

文章编号: 1006-9941(2010)06-0689-05

# 偶氮四唑三氨基胍盐与推进剂组份的相容性

王 琼, 蔚红建, 李吉祯, 樊学忠, 付小龙, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 利用差示扫描量热法(DSC)和真空安定实验(VST),测定了偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT)与推进剂几种常用组分的相容性。结果表明, TAGZT与硝化棉(NC)、聚乙二醇(PEG)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、苯二甲酸二乙酯(DEP)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)和铝粉(Al)的相容性良好,与NC+NG、吉纳(DINA)、间苯二酚(Res)不相容; TAGZT与DEP、GAP、2-NDPA和Al之间无相互作用,与NC、DINA、HMX、RDX、PEG和Res之间有一定的相互作用,其中与RDX、Res和DINA相互作用明显。

**关键词:** 物理化学; 偶氮四唑三氨基胍盐; 高氮化合物; 相容性

**中图分类号:** TJ55; O622.7; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.018

## 1 引 言

偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT)的氮含量高达82.32%,生成焓为 $1150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,是近几年来国外报道较多的一类新型高氮含能化合物,在推进剂和发射药中具有广泛的应用前景。自Hiskey等<sup>[1]</sup>于1998年首次合成出TAGZT以来,国内外研究者先后对TAGZT的合成工艺放大<sup>[2-5]</sup>、爆炸性能<sup>[1,3]</sup>、安全性能<sup>[1]</sup>、热分解动力学及机理<sup>[6-7]</sup>、点火和燃烧性能<sup>[8]</sup>以及在推进剂<sup>[9-12]</sup>和发射药<sup>[13]</sup>中的应用进行了研究。但目前尚未见关于TAGZT与推进剂主要组分相容性的研究报道。

本实验利用差示扫描量热法(DSC)和真空安定性实验(VST)研究了TAGZT与推进剂常用组分的相容性,以期为TAGZT在推进剂中的广泛应用提供基础实验依据。

## 2 试验部分

### 2.1 试 样

偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT),纯度大于99.4%,西安近代化学研究所自制;吉纳(DINA)、奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)、硝化棉NC(含氮量

12.6%)、聚乙二醇(PEG)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、苯二甲酸二乙酯(DEP)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)、铝粉(Al)、间苯二酚(Res)和1.25/1-NC+NG均为工业品,二元混合体系中两组分均按质量比1:1配置。

### 2.2 试验方法及条件

DSC实验仪器DSCQ200(TA公司,美国);动态氮气流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;样品量为2.0 mg;升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。VST实验仪器YC-1真空安定性仪(中国);样品量2.5 g;温度 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ;时间40 h。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TAGZT与推进剂组份的相互作用

单组分及混合体系的DSC分析结果如图1所示。单组分体系NC、NC+NG、RDX、HMX、DINA、2-NDPA、PEG、Res和Al的DSC曲线与文献[14-15]报道一致,此处不再详细论述。

由TAGZT单组分的DSC曲线(图1a)可知, TAGZT在加热过程中有一吸热峰,峰温为 $63.45 \text{ }^\circ\text{C}$ 。TAGZT的放热分解过程分为两个阶段,第一阶段为主要分解过程,最大分解峰温为 $199.65 \text{ }^\circ\text{C}$ ,分解热为 $1322 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,第二放热分解过程为TAGZT的一次分解产物的二次反应,最大分解峰温 $273.28 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

由TAGZT及混合体系DSC曲线可得到如下结论:

(1) TAGZT/DEP(图1b)、TAGZT/2-NDPA(图1c)

收稿日期: 2010-06-28; 修回日期: 2010-07-22

作者简介: 王琼(1985-),男,在读硕士,从事固体推进剂配方设计及高氮含能化合物的应用研究。e-mail: 030414025@163.com

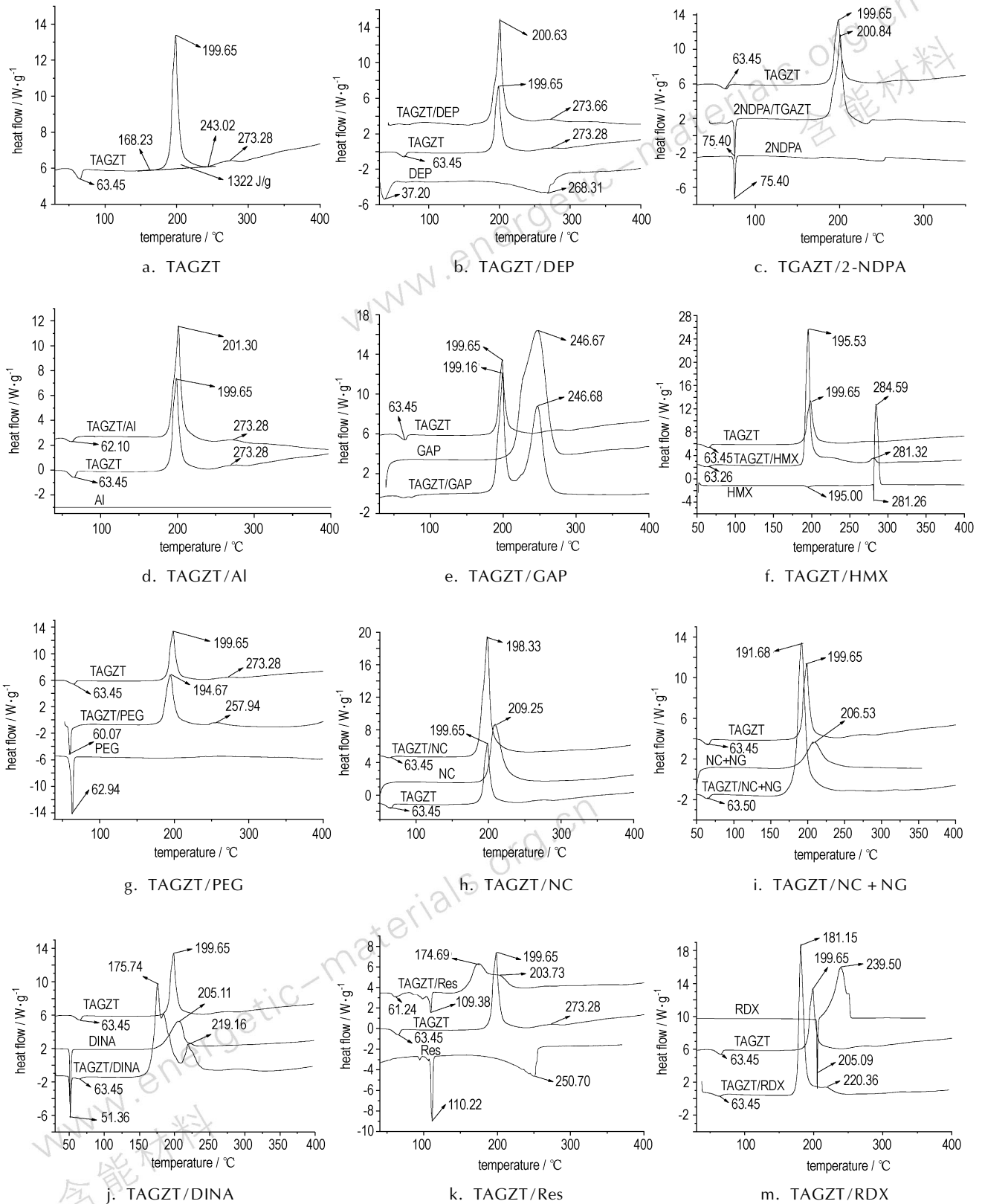


图 1 TAGZT 与推进剂组分的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of TAGZT with some components of propellant

和 TAGZT/Al (图 1d) 混合体系的分解峰温与纯 TAGZT 的分解峰温差值  $\Delta T_p$  分别为  $-0.98\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-1.19\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-1.65\text{ }^\circ\text{C}$ 。TAGZT/GAP 体系 (图 1e) 的第一分解峰温为  $199.16\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 TAGZT 的分解峰温提前  $0.49\text{ }^\circ\text{C}$ ，第二分解峰温为  $246.68\text{ }^\circ\text{C}$ ，与纯 GAP 的分解峰温相当。上述四组混合体系的分解峰温较单组分的分解峰温差值均小于  $0.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，表明 TAGZT 与 DEP、GAP、2-NDPA 和 Al 无明显相互作用。

(2) TAGZT 与 HMX、NC 和 PEG 之间存在一定的相互作用。

TAGZT/HMX 体系 (图 1f) 的第一分解峰温为  $195.53\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 HMX 的分解峰温提前了  $4.12\text{ }^\circ\text{C}$ ，第二分解峰温为  $281.32\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 HMX 的分解峰温提前了  $3.27\text{ }^\circ\text{C}$ ，表明 HMX 与 TAGZT 之间存在一定的相互作用。由于 TAGZT/HMX 体系中的两放热分解峰正好处于 HMX 的晶型转变峰和相转变峰范围内，故 HMX 的晶型转变峰和相转变峰消失。

TAGZT/PEG 体系 (图 1g) 中，PEG 的熔化吸热峰<sup>[16]</sup>与 TAGZT 的吸热峰重合，形成单一的吸热峰，峰温为  $60.07\text{ }^\circ\text{C}$ 。TAGZT/PEG 的第一分解放热峰的峰温为  $194.67\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 TAGZT 的分解峰温提前  $4.98\text{ }^\circ\text{C}$ ，第二放热分解峰的峰温为  $257.94\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 TAGZT 的第二放热分解峰峰温提前  $15.34\text{ }^\circ\text{C}$ 。

TAGZT/NC 体系 (图 1h) 的第一分解峰温为  $198.33\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 TAGZT 的分解峰温提前了  $1.32\text{ }^\circ\text{C}$ 。NC + NG 的分解峰温为  $206.53\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 NC 的分解峰  $209.25\text{ }^\circ\text{C}$  提前  $2.72\text{ }^\circ\text{C}$ ，TAGZT/NC + NG 体系 (图 1i) 的分解峰温也比 TAGZT/NC 体系的分解峰温提前  $6.65\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 TAGZT 的分解峰温提前  $7.97\text{ }^\circ\text{C}$ ，均表明 NC 和 NG 使 TAGZT 更容易分解。

(3) TAGZT 与 DINA、Res 和 RDX 之间存在明显的相互作用。

TAGZT/DINA 体系 (图 1j) 的热分解过程分为三个阶段，第一分解过程与第二分解过程部分重叠，为主要的放热分解过程，第一分解峰温为  $175.74\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 DINA 的放热峰温提前  $29.37\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 TAGZT 的放热峰温提前  $23.91\text{ }^\circ\text{C}$ 。

TAGZT/Res 体系 (图 1k) 的第一热分解峰温为  $174.69\text{ }^\circ\text{C}$ ，比 TAGZT 单组分的分解峰温提前  $24.96\text{ }^\circ\text{C}$ 。

TAGZT/RDX 体系 (图 1m) 的热分解过程分为两个阶段，第一分解过程为主要分解过程，放热峰为  $181.15\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 TAGZT 的分解峰温提前  $18.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 RDX 的分解峰温提前  $58.35\text{ }^\circ\text{C}$ ，第二放热分解峰温为

$220.36\text{ }^\circ\text{C}$ ，比纯 RDX 的分解峰温提前了  $19.14\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 3.2 TAGZT 与推进剂组份的相容性

单组分及二元混合体系的 DSC 最大分解峰温、峰温差 ( $\Delta T_p$ ) 和相容性及利用  $\Delta T_p$  评价体系相容性的标准<sup>[17]</sup> 分别列于表 1 和表 2。

由表 1 可知，TAGZT 与混合体系 TAGZT/DINA、TAGZT/RDX 和 TAGZT/Res 的  $\Delta T_p$  分别为  $23.91$ 、 $18.5$ 、 $24.96\text{ }^\circ\text{C}$ ，表明 TAGZT 与 DINA、RDX 和 Res 严重不相容；TAGZT 与 TAGZT/NC + NG 的  $\Delta T_p$  为  $7.97\text{ }^\circ\text{C}$ ，表明 TAGZT 与 NC + NG 不相容；TAGZT 与 TAGZT/HMX 和 TAGZT/PEG 体系的  $\Delta T_p$  分别  $4.12$ 、 $4.98\text{ }^\circ\text{C}$ ，表明 TAGZT 与 HMX 和 PEG 相容性较好；TAGZT 与混合体系 TAGZT/NC、TAGZT/DEP、TAGZT/GAP、TAGZT/2-NDPA 和 TAGZT/Al 体系的  $\Delta T_p$  均小于  $2.0\text{ }^\circ\text{C}$ ，表明 TAGZT 与 NC、DEP、GAP、2-NDPA 和 Al 的相容性好。

DSC 分析判断材料的相容性是基于接触材料间化学反应产生的热量变化，具有试样量少、快速、简单的特点，但 DSC 自身具有一定的局限性：(1) DSC 分析的实验温度范围高于实际使用和存贮温度，当材料在高温和低温下具有不同的热分解机理时，DSC 方法不能判断材料在较低温度下的相容性；(2) 当含能材料或混合体系热分解时存在多个分解峰温或在加热温度范围内无分解峰温时，存在峰温判断困难的问题。基于量气的 VST 方法与量热的 DSC 方法相互补充，且实验温度为  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ，较接近工艺参考温度和贮存温度，能够为含能材料的实际应用提供更有意义的的数据。由于相容性本身的复杂性和每种方法自身的缺陷，同时采用多种方法研究材料的相容性，能够提供更准确和更有价值的试验数据。

VST 实验得到的  $R$  值 (混合体系的放气量与两个单组分体系放气量的和值之差) 及相容性列于表 3，利用  $R$  值判断体系相容性的标准<sup>[18]</sup> 如下： $R < 3.0\text{ mL}$ ，相容； $R = 3.0 \sim 5.0\text{ mL}$ ，中等反应； $R > 5.0\text{ mL}$ ，不相容。

由表 3 可知，TAGZT/Res 和 TAGZT/DINA 体系的  $R$  值均大于  $5$ ，表明 TAGZT 与 Res 和 DINA 不相容，而体系 TAGZT/NC、TAGZT/HMX、TAGZT/RDX、TAGZT/DEP、TAGZT/GAP、TAGZT/PEG、TAGZT/2-NDPA 和 TAGZT/Al 的  $R$  值均小于  $1$ ，表明 TAGZT 与 NC、HMX、RDX、DEP、GAP、PEG、2-NDPA 和 Al 具较好的相容性。由表 1 和表 3 可知，用 DSC 实验和 VST 实验判断 TAGZT 与 RDX 的相容性结果不一致，由于工艺操作温度和贮存温度一般低于  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，因此认为 TAGZT 与 RDX 在高温下不相容，而在低温下相容。

表 1 推进剂单组份及其 TAGZT 混合体系的 DSC 峰温及相容性

Table 1 The peak temperatures of components of propellants and its compatibility with TAGZT

Material	$T_{p,s1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p,s2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p,s}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p,m}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_p/^{\circ}\text{C}$	compatibility
NC	199.65	209.25	199.65	198.33	1.32	good
NC + NG	199.65	206.53	199.65	191.68	7.97	poor
DINA	199.65	205.11	199.65	175.74	23.91	bad
HMX	199.65	284.59	199.65	195.53	4.12	fair
RDX	199.65	239.50	199.65	181.15	18.5	bad
DEP	199.65	280.13	199.65	200.63	-0.98	good
GAP	199.65	246.55	199.65	199.16	0.49	good
PEG	199.65	367.00	199.65	194.67	4.98	fair
2-NDPA	199.65	380.35	199.65	200.84	-1.19	good
Al	199.65	>500	199.65	201.30	-1.65	good
Res	199.65	305.08	199.65	174.69	24.96	bad

Note:  $T_{p,s1}$  denotes the peak temperature of TAGZT single system,  $T_{p,s2}$  denotes the peak temperature of another component single system,  $T_{p,s}$  denotes the lower peak temperature of single component system,  $T_{p,m}$  denotes the difference peak temperature of mixture system with the single system.

表 2 炸药与接触材料相容性的评价标准

Table 2 Evaluated standards of compatibility for explosive and contacted materials

$\Delta T_p/^{\circ}\text{C}$	rating	results
$\leq 2$	A	Compatible or good compatibility
3 - 5	B	Slightly sensitized or moderate compatibility
6 - 15	C	Sensitized or poor compatibility
>15	D	Hazardous or bad compatibility

Note: A represents safe for use in any explosive design; B represents safe for use in testing, when the device will be used in a very short period of time, not to be used as a binder material, or when long-term storage is desired; C represents not recommended for use with explosive items; D represents hazardous, don't use under any conditions.

表 3 TAGZT 混合体系的放气量及相容性

Table 3 Volume difference ( $R$ ) and the compatibility of TAGZT with components of propellants

system	$R/\text{mL}$	compatibility
TAGZT/NC	-0.09	good
TAGZT/DINA	8.18	bad
TAGZT/HMX	0.14	good
TAGZT/RDX	-0.12	good
TAGZT/DEP	-1.03	good
TAGZT/GAP	-0.15	good
TAGZT/PEG	0.11	good
TAGZT/2-NDPA	0.05	good
TAGZT/Al	-0.13	good
TAGZT/Res	5.64	bad

## 4 结 论

(1) VST 实验结果表明, TAGZT 与硝化棉 (NC)、聚乙二醇 (PEG)、聚叠氮缩水甘油醚 (GAP)、苯二甲酸二乙酯 (DEP)、2-硝基二苯胺 (2-NDPA)、黑索今 (RDX)、奥克托今 (HMX) 和铝粉 (Al) 的相容性良好, 与 NC + NG、吉纳 (DINA)、间苯二酚 (Res) 不相容;

(2) DSC 分析表明, TAGZT 与 DEP、GAP、2-NDPA 和 Al 之间无相互作用, 与 NC、DINA、HMX、RDX、PEG 和 Res 之间有一定的相互作用, 其中与 RDX、Res 和 DINA 相互作用明显;

### 参考文献:

- [1] Hiskey M, Goldman and Stine. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate[J]. *J Energetic Mater*, 1998, 16(2-3): 119-127.
- [2] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 377-340.  
XU Song-Lin, YANG Shi-qing. Synthesis and properties of high-nitrogen energetic compounds based on azotetrazolate nonmetallic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 377-340.
- [3] 徐松林. 高氮含能化合物的合成放大及炸药性能研究[D]. 国防科技大学硕士论文, 2005.  
XU Song-Lin. Synthesis, scale-up of high nitrogen energetic compounds and study on the performance of high nitrogen-based explosive[D]. Changsha: National University of Defense technology, 2005.
- [4] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑三胍盐的合成与表征[J]. 合成化学, 2005, 13(5): 486-488.  
XU Song-Lin, YANG Shi-qing. Synthesis and characterization of triaminogudinium azotetrazolate[J]. *Synthesis Chemistry*, 2005, 13(5): 486-488.

- [5] Chris Radack, Jerry Salan, Shannon Lenahan. Bistriaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) scale up and production [OL]. Naval Surface Warfare Center, Indian Head Division Indian head, MD. [http://ematerials.org/TAGzT.pdf]
- [6] Sivabalan R, Talawar M B, Senthilkumar N, et al. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78: 781–792.
- [7] Hammerl A, Michael A. Hiskey, Gerhard Holl, et al. Azidoformamidinium and Guanidinium 5, 5'-Azotetrazolate Salts [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(14): 3784–3793.
- [8] Bryce C T, Arif N A, Steven F S, et al. Decomposition and ignition of the high-nitrogen compound triamino-guanidinium azotetrazolate (TAGZT) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(3): 163–168.
- [9] Conner C, William R. Combustion model for TAGZT and TAGZT mixtures [C] // International Annual conference of ICT, 2008.
- [10] Conner C, Anderson. Predicted burning rate enhancement by TAGZT in the combustion of nitrate ester propellants [C] // 34st JANNAF Propellant and Explosives Development and Characterization Subcommittee Meeting, Reno, NV, 2007.
- [11] Anderson. Two-phase combustion model with detailed chemistry for TAGZT [C] // 41st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, San Diego, CA, Washinton, 2006, CS-3C-4.
- [12] Conner C, Anderson. Modeling the combustion of JA2 and solid propellants of similar composition [C] // 32rd Int Symp. Combust. 2008.
- [13] Leveritt C S, Michienzi, Brant, et al. High-energy gun propellants containing high-nitrogen modifiers [C] // 33rd JANNAF Propellant and Explosives Development and Characterization Subcommittee Meeting, Design, Florida, 2006, JSC CD-42
- [14] Li Ji-zhen, FAN Xue-zhong, FAN Xi-ping, ZHAO Feng-qi, et al. Compatibility study of 1, 3, 3-trinitroazetidide with some energetic compounds and inert materials [J]. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(3): 779–784.
- [15] Yan Qi-long, Li Xiao-jiang, Zhang La-ying, Li Ji-zhen. Compatibility study of trans-1, 4, 5, 8-tetranitro-1, 4, 5, 8-tetraazadecalin (TNAD) with some energetic components and inert materials [J]. *Hazardous Materials*, 2008, 160: 529–534.
- [16] 付蕾, 袁新强, 王忠, 等. 采用 DSC 测量 PEG10000 熔融焓变测定条件的研究 [J]. *塑料科技*, 2009, 37(6): 63–66.
- FU Lei, YUAN Xin-qiang, WANG Zhong, et al. Study on test conditions of the melting enthalpy about PEG10000 Measured by Using DSC. *Plastic Science and Technology*, 2009, 37(6): 63–66.
- [17] Beach N E, Canfield V K. Compatibility of explosives with polymers (iii) [R]. *Plastic Rep*, 40(1971), pp. 73–76.
- [18] Win de Klerk, Niels van der Meer, Reinier Eerligh. Microcalorimetric study applied to the comparison of compatibility tests (VST and IST) of polymers and propellants [J]. *Thermochemica Acta*, 1995, 269/270: 231–243.

## Compatibility of Triaminoguanidinium Azotetrazolate with Main Components of Propellants

WANG Qiong, WEI Hong-jian, LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, FU Xiao-long, JI Yue-pin

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

**Abstract:** The compatibilities of triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGZT) with main components of propellants were studied by DSC and VST experiments, respectively. Results show that TAGZT has good or fair compatibility with nitrocellulose (NC), glycidyl azide polymer (GAP), polyethylene (PEG), diethylphthalate (DEP), 2-nitrodianiline (2-NDPA), cyclotetramethylenetetranitroamine (HMX), cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and aluminum powder (Al), but bad compatibility with NC + NG, m-dihydroxybenzene (Res) and N-nitrodihydroxyethylaminodinitrate (DINA); TAGZT had no interactions with DEP, GAP, 2-NDPA or Al, moderate interactions with NC, HMX or PEG, and intensive interactions with DINA, Res and RDX.

**Key words:** Physical chemistry; triaminoguanidinium azotetrazolate; high-nitrogen compound; compatibility

**CLC number:** TJ55; O622.7; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.018