰温与DNTF相 同,但峰形更加尖锐,说明CuSa显著降低了DNTF分 解活化能,但该分解热不足以引发DNTF剧烈分解,当 到达DNTF主要分解温度后,分解开始加剧。加入无 机铜盐CuO后DNTF分解峰形及峰温几乎无变化,说 明CuO没有改变DNTF分解规律。

分析认为,与HMX、CL-20不同,DNTF熔点较低, 在加热条件下熔融态 DNTF更易与催化剂充分接触, 提高反应活性。有机铜盐类催化剂对 DNTF分解具有 良好的催化作用,铅盐对 DNTF 的二次分解有促进作 用,氧化铜对 DNTF 分解无影响,这可能是由于有机铜 盐分解产生的铜盐以及碳化物,均具备较高的催化活 性,可降低 DNTF 分解活化能,使凝聚相分解更易进 行,在铜盐以及碳化物共同作用下加速了 DNTF 分解。

3.2 催化剂对 DNTF 烤燃响应特性的影响

为研究催化剂对 DNTF 烤燃响应特性的影响,选 择有机铅盐 PbSa,有机铜盐β-Cu、Cu(PA)₂、CuSa,无 机铜盐CuO作为催化剂,采用小型烤燃实验测试了无 约束条件下的 DNTF/催化剂烤燃响应特性。试样制 备如图 3a 所示,将 DNTF/催化剂粉末按照质量比1:1 共称量 50g干混均匀,装入内径 40 mm、内部高 60 mm、壁厚 3 mm的敞口玻璃烧杯中,将测温热电偶 插入药粉中心,测试炸药内部温度变化,如图 3a 所示。通过该实验可获得炸药点火温度,从现场残留物可分 析炸药反应剧烈程度。



a. initial state of sample

b. post-test state of DNTF/Cu(PA)₂



c. post-test state of DNTF/CuSa

图3 DNTF/催化剂烤燃实验前后

Fig. 3 The sample comparison between pre- and post- cook-off experiment of DNTF/catalysts

表 1 为 DNTF/催化剂烤燃响应温度及剧烈程度, 由表 1 可知, DNTF 中加入 PbSa、β-Cu、Cu(PA)₂后,均 降低了 DNTF 反应温度,但没有改变烤燃响应剧烈程 度,均发生了爆炸反应,其典型实验结果如图 3b所示, 现场无试样及烧杯残留物,热电偶变形损坏。加入 CuSa后,反应温度降低了 54 ℃,发生了燃烧反应,其 结果如图 3c所示,玻璃烧杯及热电偶完好,试样燃烧 完全后成黑灰状,主要为反应完全后残留的碳系物;加 入 CuO 后烤燃响应温度及剧烈程度均无变化。

结合 DSC 分析可知,加入有机铅盐、无机铜盐、除 CuSa 外的有机铜盐后,分解温度与 DNTF 分解温度相

表1 DNTF/催化剂烤燃响应结果

Table 1 Responses of cook-off test for DNTF/catalys	sts
---	-----

matorials	temperature of	responses of
	reaction / $^{\circ}\!$	cook-off test
DNTF	236.6	explosive reaction
DNTF/PbSa	227.2	explosive reaction
DNTF/β-Cu	231.5	explosive reaction
DNTF/Cu(PA) ₂	226.7	explosive reaction
DNTF/CuSa	182.3	burning reaction
DNTF/CuO	235.4	explosive reaction

近,放出热量迅速引发了DNTF剧烈分解,因此无法改变DNTF烤燃响应剧烈程度,表现为爆炸反应;加入CuSa后引发的低温分解温度与DNTF分解温度相差较大,且放出热量较少,使DNTF点火后温和燃烧,没有转为爆炸,说明CuSa可使DNTF在无约束条件下的烤燃响应剧烈程度由爆炸改善为燃烧反应。

3.3 催化剂对 DNTF基混合炸药烤燃响应特性的 影响

为进一步研究催化剂对 DNTF 基混合炸药烤燃响 应特性的影响,采用小型烤燃实验对带钢壳 DNTF 基 混合炸药装药进行加热,直至试样发生反应,通过此实 验可获得带壳体装药烤燃响应温度,从壳体形变分析 炸药反应的剧烈程度,为装药应用提供参考。

结合上述 PDSC 及无约束烤燃响应结果,选择对 DNTF 热分解特性影响显著的 Cu(PA)₂、CuSa 催化剂 与不含催化剂炸药作对比,进行烤燃实验。炸药配方 组成如表 2 所示,在不显著降低混合炸药能量的前提 下,按照 DNTF:催化剂=9:1 在混合炸药中加入 Cu(PA)₂、CuSa。试样按照表 2 中1^{*}、2^{*}和 3^{*}试样配比 将混合炸药加热熔化混合均匀后,浇铸至内径 30 mm、内部高 60 mm、壁厚 2 mm的钢壳中,两端用 带螺纹端盖紧密固定,内部不留间隙,测温热电偶紧靠 壳体外壁,如图 4a 所示。

表2 烤燃实验用混合炸药配比表

Table 2Component ratios of DNTF-based explosives in thecook-off test

sample	component ratios
1#	DNTF/HMX/AI =30/60/10
2#	DNTF/ Cu(PA) ₂ /HMX/AI =27/3/60/10
3#	DNTF/CuSa/HMX/AI =27/3/60/10

图 4 和表 3 分别为带壳体混合炸药装药烤燃实验前后壳体照片及结果。由表 3 及图 4 可知, 三者反应 温度变化不大, 加入少量催化剂后反应温度最多降低 了 2.4 ℃, 但响应剧烈程度有显著区别: 不加催化剂的 试样 1*以及加有 Cu(PA)₂的试样 2*均发生了爆炸反 应,反应后壳体碎裂, 说明少量 Cu(PA)₂没有改善混合 炸药响应剧烈程度; 加有 CuSa 的试样 3*反应后壳体完 整, 炸药发生了燃烧反应, 说明少量 CuSa 可使 DNTF 基混合炸药装药烤燃响应剧烈程度由爆炸降低为燃 烧, 有效改善了 DNTF 基混合炸药热安全性。这是由 于有机铜盐催化剂对 DNTF 分解具有良好的催化作 用, 而 Cu(PA)₂的第一分解温度与 DNTF 分解温度相



a. test sample

b. test 1[#]





d. test 3[#]

图4 DNTF 基混合炸药烤燃实验前后壳体照片对比

Fig. 4 Comparison of casing fragments of DNTF-based explosives before and after cook-off test

表3 混合炸药烤燃实验结果

Table 3 Experimental results of cook - off test for DNTF -based explosives

sample	self-ignition tempera- ture/℃	responses of cook-off test
1#	185.6	explosive reaction
2#	184.4	explosive reaction
3#	183.2	burning reaction

差不大,反应放出的热量迅速引发了DNTF剧烈分解, 产生了大量气体产物,导致强约束下的混合炸药装药 在热与压力共同作用下发生爆炸;加入CuSa后引发的 低温分解温度与DNTF分解温度相差较大,且分解缓 和,放出的少量气体产物足以膨胀冲开壳体,但不至于 使强约束下的混合炸药装药由燃烧转爆轰。

4 结论

(1)有机铅盐 PbSa 使 DNTF 分解峰温升高了 3.1 ℃,提高了分解反应活化能,同时提高了其二次分 解反应速率;有机铜盐类催化剂加快了 DNTF 热分解, 降低了 DNTF 热分解活化能,对 DNTF 热分解有正催 化作用,其中 CuSa 使 DNTF 峰温降低了 78.4 ℃,并且 不会引发第二阶段的剧烈分解;无机铜盐 CuO 对 DNTF 热分解无影响。

(2) PbSa、β-Cu、Cu(PA)₂、CuSa均降低了无约束 条件下的DNTF烤燃响应温度,其中CuSa使DNTF烤 燃响应温度由236.6 ℃降低为182.3 ℃,响应剧烈程 度由爆炸降低为燃烧。

(3) 强约束条件下的 DNTF 基混合炸药配方中加入 3% CuSa,可使烤燃响应温度由 185.6 ℃降低为 183.2 ℃,响应剧烈程度由爆炸降低为燃烧。

参考文献:

- David Price, Jacob Morris. Synthesis of New Energetic Melt-Pour Candidates[C]// Insensitive munitions and energetic materials technology symposium BAE Systems .HSAAP, Holston: 2009.
- [2] 王亲会. 熔铸混合炸药用载体评述[J]. 火炸药学报, 2011, 34 (5): 25-28.

Wang Qin-hui. Overview of carrier explosive for melt-cast composite Explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 25–28.

[3] 邹政平,赵凤起,张明,等.DNTF应用技术研究进展[J].爆破器材,2019,48(4):11-16.
 ZOU Zheng-ping, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ming, et al. Research progress of 3,4 - dinitrofurazanfuroxan performances

search progress of 3, 4 - dinitrofurazanfuroxan performances and its applications [J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(4): 11–16.

[4] 李鹤群,安崇伟,杜梦远,等.基于 Kissinger 方法的 3,4-双(4-硝基呋咱-3-基)氧化呋咱的热分解反应动力学参数和热稳定性 研究[J].火炸药学报,2016,39(3):58-65.
Li He-qun, An Chong-wei, Du Meng-yuan, et al. Study on kinetic parameters of thermal decomposition reaction and thermal stability of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan based on kissinger method[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(3): 58-65.

- [5] 冯晓军,田轩,赵娟,等. DNTF基炸药燃烧转爆轰影响因素实验研究[J]. 含能材料, 2018, 26(3): 255-259.
 FENG Xiao-jun, TIAN Xuan, ZHAO Juan, at al. Experiment study on the influence factors of the deflagration to detonation transition for DNTF-based explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2018, 26(3): 255-259.
- [6] 高杰,王浩,刘瑞鹏,等.杂质对 DNTF 炸药热安定性的影响研究[J].火工品,2015(6):37-39.
 GAO Jie, WANG Hao, LIU Rui-peng, et al. Influence of Impurities on the Thermal Stability of DNTF[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(6):37-39
- [7] 蒋秋黎,罗一鸣,王玮,等.密封条件对DNTF炸药快速烤燃响 应特性的影响[C]//第十二届全国爆炸力学学术会议,桐乡, 2018.

JIANG Qiu-li, LUO Yi-ming, Wang Wei, et al. Effect of sealing conditions on fast cook-off response properties of DNTF [C]// The 12th Chinese Seminar of Explosion Mechanics. Tongxiang, 2018.

- [8] 汪营磊,赵凤起,姬月萍,等.1,8-二羟基蒽醌铅/铜盐的合成及 其燃烧催化作用[J].含能材料,2016,24(5):515-518.
 WANG Ying-lei, ZHAO Feng-qi, JI Yue-ping, et al. Synthesis and combustion catalytic activity of 1,8-dihydroxy-anthraquinone lead/cupper [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2016, 24(5): 515-518.
- [9] 李鑫, 葛震, 李强, 等. 几种常用燃速催化剂对 GAP 基 ETPE 热分 解的影响[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1102-1107.
 LI Xin, GE Zhen, LI Qiang, et al. Effect of burning rate catalysts on the thermal decomposition properties of GAP-based

含能材料

- [10] 郑亭亭,顾静艳,李苗苗,等.铜铬类催化剂对HTPE低易损推进剂燃烧性能的影响[J].火炸药学报,2017,40(2):94-100.
 ZHENG Ting-ting, GU Jing-yan, LI Miao-miao, et al. Effect of copper chromium catalysts on the combustion properties of low vulnerability htpe propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(2):94-100.
- [11] 陆洪林,巨荣辉,樊学忠,等.铅铜催化剂对DHT热分解性能的 影响[J].火炸药学报,2014,37(4):60-63.
 LU Hong-lin, JU Rong-hui, FAN-Xue-zhong, et al. Influences of lead/copper catalysts on the thermal decomposition characteristics of DHT [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(4): 60-63.
- [12] 仉玉成, 吴祝骏, 黄洪勇. 铅盐、铜盐及其碳黑复合物对叠氮/硝 胺推进剂燃烧性能的影响[J]. 上海航天, 2011, 28(5): 68-72.
 ZHANG Yu-cheng, WU Zhu-jun, HUANG Hong-yong. Effect of lead citrate, nantokite and their carbon black composite on

combustion performance of nitrine/nitramine propellant [J]. *Aerospace Shanghai*, 2011, 28(5): 68–72.

- [13] A.I.Kazakov, D.V.Dashko, A.V.Nabatova, et al. Thermochemical and energy characteristics of DNTF and DNFF [J]. Combustion Explosion and Shock Waves, 2018, Vol. 54 (2): 147-157.
- [14] 张超, 马亮, 赵凤起, 等. 含能材料燃烧转爆轰研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(10): 1028-1036.
 ZHANG Chao, MA Liang, ZHAO Feng-qi, et al. Review on deflagration-to-detonation transition of energetic materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2015, 23(10): 1028-1036.
- [15] 任晓宁,王江宁,阴翠梅,等.新型高能量密度材料 DNTF 的热 分解特性[J].火炸药学报,2006,29(2):33-36.
 REN Xiao-ning, WANG Jiang-ning, YIN Cui-mei, et al. Thermal decomposition characteristics of a novel high energy density material DNTF[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 33-36.

Influence of Lead and Copper Salt Catalysts on the Thermal Decomposition and Cook-off Responses of DNTF

JIANG Qiu-li, LUO Yi-ming, YANG Fei, JU Rong-hui, ZHANG Meng-meng, WANG Wei, LI Bing-bo

 $(\it Xi'an\ Modern\ Chemistry\ Research\ Institute\ ,\ Xi'an\ 710065\ ,\ China)$

Abstract: To improve its thermal safety, the effects of lead and copper salt catalysts, including CuSa, PbSa, β -Cu, Cu(PA)₂, and CuO, on thermal decomposition and cook-off responses of DNTF were studied through PDSC and small scale cook-off experiments. Experiment results show that the thermal decomposition and cook-off reaction level can be adjusted by different analysts. To be specific, the organic copper salts, i.e., CuSa, β -Cu and Cu(PA)₂, increase the rate of thermal decomposition of DNTF while reduce the decomposition temperature of DNTF. PbSa increases the decomposition temperature of DNTF by 3.1 °C and promotes its second decomposition; CuO has no effect on the thermal decomposition of DNTF. CuSa decreases the response temperature of cook-off test at heating rate of 1 °C ·min⁻¹ for unrestrained DNTF from 236.6 °C to 182.3 °C while for high constraint by 2.4 °C, and changes the reaction levels of both unrestrained and high constrained from explosion to burning. This implies that the cook-off responses of DNTF-based explosive could be decreased by organic copper salts, such as CuSa. **Key words:** DNTF:catalyst:thermal decomposition:cook-off experiment

CLC number: TJ55	Document code: A	DOI: 10.11943/CJEM2019262
		(责编:姜梅)

更正

本刊 2020年第4期《基于 SPH-FEM 耦合法切缝药包爆破机理数值模拟》一文的修回日期为 2019-02-15。特此更正。

《含能材料》编辑部