

文章编号: 1006-9941(2005)02-0090-04

几种呋唑含能衍生物的性能研究

李战雄

(苏州大学材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要: 研究了包括 3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋唑(DNOAF)、N,N'-二(硝基呋唑基)草酰胺 DNFOA 和 5,5'-二(叠氮甲基)-3,3'-联异呋唑(DABIF)的一系列二呋唑化合物的性能。其中, DABIF 和 DNFOA 的特性落高分别为 (68 ± 3) cm 和 82 cm (H_{50} , 5 kg 落锤), 可望作为不敏感炸药应用。根据 Kamlet 方程计算得到 DNFOA 的理论爆速 $D = 8560 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 $p_{CJ} = 33.6 \text{ GPa}$, DNOAF 的理论爆速 $D = 9390 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 $p_{CJ} = 40.5 \text{ GPa}$ 。按照以 20% 呋唑含能化合物代替某 NEPE 推进剂, 计算表明, DNOAF 基推进剂的比冲为 269.1 s^{-1} , 高于 HMX 基 NEPE 推进剂的比冲 268.6 s^{-1} , 可知 DNOAF 爆轰性能优良。

关键词: 有机化学; 呋唑; 含能化合物; 性能

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

1 引言

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所对呋唑含能化合物的研究^[1-4]表明, 对于设计含 C、H、O、N 原子的高能量密度化合物, 呋唑环是一个非常有效的结构单元, 即使没有爆炸基团的存在, 大部分呋唑化合物也能作为含能化合物应用。

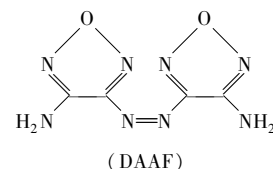
以 3,4-二氨基呋唑(DAF)作为起始原料经氧化、酰化、叠氮化等反应可以在呋唑化合物中引入硝基、叠氮基、氨基等爆炸基团, 这些基团的引入可以赋予呋唑化合物各种特殊的性能, 如高能量密度、高氮含量、低感度等。

本文研究了几种呋唑含能衍生物的爆轰性能、热稳定性、与推进剂组分的相容性等, 计算了这些呋唑化合物作为含能组分加入推进剂中时推进剂的能量。

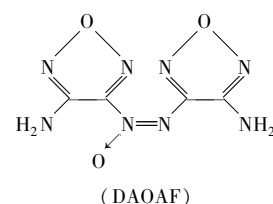
2 呋唑化合物的分子结构

本文研究了六种具有两个呋唑环的呋唑衍生物的性能, 六种化合物分别为 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑、3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑、3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋唑、N,N'-二(氨基呋唑基)草酰胺、N,N'-二(硝基呋唑基)草酰胺、5,5'-二(叠氮甲基)-3,3'-联异呋唑, 图 1 列出了六种化合物的分子结构式(括号中为化合物的代号), 分子结构中两个呋唑环有的为通过氧化反应以偶氮基或氧化偶氮基连接, 有的为通过草酰化反应以

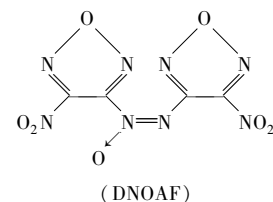
草酰胺基连接, 有的通过呋唑环重排直接由(异)呋唑环连接而成^[5-9]。其中, 前三种化合物为俄罗斯^[1,3]首次报道, 本文作者对这三种化合物的合成工艺进行了细致研究后, 制备并深入研究了它们的性能。后三种呋唑化合物为作者首次合成并研究了其性能^[5-8]。



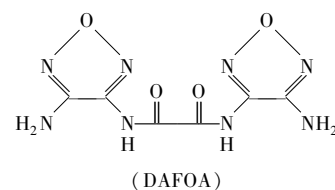
3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑



3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑



3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋唑



N,N'-二(氨基呋唑基)草酰胺

收稿日期: 2004-06-09; 修回日期: 2004-09-20

作者简介: 李战雄(1970-), 博士, 研究方向为有机合成。

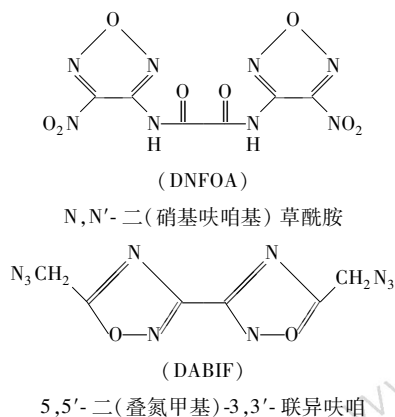


图1 合成的呋唑化合物分子结构

Fig. 1 Molecular structure of furazan derivatives

3 性能研究

差热分析(DSC)测试使用 PCR-1 差热分析仪,开口铝制样品池,60 μL ,静态空气气氛,线性升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

感度测试使用卡斯特撞击感度仪,测试条件:5 kg 落锤,药量 50 mg,25 发 \times 4 次。

燃烧热以长沙煤质电脑仪器厂生产的 5E-AC 型氧氮式热量计测得。标准生成焓由燃烧热按照盖斯定律计算而得。

3.1 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑(DAAF)

对于 DAAF,其性能国外多见报道^[1,3],比较 DAAF 和 HNS 的爆轰性能可知,DAAF 除了具有高标准生成焓($\Delta H_f^0 = 536\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)外,其爆轰性能明显优于 HNS(见表 1),可望作为钝感炸药使用。

表 1 DAAF 与 HNS 的性能比较

Table 1 Properties of DAAF and HNS

explosives	DAAF	HNS
m. p./ $^\circ\text{C}$	315	315 ~ 316
$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.73	1.74
$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	7420(1.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	6800(1.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
p_{CJ}/GPa	26.2(1.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	20.0(1.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
H_{50}/cm	$>320^{(1)}$	$54^{(1)}$

Note: 1) 2 kg drop hammer.

3.2 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑(DAOAF)

3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑(DAOAF)为橙黄色粉末,在丙酮/水体系中重结晶可得到较大的晶体颗粒,其晶体密度为 $1.747\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比 DAAF 高,虽然其生成焓低于 DAAF(为 $442.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),但其爆轰性能优于前者,感度和 DAAF 相当。

DAOAF 的爆速 $D = 8020\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 $p_{\text{CJ}} =$

29.9 GPa ($d = 1.69\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),其爆轰性能比 DAAF 和 HNS 都要好。

测得 DAOAF 的燃烧热为 $2501.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,由燃烧热按照盖斯定律计算的标准生成焓(ΔH_f^0)为 $416.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与美国 Los Alamos 国家实验室报道的数据($442.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[10]相吻合。热失重试验表明,DAOAF 最大失重速率峰为 $261.2\text{ }^\circ\text{C}$,由于其分解点高(为 $259\text{ }^\circ\text{C}$),且具有和 DAAF 同样钝感的性质,可望作为爆轰性能良好的耐热炸药使用。

3.3 3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋唑(DNOAF)

将 DAOAF 的两个氨基氧化成硝基得到 3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋唑(DNOAF),其为淡黄色固体,晶体密度为 $1.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,熔点 $112\text{ }^\circ\text{C}$,测得 DNOAF 的特性落高(H_{50})为 7.0 cm (5 kg 落锤)。

热失重(TG)试验表明,DNOAF 于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重,至 $189.3\text{ }^\circ\text{C}$ 分解完毕,其分解过程较为缓慢,最大失重速率峰为 $166.9\text{ }^\circ\text{C}$ 。DSC 测试与 TG 结果相吻合,DNOAF 在 $111\sim 112\text{ }^\circ\text{C}$ 快速熔融,出现尖吸热峰,放热分解从约 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 开始。

DNOAF 的计算标准生成焓为 $638.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (文献[11]报道为 $646.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),根据 Kamlet 方程计算出的理论爆速 $D = 9390\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 $p_{\text{CJ}} = 40.5\text{ GPa}$,可知其爆轰性能优良。DNOAF 的能量密度大幅提高,氧平衡得以改善(氧平衡为 -5.8%)。性能研究表明,DNOAF 为一无氢、高氮含量、高生成焓的高能量密度化合物。

3.4 草酰基呋唑衍生物

草酰基的引入有利于含能化合物密度和热稳定性的提高,N,N'-二(氨基呋唑基)草酰胺(DAFOA)有很好的热稳定性,将 DAFOA 呋唑环上的两个伯氨基氧化成硝基得到的 N,N'-二(硝基呋唑基)草酰胺(DNFOA)密度很高,氧平衡和能量水平得以改善。

溶解实验表明,除了在 DMF 和 DMSO 中有一定的溶解度外,DAFOA 几乎不溶于所有溶剂;而 DNFOA 则溶于二氯甲烷、丙酮、甲醇、DMF 等常用溶剂,尤以在丙酮中溶解度大,不溶于石油醚、乙醚等溶剂。

DAFOA 由于分子中存在氨(胺)基,可形成分子内氢键,故热稳定性很好,其熔点达 $299\text{ }^\circ\text{C}$ (分解),与 HNO、TNO 相当(后两者熔点分别为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $313\text{ }^\circ\text{C}$)。热失重试验表明,DAFOA 从 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解,最大分解速度峰于 $289.4\text{ }^\circ\text{C}$ 才出现,可见其耐热性能优良。而将 DAFOA 分子中的两个伯氨基氧化后分子内存在的两个仲胺基,仍可以和临近的羰基氧原子

形成分子内氢键,故 DNFOA 也有很好的热稳定性;其熔点为 243 ~ 244 °C,热失重从 224.9 °C 开始,最大失重速率峰为 241.2 °C,至 256.8 °C 才分解完毕。

DNFOA 的计算标准生成焓为 303.6 kJ · mol⁻¹,悬浮法测得密度为 1.90 g · cm⁻³,根据 Kamlet 方程计算出 DNFOA 的理论爆速 $D = 8560 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 $p_{\text{CJ}} = 33.6 \text{ GPa}$,其爆轰性能与黑索今(RDX)相当(见表 2),与 RDX 相比, DNFOA 的特性落高为 $H_{50} = 82 \text{ cm}$ (5 kg 落锤),为不敏感炸药。

表 2 DNFOA 和 RDX 的性能比较

Table 2 Properties of DNFOA and RDX

explosives	DNFOA	RDX
$\Delta H_f^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	303.6	80.56
$d/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.90	1.82
$D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	8560	8850
p_{CJ}/GPa	33.6	33.8
H_{50}/cm	82(5 kg ¹)	26(2.5 kg ¹)

Note: 1) Weight of drop hammer.

DAFOA 的标准生成焓(ΔH_f^0)为 687.0 kJ · mol⁻¹,悬浮法测得密度为 1.71 g · cm⁻³,将 DAFOA 的两个氨基氧化成硝基后,其 ΔH_f 值虽然降低为 303.6 kJ · mol⁻¹,但密度增加为 1.90 g · cm⁻³,且氧平衡改善(为 -23.5%),故其能量密度提高。

DNFOA 的爆轰性能与 RDX 相当,虽然其能量水平较 HNIW 稍低,但其感度很低(5 kg 落锤特性落高为 $H_{50} = 82 \text{ cm}$)。性能研究表明, DNFOA 耐热性能好,

能量密度高,感度低,是一种综合性能良好的呋咱类高能密度化合物。

3.5 5,5'-二(叠氮甲基)-3,3'-联异呋咱(DABIF)

5,5'-二(叠氮甲基)-3,3'-联异呋咱(DABIF)的分子式为 C₆H₄N₁₀O₂,是无色针状晶体,晶体密度为 1.652 g · cm⁻³。其溶解性能很好,能溶于大多数极性溶剂如丙酮、乙醇、DMF、DMSO 等;不溶于正己烷、石油醚、苯等非极性溶剂。DABIF 为一低熔点(66 ~ 67 °C)、高标准生成焓(计算标准生成焓 ΔH_f^0 为 1006.0 kJ · mol⁻¹)、少氢的呋咱基叠氮含能化合物,其氮含量高于 50%。

虽然 DABIF 的熔点较低,但热稳定性好,热失重试验表明,其于 175 °C 开始失重,至 217.7 °C 分解完毕。测得其特性落高 H_{50} 为(68 ± 3) cm(5 kg 落锤),撞击感度低于 TNT(同样条件下 TNT 的特性落高为 59 cm),故可作为不敏感炸药和含能增塑剂或添加剂使用。

DSC 测得 DABIF 的分解热峰为 235.2 °C,其与 CL-20 按照 1 : 1 混合炸药的分解热峰为 234.3 °C,混合炸药和相对不稳定组分的分解热峰温差 ΔT 为 0.9 °C,可见其与 CL-20 的相容性良好。

4 呋咱基推进剂的能量计算

本文计算了几种呋咱含能衍生物作为单元推进剂的能量特性,以 20% 呋咱衍生物取代某 NEPE 推进剂中的 20% HMX 计算了复合推进剂的比冲(见表 3 和表 4)。

表 3 几种含能材料单元推进剂的能量特性¹⁾

Table 3 The energetic properties of some monopropellants

propellants	impulse/s	combustion temperature/K	average molecular weight of burning gaseous products	density impulse	oxygen index	density /g · cm ⁻³
DAAF	191.9	1867	24.5	331.6	0.2	1.728
DAOAF	216.5	2324	23.6	378.2	0.3	1.747
DNOAF	193.7	4000	29.8	370.0	0.875	1.91
DAFOA	211.6	2152	23.1	363.9	0.27	1.72
DABIF	201.1	2197	27.6	332.2	0.14	1.652
CL-20	278.8	3603	27.3	557.4	0.8	2.04

Note: 1) The pressure is 7 MPa.

表 4 某呋咱基推进剂的能量特性

Table 4 The energetic properties of some furazan-based propellants

propellants	impulse/s	combustion temperature/K	average molecular weight of burning gaseous products	density impulse	oxygen index
DAAF	250.0	2908	20.15	494.6	0.39
DAOAF	254.6	3098	19.91	504.6	0.42
DNOAF	269.1	3728	20.25	542.2	0.49
DAFOA	253.3	2986	19.87	500.6	0.40
DABIF	248.8	2838	20.65	488.5	0.38
CL-20	280.2	3649	19.6	548.2	0.49
NEPE	268.6	3549	18.86	540.6	0.48

其中 DNOAF 的单位质量标准生成焓为 $2346.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 密度 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 计算得出以其为基的推进剂比冲为 269.1 s^{-1} , 高于 NEPE 推进剂的比冲 268.6 s^{-1} , 且其它能量特性均和 NEPE 推进剂相当。

5 结论

以 3,4-二氨基呋喃(DAF)为原料合成出的一系列链状呋喃含能化合物均有高标准生成焓, 其中不乏高能量密度及对热稳定的炸药。

DAOAF 的合成过程简单, 反应步骤少, 得率高, 合成成本低, 具有钝感的性质, 可作为爆轰性能良好、钝感的耐热炸药使用, 其分解点为 $298 \sim 299 \text{ }^\circ\text{C}$ 。DAOAF 分子结构中的酰胺基赋予了该化合物良好的热稳定性能与钝感的特性。

由 DAFOA 氧化得到的 DNFOA 氧平衡和能量水平得以改善, 为一种性能优越的呋喃类高能量密度化合物。根据 Kamlet 方程计算理论爆速 $D = 8560 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 $p_{\text{CJ}} = 33.6 \text{ GPa}$, 其爆轰性能与黑索今(RDX)相当, 且测得 DNFOA 的特性落高为 $H_{50} = 82 \text{ cm}$ (5 kg 落锤), 可望作为高能不敏感炸药或推进剂氧化剂使用。

DABIF 熔点低、氮含量高, 其特性落高为 $(68 \pm 3) \text{ cm}$ (5 kg 落锤), 可作为不敏感炸药使用。

致谢: 感谢北京理工大学材料学院刘云飞老师在呋喃化合物能量计算方面所做的工作!

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V. Furazan derivatives; High energetic materials from diaminofurazan[A]. Proc. Twenty-second International Pyrotechnics Seminar [C], July 15 ~ 19, USA; Colorado, 1996. 377 ~ 388.
- [2] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32: 371 ~ 385.
- [3] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic materials [A]. Proc. 21th International Pyrotechnics Seminar [C], Beijing, 1995. 249 ~ 254.
- [4] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20: 5 ~ 10.
- [5] LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis and crystal structure of 5, 5'-bis (azidomethyl)-3, 3' -bis (1, 2, 4-oxadiazole) [J]. *Chemical Journal on Internet*, 2001, 3(3): 13.
- [6] LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis of two furazano azides [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2001, 10 (3): 322 ~ 324.
- [7] 李战雄, 唐松青, 刘金涛, 等. 3,4-二(叠氮乙酰氨基)呋喃合成与晶体结构[J]. *结构化学*, 2003, 22(1): 25 ~ 28.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, et al. Synthesis and crystal structure of 3,4-bis(azidoacetylamino) furazan [J]. *Chinese J. of Struct. Chem.*, 2003, 22(1): 25 ~ 28.
- [8] 李战雄, 唐松青, 刘金涛. 3,4-二氨基呋喃乙酰化反应[J]. *有机化学*, 2002, 22(11): 902 ~ 904.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao. Acetylation of 3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese J. of Struct. Chem.*, 2002, 22(11): 902 ~ 904.
- [9] 李战雄, 欧育湘, 陈博仁. N,N'-双(硝基呋喃基)草酰胺合成与性能研究[J]. *含能材料*, 2002, 10(1): 10 ~ 13.
LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. The synthesis and properties of N,N'-bis(nitrofurazano) oximide [J]. *HANNENG CAILIAO*, 2002, 10(1): 10 ~ 13.
- [10] David C, Larry H, Michael H, et al. Preparation and explosive properties of azo- and azoxy furazans [J]. *J. of Energetic Materials*, 2000, 18: 219 ~ 236.
- [11] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 20: 5 ~ 10.

Properties of Some Furazan Energetic Compounds

LI Zhan-xiong

(College of Material Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: The properties of some bisfurazan ring energetic compounds, such as 5, 5'-di (azidomethyl)-3, 3' -bis (isofurazan) (DABIF), N, N'-bis (nitrofurazan) oxilicamide (DNFOA), 3, 3'-dinitro-4, 4'-oxazafurazan (DNOAF) and so on, were investigated. The results showed that DABIF and DNFOA were insensitive explosives with H_{50} (68 ± 3) cm and 82 cm respectively (5 kg hammer). The detonation performance of DNFOA ($D = 8560 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $p_{\text{CJ}} = 33.6 \text{ GPa}$) was computed as well as RDX, and DNOAF has excellent detonation performance ($D = 9390 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $p_{\text{CJ}} = 40.5 \text{ GPa}$). Using 20% of DNOAF as energetic component, the energy pulse (I_{sp}) of certain NEPE propellant was computed to be 269.1 s^{-1} , which is higher than 268.6 s^{-1} of I_{sp} of HMX-base NEPE propellant.

Key words: organic chemistry; furazan; energetic compound; property