

文章编号: 1006-9941(2006)05-0381-04

## 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱及其氧化偶氮呋咱的性能研究

李洪珍, 黄明, 周建华, 沈明, 陈娅, 彭强

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用 DSC (升温速率分别为 2.5, 5, 10, 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )、TG、VST 和热爆炸等方法研究了 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱(DAAzF)F 和 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAAF)的热性能,应用 Kissinger 法和 Ozawa 法两种方法计算得到 DAAzF 和 DAAF 的平均活化能分别为 333.3, 219.3  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子( $\ln A$ )为 67.535, 49.230  $\text{s}^{-1}$ ; DAAzF 的热性能参数: VST 为 0.26  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}/100^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ , 0.73  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}/120^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ , 失重百分比: 0.08%/100  $^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ , 0.26%/120  $^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ , 5 s 爆发点为 375  $^{\circ}\text{C}$ , 临界温度为 279.5  $^{\circ}\text{C}$ , DAAF 的热性能参数: VST 为 1.95  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}/100^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ , 失重百分比: 0.47%/100  $^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ , 3.26%/120  $^{\circ}\text{C}/48\text{h}$ , 5 s 爆发点为 220  $^{\circ}\text{C}$ , 临界温度为 222.5  $^{\circ}\text{C}$ 。结果表明, DAAzF 具有良好的热安定性, 而 DAAF 的热安定性稍差于 DAAzF。感度测试表明 DAAzF 和 DAAF 对撞击钝感, 对摩擦和静电火花不敏感。

**关键词:** 有机化学; 钝感炸药; 呋咱; DAAzF; DAAF; 性能

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

呋咱类衍生物作为当前一类重要的含能材料,其良好的应用前景已引起含能材料研究者的广泛注意。自 1968 年 Coburn<sup>[1]</sup>首次合成出呋咱含能化合物的三十多年来,俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所 Sheremeteev 等人<sup>[2-8]</sup>一直致力于该类化合物的合成。它们以 3,4-二氨基呋咱(DAF)为原料,将 DAF 处于不同的反应体系和反应条件下,通过引入偶氮基、氧化偶氮基、硝基、叠氮基等爆炸基团合成了上百种呋咱含能化合物。3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱(DAAzF)和 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAAF)是该类化合物中重要的两个炸药。据文献报道<sup>[9]</sup>,它们不仅具有六硝基芪(HNS)优良的耐热性,爆轰性能优于 HNS,而且它们的落锤撞击感度都大于 320 cm(2 kg 落锤),对静电火花和摩擦的刺激不敏感,临界直径小于 3 mm,远小于 TATB 的临界直径,预计在将来钝感炸药特别是钝感起爆药的应用中会起重要的作用。本文用 LS 粒度分析仪对自制的 DAAzF 和 DAAF 的粒度分布进行了表征,用 DSC、TG、VST 等手段研究其热安定性,并对其感度和溶解性进行了分析研究。通过对 DAAzF 和 DAAF 的性能研究,为进一步应用研究提供参考。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验样品

DAAzF 和 DAAF 样品的制备以 DAF 为原料按照文献方法合成得到<sup>[10]</sup>。两化合物的结构用 IR、MS、NMR 和元素分析得到确认。DAAzF 样品的精制采用蒸馏水煮沸, DAAF 样品的精制用 DMSO/水重结晶,纯度都大于 99.2%。DAAzF 和 DAAF 的熔点分别为 316, 250.5  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.2 实验方法

差示扫描量热法(DSC)采用美国的 DSC 910S 型分析仪;非等温热重采用美国 TA 公司的 TGA 2950 型热重分析仪;真空安定性,5 s 爆发点,1000 s 临界温度和等温热失重的测试分别按照国军标 GJB772A-97 中的方法 502.1, 501.2, 606.1, 607.1 和 502.3 测试,装置自制。撞击感度和摩擦感度的测定按照 GJB772A-97 中的方法 601.2 和 602.1 测试,仪器分别采用卡斯特落锤仪和 WM-1 型摩擦感度仪;静电火花感度的测定采用 JGY-50 静电火花感度仪,方法为升降法。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 DAAzF 和 DAAF 的粒度分析

用 LS230 粒度分析仪分析经 5 min 超声振荡后的 DAAzF 和 DAAF 样品,结果为: DAAzF 的粒度分布在 0.5 ~ 30  $\mu\text{m}$  之间,平均粒径 2.544  $\mu\text{m}$ , 50% 颗粒的粒径小于 1.888  $\mu\text{m}$ , 90% 颗粒的粒径小于 4.213  $\mu\text{m}$ 。DAAF 的粒度分布在 1 ~ 30  $\mu\text{m}$  之间,平均粒径 6.114  $\mu\text{m}$ ,

收稿日期: 2006-07-21; 修回日期: 2006-08-31

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金面上课题(20060539)

作者简介: 李洪珍(1971-),女,副研究员,硕士,主要从事含能材料合成与性能研究工作。e-mail: happyhongzhen@163.com

50% 颗粒的粒径小于  $4.585 \mu\text{m}$ , 90% 颗粒的粒径小于  $12.51 \mu\text{m}$ 。DAAF 的粒度比 DAAzF 的粒度略粗。

### 3.2 DAAzF 和 DAAF 的溶解性

根据溶解度测试方法: 在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  下, 若某物质在 100 mL 指定溶剂中的溶解度小于 0.1 g 时为不溶; 0.1 ~ 5 g 为微溶; 大于 5 g 为可溶。本实验选取了八种常用溶剂, 测试结果见表 1。

表 1 DAAzF 和 DAAF 的溶解性  
Table 1 Solubility of DAAzF and DAAF

solvent	cyclohexane	1,2-dichloroethene	ethyl acetate	tetrahydrofuran
DAAzF	no	no	trace	trace
DAAF	no	no	no	trace

solvent	acetone	dimethyl sulfoxide	ethyl alcohol	water
DAAzF	trace	soluble	no	no
DAAF	trace	soluble	no	no

从表 1 可知: DAAzF 和 DAAF 在上述八种溶剂中的溶解性基本相似, 在非极性溶剂环己烷, 弱极性溶剂 1,2-二氯乙烷和极性较强的溶剂水和乙醇中几乎不溶, 而在乙酸乙酯、丙酮等极性非质子溶剂中有较小的溶解度, 在二甲基亚砷中有较大的溶解度。

### 3.3 DAAzF 和 DAAF 的热性能

#### 3.3.1 差示扫描量热分析

在 DSC 仪器上分别以  $2.5, 5, 10, 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速度得到了 DAAzF 和 DAAF 的熔融和热分解图谱分别为图 1 和图 2。

图 1 中, 曲线 1 有两个峰温分别为  $307.59 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $315.26 \text{ }^\circ\text{C}$  的放热峰, 这分别是 DAAzF 在固态时和熔融态时的热分解峰。曲线 2 和曲线 3 都只有一个放热分解峰, 曲线 4 由一个吸热的熔融峰和放热的热分解峰组成。这说明在  $2.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速度下, DAAzF 的固体分解趋势大于熔融态的分解趋势。在升温速度为  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  和  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 固体分解与熔融态分解呈大致相同的趋势, 而当升温速度为  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 熔融趋势大于固体分解趋势。而且由曲线 4 还可知, DAAzF 的熔融峰(峰温  $325.89 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 与热分解峰温(峰温  $332.92 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 非常接近。

图 2 中, DAAF 的 DSC 曲线与 DAAzF 不同, 曲线 1 和 2 只有热分解峰, 峰温分别为  $250.63 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $257.06 \text{ }^\circ\text{C}$ , 说明当升温速度较低时, 固体分解与熔融呈大致相同的趋势, 而当升温速率增大时, 熔融趋势大于固体分解趋势, DSC 曲线出现熔融峰和热分解峰两个峰, 且两峰相距很近。当升温速率分别为 10,

$20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 两个熔融峰温分别为  $251.79 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $246.43 \text{ }^\circ\text{C}$ , 两个热分解峰分别为  $264.73 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $272.32 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

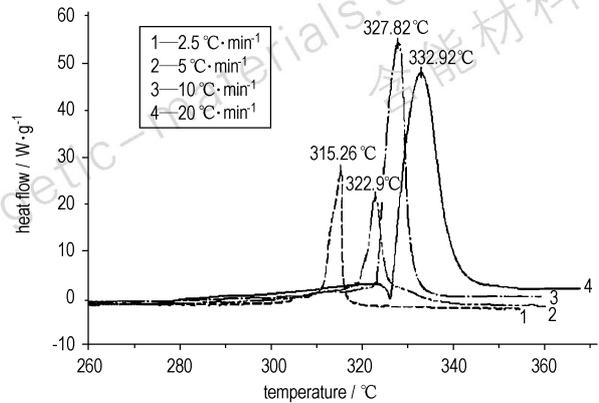


图 1 DAAzF 在不同升温速率下的 DSC 图

Fig. 1 DSC curves of DAAzF at different heating rates

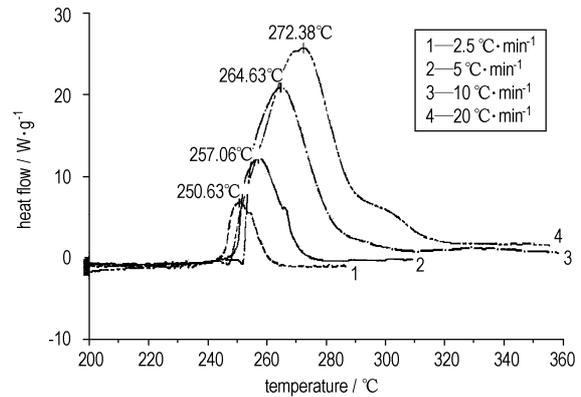


图 2 DAAF 在不同升温速率下的 DSC 图

Fig. 2 DSC curves of DAAF at different heating rates

根据 Kissinger 方程(1)和 Ozawa 方程(2)计算得热分解动力学参数。计算结果列于表 2。

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_m} \quad (1)$$

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{Rg(a)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中,  $\beta$  为加热速率,  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $T_m$  为峰温,  $\text{K}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A$  为指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $E$  为表观活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $g(a)$  为热分解机理函数。

表 2 DAAzF 和 DAAF 的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of DAAzF and DAAF

samples	Kissinger's method			Ozawa's method		average activation energy / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$E$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$ / $\text{s}^{-1}$	relative coefficient	$E$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	relative coefficient	
DAAzF	336.8	67.535	0.98968	329.7	0.99025	333.2
DAAF	220.49	49.230	0.99953	218.1	0.99957	219.3

从表 2 可知:两种方法计算的相关性很好,计算得到的活化能非常接近而且很大,这表明 DAAzF 和 DAAF 有非常好的热安定性,其中 DAAzF 的热安定性更优。

### 3.3.2 DAAzF 和 DAAF 的热重分析

DAAzF 和 DAAF 在升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时的 TGA 谱图分别见图 3 和图 4。

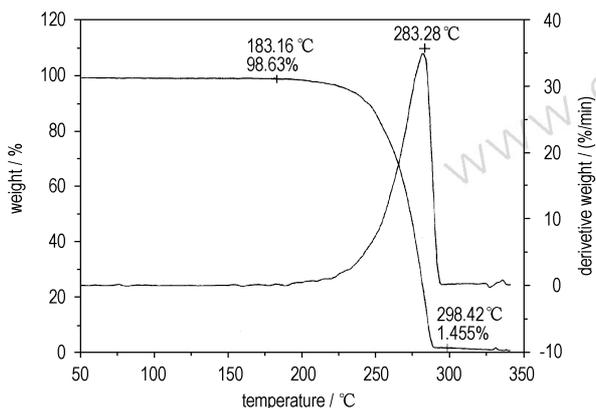


图 3 DAAzF 的 TGA 曲线  
Fig. 3 TGA curves of DAAzF

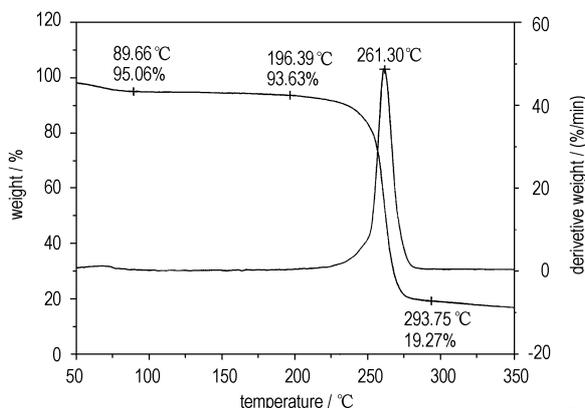


图 4 DAAF 的 TGA 曲线  
Fig. 4 TGA curves of DAAF

从图 3 可以看出: DAAzF 在  $183.16\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 质量只损失了  $1.4\%$ , 在  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 其失重率显著增加, 当温度在  $283.28\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 失重率最高为  $35.4\%$ , 到  $298.42\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 剩余物为  $1.5\%$ , DAAzF 的升华温度大约为  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而从 DSC 的检测结果可知, DAAzF 的开始分解温度在  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上, 说明 DAAzF 容易升华。从图 4 可知, DAAF 从  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  开始质量就开始减少, 到  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 质量损失了  $4.9\%$ , 在  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右, 其失重率显著增加, 当温度在  $261.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 失重率最大为  $50.2\%$ , 到  $293\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 剩余物为  $19.3\%$  左右。DAAF 的升华温度大约为  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。加热过程中 DAAzF 和 DAAF 的质量变化见表 3。

### 3.3.3 真空安定性、热重实验及爆发点试验

DAAzF 和 DAAF 的真空安定性、热重分析及爆发点试验结果见表 4。

表 3 DAAzF 和 DAAF 的热失重数据

Table 3 Experimental results of TGA for DAAzF and DAAF

samples	percent of mass loss / %					temperature of weight unchanged / $^{\circ}\text{C}$	remnants / %
	10	30	50	70	80		
DAAzF	240.7	265.7	273.3	279.3	283.3	298.4	1.45
DAAF	233.6	258.4	262	266.9	276.1	293.75	19.3

表 4 DAAzF 和 DAAF 的热性能参数

Table 4 Thermal properties parameters of DAAzF and DAAF

samples	VST		TG / %		explosion temperature / $^{\circ}\text{C}$	
	$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ / $100^{\circ}\text{C}$ / 48h	$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ / $120^{\circ}\text{C}$ / 48h	$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 48 h	$120\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 48 h	5''	1000''
DAAzF	0.26	0.73	0.08	0.26	375	279.5
DAAF	1.95		0.47	3.26	220	222.5

由表 4 可知: DAAzF 在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  的放气量为  $0.26\text{ mL}$ , 显著低于文献值  $5.87\text{ mL}$ , 而 DAAF 的放气量较文献值  $0.69\text{ mL}$  大<sup>[11]</sup>, 但两者的放气量较一般炸药高, 这是呋啉类化合物的共同特性。两个化合物的爆发点较高, 因此具有良好的耐热性。其中 DAAF 的  $1000\text{ s}$  临界温度比  $5\text{ s}$  爆发点低, 与一般炸药相反。分析认为: 在测试 DAAF 的爆发点时, 当延滞时间从  $6\sim 1000\text{ s}$ , 发生爆炸的最高环境温度为  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 即确定为  $1000\text{ s}$  临界温度, 而  $5\text{ s}$  爆发点的温度是通过最小二乘法推算出的值, 因此有可能比  $1000\text{ s}$  的临界温度高。DAAzF 的真空放气量, 质量损失低于 DAAF, 爆发点高于 DAAF, 说明 DAAzF 具有更好的热安定性。

### 3.4 DAAzF 和 DAAF 的感度

DAAzF、DAAF 与几种常用炸药的感度值见表 5。

表 5 几种炸药的感度

Table 5 Sensitivities of several explosives

explosives	impact sensitivity $H_{50}$ / cm	friction sensitivity / %	sensitivity to $V_{50}$ / kV	electrostatic spark $E_{50}$ / mJ
DAAF	112 (5 kg)	0	4.009	245.7
DAAzF	> 140 (5 kg)	0	4.197	268.6
BTF	21 (2.5 kg)	100	4.023	36
HMX	32 (2.5 kg)	100	2.552	99.37
RDX	26 (2.5 kg)	$76\pm 8$	3.142	150.7
PETN	16 (2.5 kg)	$92\sim 100$	2.52	97.0
TNT	100 (2.5 kg)	$4\sim 6$	4.945	373.1
TATB	$\geq 140$ (5 kg)	0	0	0

Note: Data in brackets is the weight of hammer.

由表5可知:用5 kg落锤,DAAzF的特性落高大于140 cm,与文献值<sup>[11]</sup>320 cm(2 kg)相吻合,DAAzF的特性落高为112 cm(5 kg),与文献值<sup>[11]</sup>320 cm(2 kg)有一定的差异。总的说来,DAAzF和DAAF两个化合物对撞击钝感,对摩擦和静电火花均不敏感。

### 3.5 DAAzF和DAAF的爆轰性能

用丙酮分别对DAAzF和DAAF进行单晶培养,测得晶体密度分别为1.735,1.74 g·cm<sup>-3</sup>。DAAzF具有高标准生成焓( $\Delta H_f^\circ = 536 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),用压制密度为1.60 g·cm<sup>-3</sup>的药柱进行爆轰实验,测得爆速为7420 m·s<sup>-1</sup>,爆压为26.2 GPa。DAAF标准生成焓( $\Delta H_f^\circ = 442.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )低于DAAzF,但爆轰性能更好,爆速为8020 m·s<sup>-1</sup>,爆压为29.9 GPa( $\rho = 1.69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。DAAzF和DAAF的爆轰性能都优于耐热炸药HNS,其爆速为6800 m·s<sup>-1</sup>,爆压为20.0 GPa( $\rho = 1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。

## 4 结论

(1)DAAzF和DAAF在非极性溶剂、弱极性溶剂和极性较强的质子溶剂中几乎不溶,在极性非质子溶剂乙酸乙酯、丙酮中有较小的溶解度,在二甲基亚砷中有大的溶解度。

(2)DSC,热爆炸,TG和VST测试表明DAAzF具有很高的热分解温度和良好的热安定性,而DAAF容易升华且放气量较大,其热安定性稍差于DAAzF。

(3)DAAzF和DAAF对撞击钝感,对摩擦和静电火花不敏感。

致谢:非常感谢热分析组的刘家彬、王丽彦、夏敬琼和感度组的王蓉、于邵军等所有提供帮助的同志!

### 参考文献:

- [1] Coburn M D. Picrylamino-substituted heterocycles II: furazan[J]. *J Heterocycl Chem*, 1968, 5(1): 83-87.
- [2] Makhova N N, Kulikov A S, Blinnikov A N, et al. 4-Amino-3-azido-carbonylfuroxan as an universal synthon for the synthesis of energetic compounds of the furoxan series[A]. 30th international annual conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany. 1999:58.
- [3] Batog L V, Rozhkov V Y, Konstantinova L S, et al. Triazolyl-1, 2, 5-oxadiazoles: a new class of energetic compounds[A]. 30th international annual conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, 1999: 57.
- [4] Löbbecke Pfeil A and Krause H. Thermal analysis of different nitrofuraxans[A]. 30th international annual conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, 1999: 116/1-12.
- [5] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. *J Heterocyclic Chem*, 1995,32(2): 371-384.
- [6] Sheremeteev A B. 3,3-Bis(1-fluoro-1,1-dinitromethyl) difurazanyl ether[A]. 29th international annual conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, 1998: 58/1-6.
- [7] Sheremeteev A B, Kulagina V O. Zero-hydrogen furazan macrocycles with oxy- and azo- bridges[J]. *J Org Chem*,1996, 61(5):1510-1511.
- [8] Matyushin Y N, Pepekin V I, Lebedev V P, et al. Thermal chemical properties and quantum: chemical parameters of benzotri-furazan and its N-oxides[A]. 30th international annual conference of ICT[C], Karlsruhe, Germany, June 29 ~ July 2,1999: 77/1-9.
- [9] Chavez D E, Hill L, Hiskey M A, et al. Preparation and explosive properties of azo- and azoxy furazans[J]. *J Energetic Materials*, 2000,18: 219-236.
- [10] 李洪珍, 黄明, 李金山, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋喃及其氧化偶氮呋喃的合成[J]. 含能材料,2004(增刊): 79-81. LI Hong-zhen, HUANG Ming, LI Jin-shan, et al. Synthesis of diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 79-81.
- [11] Cannizzo L F, Hamilton R S, Highsmith T K, et al. Furazan-based energetic ingredients[R]. ADA405840/XAB.

## Properties of Diaminoazofurazan and Diaminoazoxyfurazan

LI Hong-zhen, HUANG Ming, ZHOU Jian-hua, SHEN Ming, CHEN Ya, PENG Qiang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Thermal decomposition behaviors and thermal properties of diaminoazofurazan (DAAzF) and diaminoazoxyfurazan (DAAF) were studied by DSC with heating rate 2.5 °C·min<sup>-1</sup>, 5 °C·min<sup>-1</sup>, 10 °C·min<sup>-1</sup> and 20 °C·min<sup>-1</sup>, TG/DTG at heating rate 10 °C·min<sup>-1</sup>, VST and thermal explosion test. The values of average activation energy of DAAzF and DAAF calculated by Kissinger's equation and Ozawa's equation are 333.3 kJ·mol<sup>-1</sup>, 219.3 kJ·mol<sup>-1</sup> with pre-exponential factors (lnA) 67.535 s<sup>-1</sup> and 49.230 s<sup>-1</sup> respectively. Thermal stability parameters of DAAzF and DAAF are shown respectively: VST: 0.26 mL·g<sup>-1</sup>/100 °C/48 h, 1.95 mL·g<sup>-1</sup>/100 °C/48 h; Loss of weight:0.08%/100 °C/48 h, 0.47%/100 °C/48 h; thermal explosion temperatures for 5 and 1000 seconds delay are 375 °C and 279.5 °C for DAAzF, 220 °C and 222.5 °C for DAAF respectively. These results make clear that DAAzF and DAAF have good thermal stability and the thermal stability of DAAzF is superior to that of DAAF. Sensitivity tests indicated that DAAzF and DAAF are insensitive to impact, friction and electrostatic spark. Average particle size diameters of DAAzF and DAAF were less than 10 μm analysed by LS Laser Particle Size Analyzer.

**Key words:** organic chemistry; insensitive high explosives; furazan; DAAzF; DAAF; property