

文章编号:1006-9941(2006)06-0463-04

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的研究进展

郑伟,王江宁

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要:对新一代高能量密度化合物3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的物理化学性能、热分解性能等进行了评述,其物理化学性能表明,DNTF的综合性能优于HMX;热分解特性表明,DNTF具有较好的热稳定性,常用的铅盐、铜盐均能催化DNTF的热分解。同时,对DNTF在高能混合炸药、改性双基推进剂等方面的应用研究进行了综述,从能量性能、安定性和安全性能上分析了其在改性双基推进剂中应用的可行性,并指出了目前DNTF-CMDB推进剂存在的问题。

关键词:有机化学;高能量密度化合物;3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱;应用;综述

中图分类号:TJ55

文献标识码:A

1 引言

俄罗斯N. D. Zelinsky有机化学研究所对呋咱化合物多年的研究发现:呋咱环本身就是一个爆炸性基团,即便是最简单的取代呋咱(取代基是爆炸基团或非爆炸基团),其分子能量也会因呋咱环的存在而增加,并能在特定条件下(如燃烧、爆炸)释放^[1]。若用一个氧化呋咱基代替一个硝基,密度提高0.06~0.08 g·cm⁻³,爆速可提高300 m·s⁻¹左右^[2]。

呋咱化合物由于具有高能量密度、高标准生成焓、高氮含量等优点,已成为当前高能量密度材料的开发重点。2002年西安近代化学研究所以丙二腈、亚硝酸

钠、盐酸羟胺及盐酸为起始原料经三步反应首次合成了3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF, C₆N₈O₈)^[3-5]。研究表明,DNTF合成危险性小、工艺简单、稳定性好,其能量高、密度大、安全性能好,综合性能优于奥克托金(HMX),而接近于CL-20,具有广阔的应用前景^[6,7]。本文综述了DNTF在物理化学性能、热分解方面的研究进展,并详细介绍了DNTF在炸药、推进剂等方面的应用研究成果,以便人们进一步了解这一新型高能量密度化合物。

2 DNTF的物理化学性能

DNTF的基本性能见表1。

表1 DNTF与其它含能化合物的性能比较^[6,7]

Table 1 Comparison among some kinds of high energy explosives

炸药名称	密度 /g·cm ⁻³	溶解度	爆速/m·s ⁻¹ 理论值/实测值	生成热 /kJ·mol ⁻¹	撞击感度	摩擦感度	安定性	爆热 /kJ·kg ⁻¹
HMX	1.900	溶于丙酮,硝酸甲烷,二甲基亚砷	9100/8917 ($\rho = 1.854 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	95.4	100% (H ₅₀ /32 cm 2.5 kg落锤)	100%	5 g样品 100 °C 40 h 放气量 0.4 mL	5715
DNTF	1.937	溶于丙酮,醋酸,不溶于水	9250/8930 ($\rho = 1.860 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	644.3	94%	12%	5 g样品 100 °C 40 h 放气量 0.42 mL	5799
CL-20	2.035	溶于丙酮,醋酸,不溶于二氯甲烷,水	9500	415.5	100% (H ₅₀ /20 cm 2.5 kg落锤)	100%	5 g样品 120 °C 22 h 放气量 0.5~0.8 mL	6238

由表1可知,DNTF在综合性能上优于奥克托金(HMX),特别是DNTF具有较大的生成热和较低的摩擦感度。较低的摩擦感度有利于降低含DNTF的炸药

或推进剂生产加工过程中的危险性。

呋咱环中,由C原子的两个电子,N原子的两个电子和O原子的两个孤对电子形成一个具有共轭大 π 键的平面结构^[8]。DNTF的三个呋咱环均为平面结构,每个呋咱环平面上的6个电子共轭形成一个大 π 键,其平面结构如图1所示。

收稿日期:2006-02-17;修回日期:2006-05-10

作者简介:郑伟(1981-),男,在读研究生,主要从事固体推进剂配方研究。e-mail: zhei wei035991@yahoo.com

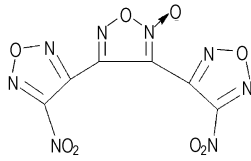


图1 DNTF的平面结构

Fig. 1 Plane structure of DNTF

在丙酮-水的混合溶剂中培养出 DNTF 的单晶,用 X-ray 对其单晶进行了分析^[9]。晶体分析结果表明, DNTF 的单晶为正交晶系,属 $P_{2_1,2_1,2}$ 空间群,晶体学参数为 $a = 1.0746 \text{ nm}$, $b = 1.0599 \text{ nm}$, $c = 0.6596 \text{ nm}$; $V = 1.0702 \text{ nm}^3$; $Z = 4$; $D_c = 1.937 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.182 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 624$ 。由此可见 DNTF 的三个五元环并不共平面,而是三个环各成一个稳定的共轭体系,分别处于不同的平面中,在空间形成椅式结构。这样的结构使得分子堆积紧密,晶体结构稳定,从而使 DNTF 具有较高的密度。

3 DNTF 的热分解特性

DNTF 的 DSC 分析表明^[10]: DNTF 在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 熔化,在 $225 \sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内放热,并有升华现象,分解峰峰温为 $275 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右;同时,压力升高时 DNTF 的分解加剧,分解峰温向高温移动,并且出现二次分解峰,不同压强下 DNTF 的 DSC 曲线如图 2 所示。

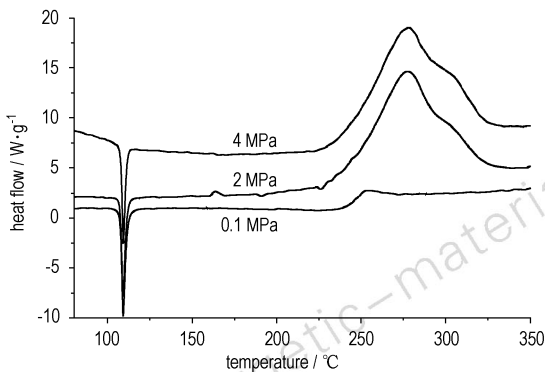


图2 不同压强下 DNTF 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of DNTF under different pressures

DNTF 与催化剂混合物的 DSC 分析表明^[10]: 氧化铅,氧化铜,苯二甲酸铅,苯二甲酸铜,硬脂酸铅和己二酸铜均能催化 DNTF 的分解,其中硬脂酸铅和己二酸铜的催化效果明显,这对于选择相应的催化剂体系有较大的意义。

赵凤起等^[11]研究了 DNTF 的热化学性能和非等温分

解反应动力学,标准燃烧焓 ($-3018.29 \pm 2.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),标准生成焓 ($657.23 \pm 2.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。表现活化能 E_a 为 $177.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 A 为 1013.68 s^{-1} 。

最可几动力学模型函数的积分和微分方程分别为 $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ 和 $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$ 。

4 DNTF 的应用研究

4.1 DNTF 在 高能混合炸药中的应用

DNTF 是一种无氢炸药,其熔点低,可作为液相载体取代 TNT,实现熔铸型高能材料自 TNT 以来的重大突破,它将使混合炸药的能量上升到一个新水平,对提高武器的综合性能具有重大意义。

王亲会等^[12]利用相图研究了 DNTF/TNT 作为液相载体的可能性。结果表明,DNTF 是一种综合性能良好的新型高能炸药,可与 TNT 混合形成低共熔熔铸炸药液相载体,且能量和熔点可调,可配制出不同性能要求的熔铸炸药配方。

目前以 DNTF 为基的熔铸炸药已有实际应用研究结果^[6]。例如 DNTF/TNT = 90/10 熔态体系,其熔点为 $103 \sim 105 \text{ }^\circ\text{C}$,固相炸药选择 HMX,液固相比例为 40/60。该熔铸炸药基础配方实际含量为 DNTF: TNT: HMX = 36: 4: 60。该炸药不但密度大(铸药密度可达 $1.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、爆速高($\rho = 1.86, D = 8816 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、感度低(撞击感度和摩擦感度均为 62%, $H_{50} = 56.2 \text{ cm}$),而且在铸药过程中无固相沉降,均匀性良好。脱模后铸件不收缩,韧性好,不易产生裂纹。

4.2 DNTF 在 改性双基推进剂中的应用

理论计算已经表明^[13],DNTF 无论是在微烟改性双基推进剂中,还是在 GAP、NEPE 推进剂中,对比冲的贡献与 CL-20 相当。同时,DNTF 与改性双基推进剂主要组分的相容性测试结果(见表 2)表明^[6],DNTF 与 RDX、NC 的相容性很好,这为 DNTF-CMDB 推进剂制备的安全性提供了保障。

表 2 DNTF 与推进剂主要组分的相容性

Table 2 Compatibility of DNTF with main propellant ingredients

sample	volume of gas /mL	increment of gas /mL	evaluiton
DNTF	0.37	-	-
RDX	0.33	-	-
RDX/DNTF	0.39	-0.31	compatible
NC	0.41	-	-
NC/DNTF	0.46	-0.32	compatible

王江宁^[14]对 DNTF-CMDB 推进剂做了热分析并

和其它含能材料的热分解曲线作了比较。发现 DNTF-CMDB 推进剂的双基粘合剂的分解峰面积较大,其原因可能是溶于硝化甘油的部分 DNTF 加大了双基粘合剂的分解放热量。同时,我们研究发现^[15], DNTF-CMDB 推进剂(DNTF 含量 $\leq 30\%$)的 DSC 曲线上只有一个分解峰,这说明粘合剂体系 NC、NG 的热分解产物对 DNTF 的分解影响很大。

赵凤起等^[13]对 DNTF-CMDB 推进剂的能量特性进行了计算,并测试了爆热和机械感度。实测爆热随 DNTF 含量的增加而增大,说明随着 DNTF 含量的增加,推进剂比冲增大的趋势是正确的,这与我们的研究结果相一致^[15]。另外,我们对 DNTF-CMDB 和硝胺改性双基推进剂进行的对比研究表明^[15]: 相同配方的情况下,含 DNTF 推进剂的爆热、比容比含 RDX 和 HMX 推进剂的爆热、比容要大(见表 3);与含 HMX 的推进剂相比较,含 DNTF 推进剂的撞击感度、摩擦感度均较小(见表 4)。同时甲基紫实验说明, DNTF-CMDB 和 HMX-CMDB 两种推进剂的安定性相当(DNTF-CMDB 和 HMX-CMDB 的甲基紫实验结果分别为 77 min, 76 min)。以上结果说明 DNTF-CMDB 无论是从能量性能,安定性,还是安全性能上都接近或优于硝胺改性双基推进剂。

表 3 DNTF-CMDB 和 RDX-CMDB 推进剂爆热和比容的比较

additive content	heat of explosion/ $J \cdot g^{-1}$		specific volume/ $L \cdot kg^{-1}$	
	DNTF-CMDB	RDX-CMDB	DNTF-CMDB	RDX-CMDB
0%	4843	4843	610	610
10%	4916	4769	659	642
30%	4988	4946	668	651
50%	5117	4959	699	686

表 4 DNTF-CMDB 和 HMX-CMDB 推进剂机械感度的比较

formula	shock sensitive H_{50}/cm	friction sensitive/%
DNTF-CMDB	18.2	52
HMX-CMDB	15.1	56

随着 DNTF 在推进剂中应用研究的深入,其存在的问题也逐渐暴露出来。在进行 DNTF-CMDB 推进剂工艺研究过程中发现^[16]: DNTF-CMDB 推进剂在压延过程中药料较软,易成张,制备出的药片在自然存贮过

程中有晶析现象出现。赵凤起等^[13]在研究其燃烧性能时发现,若逐渐用 DNTF 代替部分 RDX 时,推进剂的燃速升高,压强指数变大,这说明 DNTF 与 RDX 在燃烧过程中有相互促进的作用,这一特性有利于进一步提高推进剂的燃速。同时其研究还发现非催化的 DNTF-CMDB 推进剂的压强指数较大,可以用 Pb-Cu-CB 三元复合催化剂体系调节 DNTF-CMDB 推进剂的燃烧性能,此时该推进剂体系中 DNTF 的含量为 33%。但我们研究发现^[15],当推进剂中 DNTF 的含量增至 50% 时, Pb-Cu-CB 三元复合催化剂体系几乎失去了调节推进剂燃烧性能的能力,所以寻找更为有效的催化剂体系是下一步研究的重点。

4.3 DNTF 的其它应用^[6,17]

DNTF 除了作为高能炸药和推进剂的高能添加剂以外,还可广泛用于传爆系统点火、爆炸逻辑网络、聚能药柱、宇航自动爆炸系统及 TNT 改性添加剂等。

DNTF 能与 TNT 形成低共熔物,通过吸注的方法可以将 DNTF 与 TNT 的低共熔物做成导爆索。DNTF 能溶解在 NG 等极性硝酸酯中,可部分替代双基推进剂中能量较低的含能材料(如吉纳)作为高能混合增塑剂。利用 DNTF、TNT 及 BTf 形成的三元混合低共熔体系制成的爆炸网络可用于定向战斗部的起爆。

5 结论

DNTF 作为一种新型的高能量密度材料,由于其优良的综合性能,在炸药中得到了较好的应用;在推进剂中应用也已经展开,但研究力度还不够,进一步的研究工作包括:

- (1) 进一步扩大 DNTF 的合成规模,尽快实现 DNTF 的批量生产。
- (2) 进一步研究 DNTF 在改性双基推进剂中存在的一些问题,例如燃烧性能调节,力学性能等,为 DNTF 应用打下基础。
- (3) 进行推进剂的燃烧性能和燃烧机理的研究,以期对 DNTF 在推进剂中的应用起到指导性的作用。
- (4) 可以将 DNTF 的应用范围扩展到交联改性双基推进剂、NEPE 推进剂等各种推进剂类型中,扩大其应用研究的范围。

参考文献:

- [1] Aleksei B Sheremetev. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 371-384.
- [2] Aleksei B sheremetev, Tatyana S Pivina. Nitrofurazanyl moiety as an alternative to picryl one for high energetic material construction [A].

- 27th ICT Int. Annu. Conf [C], 1996, 30/1-13.
- [3] 胡焕性, 覃光明, 张志忠. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱炸药 [P]. CN:02101092. 7, 2002.
HU Huan-xing, QIN Guang-ming, ZHANG Zhi-zhong. 3,4-Dinitrofurazanfuroxan explosive [P]. Patent number CN02101092. 7, 2002.
- [4] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-双(3'-氨基呋咱基)氧化呋咱的合成及性能 [A]. 2005 年火炸药学术研讨会 [C], 长沙, 2005, 5.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Synthesis and properties of 3,4-Bis(3'-aminofurazano) furoxan [A]. The 2005 Seminar on Explosives and Propellants [C], Changsha, 2005, 5.
- [5] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱的合成 [J]. 含能材料 (增刊), 2004: 91 - 93.
WANG Jun, DONG Hai-shan, (UANG Yi-gang, et al. Synthesis of 3,4-diaminofurazanfuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)* (Supplement), 2004: 91-93.
- [6] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱性能及应用研究 [J]. 兵工学报, 2004, 25 (2): 155 - 158.
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25 (2): 155 - 158.
- [7] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物 [M]. 国防工业出版社, 2005.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. *High Energy Density Compounds* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005.
- [8] Clokvon R A, Michelman J S. Furazan [J]. *J Org Chem*, 1965, 30 (6): 1854 - 1859.
- [9] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱的晶体结构 [J]. 火炸药学报, 2005, 28 (2): 43 - 46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanfuroxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28 (2): 43-46.
- [10] 任晓宁, 王江宁, 阴翠梅, 等. 新型高能量密度材料 DNTF 的热分解特性研究 [A]. 2005 年火炸药学术研讨会论文集 [C], 长沙: 2005, 5.
REN Xiao-ning, WANG Jiang-ning, YIN Cui-mei, et al. Research on thermal decomposition characteristics of the new-style high energy density material DNTF [A]. The 2005 Seminar on Explosives and Propellants [C], Changsha, 2005, 5.
- [11] ZHAO Feng-qi, C (EN. Pei, HU Rong-zu. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, A113: 67 - 71.
- [12] 王亲会. DNTF 基熔铸炸药的性能研究 [J]. 火炸药学报, 2003, 26 (3): 57 - 59.
WANG Qin-hui. Properties of DNTF-based melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26 (3): 57 - 59.
- [13] 赵凤起, 陈沛, 罗阳, 等. 含 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 的改性双基推进剂 [J]. 推进技术, 2004, 25 (6): 570 - 572.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Study on the composite modified double base propellant containing 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25 (6): 570 - 572.
- [14] 王江宁. 双基和改性双基推进剂催化燃烧规律研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2004.
WANG Jiang-ning. The catalytic combustion principles for DB and CMDB propellants [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2004.
- [15] 郑伟. DNTF-CMDB 推进剂燃烧性能及燃烧机理研究 [D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2006.
ZHENG Wei. Study on combustion properties and combustion mechanism of DNTF-CMDB propellant [D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 2006.
- [16] 庞军, 王江宁, 张蕊娥, 等. CL-20、DNTF 和 FOX-12 在 CMDB 推进剂中的应用 [J]. 火炸药学报, 2005, 28 (1): 19 - 21.
PANG Jun, WANG Jiang-ning, ZHANG Rui-e, et al. Application of CL-20, DNTF and FOX-12 in CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28 (1): 19 - 21.
- [17] 张志忠, 周彦水. 高能量密度材料 DNTF 合成及应用研究 [R]. 中国兵器工业集团公司第二零四研究所研究报告, 2003, 7.
ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Yan-shui. Synthesis and application of a high energy density material-DNTF [R]. 40406020104, 2003, 7.

Review on 3,4-Bisnitrofurazanfuroxan (DNTF)

ZHENG Wei, WANG Jiang-ning

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

Abstract: 3,4-bisnitrofurazanfuroxan (DNTF) is a novel high energy density compound. This paper reviews its physicochemical and thermolysis properties. The physicochemical properties show that synthetical properties of DNTF are superior to that of HMX; The thermolysis properties of DNTF indicate that DNTF good thermal stability, the some common lead salts and cuprum salts can catalyze the thermolysis of DNTF. And some applications of DNTF in the explosive composition, CMDB and related item are also reviewed, and the feasibility of DNTF application in CMDB propellant is analyzed emphatically from the aspect of energy, stability and safety. Some problems of DNTF-CMDB propellant are pointed out.

Key words: organic chemistry; high energy density compound; 3,4-dinitrofurazanfuroxan; application; review