

文章编号:1006-9941(2019)11-0897-05

DNTF/HATO 混合体系安全性及分子动力学模拟

王浩,高杰,陶俊,罗一鸣,蒋秋黎

(西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘要: 为了研究3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)与5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺(HATO)混合炸药安全性能,对DNTF临界直径和不同比例的DNTF/HATO混合体系的撞击感度、摩擦感度、冲击波感度、热感度的变化规律进行了研究。结果表明:DNTF单质炸药临界直径约为0.2 mm。当HATO的含量小于等于55%时,混合体系的特性落高随HATO含量的增加线性增加;摩擦感度随HATO含量的增加线性减小。混合体系的冲击波感度在HATO含量小于等于50%时与DNTF相当,当HATO含量达到55%时有所改善,隔板值G50降低5 mm左右。DNTF和HATO混合后,HATO的热分解温度会由243.7 °C降低到230 °C左右。采用Dreiding力场对DNTF/HATO混体系分子动力学模拟得到,随着HATO含量的增加,DNTF分子中五元环与NO₂相连的C-N键、五元环中的C—O键的键长呈现下降的趋势,说明DNTF、HATO形成混合体系后,结构稳定性有所提高。

关键词: 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF);5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺(HATO);临界直径;感度;分子动力学模拟

中图分类号:TJ55;O389

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019158

1 引言

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)理论密度 $1.937 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,具有能量密度高、感度适中、热安定性良好、威力大的特点,与奥克托今(HMX)相比具有更强的作功能力,尤其对金属加速作用显著。其熔点较低(108~110 °C),可替代TNT作为熔铸载体,使熔铸炸药的能量大幅提高,具有广阔的应用前景。因此,近年来DNTF获得了广泛的关注和研究^[1-4],发现DNTF基熔铸炸药存在着感度偏高的问题。

5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟胺(HATO,国外称为TKX-50)是2012年由德国慕尼黑大学的Fischer等^[5]合成的高能量密度化合物,具有较高的氮含量、正的生成焓及较高的密度,爆轰性能良好,并且具有较好的热稳定性和低的机械感度,兼顾了高能和钝感的特点,是一种应用前景广泛的新型高能含能材料。大量研究工作^[6-9]表明,HATO能量水平与CL-20相当,感度明显低于CL-20。但HATO负氧严重,在使用过程中性能

发挥不明显。

为此,本研究试图将二者结合,解决DNTF和HATO在应用中存在的问题,研究了不同含量DNTF/HATO混合体系的冲击波感度、机械感度和热分解特性的变化规律,并结合分子动力学模拟手段分析提出了DNTF中加入HATO后混合体系的感度变化及影响机理,希望为DNTF/HATO炸药的设计提供支持。

2 实验部分

2.1 试剂

DNTF(纯度99.2%),HATO(纯度大于99%,85 μm),均由西安近代化学研究所提供。

2.2 性能测试方法

(1)临界直径:参照GJB772A-1997中702.1方法,对不同尺寸沟槽装药下炸药的爆炸情况进行观察,判断爆与不爆的临界沟槽宽度,得到装药的临界爆炸直径。

(2)冲击波感度:采用Q/AY153-90方法进行,主发药柱为 $\Phi 40 \text{ mm}\times 40 \text{ mm}$ 的A-IX-I炸药(RDX95/Wax5),采用标准铝隔板,被发药柱尺寸为 $\Phi 40 \text{ mm}\times 90 \text{ mm}$,验证板为25 mm的钢块,用板痕判定被发药是否爆轰,测试得到50%发生爆炸的隔板值 G_{50} 。

(3)机械感度:撞击感度参照GJB772A-1997中

收稿日期:2019-06-03;修回日期:2019-06-19

网络出版日期:2019-09-18

基金项目:国防重大专项资助

作者简介:王浩(1978-),男,研究员,主要从事高能炸药研究。

e-mail:kulakcn@163.com

引用本文:王浩,高杰,陶俊,等. DNTF/HATO混合体系安全性及分子动力学模拟[J]. 含能材料,2019,27(11):897-901.

WANG Hao, GAO Jie, TAO Jun, et al. Safety Performances and Molecular Dynamics Simulation of DNTF/HATO[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(11):897-901.

601.2特性落高法,落锤重量为5 kg,试验样品为粉末,每发试验的样品量为(50±1) mg;摩擦感度采用GJB772A中方法602.1爆炸概率法进行测试,试验样品为粉末,每发试验的样品量为(20±1) mg。

(4)热性能:采用高压差示扫描量热(PDSC)方法进行,仪器为德国耐驰公司449C型TG-DSC同步热分析仪,升温速率10 °C·min⁻¹,试验压力2 MPa,试验气氛N₂,试验样品量(2±0.1) mg。

2.3 样品制备

(1)称取50 g DNTF在夹套式混药锅中120 °C条件下完全熔化并装填于沟槽装药模具中,待其冷却凝固后将药面修平用于临界直径测试试验。

(2)按照表1所示的比例分别称取DNTF和HATO,先将DNTF在夹套式混药锅中120 °C条件下完全熔化后,加入HATO并混合均匀,将药浆浇入内径为40 mm、高度120 mm的开合模具中冷却凝固后,通过机械加工的方式制成Φ40 mm×90 mm药柱用于冲击波感度试验;剩余药浆倒入样品盘中自然冷却后制成粉状试样用于机械感度试验和热性能试验。

表1 DNTF/HATO试验样品组成

Table 1 Compositions of DNTF/HATO

sample	m(DNTF)/m(HATO)	DNTF / g	HATO / g
1#	90/10	1800	200
2#	80/20	1600	400
3#	70/30	1400	600
4#	60/40	1200	800
5#	50/50	1000	1000
6#	45/55	900	1100

3 结果与讨论

3.1 DNTF临界直径

图1为沟槽装药结构示意图,DNTF炸药装填于宽度为 W ,深度为 H 的铝制模具中,测试不同沟槽下炸药的爆轰状态。测试的沟槽宽度和深度分别为0.8 mm×0.8 mm、0.6 mm×0.6 mm、0.4 mm×0.4 mm、0.2 mm×0.2 mm四种。试验时用雷管从装药一端起爆,试验结束后通过沟槽的变化和残留装药的情况对装药的爆轰情况进行观察,结果发现0.8 mm×0.8 mm、0.6 mm×0.6 mm、0.4 mm×0.4 mm三种沟槽的试样无残药存在,沟槽有不同程度的增宽,说明这三种规格的试样能够完全稳定传爆。0.2 mm×0.2 mm的试样只有一半的沟槽有所增宽,剩余沟槽尺寸未发生变化的部分有残药存在,说明该试样装药传爆到一半左右

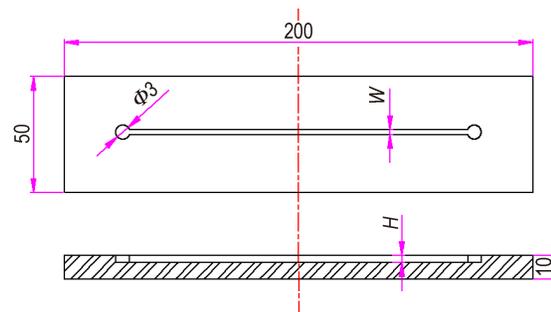


图1 临界直径测试装药结构示意图

Fig.1 Schematic charge of explosive cylinders for critical diameter test

熄爆。所以DNTF炸药的临界直径约为0.2 mm。

3.2 不同含量DNTF/HATO混合体系冲击波感度及影响因素

不同含量DNTF/HATO混合体系的冲击波感度(G_{50})测试结果见表2。按照等径球规则堆积的结构特性,六方最密堆积的空隙率为25.95%,此时间隙直径为等径球直径的0.414。根据DNTF/HATO混合物中HATO的含量和粒度,计算出相对于HATO炸药周边的相对间隙率 V_e 和间隙直径 D_e ,如表2所示。从表2可以看出,HATO的加入量达到50%时(5#),混合体系的冲击波感度基本没有发生变化;当HATO加入量达到55%时(6#),冲击波感度才有所降低。说明只有HATO的加入量达到一定的比例后,才会起到降低DNTF冲击波感度的作用。

根据熔铸炸药的特点,DNTF、HATO形成的混合体系中,DNTF作为连续存在,DNTF的冲击波感度又明显高于HATO,因此混合物的整体冲击波感度主要由DNTF决定。由表2中计算结果可知,50% HATO含量混合物的间隙直径为0.21 mm,仍然大于DNTF的临界直径(0.2 mm),DNTF作为连续相仍能稳定爆轰,因此HATO含量小于50%时,混合物的冲击波感度相当,没有发生明显变化;而当HATO的含量增加

表2 不同含量DNTF/HATO混合物冲击波感度及间隙直径

Table 2 Shock sensitivity and clearance diameter of DNTF/HATO

sample	G_{50} / mm	V_e / %	D_e / mm
1#	73.56	912.63	1.77
2#	73.02	407.93	0.79
3#	72.54	239.69	0.47
4#	72.86	155.58	0.30
5#	73.62	105.11	0.21
6#	69.33	86.75	0.17

Note: G_{50} is shock sensitivity, V_e is relative clearance ratio, D_e is clearance diameter.

到 55% 时,混合物的间隙直径减小到 0.17 mm,小于 DNTF 的爆炸临界直径,混合体系的冲击波感度有所降低。因此,如果使用 HATO 降低 DNTF 基炸药的冲击波感度,就需要选择合适粒径的 HATO,并保证一定的含量使混合体系中 HATO 颗粒之间的间隙小于 DNTF 炸药的爆炸临界直径。

3.3 不同含量 DNTF/HATO 混合体系机械感度

不同含量 DNTF/HATO 混合体系的撞击感度 H_{50} 和摩擦感度 P 的测试结果如图 2 所示。从图 2 可以看到,加入不同含量的 HATO 炸药后,炸药的摩擦感度和撞击感度均呈现线性降低的趋势,说明加入 HATO 可以有效降低 DNTF 的机械感度。

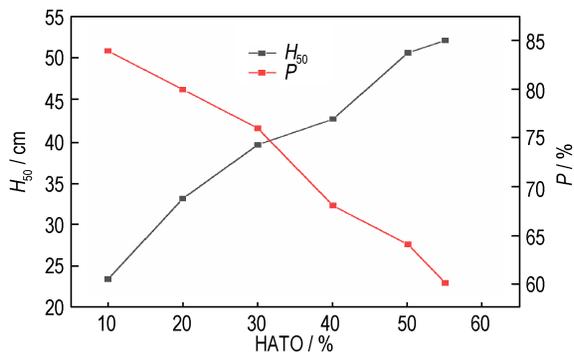


图 2 不同含量 DNTF/HATO 混合物机械感度

Fig. 2 Mechanical sensitivity of DNTF/HATO with various proportions

3.4 不同含量 DNTF/HATO 混合体系热分解性能

不同含量 DNTF/HATO 混合物的 PDSC 曲线如图 3 所示,图中分别给出了混合物熔化温度 T_m 和分解温度 T_p 。从图 3 可以看出,纯 DNTF 熔点 (T_m) 为 110.3 °C,混合体系的熔点 (T_m) 均为 109.6 °C,略有降低 (0.7 °C),这是由于 HATO 部分溶解于 DNTF 中,破坏了原有晶体结构中的静电作用。由 PDSC 测试曲线可以看出,DNTF 与 HATO 混合后形成的 DNTF/HA-

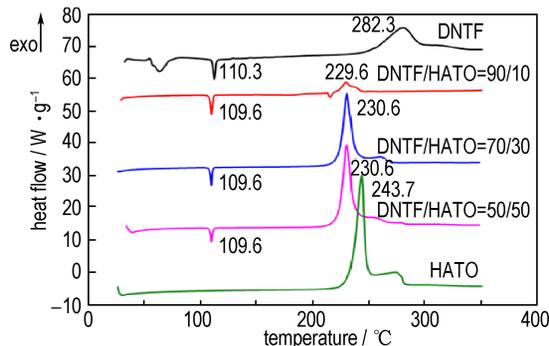


图 3 不同比例的 DNTF/HATO 混合体系 PDSC 热分解曲线

Fig. 3 Thermal decomposition curves of DNTF/HATO with various proportions

TO= 90/10、DNTF/HATO=70/30 和 DNTF/HATO=50/50 三种混合体系,DNTF 的特征分解峰均消失,DNTF/HATO=90/10 体系的分解峰温 (T_p) 为 229.6 °C,较 HATO 降低了 14.1 °C,较 DNTF 降低了 52.7 °C;DNTF/HATO=70/30 和 DNTF/HATO=50/50 体系的分解峰温 (T_p) 均为 230.6 °C,较 HATO 降低了 13.1 °C,较 DNTF 降低了 51.7 °C。三种混合体系的 DSC 曲线与 DNTF、HATO 相比发生了较大变化,说明 DNTF 与 HATO 之间存在强烈的相互作用。HATO 热分解过程为典型的固相热分解,混合体系由于 DNTF 熔点较低,熔融的 DNTF 使 HATO 处于液态环境中分解,液相中的分解速度大于固相,导致 HATO 的热稳定性降低。同时 HATO 分解释放出的高氧化性气体和分解热加速了 DNTF 的分解,DNTF 部分分解产生的 NO_2 反过来又会加剧了 HATO 的热分解。因此,混合体系的热稳定性降低,热分解温度降低^[8]。

4 DNTF/HATO 混合体系分子动力学分析

4.1 计算方法

(1) 力场选择

文献[10]中采用等温等压分子动力学模拟进行了 DNTF、HATO 的模拟。选用 Dreding 力场对 DNTF 和 HATO 晶胞进行几何优化,发现优化所得晶胞参数与实验值吻合,相对偏差在可接受范围内,表明 Dreding 力场适用于 DNTF 和 HATO,因此本文采用 Dreding 力场对 DNTF/HATO 混合体系的结构及性能进行分子动力学计算。

(2) 分子动力学(MD)模拟

根据 DNTF、HATO 的单晶 X 射线衍射结果,分别构建 DNTF (3×3×1)、HATO (3×3×3)、HATO (3×3×6)、HATO (3×3×8) 超晶胞结构。通过 Materials Studio 中的 Build Layers 将 DNTF 超晶胞分别胞添加至 3 种 HATO 的超晶胞上形成层状结构,得到 DNTF/HATO 质量比分别为 0.468/0.532、0.306/0.694 和 0.248/0.752 的初始结构,如图 4 所示。

压缩混合体系初始结构周期箱的 C 轴,同时进行 MD 模拟,以达到新的平衡;重复此过程直到体系的密度接近其理论密度。经过能量优化和动力学模拟的体系在 Dreding 力场下进行 NPT 系综 MD 模拟得到其平衡结构。动力学模拟参数为:温度 298 K,压强 0.1 MPa,控温方式 Andersen,步长 1 fs;体系平衡条件:温度和能量波动范围为 5%~10%。

4.2 计算结果分析

对于系列结构或热解机理相似的爆炸物,其引发

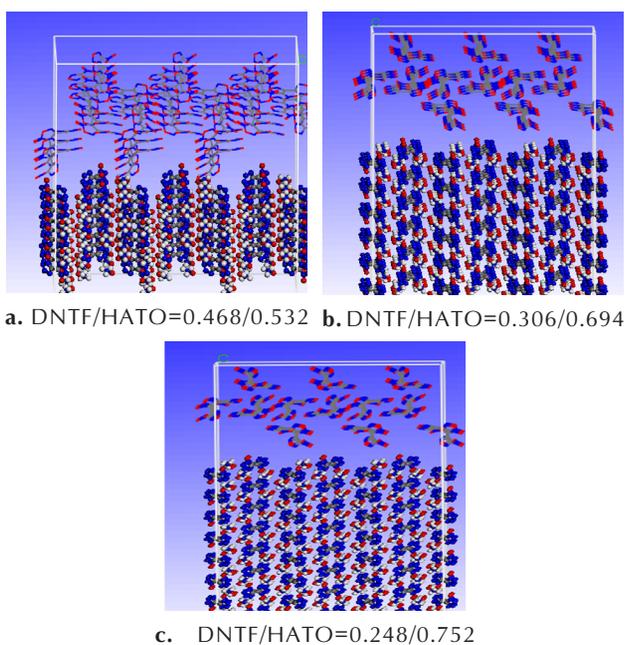


图4 DNTF/HATO混合体系的初始构型

Fig. 4 Initial configuration of DNTF/HATO

键级越小,则感度越大,键级最小者感度最大,该原理在各类型多系列高能化合物的撞击感度判别中得到了广泛应用。通常分子中化学键的键级越大,键长便越小;反之亦然。经典分子MD模拟虽不涉及电子结构、不能提供键级参数,但能给出键长的统计分布规律。因此,可以通过MD模拟得到的键长分布对高能化合物的稳定性进行对比分析^[11]。

混合体系中DNTF的感度较高,DNTF分子中最不稳定的键有两个一个是五元环与NO₂相连的C—N键,另外一个五元环中的C—O键,这两个键均可能为DNTF的引发键。图5为不同配比的DNTF/HATO混合体系中DNTF分子中五元环与NO₂相连的C—N键、五元环中的C—O键的键长分布。通过比较两者键长和键能,可知DNTF中五元环与NO₂相连的C—N键为引发键的可能性更大。

表3为分析得到的DNTF/HATO=0.468/0.532、DNTF/HATO = 0.306/0.694、DNTF/HATO = 0.248/0.752三个体系的C—NO₂、N—O引发键的最可几键长(L_{prop})、最大键长(L_{max})和平均键长(L_{ave}),三种结构的最可几键长(L_{prop})排序为:DNTF/HATO=0.468/0.532 > DNTF/HATO=0.306/0.694 > DNTF/HATO=0.248/0.752,三种结构的 L_{prop} 、 L_{max} 和 L_{ave} 一致,这说明随着体系中HATO质量分数的增加,DNTF/HATO混合体系的稳定性增加。影响感度的因素较多,包括晶型、缺陷、隔热、吸热等,但单从结构稳定性角度考虑,HATO

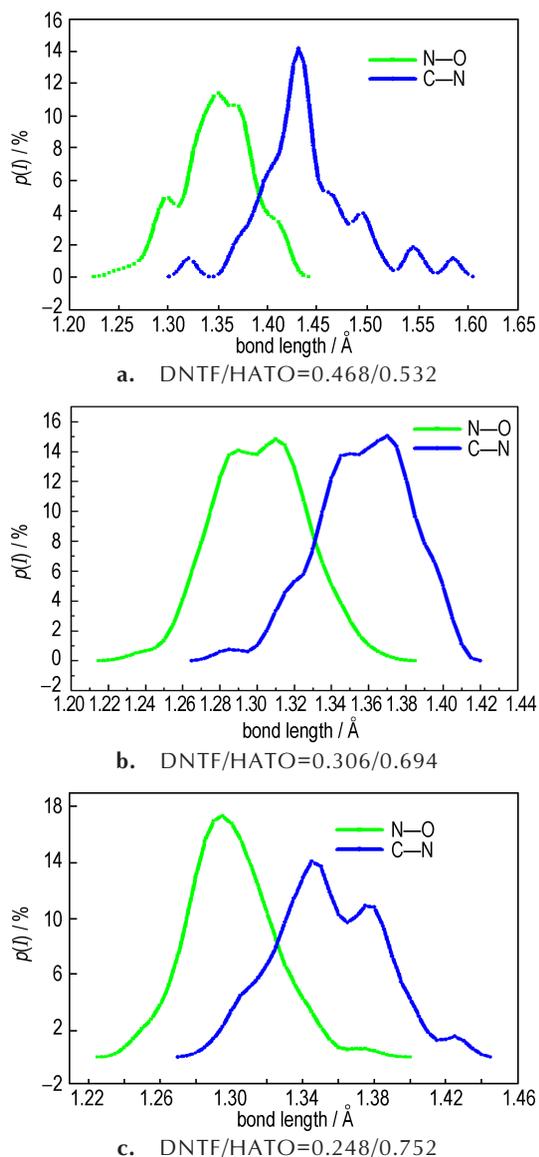


图5 不同配比的DNTF/HATO混合体系键长分布

Fig.5 Bond length distribution of DNTF/HATO with various proportions

表3 DNTF/HATO混合体系平衡结构的键长

Table 3 Bond length of equilibrium structure of DNTF/HATO Å

DNTF/HATO	L	C—NO ₂	N—O
0.468/0.532	L_{prop}	1.43	1.35
	L_{max}	1.60	1.44
	L_{ave}	1.45	1.33
0.306/0.694	L_{prop}	1.37	1.31
	L_{max}	1.42	1.38
	L_{ave}	1.34	1.30
0.248/0.752	L_{prop}	1.37	1.29
	L_{max}	1.40	1.38
	L_{ave}	1.36	1.29

的加入对 DNTF 会起到钝化作用。

5 结论

(1) DNTF 炸药的临界爆炸直径约为 0.2 mm。

(2) DNTF 作为熔铸炸药载体,在混合炸药中形成连续相,由于自身冲击波敏感度较高,在受到冲击波作用时,往往首先发生反应,使用 HATO 降低 DNTF 冲击波感度时应选择合适的粒径并保证一定的含量,使混合体系中固相颗粒之间的间隙小于 DNTF 炸药的爆炸临界直径。

(3) DNTF/HATO 混合体系的机械感度随着 HATO 含量的增加呈线性减小的趋势;DNTF/HATO 混合物的热分解温度从 HATO 的 243.7 °C 降低到 230.6 °C,降低了 13.1 °C。

(4) 通过分子动力学模拟可知,随着体系中 HATO 质量分数的增加,DNTF 分子中五元环与 NO₂ 相连的 C—N 键、五元环中的 C—O 键的键长呈现逐渐减小的趋势,DNTF/HATO 体系的结构稳定性增加。

参考文献:

- [1] 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): 58-60.
- [2] 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, et 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.
- [3] 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.
- [4] 周涛, 程淑杰, 王辉, 等. DNTF 基含铝炸药复合装药的驱动特性[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(5): 46-50.
ZHOU Tao, CHENG Shu-jie, WANG Hui, et al. Research on driving characteristic for compound charge of DNTF-based aluminized explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(5): 46-50.
- [5] Fischer N, Fischer D, Klapotke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials – the synthesis and characterization of dihydroxyammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 20418-20422.
- [6] Golubev V K, Klapoetke T M. Comparative analysis of TKX-50, MAD-X1, RDX and HMX blasting performance in one-, two- and three-dimensional geometry[C]// *New Trends in Research of Energetic Materials. Czech Republic*, 2014: 220-227.
- [7] Fischer N, Klapoetke T M, Reymamm M, et al. Synthesis of 5-(1H-tetrazolyl)-1-hydroxy-tetrazole and energetically relevant nitrogen-rich ionic derivatives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 550-557.
- [8] 毕福强, 葛忠学, 孙序东, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐和 CMDDB 推进剂组分的相容性[J]. *含能材料*, 2014, 22(5): 716-718.
BI Fu-qiang, GE Zhong-xue, SUN Xu-dong, et al. Compatibility of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate with components of CMDDB propellant.[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 716-718.
- [9] 苗成才, 吉应旭, 钱露, 等. 新型联四唑类含能材料 TKX-50 的研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2015, 13(5): 7-12.
MIAO Cheng-cai, JI Ying-xu, QIAN Lu, et al. Research progress of novel bistetrazole-type energetic material TKX-50[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(5): 7-12.
- [10] SONG Xu-yan, XING Xiao-ling, ZHAO Sheng-xiang, et al. Molecular dynamics simulation on TKX-50 based explosives [J]. *Open Access Journal of Chemistry*, 2019, 3(1): 20-24.
- [11] 肖继军, 朱卫华, 朱伟, 等. 高能材料分子动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 200-201.

Safety Performances and Molecular Dynamics Simulation of DNTF/HATO

WANG Hao, GAO Jie, TAO Jun, LUO Yi-ming, JIANG Qiu-li

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

Abstract: In order to study the safety performances of the mixed explosives of 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) and dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO), the sensitivity of DNTF/HATO with different proportions were studied. The critical diameter of DNTF explosive was about 0.2 mm. When the HATO content was less than 55%, the mechanical sensitivity of DNTF/HATO decreased linearly with the increasing HATO content. The shock wave sensitivity of DNTF/HATO was similar to that of DNTF when the HATO content was no more than 50%, and only decreased when the HATO content was 55%. The thermal decomposition temperature of HATO decreased from 243 °C to 230 °C for DNTF/HATO. The molecular dynamics of DNTF/HATO was simulated by Dreiding force field. With the increasing HATO content, the bond length of C—N and C—O which connected NO₂ and the ring in the DNTF molecule showed decreasing trend for DNTF/HATO, suggesting the enhanced structural stability of DNTF/HATO.

Key words: 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF); dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate(HATO); critical diameter; sensitivity; molecular dynamics simulation

CLC number: TJ55;O389

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019158

(责编:王艳秀)