

文章编号: 1006-9941(2016)03-0249-07

DAATO_{3.5}与CMDB推进剂组分的相互作用及相容性

巨荣辉, 李吉祯, 樊学忠, 蔚红建, 罗一鸣, 蒋秋黎

(西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘要: 采用差示扫描量热法(DSC)和真空安定性实验(VST),对 *N*-氧化 3'3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAATO_{3.5})与复合改性双基(CMDB)推进剂常用单组分之间的相互作用和相容性进行了研究。采用 70 ℃推进剂固化实验,考察了 DAATO_{3.5}与CMDB推进剂药浆多组分混合体系的相容性。DSC 研究结果表明,DAATO_{3.5}与硝化棉(NC)、硝化甘油(NG)、奥克托今(HMX)、3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)、铝粉(Al)、吉纳(DINA)、炭黑(C.B)和 1,3-二甲基-1,3-二苯基脲(C₂)之间没有明显的相互作用,相容性较好。DAATO_{3.5}与黑索今(RDX)和六硝基六氮杂异戊炔烷(CL-20)存在较为明显的相互作用;与间苯二酚(Res)之间存在强烈的相互作用,Res对DAATO_{3.5}的峰温没有影响但会显著改变DAATO_{3.5}的分解峰型;高氯酸铵(AP)对DAATO_{3.5}的分解峰温没有明显的影响;DAATO_{3.5}可使AP的起始分解温度从310 ℃降至275 ℃,并使AP的低温分解峰和高温分解峰合并成一个分解单峰,分解峰温较AP的高温分解峰温下降52.9 ℃。VST实验结果表明,DAATO_{3.5}与AP相容,与RDX属于中等反应,与Res不相容。推进剂固化实验结果表明,DAATO_{3.5}与CMDB推进剂多组分混合体系在70 ℃实际工艺条件下可以安全固化,形成的含DAATO_{3.5}的CMDB推进剂均匀致密,表明DAATO_{3.5}可应用于CMDB推进剂中。

关键词: *N*-氧化 3'3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAATO_{3.5}); 相互作用; 相容性; 差示扫描量热法(DSC); 真空安定性实验(VST); 推进剂固化实验

中图分类号: TJ55; V512.2

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.007

1 引言

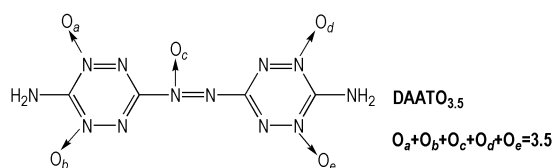
四嗪高氮含能化合物是近年发展起来的一类具有良好应用前景的新型含能材料,*N*-氧化 3'3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAATO_{3.5})是近年广受关注的一种新型四嗪高能物质^[1-2]。其氮质量分数60.87%,生成焓为+628 kJ·mol⁻¹;密度1.88 g·cm⁻³时,爆速可达9000 m·s⁻¹,爆压36.6 GPa,理论比冲为258 s^[3];差示扫描量热(DSC)起始分解温度177 ℃,峰温250 ℃,体现出良好的热稳定性;DAATO_{3.5}在7 MPa下的燃速可达53.9 mm·s⁻¹,被认为是已知有机固体中燃速最高的含能材料^[1,3],且压强指数仅为0.28;同时,DAATO_{3.5}分子中高氮低碳且不含卤族元素,燃烧时无色无焰,几乎没有残渣,表现出优良的综合性能。作为高能添加剂或燃速调节剂,在复合改性双基(CMDB)类低特征信号推进剂领域具有优良的应用潜力^[4-6]。

含能材料之间的相互作用及相容性研究^[7-10]是确定其能否进一步应用的前提。目前,DAATO_{3.5}的研究主要集中在合成及其自身理化性能方面,关于DAATO_{3.5}与典型含能材料之间的相互作用及相容性研究尚未见报道。本实验采用差示扫描量热法(DSC)和真空安定性实验(VST)对DAATO_{3.5}与CMDB推进剂常用单组分之间的相互作用进行了初步分析和讨论。采用推进剂固化实验,在推进剂实际固化温度下,对DAATO_{3.5}与CMDB推进剂药浆多组分混合体系的相容性进行了考察,以期DAATO_{3.5}在CMDB推进剂配方中的应用提供基础实验数据。

2 实验部分

2.1 试样及仪器

实验用DAATO_{3.5}为西安近代化学研究所合成,其分子结构式为:



收稿日期: 2015-05-27; 修回日期: 2015-07-20

基金项目: 火炸药基础专项

作者简介: 巨荣辉(1983-),男,硕士,工程师,主要从事固体推进剂配方及工艺研究。e-mail: ronghuiju@126.com

经红外、元素分析等手段进行表征,确定氧原子摩尔数为 3.5。硝化棉(NC、含氮量 12.6%)、硝化甘油(NG)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、高氯酸铵(AP)、六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)、3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)、铝粉(Al, $(45 \pm 5) \mu\text{m}$ 、吉纳(DINA)、1,3-二甲基-1,3-二苯基脲(C_2)、间苯二酚(Res)和炭黑(C.B)均为工业品,DSC 和 VST 实验用二元混合试样按两组分质量比 1:1 配制。

DSC 实验采用德国耐驰 DSC 204 HP 型差示扫描量热仪测量;气氛为动态高纯氮,流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;压力 0.1 MPa,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;试样量 1.0 ~ 2.0 mg,试样皿为铝池加盖卷边。VST 实验采用 YC-1C 型真空安定性试验仪,按照 GJB 772-1997 方法 501.1 测试,实验条件为 $(100.0 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$,恒温 48 h。

2.2 推进剂固化实验

选用的 CMDB 推进剂基础配方为: NC 25% ~ 30%, NG 30% ~ 33%, HMX 30% ~ 33%, Al 4% ~ 8%, DINA 2% ~ 8%, 其它 4.5%。采用外加法,按照 CMDB 推进剂药浆与 $\text{DAATO}_{3.5}$ 的质量比为 10:1 充分混合。将制备好的推进剂药浆室温静置 12 h,观察无异常反应情况后,放入烘箱, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温固化 72 h。

3 结果与讨论

3.1 $\text{DAATO}_{3.5}$ 与 CMDB 组分的相互作用

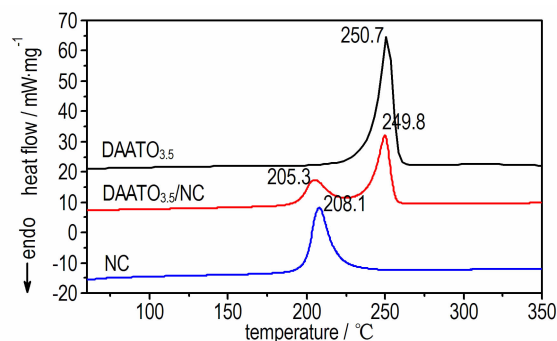
3.1.1 $\text{DAATO}_{3.5}$ 和双基组分的相互作用

NC 和 NG 是构成 CMDB 系列推进剂的基体组分。NC 是双基系推进剂的主粘合剂,在提供能量的同时,形成推进剂机械强度的骨架。NG 是双基系推进剂主溶剂,在溶解胶化 NC 的同时还兼有增塑剂的作用,二者在 CMDB 推进剂中的总含量在 50% 以上。 $\text{DAATO}_{3.5}$ 与 NC 和 NG 的 DSC 曲线见图 1, DSC 数据见表 1。

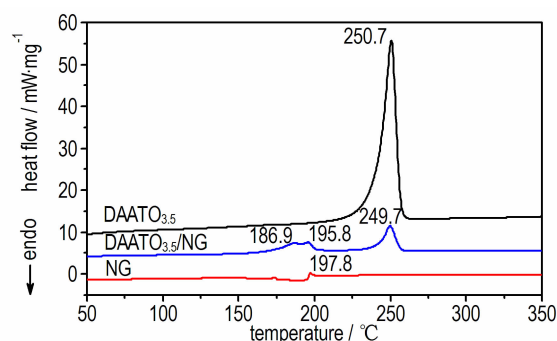
由图 1 中 $\text{DAATO}_{3.5}$ 的 DSC 热分解曲线可以看出,在实验温度范围内, $\text{DAATO}_{3.5}$ 只出现一个放热分解峰,没有吸热熔融峰,表明 $\text{DAATO}_{3.5}$ 的分解反应是一个固态分解过程。 $\text{DAATO}_{3.5}$ 在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解, $(250.7 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 出峰, $256 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右分解完毕,形成一个尖锐的放热分解峰。在较短的时间内释放出大量的热量,促使分解反应剧烈进行,形成一个快速的放热分解过程。

同 $\text{DAATO}_{3.5}$ 相似,NC 的分解过程也表现为一个快速的固相分解过程,并在 $208.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 出峰。NG 由于本身属于液体,且在高温下表现出明显的挥发性,因此

在常压 DSC 曲线上无法观察到明显的分解过程,在 $197.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右形成一个微弱的吸热峰。 $\text{DAATO}_{3.5}$ /NC 混合体系在 $205.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $249.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 形成两个明显的放热分解峰,观察 $\text{DAATO}_{3.5}$ /NC 混合体系与 $\text{DAATO}_{3.5}$ 及 NC 单组分的 DSC 曲线可以发现, $\text{DAATO}_{3.5}$ /NC 曲线上的两个分解峰与 $\text{DAATO}_{3.5}$ 和 NC 单组分的分解峰有着明显的对应关系。与 NC 单组分的分解峰相比,峰温下降 $2.8 \text{ }^\circ\text{C}$;与 $\text{DAATO}_{3.5}$ 单组分的分解峰相比,峰温下降 $0.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由炸药与接触材料相容性的 DSC 评价标准^[11](表 2)可知,属于轻微敏感等级,说明 $\text{DAATO}_{3.5}$ 和 NC 之间没有明显相互作用,混合后基本不影响各自的分解历程。 $\text{DAATO}_{3.5}$ /NG 混合体系在 $186.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $195.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 处形成一个较弱的分解双峰,在 $249.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 处形成一个明显的放热峰。对第一个分解双峰,推断应该是由于 $\text{DAATO}_{3.5}$ 的吸附作用阻碍了 NG 的挥发,使得少量 NG 发生分解。同时,由于 $\text{DAATO}_{3.5}$ 是一种由含不同配位氧数量的分子形成的混合物,NG 的分解产物可能使得某种 $\text{DAATO}_{3.5}$ 分子参与分解,从而形成一个双峰。第二个分解峰为 $\text{DAATO}_{3.5}$ 的放热分解,与 $\text{DAATO}_{3.5}$ 单组分的分解峰相比,峰温降低 $1.0 \text{ }^\circ\text{C}$,说明 NG 对 $\text{DAATO}_{3.5}$ 的分解没有明显的影响。



a. $\text{DAATO}_{3.5}$ /NC



b. $\text{DAATO}_{3.5}$ /NG

图 1 $\text{DAATO}_{3.5}$ 与双基组分的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of $\text{DAATO}_{3.5}$ with NC and NG

表 1 DAATO_{3.5}与NC及NG的DSC相容性

Table 1 Compatibility of DAATO_{3.5} with NC and NG by DSC /℃

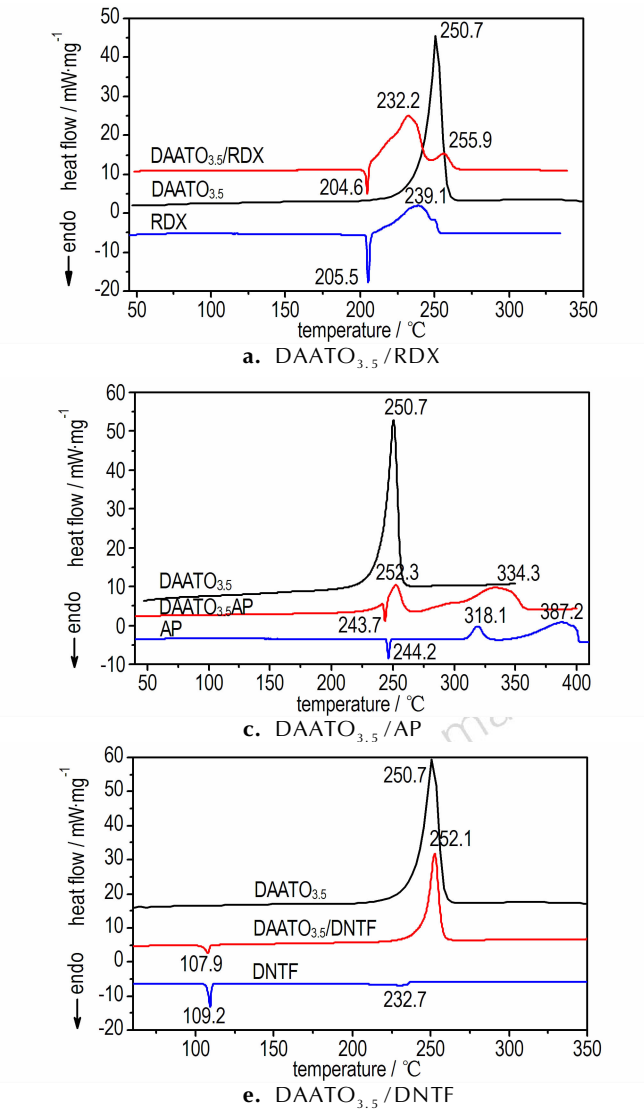
mixed system	T_{pm}	T_{p1}	ΔT_p	compatibility
DAATO _{3.5} /NC	205.3	208.1	2.8	slightly sensitized
DAATO _{3.5} /NG	249.7	250.7	1.0	compatible

Note: T_{p1} , the exothermic peak temperature which is lower in the two single component; T_{pm} , the exothermic peak temperature which is corresponding to the single component of the T_{p1} in the mixed system;
 $\Delta T_p = T_{p1} - T_{pm}$.

表 2 炸药与接触材料相容性的DSC评价标准^[11]

Table 2 DSC evaluated standards of compatibility for explosive and contacted materials^[11]

$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	≤ 2	3-5	6-15	>15
rating	compatible	slightly sensitized	sensitized	hazardous



3.1.2 DAATO_{3.5}和高能固体填料的相互作用

RDX、HMX 和 AP 是 CMDB 推进剂的典型氧化剂,Al 是 CMDB 推进剂的典型金属填料,DNTF 和 CL-20 是开发下一代高能 CMDB 推进剂新型三代高能材料。DAATO_{3.5} 与 RDX、HMX、AP、Al、DNTF 及 CL-20 的 DSC 曲线见图 2,DSC 数据见表 3。

表 3 DAATO_{3.5}与6种固体填料的DSC相容性

Table 3 Compatibility of DAATO_{3.5} with six solid fillers by DSC /℃

mixed system	T_{pm}	T_{p1}	ΔT_p	compatibility
DAATO _{3.5} /RDX	232.2	239.1	6.9	sensitized
DAATO _{3.5} /HMX	253.3	250.7	-2.6	compatible
DAATO _{3.5} /AP	252.3	250.7	-1.6	compatible
DAATO _{3.5} /Al	251.1	250.7	-0.4	compatible
DAATO _{3.5} /DNTF	252.1	250.7	-1.4	compatible
DAATO _{3.5} /CL-20	244.9	250.6	5.7	sensitized

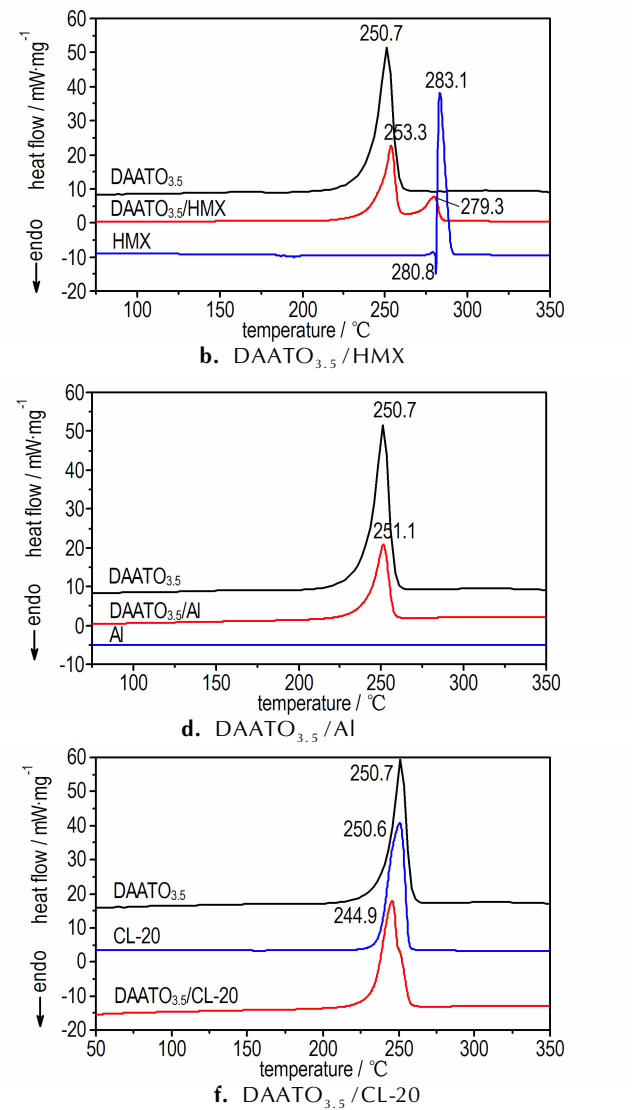


图 2 DAATO_{3.5}与6种高能固体填料的DSC曲线
Fig.2 DSC curves of DAATO_{3.5} with six solid fillers

由图 2 可知, Al 在测试温度内未发生反应; RDX 在 205.5 °C 处有一尖锐的晶型转变峰^[11], 在 239.1 °C 形成明显的放热分解峰; HMX 在 280.8 °C 处有一尖锐的晶型转变峰^[11], 在 283.1 °C 出现放热分解峰; AP 在 244.2 °C 处有一尖锐的晶型转变峰^[11], 在 318.1 °C 和 387.2 °C 出现两个放热分解峰; DNTF 在 109.2 °C 处形成一个明显的吸热熔融合峰, 在 232.7 °C 有一挥发吸热过程, 常压下未出现分解放热峰; CL-20 在 250.6 °C 出现放热分解峰, 对应一个快速的固相分解过程。DAATO_{3.5}/RDX 混合体系中 RDX 的晶型转变峰温为 204.6 °C, 较 RDX 单独存在时的转变温度下降 0.9 °C, 基本不受影响。DAATO_{3.5}/RDX 体系中 RDX 的分解峰温下降为 232.2 °C, 较单组分下降 6.9 °C; 同时, 混合体系中 DAATO_{3.5} 的分解峰温升高至 255.9 °C, 较单组分升高 5.2 °C; 从单组分的分解曲线可以看出, DAATO_{3.5} 的起始分解过程与 RDX 的分解过程温度重叠, 说明 DAATO_{3.5} 的分解产物可以促进 RDX 的分解, 从而使 RDX 的分解峰温有明显的降低; 而 RDX 的某些分解产物对 DAATO_{3.5} 的分解有一定的抑制作用, 说明 DAATO_{3.5} 与 RDX 之间存在明显的相互作用。DAATO_{3.5}/HMX 混合体系在 253.3 °C 和 279.3 °C 形成两个明显的放热分解峰, 未见 HMX 的晶型转变峰; 其中, DAATO_{3.5} 的分解峰较单组分升高 2.6 °C, 说明 HMX 的存在增加了 DAATO_{3.5} 的热稳定性; HMX 的分解峰较单组分下降了 3.8 °C, 且晶型转变峰消失。分析认为, 由于 HMX 的分解在 DAATO_{3.5} 的之后, DAATO_{3.5} 的快速放热使得 HMX 的晶型转变迅速完成, 并促使 HMX 提前分解。DAATO_{3.5}/AP 混合体系使 AP 晶型转变温度下降 0.5 °C, 使 DAATO_{3.5} 的分解峰温提高 1.6 °C, 说明 AP 的晶型转变基本不受 DAATO_{3.5} 影响, 而 AP 在 250 °C 尚未分解, 因此对 DAATO_{3.5} 的分解没有明显影响。但是 DAATO_{3.5}/AP 混合体系使 AP 的高温分解峰降低 52.9 °C, 并使 AP 的分解双峰变为单峰, 这一现象可能是由于 DAATO_{3.5} 的分解产物与 AP 低温分解过程离解出来的 HClO₄、ClO₃、ClO 等强氧化性气态中间产物发生了强烈反应^[11], 从而导致 AP 分解温度前移。DAATO_{3.5}/Al 和 DAATO_{3.5}/DNTF 混合体系的分解峰温比 DAATO_{3.5} 单组分分别提高 0.4 °C 和 1.4 °C, 分解峰型基本不变, 说明 DAATO_{3.5} 与 Al 和 DNTF 之间没有明显的相互作用。DAATO_{3.5}/CL-20 混合体系的分解峰温较单组分的峰温下降了 5.8 °C。由单组分的分解曲线发

现, DAATO_{3.5} 和 CL-20 的分解峰温和分解区间几乎完全重合, 且 DAATO_{3.5}/CL-20 体系的分解峰型与单组分的分解峰型保持一致。认为 DAATO_{3.5} 和 CL-20 的分解产物可能对彼此的分解表现出一定的促进作用, 使分解峰温出现较明显的降低。

3.1.3 DAATO_{3.5} 和其它助剂的相互作用

C. B 是 CMDDB 推进剂的燃烧性能调节剂, C₂ 和 Res 是 CMDDB 推进剂的常用的安定剂, DINA 是 CMDDB 推进剂的增塑剂。DAATO_{3.5} 与 C. B、C₂、DINA 及 Res 的 DSC 曲线见图 3, DSC 数据见表 4。

表 4 DAATO_{3.5} 与 4 种助剂的 DSC 相容性

Table 4 Compatibility of DAATO_{3.5} with four additives by DSC °C

mixed system	T_{pm}	T_{pl}	ΔT_p	compatibility
DAATO _{3.5} /C. B	254.3	250.7	-3.6	compatible
DAATO _{3.5} /C ₂	250.9	250.7	-0.2	compatible
DAATO _{3.5} /DINA	197.7	201.9	4.2	slightly sensitized
DAATO _{3.5} /Res	250.4	250.7	0.3	compatible

由图 3 可知, C. B 在测试温度内未发生反应; C₂ 和 Res 在 121.3 °C 和 110.4 °C 处出现一熔融吸热峰, 在常压下存在一个明显的挥发吸热过程, 未见分解放热峰; DINA 在 54.2 °C 处有一熔融峰, 在 201.9 °C 有一放热峰。DAATO_{3.5}/C. B 混合体系在 254.3 °C 形成放热峰, 较 DAATO_{3.5} 的峰温提高 3.6 °C, 说明 C. B 可以增强 DAATO_{3.5} 的热稳定性。DAATO_{3.5}/C₂ 混合体系在 120.4 °C 形成吸热峰, 在 250.9 °C 形成放热峰; 与各自的单组分相比基本没变, 说明 DAATO_{3.5} 与 C. B 之间没有明显的相互作用。DAATO_{3.5}/DINA 混合体系中, DAATO_{3.5} 使 DINA 的分解峰温下降 4.2 °C, 而 DINA 对 DAATO_{3.5} 的峰温没有影响, 说明 DAATO_{3.5} 和 DINA 之间的相互作用较弱。DAATO_{3.5}/Res 混合体系分别在 109.8 °C 和 250.4 °C 出现熔融吸热峰和放热分解峰, 与单组分的峰温基本一致; 单纯从峰温看, 似乎 Res 与 DAATO_{3.5} 之间没有明显的相互作用, 但从 DAATO_{3.5}/Res 混合体系的峰型可以看出, 与 DAATO_{3.5} 单组分分解峰相比, 混合体系中 DAATO_{3.5} 的分解峰基本被削平, 说明 Res 与 DAATO_{3.5} 发生了复杂的相互作用, 使 DAATO_{3.5} 的分解放热显著降低。这种复杂的相互作用还需要结合其他研究手段进行更深的研究。

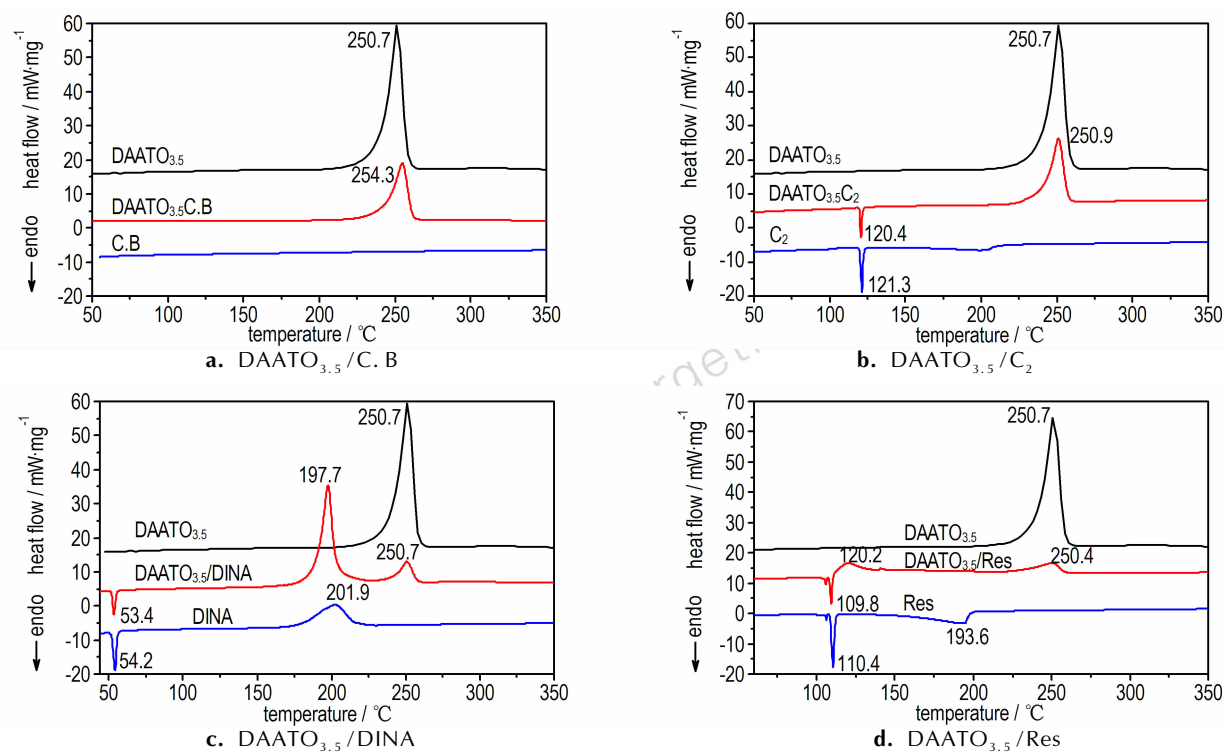


图3 DAATO_{3.5}与4种助剂的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of DAATO_{3.5} with four additives

3.2 DAATO_{3.5}与CMDB组分相容性的VST研究

由DSC分析结果可知,DAATO_{3.5}与RDX,CL-20及Res具有较强的相互作用,但这些相互作用都是在较高温度下的表现。通常认为高温下相容的体系低温下也相容,而高温下不相容的体系在低温时的情况则需要进一步验证。真空安定性试验温度恒定且温度较低,更接近含能材料的实际使用温度。为进一步考察DAATO_{3.5}与CMDB组分的相容性,在100℃连续加热48h条件下,对RDX,CL-20、Res及一些典型组分与DAATO_{3.5}的相容性进行了验证,结果见表5。

由表5可知,DAATO_{3.5}/CL-20、DAATO_{3.5}/DINA体系的放气增量为负增长,说明它们在100℃条件下可以抑制彼此的低温分解。这与DSC实验在较高温度时分解峰温的降低明显不同。这种相对低温下的相互抑制和高温时的相互促进,说明DAATO_{3.5}/CL-20、DAATO_{3.5}/DINA体系低温下与高温下的分解机理不同。分析认为,100℃的实验温度与DAATO_{3.5}/CL-20、DAATO_{3.5}/DINA体系中各单组分的分解温度相差较远,各组分尚未开始分解;而对应低温时的分解机理,又表现为相互抑制,因此,放气净增量为负值。就相容性而言,由炸药与接触材料相容性的VST评价标准(表6)可知,低温下的相互抑制作用有利于他们之间的化学

安定。DAATO_{3.5}/RDX、DAATO_{3.5}/Res体系的放气增量明显放大,说明在较低温度下就可以促进彼此的分解,不利于它们之间的化学相容。

表5 DAATO_{3.5}与几种组分的VST相容性

Table 5 Compatibility of DAATO_{3.5} with some components by VST method

mixed system	$\Delta V / \text{mL}$	compatibility
DAATO _{3.5}	3.04	
DAATO _{3.5} /NC	-1.34	compatible
DAATO _{3.5} /RDX	4.2	moderate reaction
DAATO _{3.5} /HMX	2.6	compatible
DAATO _{3.5} /AP	1.9	compatible
DAATO _{3.5} /CL-20	-0.75	compatible
DAATO _{3.5} /Res	5.9	incompatible
DAATO _{3.5} /DINA	-1.66	compatible

Note: $\Delta V = V_m - (V_1 + V_2)$, V_m , gas volume of the mixed system, V_1 & V_2 , gas volume of each single component.

表6 炸药与接触材料相容性的VST评价标准

Table 6 VST evaluated standards of compatibility for explosive and contacted materials

$\Delta V / \text{mL}$	<3	3-5	>5
rating	compatible	moderate reaction	incompatible

3.3 DAATO_{3.5}与 CMDDB 推进剂全组分的相容性

为了更加全面考察 DAATO_{3.5}与推进剂多组分混合体系的相容性,采用浆浇铸工艺,在推进剂实际固化温度条件下考察了 DAATO_{3.5}与典型 CMDDB 推进剂药浆的相容性。

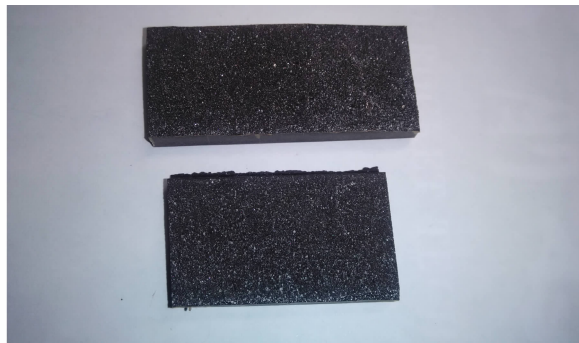


图4 含 DAATO_{3.5}的 CMDDB 推进剂断面

Fig.4 Cut-away view of CMDDB propellant containing DAATO_{3.5}

含 DAATO_{3.5}的 CMDDB 推进剂断面如图4所示,由图4可知,含 DAATO_{3.5}的 CMDDB 推进剂在实际工艺条件下可以安全固化。在72 h 固化周期内,定期观察推进剂试验样品未发现异常反应。固化完成后形成的推进剂断面无气孔产生,推进剂均匀致密,可判断在固化过程中,DAATO_{3.5}未与 CMDDB 推进剂组分发生明显化学反应,DAATO_{3.5}可以在 CMDDB 推进剂中开展应用研究。

4 结 论

(1) DAATO_{3.5}与 NC、NG、HMX、DNTF、CL-20、Al、DINA 及 C.B 之间没有明显的相互作用,基本不影响各自的分解历程,DAATO_{3.5}与这些组分的相容性较好。

(2) DAATO_{3.5}与 RDX 之间存在明显的相互作用,DAATO_{3.5}使 RDX 的分解峰温下降 6.9 °C, RDX 使混合体系放气量变大; DAATO_{3.5}与 Res 之间存在复杂的相互作用,Res 对 DAATO_{3.5}的分解峰温没有影响,但可以显著改变 DAATO_{3.5}的分解峰型,且混合体系的放气量明显增大。在配方设计时应避免 DAATO_{3.5}与这些组分的搭配。

(3) 高氯酸铵(AP)对 DAATO_{3.5}的分解峰温没有明显的影响; DAATO_{3.5}可使 AP 的起始分解温度从 310 °C 降至 275 °C,并使 AP 的低温分解峰和高温分解峰合并成一个分解单峰,分解峰温较 AP 的高温分

解峰温下降 52.9 °C。若将 DAATO_{3.5}作为一种燃速助剂与 AP 搭配使用,应对含 AP 的 CMDDB 推进剂的燃速提高带来有益的帮助。

(4) DAATO_{3.5}与 HMX-CMDB 推进剂多组分混合体系在 70 °C 下可以安全固化,形成的含 DAATO_{3.5}的 CMDDB 推进剂均匀致密,可以开展其在 CMDDB 推进剂中的应用研究。

参考文献:

- [1] Chavez D, Hiskey M. 1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17: 357-377.
- [2] 周阳, 龙新平, 王欣, 等. 高氮含能化合物的研究新进展[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 315-320.
ZHOU Yang, LONG Xin-ping, WANG xin, et al. Review on high-nitrogen energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 315-320.
- [3] Chavez D, Hiskey M. Tetrazine Explosives[J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 4(29): 209-215.
- [4] 阳世清, 岳守体. 国外四嗪四唑类高氮含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231-235.
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231-235.
- [5] 阳世清, 徐松林, 黄亨建, 等. 高氮化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526-535.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compounds and their energy materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526-535.
- [6] 巨荣辉, 樊学忠, 蔚红建, 等. 铅铜盐对 DAATO_{3.5}热分解特性的影响[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1): 91-97.
JU Rong-hui, FAN Xue-zhong, WEI Hong-jian, et al. Influence of lead and copper compounds on thermal decomposition behavior of DAATO_{3.5}[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(1): 91-97.
- [7] 张兴高, 张炜, 朱慧, 等. 3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋喃(DNOAF)的热分解特性[J]. 推进技术, 2007, 28(4): 445-448.
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. The decomposition of 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran (DNOAF) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2007, 28(4): 445-448.
- [8] 巨荣辉, 樊学忠, 刘子如, 等. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪(DHT)与固体推进剂组分的相互作用[J]. 火炸药学报, 2013, 36(4): 78-82.
JU Rong-hui, FAN Xue-zhong, LIU Zi-ru, et al. Interaction of 3,6-Dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine (DHT) with Main Components of Solid Propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & propellants*, 2013, 36(4): 78-82.
- [9] 毕福强, 樊学忠, 付小龙, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二胍盐和 CMDDB 推进剂组分的相互作用研究[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(2): 214-218.
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, FU Xiao-long, et al. Interaction of dihydroxylammonium 5,5'-bis(tetrazole-1,1'-diolate) with CMDDB propellant components[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(2): 214-218.
- [10] 王琼, 蔚红建, 李吉祯, 等. 偶氮四唑三氨基胍盐与推进剂组份

的相容性[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 689-693.

WANG Qiong, WEI Hong-jian, LI Ji-zhen, et al. Compatibility of triaminoguanidinium azotetrazolate with main components of propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 689-693.

[11] 刘子如. 含能材料热分解[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 21-26, 82-84.

LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 21-26, 82-84.

Interaction and Compatibility of DAATO_{3.5} with Main Components of CMDB Propellant

JU Rong-hui, LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, WEI Hong-jian, LUO Yi-ming, JIANG Qiu-li

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

Abstract: The interaction and compatibility of *N*-oxidation-3,3'-azobis(6-diamino-1,2,4,5-tetrazine) (DAATO_{3.5}) with main components of modified composite double-base (CMDB) propellant were studied by using differential scanning calorimetry (DSC) and vacuum stability test (VST) method, and the compatibility of DAATO_{3.5} with mixture system of CMDB propellant was investigated by curing experiment of propellant at 70 °C. DSC results show that there are no obvious interaction between DAATO_{3.5} with nitrocellulose (NC), nitroglycerine (NG), cyclotetramethylenete-tranitramine (HMX), 3,4-dinitrofurazano-furoxan (DNTF), aluminum powder (Al), *N*-nitrodihydroxyethylaminodinitrate (DINA), carbon black (C. B) and 1,3-dimethyl-1,3-diphenylurea (C₂). There are obvious interaction between DAATO_{3.5} with cyclotrimethylene-trinitramine (RDX), hexanitrohexaazaiso-wurtzitan (CL-20) and resorcinol (Res). Res is found no influence on peak temperature but can obviously change the peak profile of DAATO_{3.5}. Ammonium perchlorate (AP) has no interaction with DAATO_{3.5}, while DAATO_{3.5} can remarkably decrease the onset temperature of AP from 310 °C to 275 °C and make the double decomposition peak of AP merge into one decomposition peak, with the decomposition peak temperature decreasing 52.9 °C than the high decomposition peak temperature of AP. VST results show that DAATO_{3.5} with AP is compatible, with Res is incompatible and with RDX have moderate reaction. It was experimentally show that DAATO_{3.5}/CMDB propellant could be safety prepared uniformly and compactly at 70 °C. It can be concluded that DAATO_{3.5} may be applied to CMDB propellant.

Key words: *N*-oxidation-3,3'-azobis(6-diamino-1,2,4,5-tetrazine) (DAATO_{3.5}); interaction; compatibility; differential scanning calorimetry (DSC); vacuum stability test (VST); curing experiment of propellant

CLC number: TJ55; V512.2

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.007