

文章编号:1006-9941(2022)06-0604-07

DNTF原位红外热分解动力学及机理

南海^{1,2},潘清²,姜帆²,王焯军¹,金朋刚²,张坤²

(1. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了深入研究3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)特征基团的热分解特性,采用差示扫描量热法(DSC)、快速扫描傅里叶变换红外光谱法(FTIR)分析了DNTF的凝聚相热分解特性;利用变温红外原位池技术在2.5,5.0,10.0 °C·min⁻¹等三种升温速率下研究了DNTF的特征基团随时间(温度)的变化;采用Coats-Redfern法计算得到了DNTF的硝基、呋咱环、氧化呋咱环的热分解动力学参数;基于DNTF的特征基团热分解特性,推测了DNTF的热分解机理。结果表明:DNTF特征基团的热分解受三维扩散机理控制,DNTF分子内的基团反应活性为硝基>氧化呋咱环>呋咱环,随着加热速率提高,各基团的反应活性表现出增大的趋势。推测DNTF热分解过程为C—NO₂先断裂,然后连接呋咱环和氧化呋咱环的C—C键断裂,最后氧化呋咱环和呋咱环中N—O键断裂,且氧化呋咱环比呋咱环更快发生分解。

关键词: 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF);快速扫描傅里叶变换红外光谱法(FTIR);热分解;分解机理

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021128

1 引言

呋咱类(含氧化呋咱类)炸药是高能量密度化合物(HEDC)研发的重要方向^[1-2],研究发现一个氧化呋咱基代替一个硝基,可以使密度提高0.06~0.08 g·cm⁻³,爆速提高约300 m·s⁻¹^[3]。3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)是一种典型的呋咱类化合物,密度为1.937 g·cm⁻³,爆速为9250 m·s⁻¹,爆热为5799 kJ·kg⁻¹,熔点为106~111 °C,其能量高于HMX(环四亚甲基四硝铵),与CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷)炸药相接近,因其具有熔点低、能量高、稳定性好等特点的性能而受到了广泛的关注,并在炸药、传爆药、推进剂、发射药等领域进行了相关应用研究^[4-19]。

在DNTF热分解研究方面已开展了相关研究工作,DNTF属于液相分解,能与催化剂充分作用;与非等温条件下比较,DNTF的绝热热分解具有较高的活

化能和指前因子^[20],一旦超过一定温度后DNTF将迅速分解。西安近代化学研究所等利用差示扫描量热(DSC)^[21-23]和等温加热测试^[24],通过对不同条件(压强、加热速率、温度等)下DNTF的活化能、指前因子以及爆炸临界温度进行分析,认为DNTF在低温下具有良好的热稳定性,其热稳定性接近HMX。刘芮^[25]通过动态测压热分析技术(DPTA)与气体质谱仪联合测试发现,DNTF的气体产物有CO、N₂、NO、N₂O、CO₂、NO₂等,低熔点炸药的DPTA热分解是通过C—NO₂断裂生成NO₂,通过—NO₂→—ONO重排后断键生成NO和CO,且存在CO+NO₂→CO₂+NO平衡反应;任晓宁^[26]根据快速扫描傅里叶变换红外光谱对DNTF裂解气相产物的实时跟踪分析,认为DNTF分解首先从C—NO₂开始,存在均裂生成NO₂和异构化生成NO两条竞争分解的可能途径。蒋秋黎等^[27]探究了铅、铜盐催化剂对DNTF炸药热分解及烤燃响应特性,发现选择合适的有机铜盐催化剂可有效降低DNTF基炸药的热响应等级,这与DNTF分解机制是密切相关的。虽然前期研究已获得了DNTF材料自身的热分解特性,但是针对DNTF分子中各个基团热分解性能的相关研究不足,对DNTF的详细热分解机理尚不完全明晰。

收稿日期:2021-05-13;修回日期:2021-07-24

网络出版日期:2022-03-28

作者简介:南海(1980-),男,研究员,主要从事军用混合炸药相关研究。e-mail:walese_2000@sina.com

通信联系人:王焯军(1965-),男,教授,主要从事含能材料相关研究。e-mail:wangxj503@sina.com

引用本文:南海,潘清,姜帆,等. DNTF原位红外热分解动力学及机理[J]. 含能材料,2022,30(6):604-610.

NAN Hai, PAN Qing, JIANG Fan, et al. Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of DNTF by in Situ Infrared Technology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6):604-610.

因此,为了进一步探究 DNTF 分子中各个基团热分解性能,本研究通过测试 DNTF 不同温度的红外特性,分析其分解过程中官能团的变化情况,获得在不同升温速率下 DNTF 的特征基团随温度的变化规律,获取分解动力学参数及机理函数。同时,结合分子动力学方法对 DNTF 特征基团的热分解特性及分子结构进行建模和计算,推测获得 DNTF 的热分解机理。

2 实验部分

2.1 材料与仪器

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF),白色粉末,样品纯度大于 99%,西安近代化学研究所,其分子式为 $C_6O_8N_8$,化学结构式见图 1。

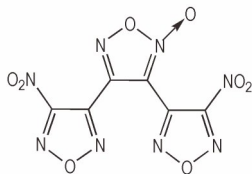


图 1 DNTF 分子结构图

Fig.1 Molecular structure diagram of DNTF

DSC Q200 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司;傅里叶变换红外光谱仪, NEXUS 870 型,美国 Thermo-Fisher 公司;变温红外池原位池,检测器为电热型氘代硫酸三甘肽(DTGS),敞口无窗片型,厦门大学。

2.2 实验条件

DSC 实验:气氛为动态高纯氮,流量 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,压强为 0.1 MPa ,升温速率为 $5.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,试样质量为 $(1.0 \pm 0.01) \text{ mg}$,试样皿为铝池。

变温红外光谱原位池实验:变温反应池升温速率为 $2.5, 5.0, 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,检测温度范围: $25 \sim 465 \text{ }^\circ\text{C}$,红外光谱分辨率为 4 cm^{-1} ;扫描速率为 $1.8988 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。将 0.7 mg 待测样品粉碎成粉末状,加入干燥研细的溴化钾粉末 150 mg ,充分研磨后压片,即可获得直径 13 mm ,厚约 1 mm 的透明或均匀半透明的盐片,放入变温池中,待测。

3 结果与讨论

3.1 官能团红外光谱特性

为了对常温下 DNTF 的特征官能团进行分析,对其在常温下红外吸收峰进行研究,结果如图 2 所示。

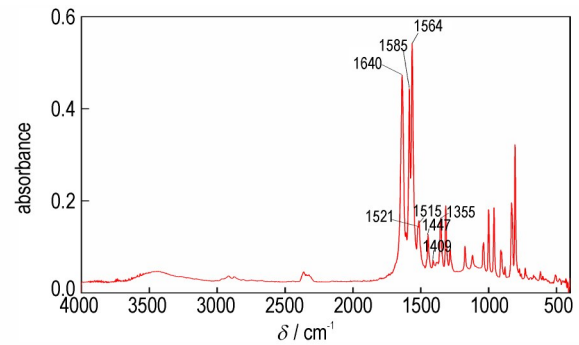


图 2 DNTF 红外谱图 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.2 FTIR of DNTF ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

DNTF 分子结构主要由氧化呋咱环、呋咱环以及硝基等基团组成,其中氧化呋咱环的骨架振动特征频率为 $1640, 1515, 1447 \text{ cm}^{-1}$,呋咱环的骨架振动特征频率为 $1585, 1564, 1447, 1409 \text{ cm}^{-1}$,硝基的对称伸缩振动为 1355 cm^{-1} ,非对称伸缩振动为 1521 cm^{-1} 。

采用 DSC 方法对 DNTF 热分解过程进行研究,得到 DSC 曲线如图 3 所示。

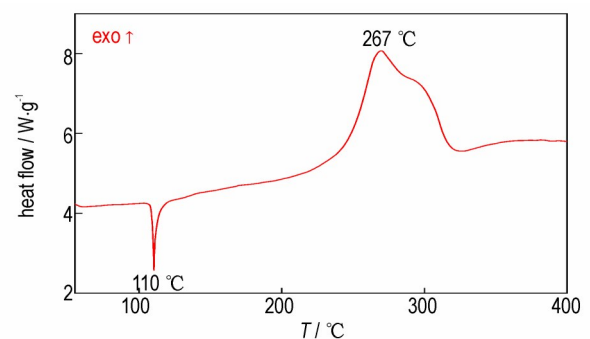


图 3 升温速率 $5.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 DNTF 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of DNTF at heating rate of $5.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

由图 3 可知,在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, DNTF 出现一个吸收峰,这主要是由于 DNTF 发生了熔化现象,即发生了由固相向液相的转变;随着温度的升高,出现了放热峰,峰值温度为 $267 \text{ }^\circ\text{C}$,表明 DNTF 的加热分解过程可分为二个阶段:第一阶段为 DNTF 炸药熔化阶段,第二阶段为 DNTF 炸药分解阶段。在此基础之上,获得了不同温度熔化阶段 DNTF 的红外光谱如图 4 所示。

由图 4 可知,在 DNTF 熔化发生前,随着温度不断升高, DNTF 炸药的特征峰及其吸收光谱度并没发生显著变化,当温度达到熔点 ($100 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$) 附近时,硝基、氧化呋咱环以及呋咱环等特征峰的吸收强度有所降低, 1640 cm^{-1} 与 1585 cm^{-1} 之间特征区一些裂分的谱带发生了合并现象,呋咱环区域 (1585 cm^{-1} 与 1564 cm^{-1}) 进而形成了一个较宽的谱带,这一现象主

要是在热作用条件下, 炸药分子结构的基团振动获得释放, 红外活性增强所导致^[28]。

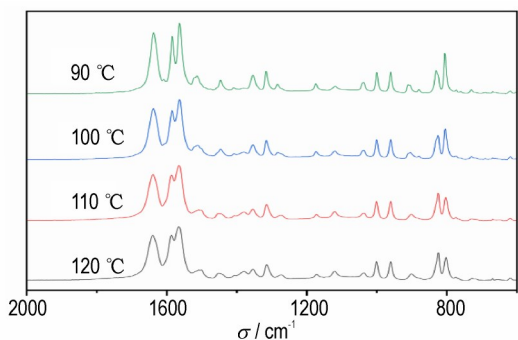


图4 熔化阶段不同温度下DNTF的红外光谱曲线

Fig.4 IR spectrum curves of DNTF at different temperatures in melting stage

3.2 特征基团动力学参数

根据DSC热分解特性, DNTF的变温红外光谱可分为熔化阶段和反应分解阶段, DNTF特征基团的动力学参数是基于反应分解阶段进行计算, 选择具有代表性且峰值明显的基团特征峰, 其中取DNTF的氧化呋咱环(1640 cm⁻¹), 呋咱环(1585 cm⁻¹、1564 cm⁻¹), 硝基(1355 cm⁻¹)的峰面积相对值为相对红外吸收强度, 测试获得了2.5、5.0、10 °C·min⁻¹等三种升温速率下的变化曲线, 将峰值面积随温度(时间)变化关系转换为转化率(α)与温度(时间)的关系为:

$$\alpha = \frac{S_{\max} - S_x}{S_{\max} - S_{\min}} \quad (1)$$

式中, α为转化率, S_x为某一温度下的峰面积值, °C⁻¹, S_{min}、S_{max}为分解范围内峰值面积的最小值、最大值。

DNTF的三种不同特征基团在不同升温速率下的转化率曲线如图5所示。

由于采用Coats-Redfern法^[29](式(2))可对材料分解机理函数进行推测, 故针对转化率与温度的变化关

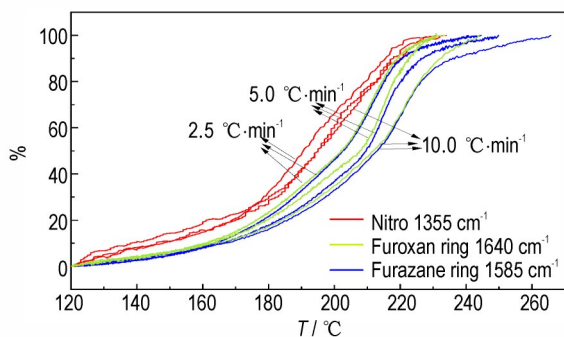


图5 硝基、呋咱环和氧化呋咱环的红外热解曲线

Fig.5 Decomposition curves of nitro, furazan ring and furoxan ring

系, 使用该方法分别计算获得不同加热速率条件下的硝基、氧化呋咱环、呋咱环的活化能与指前因子等动力学参数。

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{AR}{\beta E_a} \quad (2)$$

式中, G(α)为机理函数方程; T为温度, K; α为转化率; β为升温速率, K·min⁻¹; A为指前因子, s⁻¹; R为气体常数, 8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; E_a为表观活化能, J·mol⁻¹。

通过特征基团转化率(10%~80%)的数据计算获得了基团的活化能(E_a)和指前因子(lnA), 结果显示DNTF炸药三种特征基团的热分解受到三维扩散机理控制, 反应机理服从Jander方程^[30], 机理函数方程为(1-(1-α)^{1/3})², 具有较高的相关系数(r>0.99), 三种特征基团的动力学参数见表1。

表1 三种特征基团的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of the three characteristic groups

characteristic group	β / °C·min ⁻¹	E _a / kJ·mol ⁻¹	lnA / s ⁻¹	r
nitro	2.5	139.8	31.4	0.9964
	5	129.5	29.2	0.9922
	10	125.8	28.7	0.9925
furoxan ring	2.5	147.7	32.7	0.9980
	5	138.0	30.5	0.9957
	10	136.7	30.5	0.9973
furazan ring	2.5	155.4	34.7	0.9988
	5	148.2	33.0	0.9933
	10	141.9	31.7	0.9963

Note: β is heating rate, E_a is activation ability, A is pre-referential factor, r is the correlation coefficient.

通过表1三种不同加热速率条件的材料特征基团的动力学参数对比, 可以发现随着加热速率提高, 三种官能团呈现出了活化能降低、反应速率加快的趋势, 其中氧化呋咱环与呋咱环的Arrhenius方程曲线出现了“等反应速率”的交叉点, 表明随着温度升高, 氧化呋咱环与呋咱环的反应速率趋于一致。

DNTF试样在变温红外原位池中受热分解, 凝聚相热分解产物主要官能团的红外吸收强度与温度(时间)变化关系见图6。

根据阿伦尼乌斯公式(Arrhenius方程^[31]), 结合表1的动力学参数, 计算获得了2.5、5.0、10 °C·min⁻¹加热速率条件下各官能团的lnk与1/T的关系曲线见图7。

由图7曲线可知, 在不同升温速率环境中, 各个基

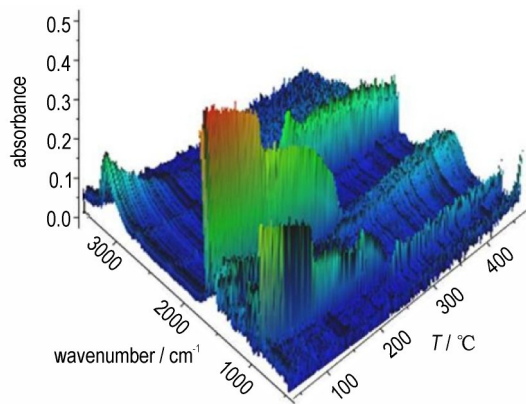


图6 DNTF 三维红外光谱

Fig.6 Three dimensional IR spectra of DNTF

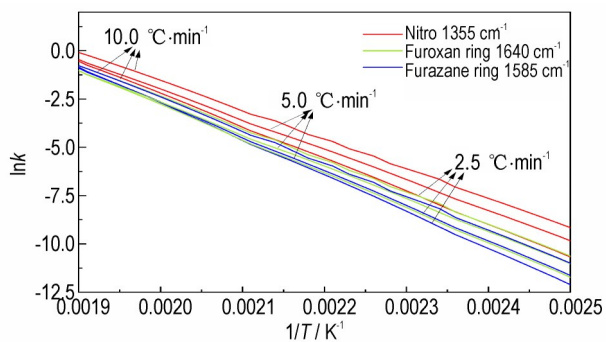


图7 DNTF 温度倒数与反应速率对数拟合曲线

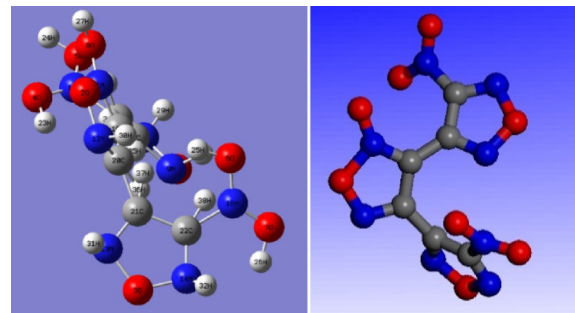
Fig.7 The reciprocal of temperature and the logarithmic fitting curve of reaction rate of DNTF

团的反应速率随温度升高而增大,反应速率快慢顺序为:硝基>氧化呋咱基团>呋咱基团,即在相同温度条件下,硝基反应速率更快;在相同反应速率条件下,硝基的反应温度更低,因此硝基表现出了活化能低、反应速率快的特点,可推测在整个热分解温度范围内,DNTF的分解反应首先发生在C—NO₂硝基的断裂。

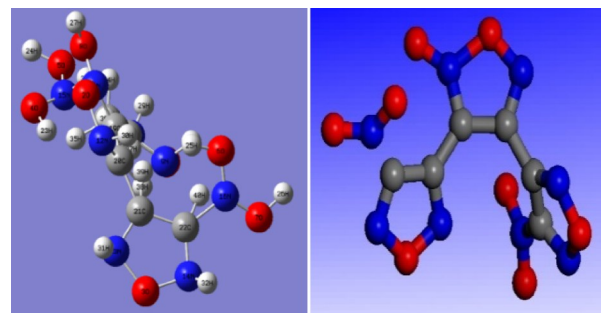
由X-射线单晶分析^[32]可知,DNTF分子结构中的最长化学键为呋咱环连接的C—N键(1.459、1.442 Å)、氧化呋咱环与呋咱环连接的C—C键(1.445、1.472 Å)。针对DNTF分子结构可能存在C—N键或C—C键的断裂形式,通过Materials studio程序和Dmol3软件包,采用GGA/PBE泛函的方法^[33]进行DNTF分子三种不同构型(见图8)优化和能量计算,其中所有的计算都在相同的理论水平下进行,以计算所有结构的频率来验证结构的稳定性(过渡态有且只有一个虚频),不同构型能量计算结果见表2。

由表2数据计算可以看出,C—N键断裂所需的能量小于C—C键断裂的能量,即DNTF分子加热分解时,脱去NO₂官能团更易发生。事实上,快速热裂解

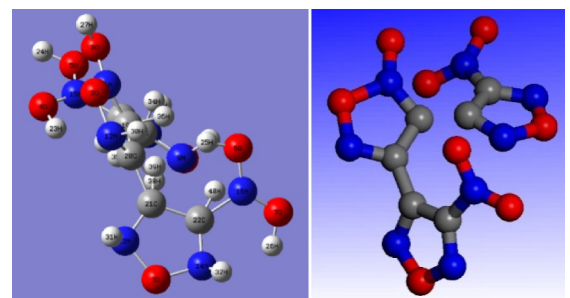
试验显示^[26],DNTF炸药在初期生成的NO量较大,没有检测到大分子量的分子碎片,说明DNTF热分解时分解速度大且完全生成小分子,因此进一步验证了DNTF炸药热分解的“引发点”应为呋咱环上的C—N硝基。



a. structure I (DNTF molecular)



b. structure II (C-N bond break of DNTF molecular)



c. structure III (C-C bond break of DNTF molecular)

图8 不同DNTF分子构型图

Fig.8 Configuration diagrams of different DNTF molecules

表2 不同DNTF分子构型能量计算结果

Table 2 Energy calculation results for different DNTF molecular configurations

structure	structure I (DNTF)	structure II (C—N)	structure III (C—C)
energy(Ha)	-1267.1730257	-1267.1730521	-1267.1734294

呋咱环中的C、N、O元素几乎处于一个面,氧化呋咱环内C、N、O元素以及环外的氧元素处于共面,但是二个呋咱环与氧化呋咱环并不处于同一个平面;在平面的呋咱环上电子将形成一个共轭大π键,而氮

氧键(N—O)的键长接近或超过了其单键键长,难以有效参与环的共轭,从而导致整个分子共轭性较弱,因此,N—O键成为影响呋咱环热稳定性的薄弱环节。由于氧化呋咱环外的氧原子具有亲电作用,造成氧化呋咱环内N—O的键长(1.440 Å)大于呋咱环内的N—O键键长(1.366~1.379 Å),进一步弱化氧化呋咱环内的N—O的共轭效应,导致虽然氧化呋咱环和呋

咱环的热分解反应均发生在环内N—O键,但是氧化呋咱环更容易发生化学反应,文中前述基团活化能的数据也进一步证明了这一点。

3.3 热分解机理分析

根据DNTF特征基团的红外吸收强度与温度变化规律、特征基团的动力学参数以及分子结构特性等,推测DNTF的热分解机理主要为3步,如图9所示。

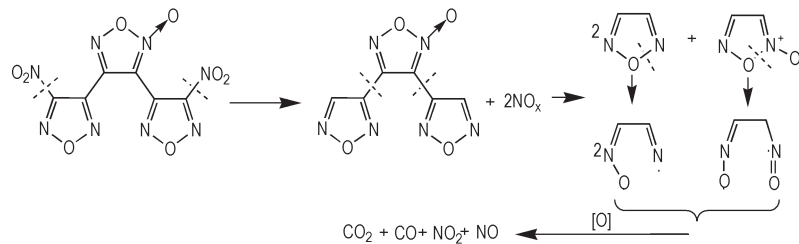


图9 DNTF热分解机制

Fig.9 Thermal decomposition mechanism of DNTF

由图9可知,DNTF的分解过程为:

第一步为呋咱环外连接的硝基发生分解反应,形成氮氧化物;

第二步为呋咱环与氧化呋咱环连接的C—C键发生断裂;

第三步为随着温度不断提升,氧化呋咱环和呋咱环中N—O键的共轭效应相对较弱,N—O键断裂,导致反应的进一步发生^[34],其中由于氧化呋咱环活化能相对较低,氧化呋咱环比呋咱环更快发生分解,最终形成CO、CO₂、NO、NO₂等产物。

4 结论

本研究通过分析DNTF原位红外热分解动力学及机理,得出结论如下:

(1)DNTF的硝基、氧化呋咱环、呋咱环等特征基团热分解受到三维扩散机理控制,机理函数方程为 $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$;由不同加热速率下的特征基团动力学参数显示,DNTF特征基团的反应活性为硝基>氧化呋咱环>呋咱环,随着加热速率提高,反应活性呈增大的趋势。

(2)DNTF热分解机理可分为3个步骤:首先分子中的硝基发生断裂;其次为呋咱环与氧化呋咱环连接的C—C键发生断裂;最后为氧化呋咱环和呋咱环中N—O键断裂,且氧化呋咱环比呋咱环更快地发生分解反应。

参考文献:

- [1] ALEXANDER A L, DMITRY M B, LEONID L F, et al. Nitro-, cyano-, and methyl furoxans, and their bis-derivatives: From green primary to melt-cast explosives[J]. *Molecules*, 2020, 25 (24): 5836.
- [2] ZHANG Jun-lin, ZHOU Jing, BI Fu-qiang, et al. Energetic materials based on poly furazan and furoxan structures[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(9): 2375-2394.
- [3] 张朝阳, 舒远杰, 王新锋, 等. 呋咱及其自由基结构和性质的理论研究[J]. *含能材料*, 2014, 12(4): 222-226. ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, WANG Xin-feng, et al. Theoretical study on structures and properties of furazan and its radicals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 12(4): 222-226.
- [4] 邹政平, 赵凤起, 张明, 等. DNTF应用技术研究进展[J]. *爆破器材*, 2019, 48(4): 11-16. ZOU Zheng-ping, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ming, et al. Research Progress of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan performances and its applications[J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(4): 11-16.
- [5] KAZAKOV A I, DASHKO D V, NABATOVA A V, et al. Thermochemical and energy characteristics of DNTF and DNFF[J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2018, 54(2): 147-157.
- [6] SONG Liang, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Crystal morphology of 3, 4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan in methanol and acetic acid/water solutions by spiral growth mechanism[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(7): 1125-1132.
- [7] 王红星, 高杰, 沈飞, 等. 一种DNAN/DNTF基不敏感炸药金属驱动能力的研究[J]. *爆破器材*, 2020, 49(4): 21-26. WANG Hong-xing, GAO Jie, SHEN Fei, et al. Metal acceleration ability of a DNAN/DNTF-based insensitive explosive[J]. *Explosive Materials*, 2020, 49(4): 21-26.
- [8] 罗一鸣, 沈飞, 蒋秋黎, 等. 两种密度DNTF装药的驱动性能及其产物状态方程[J]. *火炸药学报*, 2020, 44(2): 175-180.

- LUO Yi-ming, SHEN Fei, JIANG Qiu-li, et al. Driving performance and JWL EOS of two kinds of DNTF charges with different density [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 44(2): 175-180.
- [9] 高杰,王浩,罗一鸣等. DNAN/DNTF 混合体系的二元相图及其机械感度研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 213-218.
GAO Jie, WANG Hao, LUO Yi-ming, et al. Study on binary phase diagram of DNAN/DNTF mixed system and its mechanical sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 213-218.
- [10] HE Y M, GUO X T, LONG Y L, et al. Inkjet printing of GAP/NC/DNTF based microscale booster with high strength for pyro MEMS [J]. *Micromachines*, 2020, 11(4): 415-415.
- [11] 王浩,高杰,陶俊,等. DNTF/HATO 混合体系安全性及分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 897-901.
WANG Hao, GAO Jie, TAO Jun, et al. Safety performances and molecular dynamics simulation of DNTF/HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 897-901.
- [12] HANSEN M B, BASTEA S, HAMMONS J A, et al. Detonation synthesis of carbon nano-onions via liquid carbon condensation [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.
- [13] Min Zheng, Renjie Xu, Gaoquan Chen, et al. Commentary and further analysis concerning "Experimental determination of solubility and metastable zone width of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) in (acetic acid + water) systems from (298.15-338.15 K)" [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 408: 123-131.
- [14] 冯晓军,田轩,赵娟,等. DNTF 基炸药燃烧转爆轰影响因素实验研究[J]. 含能材料, 2018, 26(3): 255-259.
FENG Xiao-jun, TIAN Xuan, ZHAO Juan, et al. Experiment study on the influence factors of the deflagration to detonation transition for DNTF-based explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(3): 255-259.
- [15] 安崇伟,李文玺,温晓沐,等. 微型爆炸网络用 DNTF/HMX 基传爆药研究[J]. 含能材料, 2017, 25(2): 132-137.
AN Chong-wei, WEN Xiao-mu, WANG Jing-yu, et al. Research on the DNTF/HMX based booster explosive employed in the microscale explosion network [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(2): 132-137.
- [16] 刘所恩,郑启龙,邹伟伟,等. DNTF 在螺压高能硝胺改性双基推进剂中的应用[J]. 弹道学报, 2015, 27(3): 62-65.
LIU Suo-en, ZHENG Qi-long, ZOU Wei-wei, et al. Application of DNTF in screw extruded nitramine modified double-base propellant [J]. *Journal of Ballistics*, 2015, 27(3): 62-65.
- [17] 田军,王宝成,桑军锋,等. DNTF-CMDB 推进剂性能的实验研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(4): 76-79.
TIAN Jun, WANG Bao-cheng, SANG Jun-feng, et al. Experimental research on the properties of CMDB propellant containing DNTF [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(4): 76-79.
- [18] 王民昌,毕福强,张皋,等. DNTF 的核磁表征及理论研究[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 473-478.
WANG Min-chang, BI Fu-qiang, ZHANG Gao, et al. NMR characterization and theoretical investigation of DNTF [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 473-478.
- [19] 马海霞,宋纪蓉,肖鹤鸣,等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的密度泛函理论研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 43-46.
MA Haixia, SONG Ji-rong, XIAO He-ming, et al. Density functional theoretical investigation on 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(3): 43-46.
- [20] ZHANG G Y, JIN S H, LI L G, et al. Thermal stability assessment of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) by accelerating rate calorimeter (ARC) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(3): 1185-1190.
- [21] ZHAO F Q, PEI C, HU R Z, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1-3): 67-71.
- [22] 任晓宁,王江宁,阴翠梅,等. 新型高能密度材料 DNTF 的热分解特性[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 33-36.
REN Xiao-ning, WANG Jiang-ning, YIN Cui-mei, et al. Thermal decomposition characteristics of a novel high energy density material DNTF [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 33-36.
- [23] 李鹤群,安崇伟,杜梦远,等. 基于 Kissinger 方法的 3,4-双(4-硝基呋咱-3-基)氧化呋咱的热分解反应动力学参数和热稳定性研究[J]. 火炸药学报, 2016, 39(3): 58-60.
LI He-qun, AN Chong-wei, DU Meng-yuan, et al. Study on kinetic parameters of thermal decomposition reaction and thermal stability of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan based on kissinger method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(3): 58-60.
- [24] SINDITSKII V P, BURZHAVA A V, SHEREMETEV A B, et al. Thermal and combustion properties of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(5): 575-580.
- [25] 刘芮. 动态测压热分析技术及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
LIU Rui. Dynamic pressure-measuring thermal analysis technique and applications [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [26] 任晓宁,刘子如,王晓红,等. T-Jump/FTIR 技术研究 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱快速热裂解[J]. 物理化学学报, 2010, 26(3): 547-547.
REN Xiao-ning, LIU Zi-ru, WANG Xiao-hong, et al. Investigation on the flash thermolysis of 3,4-dinitrofurazan-furoxan by T-jump/FTIR spectroscopy [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(3): 547-551.
- [27] 蒋秋黎,罗一鸣,杨斐,等. 铅、铜盐催化剂对 DNTF 炸药热分解及烤燃响应特性的影响[J]. 含能材料, 2020, 028(5): 470-474.
JIANG Qiu-li, LUO Yi-ming, YANG fei, et al. Influence of lead and copper salt catalysts on the thermal decomposition and cook-off responses of DNTF [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5): 470-474.
- [28] 潘清,郑林. 变温红外光谱检测火炸药的一些关键技术[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 676-680.
PAN Qing, ZHENG Lin. Some key techniques of measuring propellants and explosives by temperature dependent FTIR. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 676-680.

- [29] NAQVI S R, TARIQ R, HAMEED Z, et al. Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method[J]. *Renewable energy*, 2019, 131: 854–860.
- [30] CHAI C, HOU J, YANG X, et al. Two-component waterborne polyurethane: Curing process study using dynamic in situ IR spectroscopy[J]. *Polymer Testing*, 2018, 69: 259–265.
- [31] BHATTI M M, Michaelides E E. Study of Arrhenius activation energy on the thermo-bioconvection nanofluid flow over a Rigga plate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143(3): 2029–2038.
- [32] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-二硝基呋喃氧化呋喃的晶体结构[J]. *炸药学报*, 2005, 28(2): 43–46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3, 4-dinitrofurazanofuroxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 43–46.
- [33] 肖雪春, 施炜, 倪哲明, 等. 正二十面体 Au₁₃ 和 Pt₁₃ 团簇上肉桂醛的吸附[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(5): 885–892.
XIAO Xue-chun, SHI Wei, NI Zhe-ming, et al. Adsorption of cinnamaldehyde on icosahedral Au₁₃ and Pt₁₃ clusters[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(5): 885–892.
- [34] 薛云娜, 杨建明, 王晓红, 等. 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋喃的热分解机理及量子化学研究[J]. *含能材料*, 2011, 19(1): 13–18.
XUN Yun-na, YANG Jian-ming, WANG Xiao-hong, et al. Thermal decomposition mechanism and quantum chemistry study on 3,4-bis(3'-nitrobenzene-1'-yl) furoxan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(1): 13–18.

Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of DNTF by in Situ Infrared Technology

NAN Hai^{1,2}, PAN Qing², JIANG Fan², WANG Xuan-jun¹, JIN Peng-gang², ZHANG Kun²

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to study the thermal decomposition properties of the characteristic groups of 3, 4-Dinitrofurazanyl furoxan (DNTF), differential scanning calorimetry (DSC) and fast scanning Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were adopted to study the thermal decomposition properties of DNTF in condensed phase. The changes of characteristic groups of DNTF were studied by using FTIR technology at three different heating rates of 2.5, 5.0, 10 °C·min⁻¹. The thermal decomposition kinetic parameters of C—NO₂, furazan ring, and furoxan ring of DNTF were calculated by the Coats-Redfern method. The thermal decomposition mechanism of DNTF was inferred based on the thermal decomposition properties of the characteristic group of DNTF. The results show that the thermal decomposition of DNTF is controlled by the three-dimensional diffusion mechanism. The reactivity of groups in DNTF molecule is nitro>furoxan ring>furazan ring. With the increase of heating rate, the reactivity of each group shows an increasing trend. It is speculated that the thermal decomposition process is that C—NO₂ breaks first, and then the C—C bond connecting furazan and furoxan ring breaks, and finally the N—O bond in furazan ring and furoxan ring breaks. The furoxan ring decomposes faster than furazan ring.

Key words: 3, 4-Dinitrofurazanyl furoxan (DNTF); fast scanning fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); thermal decomposition; decomposition mechanism

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021128

(责编: 高毅)