

文章编号:1006-9941(2022)04-0324-08

## 喷射结晶细化 DAAF 及其性能

陈瑾,黄兵,张丽媛,谯志强,刘有松,杨光成

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

**摘要:** 为改善3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF)的安全性能和起爆性能,提升其作为冲击片雷管始发药剂的应用价值,采用表面活性剂辅助的喷射结晶方法,以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,去离子水为非溶剂制备得到细化DAAF产品,研究了表面活性剂的种类和浓度、溶剂-非溶剂比例对细化DAAF的形貌、粒径和分散性的影响。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X射线粉末衍射仪(XRD)、差示扫描量热法(DSC)和热重分析法(TG)表征了细化DAAF的形貌、晶体结构和热分解性能,并测试了细化DAAF的感度、真空安定性和冲击片起爆性能。结果表明:以PEG-400为表面活性剂,在其浓度为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,溶剂-非溶剂的体积比为1:20时,可得到粒径分布均匀(180~220 nm),具有良好分散性的类球形DAAF;与原料相比,细化DAAF的热分解活化能显著升高了 $23.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,冲击片起爆电流大幅度下降至2.1 kA,真空放气量、静电火花感度和热感度均有明显降低,具有更优的热稳定性、安全性以及冲击片起爆性能。

**关键词:** 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF);喷射结晶;细化;热稳定性;感度;起爆性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021314

### 1 引言

始发药剂作为冲击片雷管的核心能源材料,决定着冲击片雷管的输出性能和安全性,对武器战斗部的起爆安全性和可靠性至关重要,研究具有良好短脉冲起爆性能的新型高能低感始发药剂则是实现武器系统安全性和可靠性的关键<sup>[1-3]</sup>。3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DAAF)是一种重要的呋喃类含能化合物,自1981年由俄罗斯科学院的Solodyuk等<sup>[4]</sup>合成以来,受到了广泛的关注。DAAF具有高标准生成焓,优良的耐热性,小临界直径( $<2\text{ mm}$ ),爆速为 $7.93\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为30.6 GPa,对撞击、摩擦、静电火花等外界刺激都十分钝感,而对冲击波较为敏感<sup>[5-7]</sup>。与目前冲击片雷管常用的始发药剂相比,DAAF的感度与三氨基三硝基苯(TATB)相当,但在起爆和爆轰性能方面优于

TATB,耐热性能与超细六硝基芪(HNS-IV)相近,但安全性和输出能量明显高于HNS-IV,被认为是最有前景的新一代冲击片雷管用始发药剂<sup>[8-9]</sup>。

炸药的微纳化使其具有机械感度更低、能量释放速率更快、燃烧和爆轰性能更佳、反应传播临界直径更小等诸多优点,因此常被用于提升炸药的综合性能。近年来,对始发药剂的微结构调控已成为提升其安全性、起爆和爆轰性能的主要途径之一。例如,亚微米和纳米网格结构的TATB对高压短脉冲刺激更为敏感,通过进一步组分敏化后实现了其在冲击片雷管中的应用<sup>[10-12]</sup>;微纳化后的HNS更容易被冲击片雷管起爆,且颗粒越细越易起爆<sup>[13-15]</sup>;LLM-105被制备成亚微米和花球状晶体后冲击片起爆电压明显降低,起爆性能得到提升<sup>[16-17]</sup>。但当前关于DAAF微结构调控及其性能的研究非常少。Burritt<sup>[18]</sup>采用球磨法制备了亚微米DAAF,发现粒径较小且比表面积较大的样品更容易被起爆。王军等<sup>[19]</sup>通过低温快速结晶制备了粒径50~100 nm的类球形DAAF颗粒,其与微米DAAF相比热分解温度更低,对短脉冲刺激更敏感。王晶禹等<sup>[20]</sup>利用溶剂-非溶剂法得到了粒径约500 nm的类球形DAAF颗粒,与原料DAAF相比,细

收稿日期:2021-11-27;修回日期:2022-01-03

网络出版日期:2022-02-24

作者简介:陈瑾(1984-),女,副研究员,主要从事纳米含能材料研究。e-mail:chenjin@caep.cn

通信联系人:杨光成(1976-),男,研究员,主要从事纳米含能材料研究。e-mail:ygcheng@caep.cn

引用本文:陈瑾,黄兵,张丽媛,等.喷射结晶细化DAAF及其性能[J].含能材料,2022,30(4):324-331.

CHEN Jin, HUANG Bing, ZHANG Li-yuan, et al. Preparation of Refined DAAF by Spraying Crystallization and Its Properties[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(4):324-331.

化后的 DAAF 热稳定性有所降低。高寒等<sup>[21]</sup>采用聚合物诱导和溶剂诱导的自组装方法制备了球形分级结构的 DAAF, 发现其热分解温度和热分解活化能均低于原料 DAAF。这些研究初步探索了 DAAF 微结构调控对其性能的影响, 但对细化 DAAF 的性能研究并不全面, 且大部分细化样品相比原料的热稳定性有所降低。因此, 还需进一步研究 DAAF 的微结构调控方法以期改善其安全性和起爆性能, 这对于提升 DAAF 在冲击片雷管中的应用价值具有重要意义。

喷射结晶法是一种基于重结晶和流体喷射原理的纳米含能材料制备技术, 因其在调控纳米含能材料粒度分布和形貌上的优势, 目前被广泛应用于多种始发药剂的微结构调控研究。本研究采用表面活性剂辅助的喷射结晶法, 以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂, 去离子水为非溶剂, 制备得到类球形的细化 DAAF, 通过改变表面活性剂种类和浓度、溶剂-非溶剂比例来调控细化 DAAF 的形貌、粒径和分散性, 并研究了细化 DAAF 的热性能、安全性能和起爆性能。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

原料 DAAF, 纯度 > 99%, 中国工程物理研究院化工材料研究所; 二甲基亚砜(DMSO), 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司; 无水甲醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 聚乙二醇-400(PEG-400), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 辛烷基苯酚聚氧乙烯醚-10(OP-10)均为分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 实验过程所用均为自制去离子水。

### 2.2 实验过程

以 DMSO 为溶剂, 去离子水为非溶剂, 在表面活性剂的辅助下通过喷射结晶法制备了细化 DAAF。具体实验过程如下: 将 10.0 g 原料 DAAF 加入到 100 mL 的 DMSO 中, 在磁力搅拌下升温至 80 °C 完全溶解, 得到橙红色透明溶液, 于 80 °C 保温待用。将表面活性剂加入到去离子水中混合均匀, 降温至 2 °C 待用。然后, 将 80 °C 的 DAAF 热溶液转移至喷射结晶装置中, 在氮气的压力作用下将 DAAF 热溶液以细流状喷射至强力搅拌下的低温去离子水中。随着溶剂与非溶剂的混合, DAAF 溶液快速达到过饱和状态结晶析出橙黄色的细小晶体。经过离心分离、甲醇水(去离子水/甲醇

体积比为 50:50)洗涤纯化和真空冷冻干燥, 得到橙黄色的细化 DAAF。通过改变表面活性剂的种类(PEG-400、PVP、CTAB、OP-10)和在去离子水中的浓度(0.4, 0.8, 1.2 g·L<sup>-1</sup>), 溶剂-非溶剂的体积比(1:5、1:20、1:50), 调控细化 DAAF 的形貌、粒径和分散性。

### 2.3 性能表征

DAAF 样品的形貌分析采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, 德国, Zeiss Sigma-HD), 并通过 Nano measurer 软件从所得 FE-SEM 图像中对样品的粒度及粒度分布进行统计(统计的颗粒数为 200 个); 比表面积由氮气吸附-脱附等温线测定(美国, Micromeritics ASAP2460), 经 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算得知; 晶体结构分析采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国, Bruker D8 Advance), Cu K<sub>α</sub>(λ=1.5418 Å); 热性能分析采用差示扫描量热-热重联用仪(DSC-TG, 瑞士, METTLER TOLEO), 测试温度范围 50~450 °C, 升温速率分别为 2, 5, 10, 20 K·min<sup>-1</sup>, 高纯氮气气氛, 流量 40 mL·min<sup>-1</sup>。

5 s 爆点点和真空安定性测试分别参照 GJB 772A-1997 中的方法 606.1 爆点-5 s 延滞期法和 501.2 真空安定性试验-压力传感器法; 撞击感度测试参照 GJB772A-1997 中的方法 601.2 撞击感度-特性落高法, 采用 5.0 kg 落锤, 样品量(35±0.5) mg, 感度值以爆炸 50% 的落锤高度( $H_{50}$ )表示; 摩擦感度测试参照 GJB772A-1997 中的方法 602.1 摩擦感度-爆炸概率法, 摆角 90°, 摆锤 1.5 kg, 压力 3.92 MPa, 样品量(30±0.5) mg, 得到爆炸概率  $P$ ; 静电火花感度测试采用 JGY 静电火花感度仪, 样品量 20 mg; 冲击片起爆感度测试采用电爆炸驱动飞片加载方式, 具体参照文献[16]中的方法, 起爆阈值采用引发炸药发生 50% 爆炸概率的起爆电流值表示。

## 3 结果与讨论

### 3.1 细化 DAAF 的形貌控制

#### 3.1.1 表面活性剂种类的影响

保持表面活性剂的浓度(0.8 g·L<sup>-1</sup>)和溶剂-非溶剂体积比(1:20)不变, 使用不同的表面活性剂可得到不同形貌的细化 DAAF 样品, 其 FE-SEM 结果如图 1 所示。从图 1a 可知, 原料 DAAF 粒径较大, 约 15~30 μm, 颗粒形貌为不规则块状, 且表面有明显的孔隙结构。通过喷射结晶法所得的细化 DAAF 从形貌和粒径上相比原料 DAAF 均有较大差别。未使用表面活性剂所得



的细化 DAAF 样品为形貌不规则颗粒, 晶体棱角明显, 粒径为  $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ , 有团聚现象(图 1b)。经 PEG-400 修饰后的细化 DAAF 形貌为类球形颗粒, 表面光滑无孔隙, 粒径为  $180\sim 220\ \text{nm}$ , 具有较好的分散性(图 1c)。经 CTAB 和 PVP 修饰后的细化 DAAF 均为片状颗粒,

前者为较规则的正方形片状, 粒径为  $1.0\sim 2.0\ \mu\text{m}$ (图 1d), 后者为类六边形片状, 粒径为  $2.0\sim 4.0\ \mu\text{m}$ (图 1e)。经 OP-10 修饰的细化 DAAF 也具有类球形的颗粒形貌, 粒径小于  $1.0\ \mu\text{m}$ , 但团聚现象严重(图 1f)。

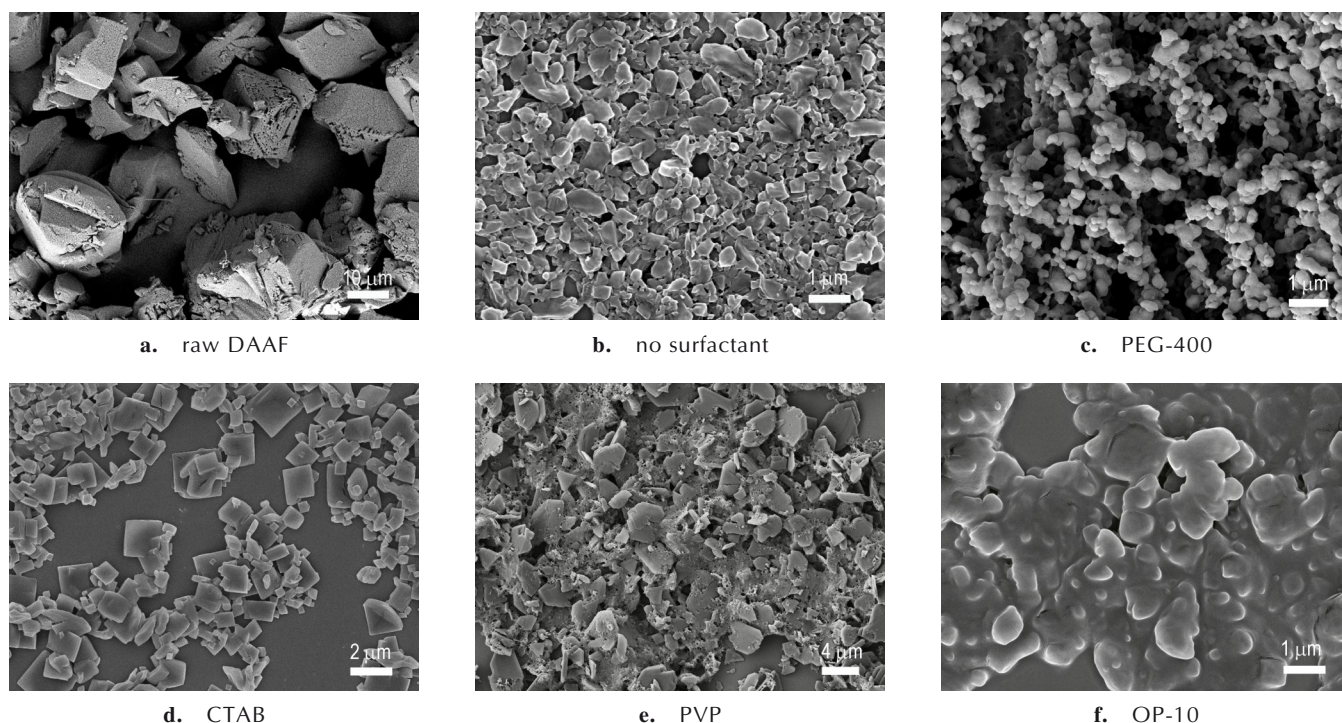


图 1 原料 DAAF 和不同表面活性剂修饰所得细化 DAAF 的 FE-SEM 图

Fig.1 FE-SEM images of raw DAAF and refined DAAF prepared with different surfactants

由上述分析可知, 喷射结晶制备的细化 DAAF 粒径相较于原料 DAAF 均有显著的降低, 最小粒径可至  $180\sim 220\ \text{nm}$ 。这主要是因为 DAAF 热溶液在快速喷入低温非溶剂的过程中, 溶液迅速达到过饱和使晶体快速析出, 且低温环境更有利于晶核的形成, 而不利于晶体的生长, 因此得到粒径较小的细化 DAAF。表面活性剂的加入改变了 DAAF 晶体的生长方式, 使其从不规则的块状颗粒生长为形貌规则的类球形或片状颗粒。这是由于表面活性剂具有的官能基团与 DAAF 分子中的一  $\text{NH}_2$  和  $\text{N}\rightarrow\text{O}$  键相互作用, 对 DAAF 晶体的生长产生强烈的诱导限位作用, 促使 DAAF 晶体形成规则的形貌<sup>[22]</sup>。其中 PEG-400 修饰制备的细化 DAAF 球形化效果最好, 颗粒尺寸最小, 粒径分布最均匀, 分散性最佳。

### 3.1.2 表面活性剂浓度的影响

确定表面活性剂为 PEG-400 后, 为进一步获得最佳的细化条件, 继续研究了 PEG-400 浓度(1<sup>#</sup>  $0.4\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2<sup>#</sup>  $0.8\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 3<sup>#</sup>  $1.2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )和溶剂-非溶剂比例(4<sup>#</sup> 1:5,

2<sup>#</sup> 1:20, 5<sup>#</sup> 1:50)对细化 DAAF 的影响, 其结果如图 2、3 和表 1 所示。由图 2 可知, 在溶剂-非溶剂比例(1:20)不变的条件下, PEG-400 浓度的变化对细化 DAAF 的形貌、粒径和分散性均有一定程度的影响。当 PEG-400 浓度较低时( $0.4\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 1<sup>#</sup> 细化样品的粒径均匀不一, 主要分布范围在  $100\sim 300\ \text{nm}$ , 并存在较多接近  $600\ \text{nm}$  的形貌不规则大颗粒(图 2a, 1<sup>#</sup>)。随着 PEG-400 浓度增大至  $0.8\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $1.2\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 细化 DAAF 的颗粒球形化程度更高, 粒径分布更为均匀, 分别在  $180\sim 220\ \text{nm}$  和  $160\sim 200\ \text{nm}$ , 分散性更佳(图 2b, 2<sup>#</sup> 和 2c, 3<sup>#</sup>)。

由表 1 可知, 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup> 细化样品的比表面积分别为  $7.8, 10.6, 10.7\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 这表明增大表面活性剂浓度有利于得到粒径均匀且分散性好的颗粒, 这也与表面活性剂对 DAAF 晶体生长的诱导限位作用有关。由于 PEG-400 浓度过大可能会带来样品纯度上的问题, 这里选择 PEG-400 浓度  $0.8\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  为最佳的细化条件。

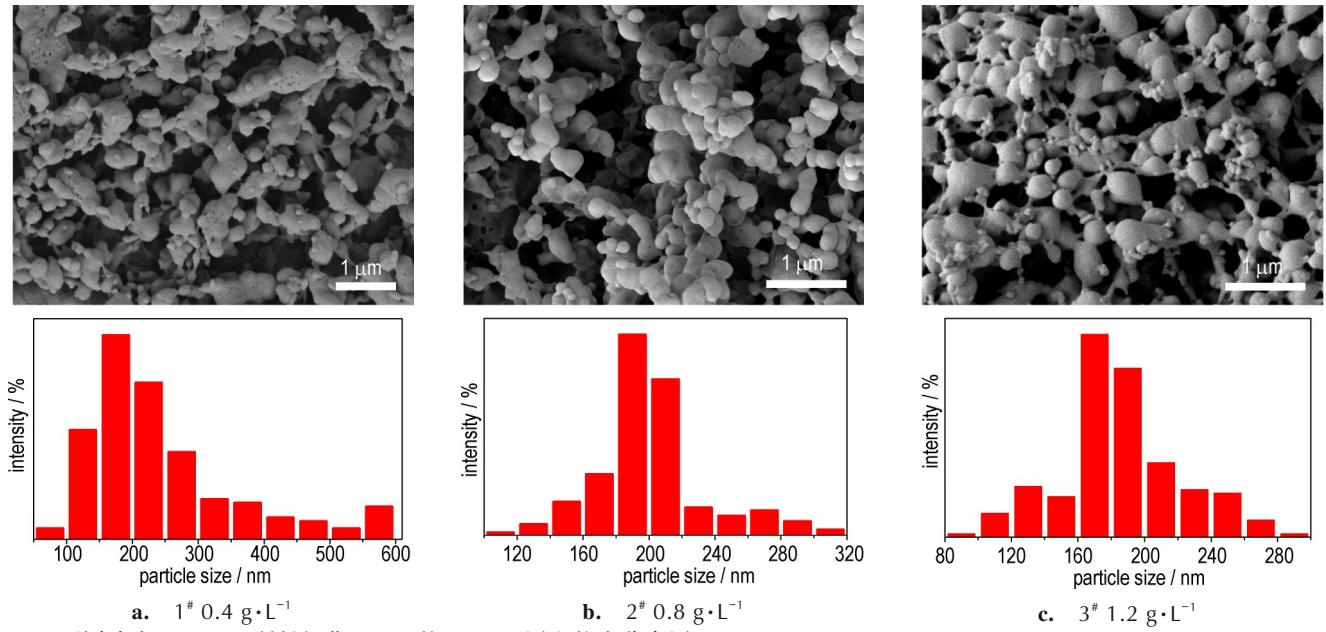


图2 不同浓度 PEG-400 所得细化 DAAF 的 FE-SEM 图和粒度分布图

Fig.2 FE-SEM images and particle size distributions of refined DAAF prepared with different concentrations of PEG-400

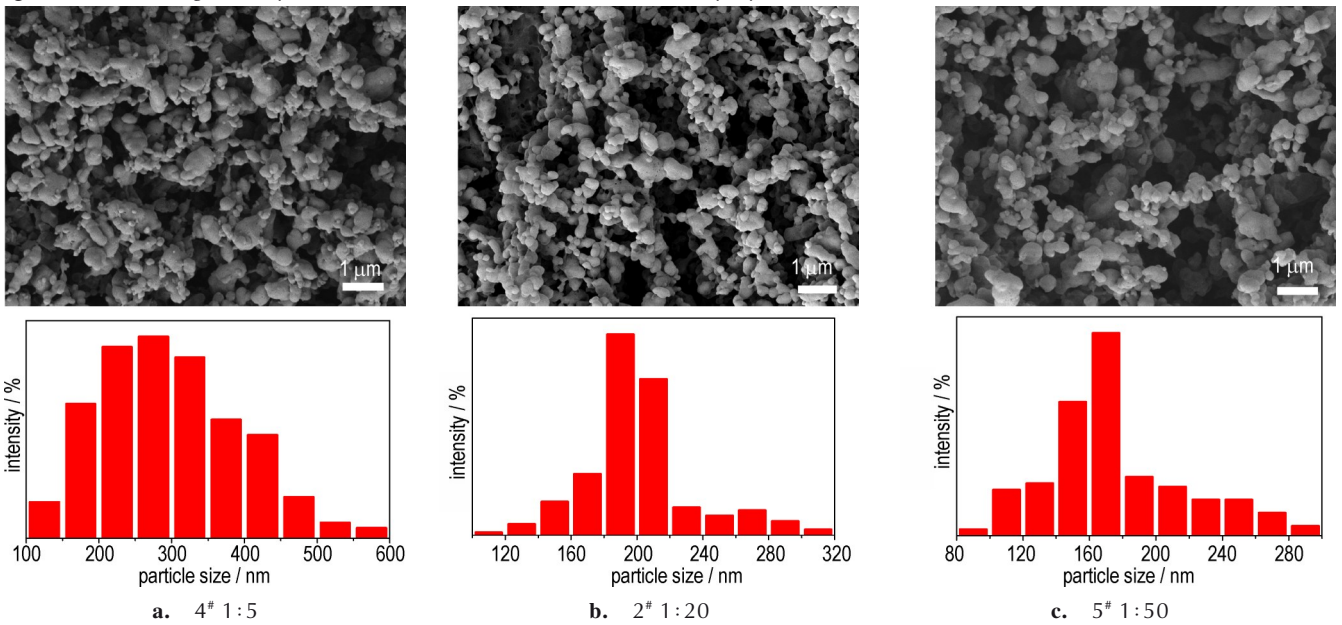


图3 不同溶剂-非溶剂比例所得细化 DAAF 的 FE-SEM 图和粒度分布图

Fig.3 FE-SEM images and particle size distributions of refined DAAF prepared with different volume ratios of solvent to antisolvent

表 1 不同条件下所得细化 DAAF 的粒径和比表面积

Table 1 Particle sizes and specific surface areas of refined DAAF with different experimental conditions

samples	concentrations of PEG-400 / g·L <sup>-1</sup>	volume ratio of solvent to antisolvent	particle size / nm	specific surface area / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
1 <sup>#</sup>	0.4	1:20	100~300	7.8
2 <sup>#</sup>	0.8	1:20	180~220	10.6
3 <sup>#</sup>	1.2	1:20	160~200	10.7
4 <sup>#</sup>	0.8	1:5	150~350	9.3
5 <sup>#</sup>	0.8	1:50	150~180	7.8

### 3.1.3 溶剂-非溶剂比例的影响

由图 3 可知,在保持 PEG-400 浓度(0.8 g·L<sup>-1</sup>)不变的条件,溶剂-非溶剂的比例变化对细化 DAAF 的形貌没有明显影响,所得均为类球形颗粒,但对颗粒的粒径和分散性影响较大。当溶剂-非溶剂比例为 1:5 时,颗粒粒径较大,粒度分布范围较宽,在 150~350 nm 之间,并多以团聚状存在(图 3a,4<sup>#</sup>)。当溶剂-非溶剂比例为 1:20 时,颗粒粒径在 180~220 nm 之间,更为均匀和分散(图 3b,2<sup>#</sup>)。当溶剂-非溶剂比例为 1:50 时,



颗粒粒径减小至150~180 nm左右,尺寸更为均匀(图3c, 5<sup>#</sup>)。这可能是因为随着溶剂-非溶剂比例的降低,结晶区域内炸药溶液的浓度也随之降低,从而阻止了晶核的进一步生长和团聚,更利于形成粒径更小的颗粒。但结合表1中比表面积的结果可知,5<sup>#</sup>细化DAAF的比表面积反而最低(7.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),其原因可能是小颗粒在后续的洗涤纯化过程中发生了团聚。因此,溶剂-非溶剂的比例为1:20时为喷射结晶细化DAAF的最佳条件。

综合以上分析可知,以PEG-400为表面活性剂,在其浓度为0.8 g·L<sup>-1</sup>,溶剂-非溶剂的比例为1:20的条件下,可得到粒径分布均匀(180~220 nm),具有良好分散性的类球形细化DAAF颗粒(2<sup>#</sup>细化DAAF)。

### 3.2 细化DAAF的晶体结构表征

原料DAAF和2<sup>#</sup>细化DAAF的XRD图谱如图4所示。原料DAAF在13.51°, 18.45°, 19.10°, 21.23°, 21.86°, 27.23°, 28.76°和29.57°处有明显的衍射峰,分别对应DAAF的(110), (020), (001), (011), (210), (201), (211)和(130)晶面。2<sup>#</sup>细化DAAF的主要衍射峰位置与原料基本一致,表明细化DAAF具有较好的结晶度,且喷射结晶细化过程对于DAAF的晶型并无影响。但由于粒径的降低,细化DAAF的衍射峰强度相比原料有所降低。

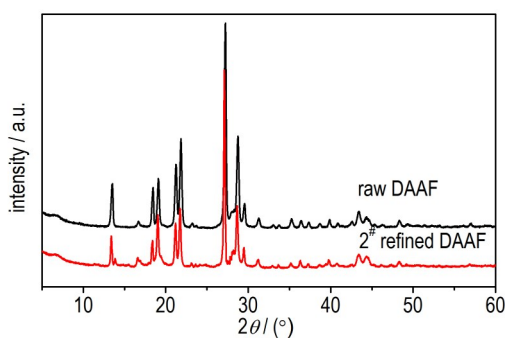


图4 原料DAAF和2<sup>#</sup>细化DAAF的XRD图谱

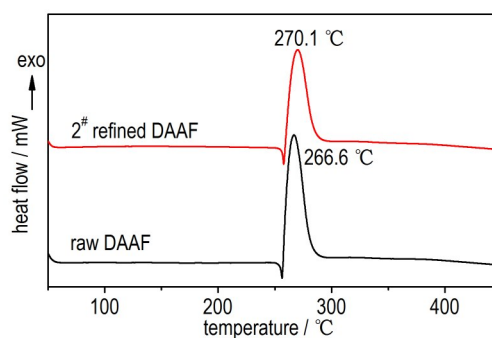
Fig.4 XRD patterns of raw DAAF and 2<sup>#</sup> refined DAAF

### 3.3 细化DAAF的性能分析

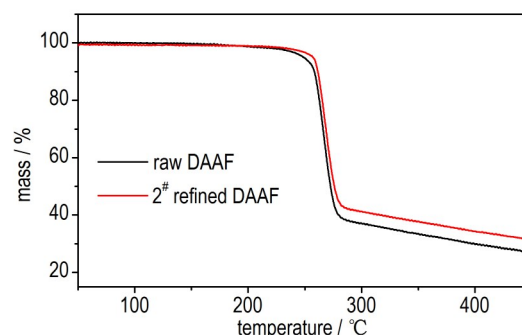
#### 3.3.1 热性能分析

热稳定性是研究高安全性始发药剂需关注的重要性能之一。采用DSC-TG对细化前后DAAF的热分解特性进行了详细分析,结果如图5所示。由图5a可知,原料DAAF和2<sup>#</sup>细化DAAF均有一个明显的放热峰。原料DAAF的放热峰温为266.6 °C,与文献[23]中报道的数值相近,经喷射结晶细化后,DAAF的放热峰温有所提高,为270.1 °C。由图5b可以看出,2<sup>#</sup>细

化DAAF的起始失重温度明显高于原料,表现出更好的热稳定性。这可以认为是因为细化后的类球形颗粒具有较少的晶格缺陷和较低的内部应力,所以需要较高的分解温度<sup>[24]</sup>。



a. DSC curves



b. TG curves

图5 原料DAAF和2<sup>#</sup>细化DAAF的DSC和TG曲线 (10 °C·min<sup>-1</sup>)

Fig.5 DSC and TG curves of raw DAAF and 2<sup>#</sup> refined DAAF

以不同升温速率下的DSC放热峰温(图6a、图6b)为基础采用Kissinger公式<sup>[25]</sup>计算了原料DAAF和2<sup>#</sup>细化DAAF的热分解表观活化能和指前因子,结果如表2所示。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p}$$

式中,  $E_a$  为表观活化能, kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\beta$  为升温速率, K·min<sup>-1</sup>;  $T_p$  为放热峰温, °C;  $A$  为指前因子;  $R$  为理想气体常数, 8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。图6c是由Kissinger法处理得到的热分解反应拟合直线。图中所有的直线都具有高线性相关系数,这表明计算所得的动力学参数结果是可靠的。

从表2可以看出,原料DAAF的活化能为218.3 kJ·mol<sup>-1</sup>,而2<sup>#</sup>细化DAAF的活化能为241.4 kJ·mol<sup>-1</sup>,相比细化前增大了23.1 kJ·mol<sup>-1</sup>,说明细化DAAF的活化过程

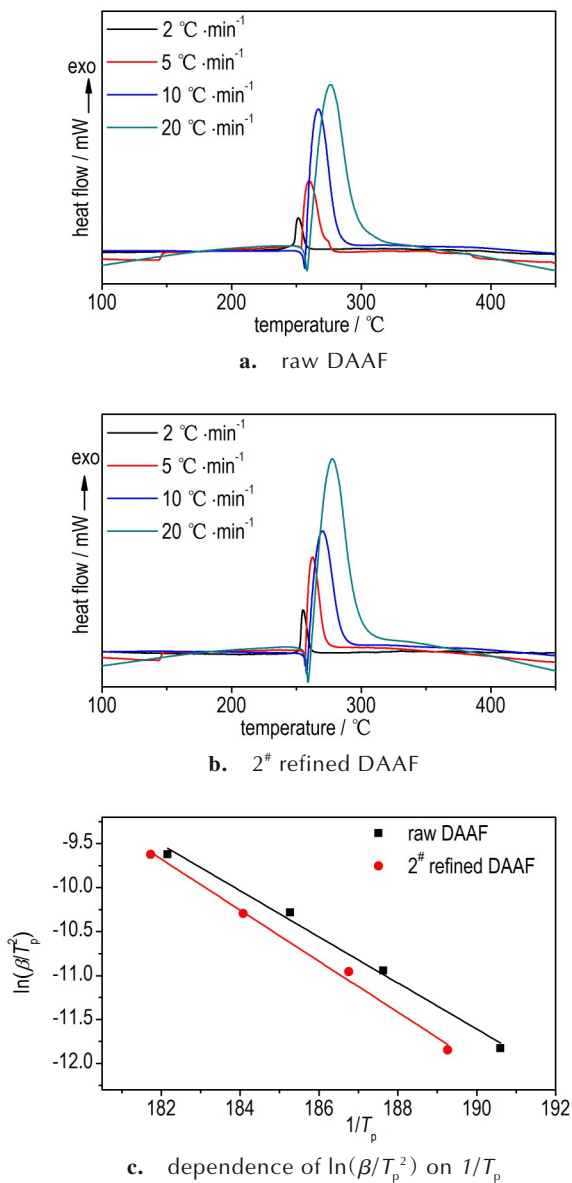


图 6 不同升温速率下原料 DAAF 和 2# 细化 DAAF 的 DSC 曲线及 Kissinger 法处理的热分解拟合直线

Fig. 6 DSC curves and dependence of  $\ln(\beta/T_p^2)$  on  $1/T_p$  of raw DAAF and 2# refined DAAF at different heating rates

表 2 不同 DAAF 样品的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of different DAAF samples

samples	$T_p / ^\circ\text{C}$				Kissinger method		
	$2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A / \text{min}^{-1})$	$r^2$
raw DAAF	251.5	259.8	266.6	275.8	218.3	48.5	0.9901
2# refined DAAF	255.2	262.3	270.1	277.1	241.4	53.4	0.9915
submicron DAAF (~500 nm) <sup>[20]</sup>			260.9		157.1		
submicron DAAF (~300 nm) <sup>[26]</sup>			264.8		131.3		
nano-DAAF (50–100 nm) <sup>[19]</sup>			259.0		197.0		
micro-nano hierarchical structures DAAF <sup>[21]</sup>			265.9		135.2		

需要更多的能量。与目前文献中报道的亚微米/纳米结构以及微-纳分级结构的 DAAF 相比<sup>[19-21, 26]</sup>, 喷射结晶制备的 2# 细化 DAAF 放热峰温更高, 活化能更大, 具有更为优越的热稳定性, 更符合冲击片雷管用始发药剂在高安全性上的需求。

由真空安定性的试验结果可知, 原料 DAAF 和 2# 细化 DAAF 在 100 °C, 48 h 条件下的放气量分别为 0.064 mL·g<sup>-1</sup> 和 0.056 mL·g<sup>-1</sup>。GJB 772A-1997 方法 501.2 中规定, 当一种炸药的放气量低于 2.0 mL·g<sup>-1</sup> 时, 可以认为这种炸药的热安定性是合格的。以上结果表明, DAAF 在细化前后均具有良好的热安定性, 而细化过程能够进一步提升 DAAF 的热安定性和长期贮存性。与已报道的文献值 (0.69 mL·g<sup>-1</sup><sup>[27]</sup> 和 0.42 mL·g<sup>-1</sup><sup>[28]</sup>) 相比, 喷射结晶所得的 2# 细化 DAAF 在热安定性上具有显著优势, 更利于提高始发药剂的起爆可靠性。

### 3.3.2 感度分析

为进一步研究细化 DAAF 的安全性, 对比了 2# 细化 DAAF 和原料 DAAF 的撞击感度、摩擦感度、静电火花感度及热感度, 测试结果列于表 3。由表 3 可以看出, 细化前后的 DAAF 特性落高  $H_{50}$  均大于 112 cm, 摩擦感度爆炸百分比为 0%, 这表明细化过程不会影响 DAAF 的机械感度, 2# 细化 DAAF 仍然对机械作用非常钝感。静电火花感度试验结果显示, 2# 细化 DAAF 的  $V_{50}$  为 11.4 kV,  $E_{50}$  为 1.95 mJ, 相比原料 DAAF 均有大幅度的升高, 表明细化后 DAAF 的静电火花感度明显降低。5 s 爆发点试验结果显示, 喷射结晶后 DAAF 的 5 s 爆发点温度有所升高, 这说明细化 DAAF 的热感度相比原料 DAAF 降低了。与机械感度的热点机制不同, 在热感度试验中, 几乎所有炸药粒子的温度都是呈线性增长, 不存在热点的产生和成长, 决定其爆发快慢的是炸药的分解难易程度, 这取决于炸药的热分解活

化能<sup>[29]</sup>。在 DSC 分析中可知, 2<sup>#</sup>细化 DAAF 的热分解活化能显著高于原料 DAAF, 这与 5 s 爆发点试验的结果一致, 表明其对热刺激非常钝感, 有着优异的耐热性能。由此可知, 2<sup>#</sup>细化 DAAF 的机械感度与原料 DAAF 相当, 但静电火花感度和热感度明显降低, 具有更高的安全性。

表 3 细化前后 DAAF 的感度测试结果

Table 3 Sensitivity test results of DAAF before and after refinement

samples	impact sensitivity $H_{50}$ / cm	friction sensitivity $P$ / %	electrostatic spark		5 s explosion temperature $T_{5s}$ / °C
			$V_{50}$ / kV	$E_{50}$ / mJ	
raw DAAF	>112	0	8.13	0.99	307
2 <sup>#</sup> refined DAAF	>112	0	11.4	1.95	310

### 3.3.3 起爆性能分析

为了评估细化 DAAF 作为冲击片雷管用始发药剂的起爆性能, 测试了原料 DAAF 和 2<sup>#</sup>细化 DAAF 的冲击片起爆感度。结果显示, 原料 DAAF 的 50% 起爆电流为 3.7 kA, 而 2<sup>#</sup>细化 DAAF 的 50% 起爆电流显著降低至 2.1 kA。这表明细化 DAAF 对短脉冲刺激更为敏感, 具有更好的起爆性能, 有望成为新一代冲击片雷管用始发药剂的优选对象。细化 DAAF 起爆性能的提升可以解释为, DAAF 经细化后比表面积显著增大, 炸药颗粒表面能随之增大, 在高压刺激下更容易形成活性中心而起爆<sup>[30]</sup>。

## 4 结论

(1) 采用表面活性剂辅助的喷射结晶方法细化 DAAF, 表面活性剂的种类和浓度、溶剂-非溶剂比例对细化 DAAF 的形貌、粒径和分散性有显著影响。当以 PEG-400 为表面活性剂, 在其浓度为  $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶剂 (DMSO)-非溶剂 (去离子水) 的比例为 1:20 时, 得到粒径为 180~220 nm, 具有良好分散性的类球形 DAAF。

(2) 细化 DAAF 与原料相比, 放热峰温有所提高, 热分解活化能增大了  $23.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 真空放气量更低, 具有更为良好的热稳定性和长期贮存性。

(3) 细化 DAAF 的机械感度与原料相当, 但静电火花感度和热感度更低, 冲击片起爆电流显著降低至 2.1 kA, 表明细化 DAAF 的安全性更高, 起爆性能更好, 是新一代冲击片雷管用始发药剂的优选对象。

## 参考文献:

- [1] Qu Y Y, Wang J, Lu H C, et al. The preparation and properties of submicrometer-sized N-amino-2, 4-dinitroimidazole (ADNI): A novel and promising initiating explosive for applications in short pulse initiation slapper detonators[J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(3): 977-983.
- [2] Yu H, Kim B, Jang S, et al. Performance characterization of a miniaturized exploding foil initiator via modified VISAR interferometer and shock wave analysis[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(21): 215901.
- [3] 付秋菠, 李敏, 郭菲, 等. 超细 LLM-105 短脉冲起爆特性[J]. 含能材料, 2016, 24(9): 911-914.  
FU Qiu-bo, LI Min, GUO Fei, et al. Short duration pulse shock initiation characteristics of ultrafine LLM-105 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(9): 911-914.
- [4] Solodyuk G D, Boldyrev M D, Gidasov B V, et al. Oxidation of 3, 4-diaminofurazan by some peroxide reagents [J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1981, 12(36): 861-865.
- [5] Klapötke T M, Witkowski T G, Wilk Z, et al. Determination of the initiating capability of detonators containing TKX-50, MAD-X1, PETNC, DAAF, RDX, HMX or PETN as a base charge, by underwater explosion test [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 92-97.
- [6] He N, Zhang Y, Liu R Q, et al. Studies on 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan (DAAF) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(1): 515-520.
- [7] Depiero S, Koerner J, Maienschein J, et al. Small-scale safety and thermal characterization of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAAF) [R]. Lawrence Livermore National Laboratories, UCRL-TR-231649, 2007.
- [8] 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. Progress in diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 192-195.
- [9] Koch E C. Insensitive high explosives II: 3, 3'-Diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAAF) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 526-538.
- [10] 曾贵玉, 聂福德, 尹莉莎, 等. 冲击结晶技术制备亚微米 TATB 粒子的研究 [J]. 火炸药学报, 2001(4): 12-14.  
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, YIN Li-sha, et al. Study on the preparation of sub-micron TATB particles using the crash crystal technology [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001(4): 12-14.
- [11] Yang G C, Nie F D, Huang H, et al. Preparation and characterization of nano-TATB explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 390-394.
- [12] 谯志强, 聂福德, 杨光成, 等. 纳米 TATB 微结构与复合物冲击起爆阈值间的关系 [J]. 爆炸与冲击, 2010, 30(1): 75-79.  
QIAO Zhi-qiang, NIE Fu-de, YANG Guang-cheng, et al. Relationship between microstructures of nano-TATB and shock initiation thresholds of its composites [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2010, 30(1): 75-79.
- [13] Waschl J, Richardson D. Effect of specific surface area on the sensitivity of hexanitrostilbene to flyer plate impact [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991, 9(4): 269-282.

- [14] Wang J Y, Huang H, Xu W Z, et al. Prefilming twin-fluid nozzle assisted precipitation method for preparing nanocrystalline HNS and its characterization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3): 842-847.
- [15] Kaur J, Arya V P, Kaur G, et al. Determination of solvent contamination and characterization of ultrafine HNS particles after solvent recrystallization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(5): 487-493.
- [16] Zhang J, Wu P, Yang Z J, et al. Preparation and properties of sub-micrometer-sized LLM-105 via spray-crystallization method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(5): 653-657.
- [17] 周小清, 单军辉, 陈东, 等. 花球状 LLM-105 晶体的构筑及性能 [J]. 含能材料, 2021, 29(12): 1168-1175.  
ZHOU Xiao-qing, SHAN Jun-hui, CHEN Dong, et al. Fabrication and performance of flower spherical LLM-105 crystals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(12): 1168-1175.
- [18] Burritt R. Particle size effects on the thin pulse initiation of diaminoazoxy Furazan (DAAF) [D]. New Mexico Institute of Mining and Technology, 2017.
- [19] Wang J, Qu Y Y, Wang Y, et al. Preparation of nano-DAAF explosive with improved initiation sensitivity [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(10): 1060-1064.
- [20] 王晶禹, 李旭阳, 武碧栋, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋喃 (DAAF) 的合成、细化和热分析 [J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 232-235.  
WANG Jing-yu, LI Xu-yang, WU Bi-dong, et al. Synthesis, refinement and thermal analysis of 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran (DAAF) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3): 232-235.
- [21] Gao H, Yao X L, Huang M, et al. The facile fabrication and formation mechanism of self-assembled spherical 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran (DAAF) hierarchical structures [J]. *CrytEngComm*, 2019, 21(41): 6136-6144.
- [22] Yang L, Ren X T, Li T C, et al. Preparation of ultrafine TATB and the technology for crystal morphology control [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(2): 293-298.
- [23] 李洪珍, 黄明, 周建华, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋喃及其氧化偶氮呋喃的性能研究 [J]. 含能材料, 2006, 14(5): 381-384.  
LI Hong-zhen, HUANG Ming, ZHOU Jiang-hua, et al. Properties of diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 381-384.
- [24] Zohari N, Keshavarz M H, Seyedsadjadi S A. The advantages and shortcomings of using nano-sized energetic materials [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(1): 135-147.
- [25] Castelló M L, Dweck J, Aranda D A G. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 105(3): 737-746.
- [26] Li X Y, Wu B D, Liu S J, et al. An insensitive booster explosive: DAAF surface-coated with Viton A [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15(3): 445-455.
- [27] Cannizzo L F, Hamilton R S, Highsmith T K, et al. Furazan-based energetic ingredients [R]. Air Force Research Laboratory, ADA405840/XAB, 1999.
- [28] Ali A N, Sandstrom M M, Oschwald D M, et al. Laser ignition of DAAF, DHT and DAATO3.5 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 351-355.
- [29] 宋小兰, 王毅, 刘丽霞, 等. 机械球磨法制备纳米 HNS 及其热分解性能 [J]. 含能材料, 2016, 24(12): 1188-1192.  
SONG Xiao-lan, WANG Yi, LIU Li-xia, et al. Thermal decomposition performance of nano HNS fabricated by mechanical milling method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(12): 1188-1192.
- [30] Khasainov B A, Ermolaev B S, Presles H N, et al. On the effect of grain size on shock sensitivity of heterogeneous high explosives [J]. *Shock Waves*, 1997, 7(2): 89-105.

## Preparation of Refined DAAF by Spraying Crystallization and Its Properties

CHEN Jin, HUANG Bing, ZHANG Li-yuan, QIAO Zhi-qiang, LIU You-song, YANG Guang-cheng

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** The refined 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran (DAAF) was prepared by surfactant assisted spraying crystallization to improve its safety and initiation performance. Dimethyl sulfoxide (DMSO) and ionized water were separately used as the solvent and antisolvent. The effects of the type and concentration of surfactants as well as the volume ratio of solvent to antisolvent on the morphology, particle size and dispersion of refined DAAF were discussed. The morphology and crystal structure of the prepared refined DAAF were characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the spherical-like DAAF with uniform particle size distribution (180-220 nm) and good dispersion can be obtained when PEG-400 with a concentration of  $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  is used as surfactant and the volume ratio of solvent to antisolvent is 1:20. Compared with the raw material, the thermal decomposition activation energy of the refined DAAF is increased by  $23.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , the impulse initiation current is significantly decreased to 2.1 kA, and the vacuum venting, electrostatic spark sensitivity and thermal sensitivity are all reduced, demonstrating that the refined DAAF exhibits improved thermal stability, safety and initiation performance.

**Key words:** 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran (DAAF); spraying crystallization; refinement; thermal stability; sensitivity; initiation performance

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021314

(责编:王艳秀)