

文章编号: 1006-9941(2014)01-0022-04

新型含能材料 NOG₂Tz 对 HMX 热分解行为的影响

王阳¹, 邱瑞¹, 王琦¹, 王恩雨¹, 赵琳曼¹, 王鹏¹, 陈甫雪¹, 黄靖伦²

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用差示扫描量热法(DSC)测试了奥克托今(HMX)和3,6-双(3-硝基-1,2,4-噁二唑-5-胍基)-1,2,4,5-四嗪(NO_G₂Tz)不同质量比混合炸药的分解温度。以多重升温速率DSC研究了HMX纯品及混合炸药(80% HMX+20% NO_G₂Tz)的热行为,计算了其表观活化能、指前因子、自加速分解温度、热爆炸临界温度。结果表明,当HMX的质量分数为80%时,混合炸药的分解峰温较纯品HMX升高2℃,表观活化能增加约70 kJ·mol⁻¹,混合炸药相容性较好,表明加入定量NO_G₂Tz(< 50%)可以提高HMX的热安定性。

关键词: 有机化学; 含能材料; 奥克托今 NO_G₂Tz 相容性; 热分解

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.005

1 引言

耐热炸药的出现,满足了宇宙航行、石油深井射孔装药、武器装备的特种需要。目前,国内主要使用以黑索今(RDX),奥克托今(HMX)为基的混合耐热炸药,虽然爆炸能量较高,但是耐热性能不理想,所以需要研制高能量、低成本的新型耐热混合炸药^[1-2]。

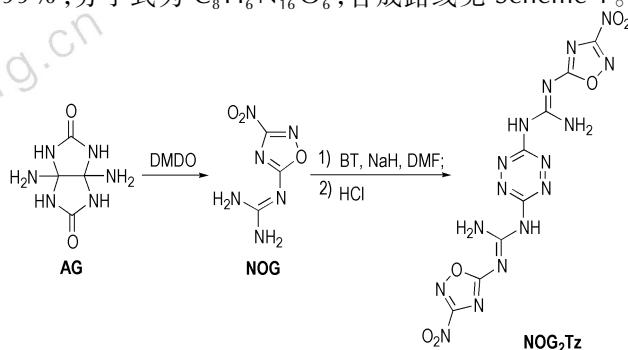
因此,本课题组研究了以1,2,4-噁二唑为基的系列新型含能材料^[3-8],进行了相关物理性能的测试和理论计算。所制备的3,6-双(3-硝基-1,2,4-噁二唑-5-胍基)-1,2,4,5-四嗪(NO_G₂Tz)的性能(计算密度为1.812 g·cm⁻³、撞击感度>70 J(10 kg)、热分解温度318℃、计算爆速8002 m·s⁻¹)明显优于3,6-二硝基胍基-s-四嗪(NQ₂Tz)(其密度1.76 g·cm⁻³、撞击感度65 J、分解温度228℃、计算爆速7840 m·s⁻¹)^[9-10]。HMX是目前广泛使用的高能单质炸药,但是其感度达不到钝感高能炸药(IHE)的要求^[11]。NO_G₂Tz的热稳定性好,感度低,如果将NO_G₂Tz优越的安全性和HMX的高能量结合起来,制成混合炸药,有望获得性能优异的炸药配方。因此,课题组采用DSC研究了

NO_G₂Tz对HMX热分解行为的影响,以及NO_G₂Tz与HMX二元混合体系的热分解特性,为新型异唑啉类单质炸药在推进剂或者炸药中的应用提供参考。

2 实验部分

2.1 准备样品

按文献[3]方法,以二氨基甘脲(AG)为原料经过氧化、缩合反应两步即可得到3,6-双(3-硝基-1,2,4-噁二唑-5-胍基)-1,2,4,5-四嗪(NO_G₂Tz),纯度大于99%,分子式为C₈H₆N₁₆O₆,合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of NOG₂Tz

将NO_G₂Tz粉末和HMX粉末按照不同的质量比机械混合均匀,制作混合炸药样品待测试,配方见表1。

2.2 仪器

岛津差示扫描量热仪DSC-60,样品质量1 mg,铝样品池,参比物为空样品池,升温区间200~350℃,纯氮气气氛,流速为40 mL·min⁻¹。

收稿日期: 2012-10-30; 修回日期: 2013-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21172203)

作者简介: 王阳(1988-),男,硕士生,主要从事含能材料研究。

e-mail: wangyang19880920@126.com

通信联系人: 陈甫雪(1970-),男,教授,主要从事手性合成,含能材料合成研究。e-mail: fuxue.chen@bit.edu.cn

表 1 样品组成

| No. | NOG ₂ Tz | HMX |
|-----------------|---------------------|-----|
| 1 [#] | 100 | 0 |
| 2 [#] | 90 | 10 |
| 3 [#] | 80 | 20 |
| 4 [#] | 70 | 30 |
| 5 [#] | 60 | 40 |
| 6 [#] | 50 | 50 |
| 7 [#] | 40 | 60 |
| 8 [#] | 30 | 70 |
| 9 [#] | 20 | 80 |
| 10 [#] | 10 | 90 |
| 11 [#] | 0 | 100 |

3 结果与讨论

3.1 不同配比混合炸药的 DSC 分析

对表 1 中 9 种样品进行 DSC 分析(升温速率为 10 °C · min⁻¹),结果如图 1 所示,其分解峰温列于表 2。

由图 1 和表 2 可知,2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]样品的 DSC 曲线出现了两个分解峰,第一个温度较低的分解峰归属为混合炸药中 HMX 的分解峰,且相对于纯 HMX (11[#])的分解温度出现了不同程度的下降;第二个分解峰归属为混合炸药中 NOG₂Tz 的分解峰,几乎没有变化,都在 317 °C 左右。可以看出,当混合炸药中 HMX 的含量 ≤ 50% 时,混合炸药分解峰温都有所下降,且与单质 HMX 分解峰温差几乎都 > 5 °C。根据 GJB772A-1997 相容性分析方法($T_p \leq 2$ °C 且表观活化能差 (E) ≤ 20%,相容性好; $T_p \leq 2$ °C,且 $E > 20%$,相容性较好; $T_p > 2$ °C,且 $E \leq 20%$,相容性较差; $T_p > 2$ °C,且 $E > 20%$,或 $T_p > 5$ °C,相容性差)^[12],说明混合炸药中 HMX 的含量 ≤ 50% 时两个化合物的相容性差。分解温度的降低说明了混合物中二元组分之间存在着相互作用,NOG₂Tz 促使了 HMX 分解峰温度提前,加速了 HMX 的分解。

7[#]、8[#]、9[#]、10[#]样品的 DSC 曲线只出现单个分解峰,其分解温度和单质 HMX 的分解峰温接近,都在 280 °C 左右, $T_p \leq 2$ °C。以 9[#]样品为例,其 $E > 20%$ (见表 4),这说明,随着 HMX 含量增加,混合炸药中 HMX 和 NOG₂Tz 的相容性趋于改善,当 HMX 含量为 80% 时,两者相容性较好。

总之,随着 NOG₂Tz 加入量的变化,混合炸药的分解峰温度出现规律性变化。当 HMX 含量 ≤ 50% 时(此时 NOG₂Tz 加入量 > 50%),混合炸药中 HMX 和 NOG₂Tz 的相容性差;当 HMX 含量 > 50% 时(此时

NOG₂Tz 加入量 ≤ 50%),HMX 和 NOG₂Tz 的相容性逐渐改善,当 HMX 含量为 80% 时,两者相容性较好。7[#]、8[#]、9[#]的分解峰温度略高于 HMX 的分解峰温度,说明适量 NOG₂Tz 的加入有利于增强 HMX 的热安定性。

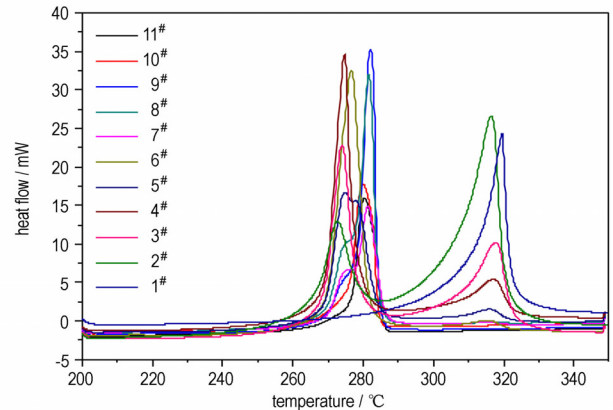
图 1 10 °C · min⁻¹时不同样品的 DSC 曲线Fig. 1 DSC curves of different composite explosives at 10 °C · min⁻¹

表 2 不同配比混合炸药的 DSC 分解峰温度

Table 2 The decomposition peak temperature of explosives with different proportions

| sample | T_p (dec) / °C | ΔT_p / °C |
|-----------------|------------------|-------------------|
| 1 [#] | 317 | |
| 2 [#] | 272, 317 | -8 |
| 3 [#] | 273, 317 | -7 |
| 4 [#] | 274, 317 | -6 |
| 5 [#] | 275, 315 | -5 |
| 6 [#] | 276, 315 | -4 |
| 7 [#] | 281 | +1 |
| 8 [#] | 281 | +1 |
| 9 [#] | 282 | +2 |
| 10 [#] | 280 | 0 |
| 11 [#] | 280 | |

3.2 混合炸药的热动力学分析

选择分解峰温最高的混合炸药 9[#]样品(80% HMX+20% NOG₂Tz)作为研究对象,进行不同升温速率下的 DSC 分析。为了减少由于测量仪器不同引起的误差,同时对单质 HMX(11[#])进行了相同的测试作为对比。单质 HMX(11[#])和 9[#]样品在不同升温速率下的 DSC 曲线分别如图 2 和图 3 所示,其分解峰温(T_p)及外推起始温度(T_o)见表 3。

由图 2 和图 3 可知,体系中的分解峰都是单峰。将两个 DSC 图谱数据列于表 3 中。

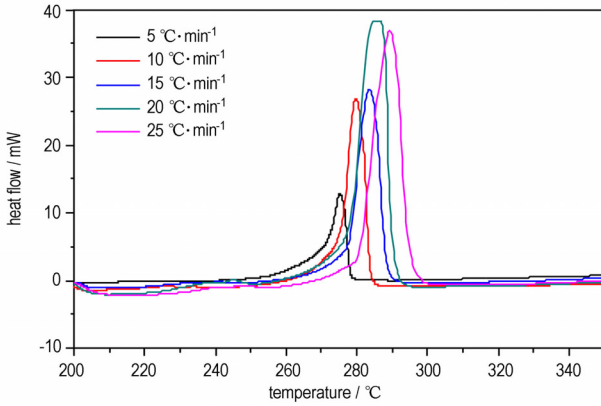


图2 纯 HMX(11#) 在不同升温速率下的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of pure HMX (11#) at different heating rates

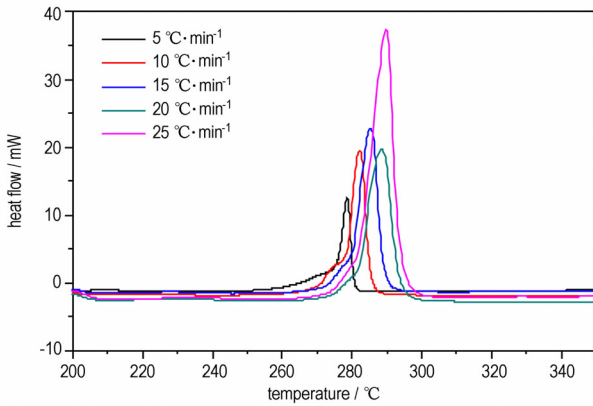


图3 混合炸药(9#) 在不同升温速率下的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of composite explosive (9#) at different heating rates

表4 HMX(11#) 和混合炸药(9#) 的动力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of pure HMX (11#) and composite explosive (9#)

| sample | $E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $E_o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\lg(A / \text{s}^{-1})$ | T_e / K | T_b / K | $\Delta E / \%$ |
|-----------|---|---|--------------------------|------------------|------------------|--|
| 9# | 349.8 | 341.5 | 33 | 549 | 556 | $\Delta E = \frac{E_9 - E_{11}}{E_{11}} \times 100 = 25$ |
| HMX (11#) | 278.8 | 273.9 | 26 | 545 | 554 | |

由表4可知,当混合炸药中 HMX 含量为 80%时,混合炸药表观活化能(E)、指前因子(A)、自加速分解温度(T_e)和临界爆炸温度(T_b)比 HMX 纯品都要高一些,其中活化能升高约 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可能的原因是,少量 NOG_2Tz 的加入影响了 HMX 分解反应过程,显著提高其分解反应的表观活化能,从而增强混合炸药的热安定性。

4 结论

HMX/ NOG_2Tz 二元混合炸药的配比不同,其热

表3 纯 HMX(11#) 和混合炸药(9#) 在不同升温速率下的 DSC 数据

Table 3 The DSC data of pure HMX (11#) and composite explosive (9#) at different heating rates

| heating rate $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ | T_p / K | | T_e / K | |
|--|------------------|-----|------------------|-----|
| | 11# | 9# | 11# | 9# |
| 5 | 548 | 552 | 544 | 549 |
| 10 | 553 | 555 | 548 | 551 |
| 15 | 557 | 558 | 550 | 553 |
| 20 | 560 | 562 | 550 | 554 |
| 25 | 563 | 563 | 553 | 554 |

Note: T_p is the peak temperature; T_e is the extrapolated onset temperature.

据 Kissinger 法(式(2))^[13] 和 Ozawa 法(式(3))^[14], 以及式(4)和式(5)^[15] 进行拟合,结果见表4。

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{R T_{pi}} \quad (i=1, 2, 3, 4, 5) \quad (2)$$

$$\lg\beta_i = C - \frac{0.4567E}{RT_{pi}} \quad (i=1, 2, 3, 4, 5) \quad (3)$$

$$T_e = T_{eo} + b'\beta_i + c'\beta_i^2 + d'\beta_i^3 \quad (i=1, 2, 3, 4, 5) \quad (4)$$

$$T_b = \frac{E_k - \sqrt{E_k^2 - 4RE_k T_{eo}}}{2R} \quad (5)$$

式中, β 为线性升温速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; T_p 为峰值温度, K; T_e 为外推起始温度, K; T_{eo} 为升温速率为 0 时的外推起始温度, K; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; E 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; C 为常数。

由表4可见,利用 Kissinger 法和 Ozawa 法得到的表观活化能一致性较好。

分解行为也不同。随 HMX 含量逐渐增加, HMX 与 NOG_2Tz 的相容性得到改善。随着 HMX 含量的增加, DSC 分解峰温逐渐提高至 $282 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 比纯 HMX 高 $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。分析比较 9# 样品(80% HMX+20% NOG_2Tz) 和纯 HMX 的多重升温速率的 DSC 曲线, 发现适量 NOG_2Tz (<50%) 的加入可使混合炸药的热爆炸临界温度提高 $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 其热分解表观活化能提高约 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 增强了混和炸药的热安定性。

参考文献:

- [1] 吕春绪. 耐热炸药分子结构分析与合成研究[J]. 含能材料, 1993, 1(4): 13-18.
LU Chun-xu. Structure analysis of heat-resistant explosive molecule and its synthesis research [J]. *Chinese Journal Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(4): 13-18.
- [2] 徐复铭, 王泽山. 重视创新, 实现火炸药的跨越式发展[J]. 火炸药学报, 2001, 24(2): 1-5.
XU Fu-ming, WANG Ze-shan. Stressing innovation for overleaping development of explosives and propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants* 2001, 24(2): 1-5.
- [3] FU Zhan-da, HE Cheng, CHEN Fu-xue. Synthesis and characteristics of novel high-nitrogen heat-resistant insensitive material (NOG₂Tz) [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 60-63.
- [4] FU Zhan-da, SU Rui, WANG Yang, et al. Synthesis and characterization of energetic 3-nitro-1,2,4-oxadiazoles [J]. *Chem Eur J*, 2012, 18: 1886-1889.
- [5] 付占达, 王阳, 陈甫雪. 新型异呋唑类含能材料 NOG 的热行为 [J]. 含能材料, 2012, 20(5): 583-586.
FU Zhan-da, WANG Yang, CHEN Fu-xue. Thermal behaviors of new energetic material iso-furazan NOG [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 583-586.
- [6] 付占达, 王阳, 陈甫雪. 新型含能材料 NONHT 和 NONsHT 的合成与热分解 [J]. 兵工学报, 2013, 34(2): 235-239.
FU Zhan-da, WANG Yang, CHEN Fu-xue. Synthesis and thermal decomposition of new energetic materials NONHT and NONsHT [J]. *Acta Armentarii*, 2013, 34(2): 235-239.
- [7] 付占达, 王阳, 陈甫雪. 3-硝基-1,2,4-噁二唑基含能材料的合成和表征 [C] // 中国化学会第七届全国有机化学学术会议, 2011.
- [8] 付占达, 1,2,4-噁二唑基含能材料的合成与性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2012.
- [9] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. Novel high-nitrogen materials based on nitroguanyl-substituted tetrazines [J]. *Org Lett* 2004, 6: 2889-2891.
- [10] Chavez D E, Tappan B C, Hiskey M A, et al. New high-nitrogen materials based on nitroguanyl-tetrazines: explosive properties, thermal decomposition and combustion studies [J]. *Prop Explos Pyrotech*, 2005, 30: 412-417.
- [11] 何志伟, 刘祖亮, 王爱玲. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物为基的耐热混合炸药性能 [J]. 含能材料, 2010, 18(1): 97-101.
HE Zhi-wei, LIU Zu-liang, WANG Ai-ling. Influence of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide on properties of RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)* 2010, 18(1): 97-101.
- [12] 国防科学技术工业委员会. GJB722A-1997 炸药试验方法 炸药相容性实验 差热分析和差示扫描量热分析 [S] 北京: 国防科工委军标出版社, 1997.
- [13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702-1706.
- [14] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull Chem Soc*, 1965, 38: 1881-1886.
- [15] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [M]. 2 版. 北京: 北京科学出版社, 2008.

Effects of Novel Energetic Material NOG₂Tz on Thermal Decomposition Behavior of HMXWANG Yang¹, QIU Rui¹, WANG Qi¹, WANG En-yu¹, ZHAO Lin-man¹, WANG Peng¹, CHEN Fu-xue¹, HUANG Jing-lun²

(1. School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The decomposition temperatures of composite explosives (HMX+NOG₂Tz) in different mass proportions were measured by differential scanning calorimetry (DSC). The detonation velocities of composite explosives were calculated by an empirical equation. The thermal behavior of the composite explosive 9[#] (80% HMX + 20% NOG₂Tz) was studied by DSC at different heating rates. The apparent activation energy and pre-exponential factor of the exothermic decomposition reaction, the temperature (T_{e0}) of the extrapolated onset in heating rate $\beta \rightarrow 0$, and the critical temperature of thermal explosion (T_b) were calculated. The results show that the decomposition peak temperature of the composite explosive 9[#] increases by 2 °C and the apparent activation energy by 70 kJ · mol⁻¹ over the pure HMX. It indicates that the addition of NOG₂Tz (<50%) can improve the thermal stability of HMX.

Key words: organic chemistry; energetic material; HMX; compatibility; thermal behavior

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.005