

文章编号:1006-9941(2022)02-0130-08

# 含 $\text{NH}_n$ ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物对 DNAN 凝固过程及凝固温度的影响机理

张蒙蒙<sup>1</sup>,王红星<sup>1</sup>,李秉擘<sup>1</sup>,吕德<sup>2</sup>,罗一鸣<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900)

**摘要:** 为了研究高氯酸铵(AP)、硝酸胍(GN)、硝基胍(NQ)、*N*-甲基-4-硝基苯胺(MNA)、奥克托今(HMX)等含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物影响 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)凝固过程及凝固温度的机制,采用差示扫描量热(DSC)法和光学显微镜法研究了 AP 含量及不同添加物对 DNAN 凝固温度的影响;采用显微镜观测了含添加物 DNAN 试样在薄层中的凝固过程,计算了凝固线速度,获得了试样动态结晶过程特征;采用扫描电镜测试了  $\Phi 20$  mm 药柱断面微观形貌,研究添加物对样品成型性的影响规律;根据结晶热力学理论研究了 DNAN 凝固焓与凝固温度的关系;分析了含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物对 DNAN 凝固温度的影响机理并开展了试验验证。结果表明,AP 可显著提高 DNAN 凝固温度,但 AP 含量及 GN、NQ、MNA、HMX 等化合物的加入对凝固温度无显著影响;由于凝固温度提高,含 AP 试样在薄层中凝固线速率最低、结晶为粗大树枝晶。而在体生长时,受结晶潜热影响的纯 DNAN 微观形貌为柱块状,而含添加物的 DNAN 试样则显示出结晶细小的特征。分析了 DNAN 的凝固热力学特征,凝固温度与凝固焓体现出正相关性,且受异质添加物颗粒对非均匀形核的影响。而 DNAN 凝固温度影响机理及试验验证表明,含  $\text{NH}_4^+$  离子的化合物可显著提高 DNAN 凝固温度。

**关键词:** 含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物;熔铸炸药;2,4-二硝基苯甲醚(DNAN);凝固过程;凝固热力学

**中图分类号:** Tj55

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021073

## 1 引言

2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药因优异的安全性,在不敏感弹药领域受到广泛关注,先后形成了 PAX 系列<sup>[1-2]</sup>、IMX-101<sup>[3-4]</sup>、ARX-4027<sup>[5-6]</sup>、RBUL-2<sup>[7]</sup>、RD-1<sup>[8]</sup>等炸药配方,该类炸药使得武器系统安全性显著提高。DNAN 基混合炸药的应用研究已成为当前各军事强国研究的热点。

随着应用研究的深入,人们发现 DNAN 基混合炸药在装药过程中易出现裂纹、瑕疵等质量缺陷<sup>[8]</sup>,尤其在大尺寸装药中易造成较高的装药质量不良率,这种情况需要通过复杂精确的装药工艺控制,所以装药周期长、效率低。温度梯度引起的热应力是造成装药质

量缺陷的主要原因之一,随着装药尺寸增大,因热应力引起的裂纹等缺陷造成的质量问题更为明显<sup>[8]</sup>。

在减少因热应力带来的质量缺陷研究方面,国内外一方面集中在通过壳体预热、装药过程护理<sup>[9-10]</sup>等方式减少内外层温度梯度以降低因热应力带来的脆裂风险;另一方面,通过块铸的方法使得装药各处趋于同步凝固,减少热应力获得满足质量要求的战斗部装药<sup>[11]</sup>。上述方法虽然解决了战斗部装药的质量控制难题,但仍存在控制工艺复杂、条件苛刻、生产周期长、装药密度低,难以满足军事装备对大尺寸、大批量、高质量装药的需要。近年来发展的加压装药方法<sup>[12-14]</sup>,通过在密闭腔体内对炸药凝固过程中施加压力降低过冷度,降低相变释热减少装药内外温差,获得了高质量装药。虽然采用加压装药受密闭腔体尺寸限制难以应用于大尺寸装药,但降低过冷度减少熔铸炸药装药内外温差的方法为减少装药质量缺陷提供了新的思路。

文献[15-17]研究表明,高氯酸铵(AP)的加入使得 DNAN 凝固温度提高 20~30 °C,为从配方设计角度

收稿日期:2021-04-06;修回日期:2021-05-04

网络出版日期:2021-11-17

作者简介:张蒙蒙(1986-),男,副研究员,主要从事含能材料制备及表征研究。e-mail:XSKY2000@163.com

通信联系人:罗一鸣(1980-),男,研究员,从事混合炸药制备与表征研究。e-mail:iarmrlym@126.com

引用本文:张蒙蒙,王红星,李秉擘,等.含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物对 DNAN 凝固过程及凝固温度的影响机理[J].含能材料,2022,30(2):130-137.

ZHANG Meng-meng, WANG Hong-xing, LI Bing-bo, et al. Solidification Process and Solidification Temperature of DNAN Containing  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) Compounds and Its Mechanism[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(2):130-137.

减少装药内外温度差提供了重要依据。结合文献[17]报道,溶解的 AP 在氢键作用下促进了 DNAN 形核使其在较高温度下开始凝固。为进一步验证可产生强分子间作用力化合物对 DNAN 凝固温度的影响规律,本项目组开展了 AP、硝酸胍(GN)、硝基胍(NQ)、*N*-甲基-4-硝基苯胺(MNA)、奥克托今(HMX)等含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物对 DNAN 凝固过程的影响研究,以期获得含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物对 DNAN 凝固影响规律,为 DNAN 基熔铸炸药配方设计提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

DNAN,工业品,湖北东方化工有限公司;AP,工业品,大连高佳化工有限公司;GN,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;NQ,工业品,辽宁庆阳化学工业公司;MNA,工业品,湖北东方化工有限公司;HMX,120目,甘肃银光化学工业集团有限公司;硝酸铵,分析纯,西陇化工股份有限公司;氯化铵,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

BX51 显微镜,日本奥林巴斯公司;K2800 热台,广州市明美光电技术有限公司;TGA/DSC3+同步热分析仪,美国梅特勒托利多公司;FEI QUANTA600FEG 型环境扫描电镜,美国 FEI 公司。

### 2.2 样品制备

按照一定比例组成称取总量为 100 g 的含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物和 DNAN,投入到油浴加热的熔药锅内,控制温度不超过 120 °C,搅拌至物料熔融,将料浆注入预热至 60 °C 的  $\Phi 20$  mm 铜开合模具中,自然冷却至室温,取出药柱用车床截断获得  $\Phi 20$  mm $\times$ 20 mm 规格药柱,收集车削药粉。

### 2.3 测试方法

#### 2.3.1 凝固温度测试

在 TGA/DSC3+同步热分析仪上,将 10 mg 试样放置于 50  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚内, $\text{N}_2$  气以 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  吹扫,采用先 20  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  快速升温至 120 °C 再保温 10 min,最后以 2  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  缓慢降温至室温的方法,测试获得试样的熔化及凝固峰温,凝固温度测试程序如图 1 所示。

#### 2.3.2 动态凝固过程数据采集及数据

称取 1 mg 待测试样粉末于  $\Phi 15$  mm 盖玻片上,放置于 K280 热台加热至 100 °C 熔化后小心盖上  $\Phi 8$  mm 盖玻片,通过显微镜放大 50 倍观测调整样品

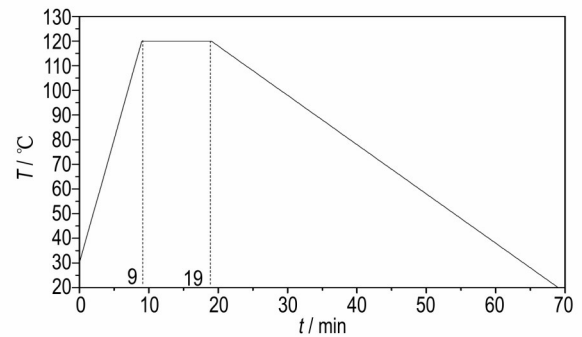


图 1 凝固温度测试程序曲线

Fig.1 The solidification temperature measurement procedure curve

至视场中无显著气泡。待样品熔化保温 5 min 后关闭热台自然降温、开启显微镜录像功能、记录试样开始凝固时热台的实时温度,待试样完全凝固后关闭录像。测量凝固始末的距离,计算试样凝固线速率,获得试样凝固过程特征照片。其中,录像拍摄影像仅通过物镜获取,实际放大倍数为 5 倍。

## 3 结果与讨论

### 3.1 添加物含量对 DNAN 凝固温度的影响

文献[15-17]表明,加入 AP 可使 DNAN 凝固温度显著升高,为进一步研究 AP 加入量对 DNAN 凝固温度的影响规律,设计制备了 AP 占混合试样质量比分别为 0, 1%, 10%, 40% 的样品(即 4 种样品:AP/DNAN 0/100, AP/DNAN 1/99, AP/DNAN 10/90, AP/DNAN 40/60),并按照 2.3.1 对试样凝固峰温进行了测量,所得 DSC 变化曲线如图 2 所示。

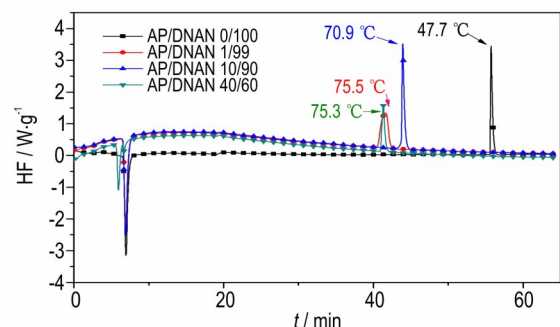


图 2 不同 AP 含量的 DNAN 的凝固过程 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of solidification process of DNAN with different AP contents

图 2 表明,含 AP 试样的凝固峰温由单质 DNAN 的 47.7 °C 提高到 75 °C 左右;当 AP 含量由 1% 提高至 40% 时试样凝固温度保持在 70~75 °C 小幅度变化,表

明 DNAN 凝固温度受 AP 添加量影响较小,文献[15]中 AP 含量提高至 80% 时试样凝固温度为 81.1 °C 的事实进一步验证了该规律。邵颖慧等[15]报道 AP 的加入使得 DNAN 凝固活化能减半,而含 RDX 的试样凝固活化能并未显著变化,分析认为凝固活化能的降低使得材料更易形核进而在较高温度下开始凝固。由于 AP 在 DNAN 中的溶解度仅为 0.088 g<sup>[18]</sup>,增大 AP 含量并不能改变其溶解度,因此 AP 含量变化对 DNAN 凝固温度影响不显著。另外,结合文献[17]分析认为, DNAN 凝固温度受添加物种类影响显著,而添加物含量变化对试样凝固温度无明显影响。

### 3.2 含 NH<sub>n</sub>(n=0~4)的化合物对 DNAN 凝固温度的影响

以上研究表明, AP 的加入有利于 DNAN 在较高温度下开始凝固,为研究含 NH<sub>n</sub>(n=0~4)的化合物对 DNAN 凝固过程的影响规律,选择含 0~4 个氢原子的氨基化合物 AP、GN、NQ、MNA、HMX 作为研究对象。MNA 按照在炸药配方常用比例定为 0.5%<sup>[19]</sup>,为保障光学系统观测及试验的可靠性,其它添加物含量确定为 10%,试样组成见表 1,按照 2.2 所述方法制备表 1 试样。

表 1 含 NH<sub>n</sub>(n=0~4)的化合物及试样组成

Table 1 The type of NH<sub>n</sub>(n=0~4) compounds and composition of different samples

sample	type of NH <sub>n</sub> (n=0~4)	compound of NH <sub>n</sub> (n=0~4)	m <sub>NHn(n=0~4) compounds</sub> :m <sub>DNAN</sub>
1 <sup>#</sup>	-	-	0:100
2 <sup>#</sup>	NH4	AP	10:90
3 <sup>#</sup>	NH3	GN	10:90
4 <sup>#</sup>	NH2	NQ	10:90
5 <sup>#</sup>	NH1	MNA	0.5:99.5
6 <sup>#</sup>	NH0	HMX	10:90

按照 2.2 的方法,制备得到 1<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>试样,通过 2.3.1 同步热分析仪和 2.3.2 显微镜测法开展试样凝固温度测试,结果见表 2。

表 2 结果表明,与纯 DNAN(1<sup>#</sup>)相比,含添加物 AP(2<sup>#</sup>)样品的凝固温度提高 23.2 °C 以上,含 GN(3<sup>#</sup>)、NQ(4<sup>#</sup>)、MNA(5<sup>#</sup>)、HMX(6<sup>#</sup>)样品的凝固温度变化小于 3.2 °C。根据均匀形核理论<sup>[18]</sup>,当材料温度降低至熔点以下,在液相中存在的短程有序原子集团可能发展成为形核“胚芽”,进一步发展成为晶核引发凝固。根据文献[18]报道, AP、NQ、HMX 在 DNAN 中具有

一定的溶解度,结合分子结构推测 MNA、硝酸胍亦存在一定的溶解。分析认为,以上添加物的溶入导致 DNAN 分子短程有序原子集团的稳定性收到一定的影响,其中 AP 中的铵离子在强氢键作用更易于和 DNAN 分子簇结合,在较低过冷度下使得短程有序晶簇形成晶核进而引发凝固,因此其凝固温度高于纯 DNAN。溶解的 GN、NQ、MNA、HMX 虽与 DNAN 形成氢键但作用力相对弱,同时其具有较大的体积难以起到稳定 DNAN 晶簇的作用,甚至在对 DNAN 分子的移动造成阻碍,而未溶解的添加物颗粒作为异质晶核利于晶体生长,在以上两种作用下, GN(3<sup>#</sup>)、NQ(4<sup>#</sup>)、MNA(5<sup>#</sup>)、HMX(6<sup>#</sup>)样品凝固温度相较 DNAN(1<sup>#</sup>)无显著变化。

表 2 试样的凝固温度

Table 2 The solidification temperature of samples °C

sample	DSC	observation
1 <sup>#</sup>	47.7	49
2 <sup>#</sup>	70.9	79
3 <sup>#</sup>	44.5	51
4 <sup>#</sup>	49.2	49
5 <sup>#</sup>	46.9	48
6 <sup>#</sup>	48.3	46

### 3.3 含 NH<sub>n</sub>(n=0~4)的化合物对 DNAN 凝固线速率的影响

为研究含 NH<sub>n</sub>(n=0~4)的化合物对 DNAN 凝固线速率的影响,按照 2.3.2 中方法测试 1<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>试样的凝固线速率,结果见表 3。

表 3 试样凝固线速率

Table 3 Solidification rate of samples

sample	solidification rate / mm·s <sup>-1</sup>	relative solidification rate / %
1 <sup>#</sup>	0.9033	100
2 <sup>#</sup>	0.0231	3
3 <sup>#</sup>	0.6791	75
4 <sup>#</sup>	0.7131	79
5 <sup>#</sup>	0.5660	63
6 <sup>#</sup>	0.3642	40

表 3 结果表明,加入添加物使得 DNAN 凝固线速率显著下降且呈现 NQ(4<sup>#</sup>)≈GN(3<sup>#</sup>)<MNA(5<sup>#</sup>)<HMX(6<sup>#</sup>)<AP(2<sup>#</sup>)的趋势。分析认为,添加物颗粒使得 DNAN 在结晶凝固过程中受到固相颗粒的阻碍、

“切割”作用导致凝固线速率相比纯 DNAN 降低 21% 以上。根据晶体长大理论<sup>[20]</sup>, 材料凝固速率随过冷度增大先增大后减小, 添加 AP 使得 DNAN 凝固过冷度相比其它试样显著降低, 导致样品 2# 的凝固线速率下降 97%。试样 3#~6# 凝固温度相当, 其凝固线速率除受固相颗粒影响外溶解的添加物分子使得 DNAN 向结晶面扩散受到阻碍作用导致凝固速率进一步下降。其中 NQ、HMX 在 DNAN 中溶解度分别为 0.448g、3.02g<sup>[18]</sup>, 结合分子构成及文献[21]分析, 试样中溶解

的添加物含量顺序为  $\text{NQ}(4^\#) \approx \text{GN}(3^\#) < \text{MNA}(5^\#) < \text{HMX}(6^\#)$ 。该顺序与试样凝固线速率变化趋势一致, 说明凝固温度相当时 DNAN 凝固速率随添加物溶解量增大大幅度提高。

### 3.4 含 $\text{NH}_n$ ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物对 DNAN 结晶形态的影响

按照 2.3.2 中的方法, 在显微热台上观测、记录 1#~6# 试样自然降温过程、拍摄结晶形态特征照片, 获得的显微特征照片如图 3 所示。

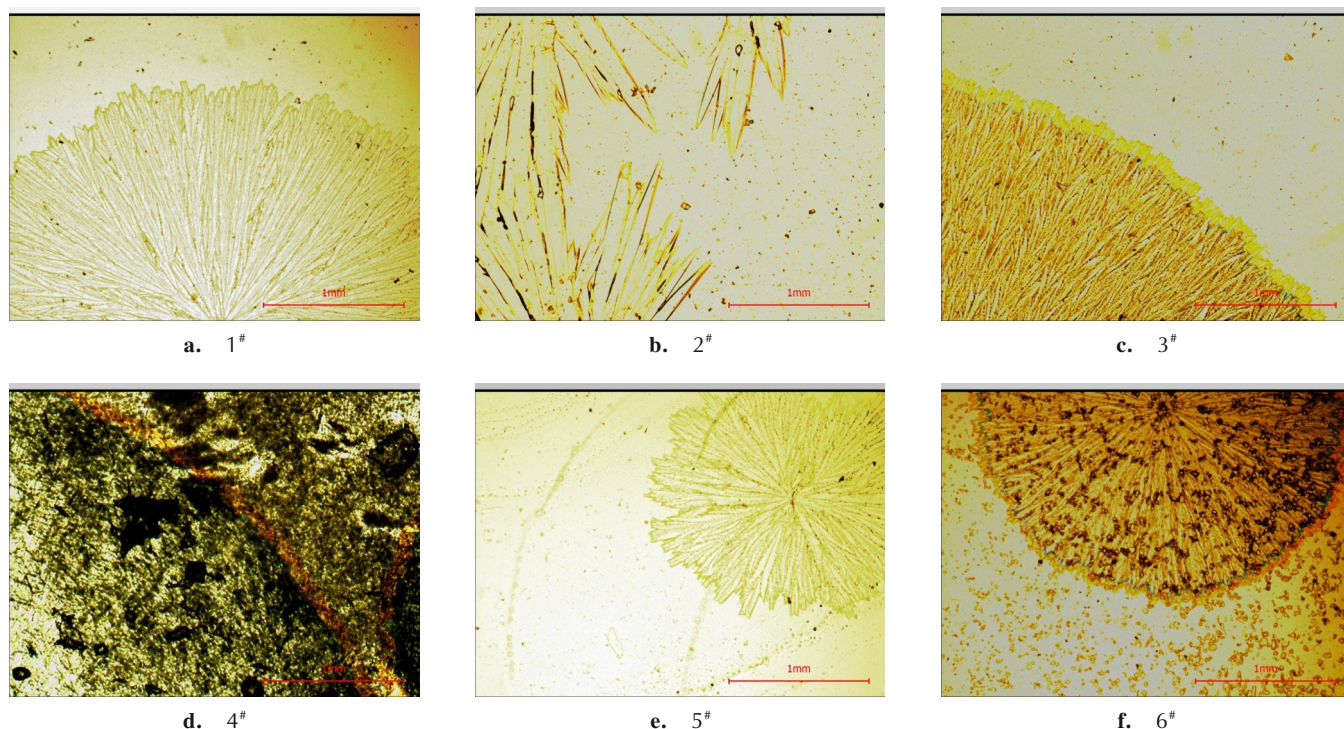


图 3 含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物的 DNAN 凝固过程显微照片

Fig.3 Microphotographs of DNAN containing  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) compounds during solidification

图 3 表明, 不同  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物对 DNAN 凝固结晶形态影响差异较大。相比于纯 DNAN(1#) 样品, 含 AP(2#) 试样导致 DNAN 结晶呈现粗大结晶, 结合表 2 和表 3 分析认为溶解的 AP 使得 DNAN 在高温下缓慢生长, 有利于形成粗大结晶; 含硝酸胍(3#) 试样结晶树枝状结晶、树枝晶粗细与 DNAN 相当, 分析认为少量硝酸胍颗粒对 DNAN 凝固过程起到“切割阻碍”使得结晶前沿相对平滑; 含 NQ(4#)、HMX(6#) 试样凝固较快, 结晶面不断被大量固相颗粒阻碍切割导致结晶前沿体现出“齐头并进”的状态; 含 MNA(5#) 试样中添加量仅有 0.5% 薄层中的凝固微观形貌同 DNAN(1#) 相似。

### 3.5 含 $\text{NH}_n$ ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物对 DNAN 微观形貌的影响

前文中含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物 DNAN 试样的结晶形态是在薄层二维的状态下获得的, 然而 DNAN 实际装药过程中的凝固行为为三维的体生长, 为研究两种状态下试样微观形态的不同, 对 1#~6# 试样药块断面的形貌进行表征, 结果如图 4 所示。

图 4 结果表明, 体生长条件下 DNAN(1#) 呈现粗大块状结晶, 含 AP(2#)、GN(3#)、NQ(4#)、MNA(5#) 以及含 HMX(6#) 试样断面微观形貌呈现出细小结晶的特点, 其中含 MNA(5#) 试样颗粒最为细腻。分析认为, 在体生长条件下, 由于装药内部温度较高, 纯 DNAN 凝固呈现粗大结晶状态, 含添加物试样在固相

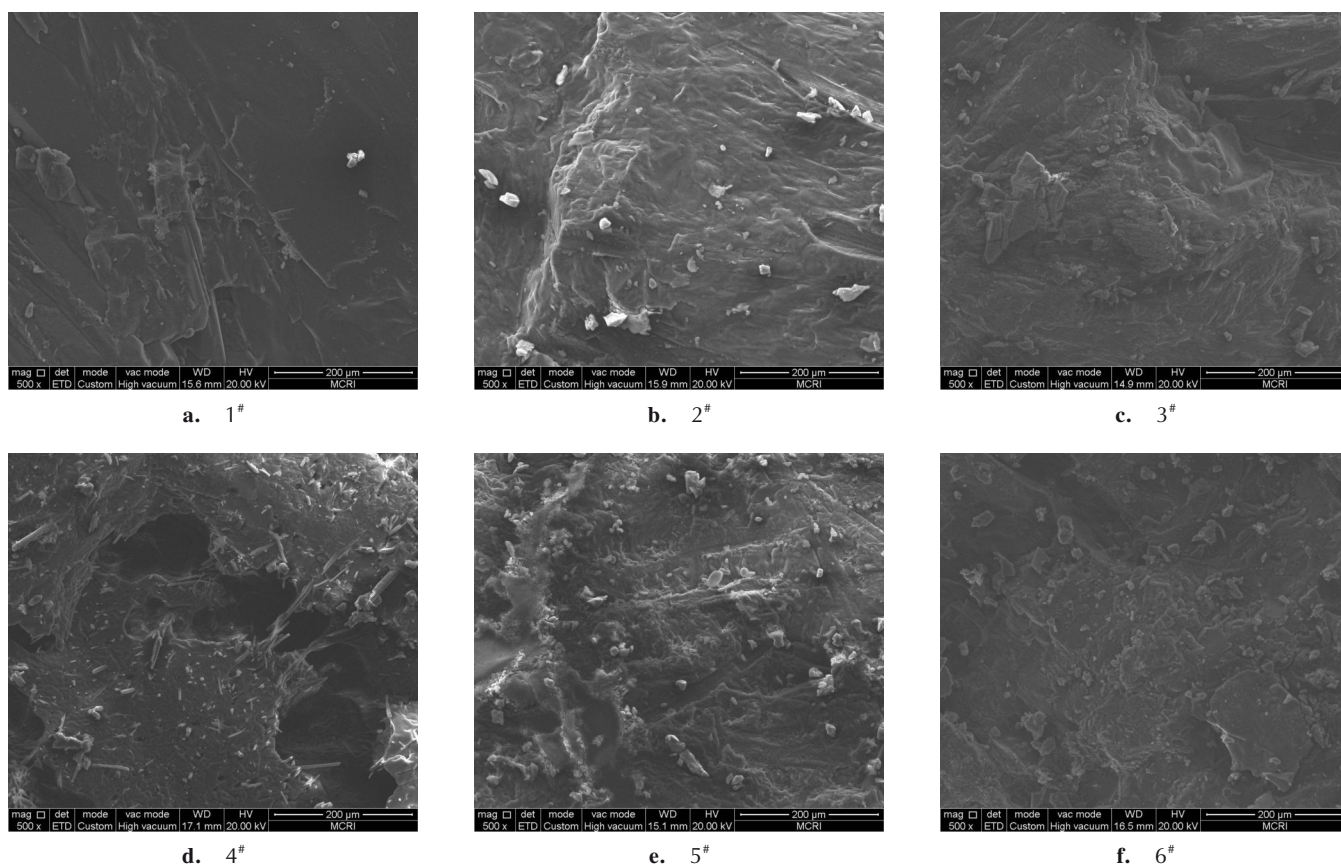


图4 含 $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ )的化合物DNAN的SEM形貌特征

Fig. 4 SEM features of DNAN containing  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) compounds

颗粒非均匀形核作用下易于形成更多晶核形成细小晶粒,其中MNA作为形核剂作用最为明显。1<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>试样断面微观形貌和薄层中结晶微观形态具有较大差异,分析认为在薄层中试样散热快凝过程几乎不受热积累影响,同时由于试样量少固相颗粒的影响小;而体生长过程中结晶热积累使得装药内部温度提高、结晶颗粒度变大,同时受固相颗粒影响非均匀形核易于形成更多晶核。因此,在炸药薄层微观生长特征的基础上,结合体生长特征开展炸药装药微观结构控制是获得高质量装药的重要手段。

### 3.6 DNAN 结晶热力学分析

凝固温度对DNAN凝固速率、结晶形态、微观形貌具有显著的影响,因此研究影响DNAN凝固温度机理进而通过调节凝固温度改善DNAN装药质量具有重要的意义。根据胡赓祥<sup>[20]</sup>等关于纯晶体的凝固理论,DNAN液相到固相的转变的单位体积自由能变化 $\Delta G_v$ 为:

$$\Delta G_v = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

$$\Delta G_v = \frac{-L_m(T_m - T)}{T_m} \quad (2)$$

式中, $\Delta H_m$ 为DNAN凝固相变焓, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $T$ 为实际凝固温度, $\text{K}$ ;  $\Delta S_m$ 为DNAN熔化熵变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $L_m$ 为DNAN的熔化热, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $T_m$ 为DNAN熔化温度, $\text{K}$ 。由式(1)和(2)式整理后,得:

$$T = \frac{T_m}{L_m + T_m\Delta S_m} \Delta H_m + \frac{T_m L_m}{L_m + T_m\Delta S_m} \quad (3)$$

结合凝固理论及DNAN特点,由液相转化为固相过程中DNAN熔化温度 $T_m$ 、熔化热 $L_m$ 、 $\Delta S_m$ 均为常数。因此,DNAN的实际凝固温度 $T$ 与 $\Delta H_m$ 呈线性关系,可简化为式(4):

$$T = a\Delta H_m + b \quad (4)$$

以上关系式建立在纯晶体凝固理论的基础上,为消除测试凝固相变焓时添加物对质量的稀释作用,按照总放热量不变而总质量扣除添加物的影响获得DNAN凝固相变焓,绘制凝固温度-凝固相变焓散点关系如图5所示。结果表明,相比纯DNAN(1<sup>#</sup>),含NG(3<sup>#</sup>)、NQ(4<sup>#</sup>)、MNA(5<sup>#</sup>)、HMX(6<sup>#</sup>)试样凝固相变

焓增加  $0.9\sim 1.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其凝固温度增加  $-3.2\sim 1.5\text{ K}$ , 含 AP ( $2^\#$ ) 试样凝固相变焓增加  $4.23\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  凝固温度增加  $23.2\text{ K}$ , 测试结果并未完全呈现出式 (4) 正相关的趋势。根据非均匀形核理论<sup>[20]</sup>, 试样受连续相凝固特性和异质颗粒的共同影响, AP 在强氢键作用下对 DNAN 凝固相变焓影响较大, 试样凝固温度主要受连续相凝固特征影响, 符合式 (4) 的规律; NG、NQ、MNA、HMX 对 DNAN 凝固相变焓影响小, 对 DNAN 凝固温度的影响更多受添加物的异质颗粒对非均匀形核的影响。

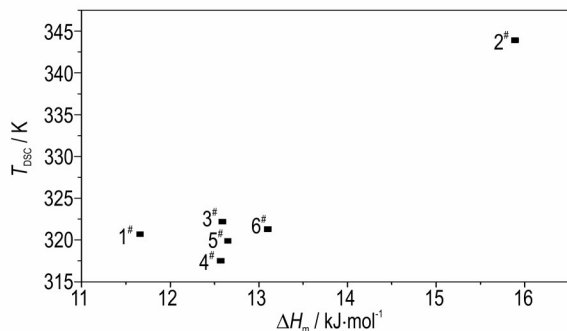


图5 含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物 DNAN 凝固相变焓与凝固温度  
Fig.5 The  $\Delta H_m$  and  $T_{DSC}$  of DNAN containing  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) compounds

### 3.7 含 $\text{NH}_n$ ( $n=4$ ) 的化合物对 DNAN 凝固温度的影响机理

AP、GN、NQ、MNA、HMX 中均含有氨基或硝基, 可与 DNAN 分子产生强分子间作用力, 推测添加物的加入有利于 DNAN 分子簇的形成及形核。随  $\text{NH}_n$  的化合物氢原子数增多促进作用增强, DNAN 在较高温度下形核凝固。以上研究表明, 含  $\text{NH}_n$  ( $n=4$ ) 的化合物 AP 可显著提高 DNAN 凝固温度, 而含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 3$ ) 的化合物 GN、NQ、MNA、HMX 化合物对 DNAN 凝固温度无显著影响。以上添加物具有不同的分子体积, 从与 DNAN 分子结构大小差异角度, 所有添加物中 MNA 与 DNAN 具有最为相似的结构, 空间位阻小更有利于结晶, 但试验结果并未支持以上猜想。推测, 单纯从分子间作用力及分子空间位阻难以解释以上添加物对 DNAN 凝固温度的影响。

AP 与 DNAN 分子结构具有显著的差异, 却对 DNAN 凝固温度产生了显著的影响。分析认为, 熔化于 DNAN 中的 AP 以铵离子和高氯酸根离子形式存在, 具有强氢键作用及小尺寸特征的铵离子“镶嵌”在 DNAN 分子簇中, 有利于分子簇在较高温度下稳定存在, 促进了 DNAN 在高温下形成晶核进而引发凝固。

为验证以上猜想, 将与 AP 具有类似结构的硝酸铵 (AN) 和盐酸铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 作为添加物, 与 DNAN 按照质量比 10:90 制备试样, 然后进行凝固温度表征, 结果如图 6 所示。图 2 和图 6 表明, AN、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  可使 DNAN 凝固温度由  $47\text{ }^\circ\text{C}$  提高至  $70\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 印证了 DNAN 凝固温度受铵离子的显著影响的推测。

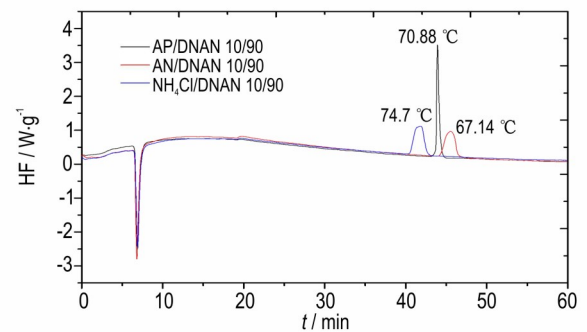


图6 含 AP、AN、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  的 DNAN 试样凝固温度

Fig.6 The solidification temperature of DNAN with AP, AN and  $\text{NH}_4\text{Cl}$

## 4 结论

(1) 研究了含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物 AP、GN、NQ、MNA、HMX 对 DNAN 凝固温度、凝固线速率、结晶形态、微观形貌的影响, 结果表明含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物含量变化对 DNAN 凝固温度影响有限, 含  $\text{NH}_4$  的化合物 AP 可使 DNAN 凝固温度提高  $23\text{ }^\circ\text{C}$ 、凝固速率降低 97%。

(2) 研究了含  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) 的化合物 AP、GN、NQ、MNA、HMX 对 DNAN 在二维平面与三维体型生长条件下试样微观形貌影响, 结果表明两种生长模式下试样的微观形貌差异较大, 结合熔铸炸药平面与体型生长特征开展炸药装药微观结构控制是获得高质量装药的重要方法。

(3) 开展了结晶热力学研究及试验验证, 获得含添加物 DNAN 凝固温度与凝固焓线性关系式为  $T = a\Delta H_m + b$ , 同时凝固温度受 DNAN 中异质颗粒非均匀形核的影响, 试样的凝固温度由发挥主要作用的因素决定。

(4) 研究了含  $\text{NH}_n$  ( $n=4$ ) 的化合物对 DNAN 凝固温度影响机理并进行了验证, 表明铵离子具有的强氢键作用及小尺寸特征, 有利于 DNAN 分子簇在较高温度下稳定存在, 促进了 DNAN 在高温下形成晶核进而引发凝固。

## 参考文献:

- [1] John N, Daniel D. Development of a practical reduced sensitivity composition B replacement[C]//32th international annual conference of ICT,Karlsruhe, Germany, 2001:28:1-28-8.
- [2] Ravi P, Badgujar D M, Gore G M, et al. Review on melt cast explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393-403.
- [3] Taylor S, Park E, Bullion K, et al. Dissolution of three insensitive munitions formulations[J]. *Chemosphere*, 2015, 119(1): 342-348.
- [4] Davies P J, Provatas A. Characterization of 2,4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations [R]. Defence Science and Technology Organisation, DS-TO-TR-1904, 2006.
- [5] Davies P J, Provatas A. DNAN: a replacement for TNT in melt-cast formulations[C]//DNIA Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Orlando, Bristol, United Kingdom, 2006.
- [6] Provatas A, Wall C. Thermal testing of 2,4-dinitroanisole (DNAN) as a TNT replacement for melt-cast explosive[C]//International annual conference Fraunhofer Institut Chemische-Technologie,Karlsruhe,Germany, 2011.
- [7] 王春光,魏敏,刘学柱,等. DNAN 基高威力钝感熔铸炸药装药工艺应用[J].兵工自动化, 2013, 32(1):42-45.  
WANG Chun-guang, WEI Min, LIU Xue-zhu, et al. Charging technology application of high power insensitive melt-pour explosive based on DNAN [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2013, 32(1):42-45.
- [8] 牛国涛,金大勇,王亲会,等. 装药结构对大尺寸熔铸炸药裂纹的影响[J].火工品, 2015(1):30-33.  
NIU Guo-tao, JIN Da-yong, WANG Qin-hui, et al. Effect of charge structure on charge quality of large size melt-cast explosive[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2015(1):30-33.
- [9] 金大勇,王亲会,牛国涛,等. 正交试验法研究 DNAN 基熔铸炸药的装药工艺[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 804-807.  
JIN Da-yong, WANG Qin-hui, NIU Guo-tao, et al. Charge process of DNAN based melt cast explosive by orthogonal experiments[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 804-807.
- [10] 梁国祥,曹红松. 熔铸装药过程缩孔缩松的预测及工艺优化[J]. 兵器材料科学与工程, 2014, 37(2): 47-50.  
LIANG Guo-xiang, CAO Hong-song. Pressured solidification process of melt-cast explosive[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2014, 37(2): 47-50.
- [11] 金大勇,王亲会,牛国涛,等. DNAN 基熔铸炸药的预整形同步块铸技术研究[J].爆破器材, 2015, 44(2): 48-52.  
JIN Da-yong, WANG Qin-hui, NIU Guo-tao, et al. Study on the preshaping and synchronous block-molded casting technique of a melt-cast explosive based DNAN[J]. *Explosive Materials*, 2015, 44(2): 48-52.
- [12] 黄勇,郑保辉,谢志毅,等. 熔铸炸药加压凝固过程研究[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 25-29.  
HUANG Yong, ZHENG Bao-hui, XIE Zhi-yi, et al. Pressured solidification process of melt-cast explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 423-426.
- [13] 罗一鸣,张蒙蒙,杨斐,等. 压力对 DNAN 凝固过程的影响[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(8): 3048-3052.  
LUO Yi-ming, ZHANG Meng-meng, YANG Fei, et al. Effect of pressure on DNAN solidification process [J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(8): 3048-3052.
- [14] 蒙君昶,周霖,金大勇,等. 成型工艺对 2,4-二硝基苯甲醚基熔铸炸药装药质量的影响[J]. 兵工学报, 2018, 39(9): 1719-1726.  
MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Effect of forming process on casting quality of 2,4-dinitroanisole-based casting explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2018, 39(9): 1719-1726.
- [15] 邵颖惠,任晓宁,刘子如,等. 2,4-二硝基苯甲醚熔体及其在介质中的非等温结晶[J]. 化学分析计量, 2011, 20(增刊): 22-26.  
SHAO Ying-hui, REN Xiao-ning, LIU Zi-ru, et al. DNAN and its non-isothermal crystallizations in RDX and AP[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2011, 20(Suppl.): 22-26.
- [16] 王红星,蒋芳芳,王浩,等. DNAN 在 RDX 中的非等温结晶动力学[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 423-426.  
WANG Hong-xing, JIANG Fang-fang, WANG Hao, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of DNAN in RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 423-426.
- [17] 张蒙蒙,罗一鸣,李秉擘,等. 固相颗粒和聚合物对 DNAN 微观凝固及力学性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(4): 345-351.  
ZHANG Meng-meng, LUO Yi-ming, LI Bing-bo, et al. Influence on mechanical and micro solidification of DNAN by solid additives and polymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4): 345-351.
- [18] Henry Grau, Aleksander Gandzelko, Philip Samuels. Solubility determination of raw energetic materials in molten 2,4-Dinitroanisole [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39:604-608.
- [19] 张光全,董海山. 2,4-二硝基苯甲醚为基熔铸炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 604-609.  
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Review on melt-castable explosives based on 2,4-dinitroanisole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 604-609.
- [20] 胡庚祥,蔡洵,戎咏华. 材料科学基础[M]. 第三版. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 231-239.  
HU Geng-xiang, CAI Xun, RONG Yong-hua. Fundamentals of materials science[M]. The third edition. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010: 231-239.
- [21] 罗观,黄辉,王平胜,等. RDX 在 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)低共熔体系中的溶解度[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 437-440.  
LUO guan, HUANG Hui, WANG Ping-sheng, et al. Solubility of RDX in melt DNAN/MNA[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4):437-440.

## Solidification Process and Solidification Temperature of DNAN Containing $\text{NH}_n$ ( $n=0\sim 4$ ) Compounds and Its Mechanism

ZHANG Meng-meng<sup>1</sup>, WANG Hong-xing<sup>1</sup>, LI Bing-bo<sup>1</sup>, LV De<sup>2</sup>, LUO Yi-ming<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co. Ltd., Baiyin 730900, China)

**Abstract:** This study probed the influence of compounds containing  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) groups such as ammonium perchlorate (AP), guanidine nitrate (GN), nitroguanidine (NQ), *N*-methyl-4-nitroaniline (MNA) and cyclotetramethylene-tetranitramine (HMX) on the solidification process and solidification temperature of 2,4-dinitroanisole (DNAN). The effects of the type of additives and AP content on the solidification temperature of DNAN were disclosed by a DSC and an optical microscope technique. Furthermore, as-calculated solidification linear velocity and the characteristics of dynamic crystallization process were analyzed based on the solidification process of additive-containing DNAN in thin layer observed by microscope. The influence of the additives on the formability of the DNAN was studied by cross-section images of a  $\Phi 20$  mm test pieces. In addition, relationships between solidification enthalpy and corresponding temperature of DNAN was studied based on crystallization thermodynamics. Besides, the mechanisms towards the influences of  $\text{NH}_n$  compounds on DNAN solidification was analyzed and verified. The results showed that a remarkable-increased solidification temperature of DNAN was achieved by the AP, while being slightly influenced by the AP content and other compounds like GN, NQ, MNA and HMX. The lowest solidification line rate of AP containing object with dendrite-like crystallization could be attributed to the elevated solidification temperature. Influenced by crystallization latent heat during the bulk-growth of DNAN, the microstructure of pure DNAN could be demonstrated as columnar blocks while additive-containing counterparts were disclosed as tiny crystallization. Solidified thermodynamic analysis showed that the DNAN solidification enthalpy was positively correlated with the solidification temperature, which is also affected by heterogeneous additive particles on heterogeneous nucleation. The mechanism and verification of the solidification temperature of DNAN in the present paper demonstrated that the additives with  $\text{NH}_4^+$  can significantly improve the solidification temperature of DNAN.

**Key words:** compounds containing  $\text{NH}_n$  ( $n=0\sim 4$ ) groups; melt cast explosive; DNAN; solidification process; solidification thermodynamics

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021073

(责编: 王艳秀)