

文章编号: 1006-9941(2011)02-0184-05

新型耐热钝感传爆药 2,5-二苦基-1,3,4-噁二唑性能研究

盛涤伦, 陈利魁, 杨斌, 朱雅红, 徐珉昊

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 测试了 2,5-二苦基-1,3,4-噁二唑(DPO)的基本性能,并与六硝基芪(HNS)进行了对比,研究了 DPO 的安全性和慢速烤燃性能,探索了 DPO 在冲击片雷管和钝感传爆药中的应用。结果表明: DPO 是一种热安定性良好且冲击波感度相对敏感的炸药,基本理化和热性能与 HNS 相当。DPO 能够通过传爆药安全性鉴定试验,可以作为许用传爆药应用于直列式爆炸序列; DPO 在外界热刺激下反应温和,耐烤燃性能明显优于聚黑、聚奥类配方的传爆药,有望用作为不敏感弹药爆炸序列的耐烤燃传爆药。

关键词: 物理化学; 2,5-二苦基-1,3,4-噁二唑(DPO); 钝感传爆药; 安全性; 冲击波感度; 烤燃试验

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.014

1 引言

硝基和硝基苯取代的杂环化合物是一类耐热性能良好的炸药^[1]。美国海军水面武器中心 20 世纪末就研究了 7 大类 20 余种硝基取代杂环化合物的结构与性能的关系,结果发现,2,5-二苦基-1,3,4-噁二唑(DPO)的短脉冲冲击波感度相当于泰安(PETN),敏感于六硝基芪(HNS);其撞击感度敏感于 HNS,同时具有类似于 HNS 的热安定性^[2]。DPO 的这种性能对冲击片雷管、爆炸桥丝雷管、爆炸逻辑网路、传爆管等先进火工品非常有益。同时,DPO 也是一种热稳定性良好的起爆炸药,可作为耐温起爆药用于石油射孔弹。

DPO 的成熟合成分为 4 步:(1) TNT 氧化成三硝基苯甲酸(TNBA);(2) TNBA 氯化取代成三硝基苯甲酰氯(TNBC);(3) TNBC 与水合肼反应缩合成双(三硝基苯甲酰)肼(BTNBH);(4) BTNBH 脱水环合生成 DPO。DPO 的最初合成方法是俄罗斯研究者公布的^[3]。美国研究者改进了 DPO 的反应过程,特别在环合反应时用五氯化磷作为脱水剂,用二氯乙烷作为反应溶剂,将 DPO 的环合反应从 20 h 缩短到 2.5 h^[4-5]。

笔者于 1998 年间完成了 DPO 的研制^[6],报道了 DPO 的制备研究,探讨了 DPO 的 4 步合成方法、结构表征、关键技术和工艺条件,但是没有报道 DPO 的基

本性能、综合性能评估以及应用探索的情况。本工作通过 DPO 的性能测试,对 DPO 的热性能、安全性、慢速烤燃性能等主要性能进行了研究和探讨,为 DPO 的应用和进一步研究提供了基础数据。

2 DPO 基本性能及与 HNS 的对比

按照 GJB5891《火工品药剂试验方法》和 GJB772《炸药试验方法》测试了 HNS 的基本性能,并与 HNS 的性能^[7]进行了对比,结果见表 1。表 1 中数据表明: DPO 和 HNS 的物理化学性能基本相似,但是感度与热稳定性有所区别。

从分子结构分析,HNS 分子中间是乙烯基团,结构是双苦基取代乙烯,而 DPO 分子中间是五元氮氧杂环基团,是双苦基取代噁二唑。乙烯是 C=C, C—H 键构成,键能分别为: C=C, 611 kJ·mol⁻¹, C—H, 414 kJ·mol⁻¹, 而噁二唑是由 N—N, C—O, C=N 键构成,键能分别为: N—N, 159 kJ·mol⁻¹, C—O, 326 kJ·mol⁻¹, C=N, 615 kJ·mol⁻¹。常见炸药中化学键键能最弱的有: O—O(146 kJ·mol⁻¹); N—N(159 kJ·mol⁻¹); N—O(230 kJ·mol⁻¹); C—N(305 kJ·mol⁻¹), 它们的断裂键能最低。显然, DPO 分子中噁二唑基团的 N—N 和 C—O 键提供了分解反应的“爆炸性”引发键,使得 DPO 的撞击感度和冲击波感度敏感于 HNS。

另外,DPO 分子中存在共轭体系,五元杂环中 N、O、C 外层 p 电子形成了大 π 键,电子离域后使得 N—N, C—O, C=N 键趋于平均化,增加了 DPO 分子的稳定

收稿日期: 2010-06-28; 修回日期: 2010-08-26

基金项目: 总装备部预研课题资助(预 91244)

作者简介: 盛涤伦(1956-),男,硕士,研究员,主要从事新型火工药剂的研究与应用开发,发表论文三十余篇。e-mail: shdl1998@sina.com

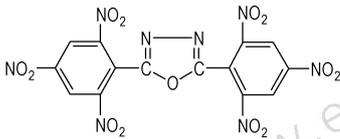
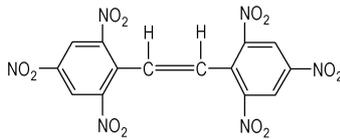
性。因此,DPO 表现出较好的热稳定性能,包括 DSC 分解峰、5 s 爆发点、高温耐温试验等,均高于 HNS。

DPO 的热分解不经过熔化过程,没有熔点,受

热达到一定温度后直接发生热分解,分解速度快,起爆阈值峰非常尖锐,分解曲线没有拐点,见图 1。这种性能表明 DPO 具有起爆药的热分解特性。

表 1 DPO 与 HNS 的基本性能对比

Table 1 Basic performance of DPO and HNS

项目	DPO	HNS
结构式		
分子量	490.3	450.2
结晶外观	长棒状结晶	针状结晶
DSC 分解峰温/℃	无熔化峰	熔化
速率:5 ℃·min ⁻¹	332.5	315.5
10 ℃·min ⁻¹	343.0	332.6 ℃
晶体密度/g·cm ⁻³	1.88	1.74
溶解度/g·(100 mL) ⁻¹	溶于二甲基亚砜(2.9256),二氧六环(2.0584); 可溶于丙酮(0.4954); 微溶于苯(0.0862),甲醇(0.0714),四氯化碳(0.0688), 二氯乙烷(0.0640),无水乙醇(0.0626),水(0.0078)。	溶于丁内酯,二甲基酰胺,二甲基亚砜, 硝基甲烷,二氧六环,不溶于氯仿, 四氢呋喃,异丙醇。
吸湿性/%	0.0286(24 h) 0.0327(48 h) 0.0286(72 h) 0.0327(96 h)	
燃烧热/MJ·kg ⁻¹	12.56	14.14
爆热/MJ·kg ⁻¹	3.05	2.76
气体比容/mL·g ⁻¹	781	
放气量/mL·g ⁻¹	0.21	0.03
真空安定性试验 (100±5 ℃,40 h)	真空安定性良好。	真空安定性良好。
相容性试验 (100±5 ℃,40 h)	与 PETN,RDX,HMX,Al 相容。(对应净增放气量为 0,0.033, 0.10,0.03 mL,低于相应要求 3 mL)	
5 s 爆发点/℃	>370(30 s 不爆)	>350(5 s 不爆)
260 ℃高温耐温试验 ¹⁾	0.77 mL/g,h, 140min	1.7 mL/g,h
H ₅₀ /cm ² ²⁾	24.50(σ:0.07)	40
X _R /mm ³ ³⁾	11.94(未细化 DPO:1.605 g·cm ⁻³ ,33 发)	4.30
爆速/m·s ⁻¹	6965(密度 1.605 g·cm ⁻³) 20 发,药柱尺寸:Φ6.1 mm×25 mm; 约束条件:45#钢,Φ25 mm×25 mm	7060(密度:1.661 g·cm ⁻³)

注: 1) 260 ℃高温试验后样品结构表征、撞击感度不变; 2) 美国 12 型工具,符合 MIL-STD-1751,2.5 kg 落锤; 3) 以隔板冲击波感度试验,GJB2178,施主药柱 RDX (1.635 g·cm⁻³)。

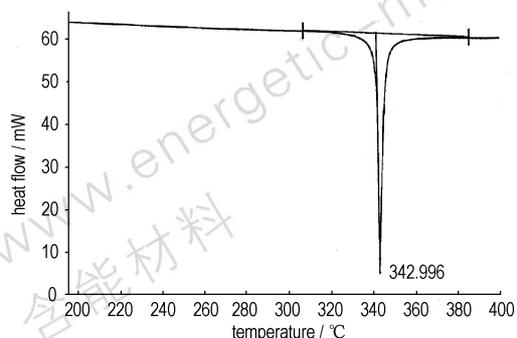


图 1 DPO 的 DSC 曲线(10 ℃·min⁻¹)

Fig.1 DSC curve of DPO at 10 ℃·min⁻¹

3 DPO 的安全性鉴定试验和冲击片雷管的应用探索

按照 GJB2178 传爆药安全性试验方法,评估了 DPO 的安全性能,试验结果见表 2。

按照引信安全设计准则,直列式爆炸序列规定的许用传爆药必须按照国军标 GJB2178 通过传爆药 8 项安全性鉴定试验。由于条件的限制 DPO 除了撞击易损性没有测试,其它 7 项均通过了传爆药的安全性鉴定试验。因此,可以推测 DPO 能够用作安全钝感的许用传爆药(在 DPO 的应用前,可以补充测试撞击

易损性试验)。

在中国工程物理研究院化工材料研究所完成了 DPO 冲击片雷管的应用探索性研究。

测试条件: 起爆装置贮能 3.6 J, 输出电流周期 1.27 ~ 1.30 μs , 电流峰值 5.5 ~ 7.5 kA。冲击片雷管: 爆炸箔参数 0.8 mm \times 0.8 mm \times 0.005 mm, 炮筒直径 0.8 mm, 聚酯薄膜飞片厚度 0.06 mm。测试结果见表 3。

表 2 DPO 的传爆药安全性鉴定试验结果

Table 2 Safety tests results of DPO for booster explosive

项目	要求	测试结果	说明
小隔板试验 (施主药柱 RDX, 1.635 g \cdot cm ⁻³)	对比特屈儿 X_R 值小于 12.69 mm。 或 10 mm 连续 20 发不发火。	细化 DPO 样品(平均粒度 1.87 μm , 粒度范围 0.63 ~ 10.76 μm), 20 发不发火。细化 DPO 的特性隔板厚度 $X_R = 5.18$ mm(密度: 1.605)	冲击波安全性能合格
撞击感度(落球试验)	2.5 kg, 120 mm 落高, 连续 20 发不发火。	连续 20 发不发火。	撞击安全性能合格
撞击易损性(飞板)试验	连续 20 发不发火。	未做	-
真空安定性试验	GJB5891.12-2006 100 $^{\circ}\text{C}$, 48 h, 每克试样放气量小于 2 mL。	放气量: 0.21 mL/g。	真空安定性合格
热丝点火试验	0.05 mm 钨桥丝, 电阻 0.2 ~ 0.3 Ω , 发电压 12 V。连续 20 发不发火。	连续 20 发不发火。	热丝点火安全性能合格
热可爆性(篝火)试验	36 g 铝热剂, 连续 20 发不发火。	连续 20 发不发火。36 g 铝热剂, DPO 密度: 1.605 g \cdot cm ⁻³	热可爆安全性能合格
静电感度试验	电容 2000 pF, 电压 4500 V, 电极 0.18 mm, 连续 20 发不发火。	连续 20 发不发火。电容 5000 pF, 电压 10000 V, 电极 1.27 mm。	静电安全性能合格
摩擦感度试验	泰安和特屈儿标定的条件, 连续 20 发不发火。	连续 20 发不发火。摆锤扬角 90 $^{\circ}$, 质量 34 kg。DPO 密度 1.612 g \cdot cm ⁻³	摩擦安全性能合格

注: 试验在中北大学传爆药性能中心实验室完成。

表 3 DPO 在冲击片雷管中应用探索试验结果

Table 3 Application test of DPO in slapper detonator

样品	平均粒度/ μm	粒度范围/ μm	装药参数		作用时间/ μs		同样条件下对比样品的试验
			尺寸/mm	密度/g \cdot cm ⁻³	单发	平均	
细化 DPO	1.87	0.63 ~ 10.76	$\Phi 6.4 \times 3.53$	1.50	0.96	0.99	未细化粗 DPO (平均粒度 21.84 μm , 范围 5.96 ~ 56.44) 不能可靠发火
			$\Phi 6.4 \times 3.55$	1.51	1.00		
			$\Phi 6.4 \times 3.50$	1.49	1.02		
重结晶 DPO	4.91	0.83 ~ 13.76	$\Phi 6.4 \times 3.49$	1.52	1.04	1.06	重结晶 HNS-I (平均粒度 5 μm) 不能可靠发火。
			$\Phi 6.4 \times 3.52$	1.50	1.07		
			$\Phi 6.4 \times 3.55$	1.51	1.06		

兵器 213 所利用细化 DPO 研制的冲击片雷管完成了多次应用探索性试验, 用升降法对比测试 DPO 和 HNS 的冲击片感度典型结果见表 4。测试数据表明: 细化 DPO 的冲击片感度稍敏感于细化的 HNS。

以上应用试验均说明 DPO 有望用作为直列式冲击片雷管装药。

表 3 试验结果表明: 未细化粗 DPO 对冲击片感度钝感(不发火), 只是在药柱中留下 0.6 mm 的深坑。DPO 的细化样品和重结晶样品对冲击片的感度显著提高, 且 DPO 细化样品比 DPO 重结晶样品的作用时间稍短, 感度稍微敏感, 但区别不大。DPO 细化和重结晶样品的冲击片感度比重结晶 HNS-I 样品敏感(HNS-I 不发火)。

样品	测试电容/ μF	50% 发火电压/kV	标准偏差/kV
细化 DPO	0.22	1.560	0.165
HNS-F	0.22	1.617	0.118

表 4 DPO 和 HNS 的冲击片雷管发火感度对比

Table 4 Comparison of firing sensitivity for DPO and HNS in slapper detonator

样品	测试电容/ μF	50% 发火电压/kV	标准偏差/kV
细化 DPO	0.22	1.560	0.165
HNS-F	0.22	1.617	0.118

4 DPO 的慢速烤燃试验

不敏感弹药是今后弹药重要发展方向,钝感传爆药是其关键技术之一。钝感传爆药是指对外界烤燃、冲击波、破片撞击等具有较低易损特性的传爆药。耐烤燃特性是要求传爆药在快速、慢速烤燃条件下都只能发生不比爆燃或燃烧更剧烈的反应。因此,进一步研究 DPO 的慢速烤爆性能是必要的。

有许多微量热感度试验方法可以评价炸药的热烤燃性能。已测得 DPO 的 DSC 分解峰为 343.0 °C (10 °C · min⁻¹), 5 s 爆发点大于 370 °C (30 s 不爆) (表 1), 这说明 DPO 具有很好的耐热性能。但是由于样品量太少, 无法反映反应的剧烈程度。

参照美国军标 MIL-E-8111A 标准, 测试 DPO 自燃点。测试条件: 试样量为 1g (锡箔包), 加热器升温速率为 (2 ± 1) °C · min⁻¹, 同时测得 8 发, 最先发生燃烧反应的 1 发样品所对应的介质温度为该炸药的自燃点。测试结果获得: DPO 的自燃点为 295 °C, 反应现象为燃烧, 未发生爆炸反应。对比样品 HNS 的自燃点为 316 °C。初步说明 DPO 具有耐烤燃的性能。

对于传爆药的烤燃特性, 美国采用小型烤燃弹 (SSCB) 方法。快速烤燃升温速度为 1 °C/s, 慢速烤燃升温速度为 0.1 °C/s。热电偶测量反应时炸药的表面温度, 以破片的大小和数量表明判断反应的燃烧、爆燃或爆轰的类型。西安近代化学研究所自行设计了实用的慢速烤燃试验^[8]。为进一步评价 DPO 的慢速烤燃性能, 采用文献[7]的方法, 完成了 DPO 及其配方的慢速烤燃试验。

测试条件: 试样 DPO 单质炸药; DPO/粘合剂 F 95/5 混合炸药。试验药量 5 g, 装药尺寸为 φ15 mm × 15 mm, 装药壳体壁厚为 3 mm, 壳体两端用带螺纹的端盖密封。

烤燃弹: 烤燃弹的装配如图 2 所示。将热电偶固定在烤燃弹体的外壁中间部位, 利用其进行慢速烤燃升温速率的控制和烤燃反应环境温度的测量。

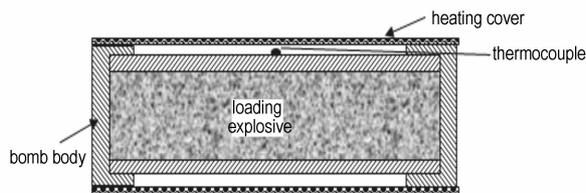


图 2 DPO 慢热烤燃试验的弹体装配
Fig. 2 Assembly of ball-body for slow cook-off test of DPO

试验方法: 将药柱装入烤燃弹中, 拧紧螺盖。烤燃弹放入加热炉腔内, 关上防爆门。试验从环境温度开始, 以 1 °C · min⁻¹ (0.017 °C/s) 的恒定加热速率升温 (文献[8]升温速度为 2 °C · min⁻¹), 直到装药发生反应为止。记录反应时的加热环境温度和烤燃弹壳体破坏变形情况, 以此判断被测试样的烤燃响应结果。

试验共进行了 4 发 DPO 的慢速烤燃试验, 得到的结果列于表 5。得到的 DPO 单质炸药典型升温曲线和慢速烤爆试验后壳体变形情况见图 3 和图 4。试验结果表明: DPO 及其混合炸药烤燃反应温和, 反应温度在 246 °C 以上, 慢速烤燃下仅发生燃烧和分解反应, 烤燃弹仅仅发生盖体被冲开, 其余无损坏。

表 5 DPO 炸药的慢速烤燃试验结果

Table 5 Slow cook-off test results of DPO

样品	反应温度/°C	反应结果	现象描述
DPO 单质炸药	249.4	燃烧	两端盖冲开, 壳体无变形
	251.6	燃烧	两端盖冲开, 壳体无变形
DPO/F 混合炸药	247.3	燃烧	两端盖冲开, 壳体无变形
	246.6	燃烧	两端盖冲开, 壳体无变形

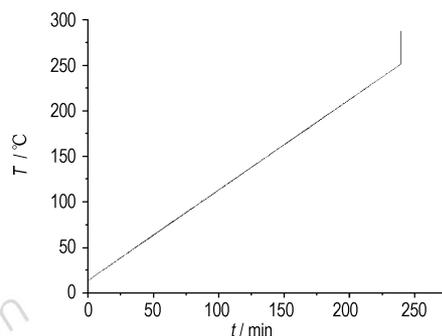


图 3 DPO 单质炸药试验升温曲线
Fig. 3 Heating rate curve of DPO



图 4 DPO 单质炸药慢速烤燃试验后壳体变形情况
Fig. 4 Changing state of DPO case after slow cook-off test

文献[8]测试的几种传爆药慢速烤燃试验中,仅PBXN-7(TATB/RDX/粘合剂,60/35/5)能够通过慢热烤燃试验,其余特屈儿(CE)、聚黑-14C(JH-14,RDX/粘合剂/石墨,96.5/3/0.5)、PBXN-5(HMX/粘合剂95/5)均产生弹体破片,发生爆轰现象。本试验的慢速烤燃试验的升温速度比文献[8]的慢1倍。试验说明:DPO及DPO/F混合炸药慢速烤燃性能良好,安全性比RDX/HMX为基传爆药更好。如DPO用于以TATB为基的钝感传爆药配方设计中,将会获得更好的安全性,这对于提高弹药的战场生存能力具有重要意义。

5 结论

DPO的噁二唑提供了N—N等爆炸性引发键使得感度提高。而共轭作用使得DPO的热稳定也得到提高。因此,DPO是一种具有热安定性良好且撞击、冲击波感度相对敏感的炸药,这种相结合性能是独特的,从分子结构本质上解决了耐热与感度之间的矛盾。DPO热分解具有起爆药的特征,没有相变熔化过程,转爆轰作用时间快,为钝感起爆药提供了设计思路。

DPO的许多物理化学性能与HNS相当,而且DPO耐热性好,通过了260℃的高温试验。小隔板冲击波感度通过了传爆药的安全性试验,但又接近于小隔板冲击波感度的安全临界值12.69mm。这些特殊性能对先进火工品及其传爆元件的设计具有吸引力。

DPO能够通过传爆药安全性鉴定试验,在冲击片

电雷管中的发火感度相当于或稍敏感于HNS,预计可以作为许用传爆药应用于直列式爆炸序列。

DPO的耐烤燃性能良好,在外界热刺激下反应温和,剧烈程度小,明显优于聚黑、聚奥类配方的传爆药,有望用作为直列式爆炸序列的耐烤燃传爆药。

参考文献:

- [1] Dacons J C, Sitzmann M E. Synthesis of 2,4,6-trinitrophenyl derivatives of heterocyclic compounds [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1987, 14: 1151-5.
- [2] Kamlet M L, Adolph H G. The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosive II [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1979(4): 30-34.
- [3] Sharmin G P, Buzykin B I, Fassakhov R Kh. 2,5-dipicryl-1,3,4-oxadiazole [P]. U. S. S. R 233671, 1965.
- [4] Sitzmann M E, Adelphi Md. Method for Preparing 2,5-dipicryl-1,3,4-oxadiazole [P]. U. S. P. 4777258, 1988.
- [5] Sitzmann M E. 2,5-dipicryl-1,3,4-oxadiazole: A Shock-sensitive Explosive with High Thermal Stability (Thermal Stable Substitute for PETN) [J]. *J Energ Mater*, 1988 (6): 129-44.
- [6] Sheng D L, Ma F E, Lv Q L. Study on the Preparation of 2,5-dipicryl-1,3,4-oxadiazole [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 1998, (2): 8-15.
- [7] 董海山, 周芬芬主编. 高能炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. The performance of high-energy explosives and relative matters. The Science Publishing Company, 1989.
- [8] 王晓峰, 戴蓉兰, 涂健. 传爆药的烤燃试验 [J]. 火工品, 2001 (2): 5-7.
WANG Xiao-feng, DAI Rong-lan, TU Jian. The slow cook-off test for booster explosive [J]. *Initiator and pyrotechnics*, 2001 (2): 5-7.

Performances of New Heat-resistant Insensitive Booster Explosive 2,5-Dipicryl-1,3,4-oxadiazole

SHENG Di-lun, CHENG Li-kui, YNAG Bing, ZHU Yan-hang, XU Ming-hao

(Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: The safety tests of 2,5-dipicryl-1,3,4-oxadiazole (DPO) and its application test in slapper detonator were studied. The slow cook-off test of DPO was conducted and its potential application for insensitive booster composition was discussed. Results show that DPO is an excellent booster explosive with good thermal stability and comparative shock wave sensitivity with HNS, and its basic physical, chemical and thermal performances are similar to that of hexanitrostibene (HNS). DPO is capable of passing the safety tests for booster explosive and used for in-line explosive as the permissive booster explosive. DPO is acted mildly at heat stimulating, and the performance of slow cook-off is excelled to booster.

Key words: physical chemistry; 2,5-Dipicryl-1,3,4-oxadiazole (DPO); insensitive booster explosive; safety; shock wave sensitivity; slow cook-off test

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.014