

3, 3'-二硝基-4, 4'-氧化偶氮呋咱 (DNOAF)的热分解特性*

张兴高¹, 张 炜¹, 朱 慧¹, 阳世清¹, 王春华¹, 张君启¹, 赵凤起², 徐司雨²

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用热重实验 (TG)、差示扫描量热实验 (DSC) 和气体 (固体) 原位反应池快速扫描傅里叶变换红外光谱 (RSFTIR) 联用技术, 研究了 3, 3'-二硝基-4, 4'-氧化偶氮呋咱 (DNOAF) 的热分解特性。结果表明: DNOAF 的热分解特性对压强敏感, 随着压强的升高, DNOAF 的热分解放热峰温呈降低趋势。其热分解气体中具有红外活性的有 CO_2 , N_2O , NO , NO_2 , CO 和 DNOAF 蒸汽; 凝聚相热分解产物主要为碳, 其中还含有少量的氰酸酯基 $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ 。在实验基础上提出了 DNOAF 的热分解历程, DNOAF 的热分解首先发生在呋咱环间的 C-N 键, 然后是呋咱环的开环分解。

关键词: 固体推进剂; 呋咱⁺; 热分解; 高能燃料

中图分类号: V512.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2007) 04-0445-04

Thermal decomposition of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfuran (DNOAF)

ZHANG Xing-gao¹, ZHANG Wei¹, ZHU Hui¹, YANG Shirqing¹, WANG Chun-hua¹,
ZHANG Jun-qi¹, ZHAO Feng-qi², XU Siyu²

(1. Inst. of Aeronautic and Material Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China;
2. Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China)

Abstract The thermal decomposition characteristics of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfuran (DNOAF) were investigated by using thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and gas (solid) in-situ thermolysis rapid scanning fourier transform infrared spectroscopy (RSFTIR) coupling technique. The results show that the thermal decomposition characteristics of DNOAF is sensitive to pressure. The thermal decomposition peak temperature of DNOAF is reduced as the increase of the pressure. The IR active gas products of DNOAF are CO_2 , N_2O , NO , NO_2 , CO and DNOAF. The solid products are mainly carbon with small amount of $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$. The possible thermal decomposition mechanism of DNOAF is presented based on the experiments. The primary step in the thermal decomposition of DNOAF is the disconnection of C-N bond between the furazan rings, followed by the step for the opening of the furazan rings.

Key words Solid propellant; Furazan⁺; Thermal decomposition; High energy fuel

1 引 言

为实现固体推进剂的高能化, 在推进剂中添加高能量密度材料是有效的方法^[1, 2]。3, 3'-二硝基-4, 4'-氧化偶氮呋咱 (DNOAF) 是一种呋咱类高能量密度材料, 密度为 1.91 g/cm^3 , 爆速为 $9\,800 \text{ m/s}$, 爆压 45.6

MPa, 生成焓 647 kJ/mol , 氧平衡 -5.88% , 分子中不含卤素, 具有燃烧无烟或少烟的低信号特征^[3, 4]。这对于大幅度提高低特征信号推进剂和洁净推进剂的能量具有重要意义。法国 SNPE 公司^[5]研制的 DNOAF 洁净推进剂, 与采用同样粘合剂的 HMX 推进剂相比, 比冲和密度比冲显著提高。史彦山等^[6]计算

* 收稿日期: 2006-08-17; 修订日期: 2007-02-01。

基金项目: 国家自然科学基金委员会—中国工程物理研究院“NSAF”联合基金 (10376042); 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金 (51455010104KG0101); 教育部博士点基金 (2006998005)。

作者简介: 张兴高 (1981—), 男, 博士生, 研究领域为固体推进剂的热分析及贮存性能。

Email: xinggaozhang@yahoo.com.cn

了在 NEPE 推进剂中用 20% DNOAF 取代 HMX 后的性能,推进剂比冲为 $2\,641\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$,用同样量 CL-20 取代 HMX 时则为 $2\,636\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

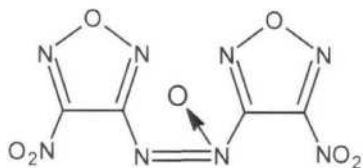
在热分解性能研究方面,Beal 等人^[7]采用快速升温/傅立叶变换红外 (T-Jump/FTIR) 和快速升温/拉曼光谱 (T-Jump/Raman) 研究了 DNOAF 的热分解特性,研究发现热分解气体产物中主要有 N_2 , CO_2 , CO 等,但对其热分解全过程和高压下的热分解研究未见报道。国外文献报道^[8]采用 ^1H , ^{13}C 和 X 射线对呋咱类化合物研究表明,呋咱环内存在明显的键长变长和键角的扭曲,特别是氧化呋咱结构单元中 O-N (O) 键,这使得 N-O 键成为分子热安定性的薄弱环节。张维等人^[9]采用傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 研究了 7-氨基-6-硝基-4,5-二氧化呋咱 (CL-18) 的热分解性能,实验结果发现 CL-18 受热分解首先是不稳定的硝基和一个呋咱环的自由基分解,然后是相对较稳定的苯并氧化呋咱环的受热分解,最终固态分解产物主要为碳,其中含有少量氮、氢等。

本文进行了 DNOAF 热重实验和差示扫描量热实验,研究了 DNOAF 的热失重特性和不同压强下的热分解特性,分析了压强对它们热分解过程的影响。采用原位热红外技术对 DNOAF 热分解的全过程进行实时跟踪,检测热分解过程中气相和凝聚相变化,提出了 DNOAF 可能的热分解机理。

2 实验装置与测量方法

2.1 实验材料和仪器

实验用 DNOAF 为本实验室合成,其分子结构式为



实验仪器有 TGA 2950 热重分析仪和 DSC910S 差示扫描量热仪,美国 TA 公司制造; Nicolet60SXR 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司制造;快速热裂解探头、气体原位反应池,美国 CDS 公司制造;固体原位反应池,厦门大学制造。

2.2 实验条件

TG-DTG 测试条件:样品重量约 1.0mg 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温区间 $30\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 。气氛为氮气,流量为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

DSC 测试条件:分别做 0.1 MPa 2 MPa 4 MPa

6 MPa 氮气气氛下的 DSC 实验,样品重量约 1.0 mg 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温区间 $30\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 。

气体原位反应池/RSFTIR 联用实验条件:试样量约 1 mg 平铺于热裂解探头的热丝上,红外光在样品上方几毫米处通过;热裂解探头从室温以 $700\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的升温速率升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,并在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下持续 10 s 总实验时间约 11 s 检测温度 $20\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$;红外光谱分辨率为 8 cm^{-1} ;光谱采集速率为 $5\text{ files}\cdot\text{s}^{-1}$, $2\text{ scans}\cdot\text{file}^{-1}$;MCT-A 型检测器。

固体原位池/RSFTIR 联用实验条件:试样量约 0.7 mg 加入溴化钾 150 mg 后充分研磨压片。固体原位池从室温出发经 2 min 时间稳定到 $25\text{ }^\circ\text{C}$,然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 $465\text{ }^\circ\text{C}$,总实验时间 46 min 红外光谱分辨率为 4 cm^{-1} ;扫描速率 $11.0\text{ files}\cdot\text{min}^{-1}$, $8\text{ scans}\cdot\text{file}^{-1}$,DTGS 型检测器。

3 实验结果与讨论

3.1 DNOAF 的常压热分解特性

常压下 DNOAF 的 TG-DTG 曲线如图 1 所示。

从 DNOAF 的 TG-DTG 图可以看出 DNOAF 从 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始失重,至 $187.63\text{ }^\circ\text{C}$ 基本失重完毕,最大失重速率峰值温度为 $171.12\text{ }^\circ\text{C}$,其失重过程较为缓慢。

3.2 压强对 DNOAF 热分解特性的影响

图 2 是 DNOAF 在 0.1 MPa 2 MPa 4 MPa 和 6 MPa 的 DSC 曲线。

由图 2 可以看出,无论在常压和高压下,DNOAF 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现一个熔融吸热峰,并且紧接着出现一个小的放热分解峰,这表明 DNOAF 在发生熔化后紧接着发生了断键分解,这和热失重实验中 DNOAF 从 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始失重是吻合的。此外,DNOAF 还有两个放热峰,其中最后一个放热峰放热量较大,在 2 MPa 4 MPa 6 MPa 下这两个放热峰温较常压下均明显提前,可见高压下有利于 DNOAF 分子的断键解离。随着压强的升高,DNOAF 的分解放热峰温呈降低趋势,说明 DNOAF 分解速率随着压强的升高而增大。综上所述可以看出,DNOAF 的热分解对压强敏感。

3.3 DNOAF 的热分解机理

图 3 是热分解结束时即 11 s 时的气相产物红外光谱图,通过对红外特征吸收峰的归属进行分析,判断出 DNOAF 的热分解气体产物,然后对 DNOAF 的快速热裂解气体原位反应池/RSFTIR 实验实时扫描的 DNOAF 红外特征吸收峰的峰高在整个热分解过

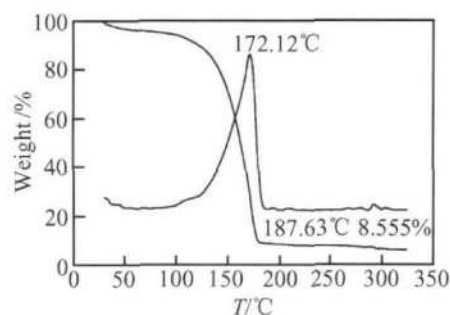


Fig. 1 TG-DTG curves of DNOAF

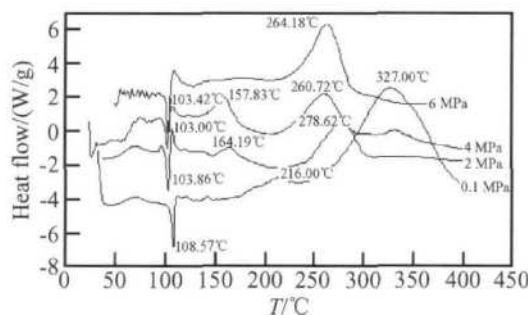


Fig. 2 DSC curves of DNOAF under various pressure

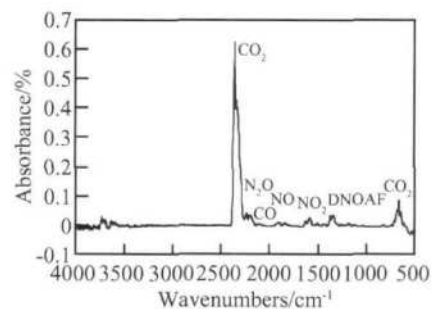


Fig. 3 IR spectrogram of gas products for DNOAF at 11s

程上进行积分, 得到热裂解气相产物红外特征吸收峰强度随时间变化, 如图 4 所示, 根据红外特征吸收峰强度与浓度成正比关系, 因此该图反映了热裂解气相产物的浓度随着时间的变化趋势。

对图 3 中的各红外吸收峰进行识别, 2360 cm^{-1} , 2335 cm^{-1} , 669 cm^{-1} 为 CO_2 的红外特征吸收峰, 2240 cm^{-1} 为 N_2O 的红外特征吸收峰, 2202 cm^{-1} 为 CO 的红外特征吸收峰, 1914 cm^{-1} , 1848 cm^{-1} 为 NO 的红外特征吸收峰, 1634 cm^{-1} 为 NO_2 的红外特征吸收峰, 1349 cm^{-1} , 1517 cm^{-1} 分别为 DNOAF 蒸汽中 C-N 键、C=N 键等红外特征吸收峰。由此可以判断出 DNOAF 热分解气体中具有红外活性的气体有 CO_2 , N_2O , NO , NO_2 , CO 和 DNOAF 蒸汽。

从图 4 可以看出, DNOAF 分解的气体产物至 1 s 时产生 CO_2 , CO , N_2O , NO , NO_2 和 DNOAF 蒸汽, 随后 N_2O , NO , NO_2 , CO 和 DNOAF 蒸汽的红外吸收峰强度随时间基本保持不变, CO_2 的红外吸收峰强度随时间成缓慢增加的趋势。从红外吸收峰强度可以看出 CO_2 是 DNOAF 的主要气体分解产物。

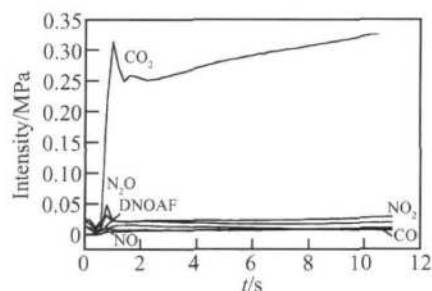


Fig. 4 IR characteristic absorption intensity of gas products for DNOAF thermal decomposition vs time

对呋喃环中的 C=N 键 (1517 cm^{-1})、呋喃环和硝基相连的 C-N 键 (1348 cm^{-1})、呋喃环中的 N-O-N 对称伸缩振动 (1035 cm^{-1})、呋喃环和环之间的 N 原子相连的 C-C-N 对称伸缩振动 (1315 cm^{-1}) 和 NO_2

(1575 cm^{-1}) 特征吸收峰在整个热分解过程的峰高积分可以得到热分解凝聚相特征官能团在整个加热过程中的变化过程, 即得到热分解凝聚相特征官能团红外特征吸收峰强度随时间的变化, 如图 5 所示。DNOAF 的固体原位池 /RSFTIR 实验得到的 DNOAF 热分解凝聚相产物红外光谱图如图 6 所示。

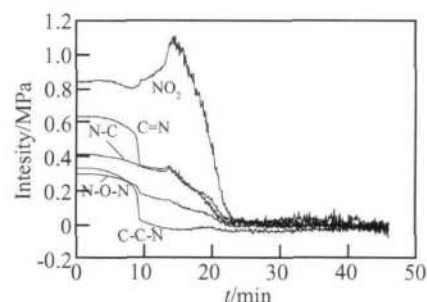


Fig. 5 IR characteristic absorption intensity of solid products for DNOAF thermal decomposition vs time

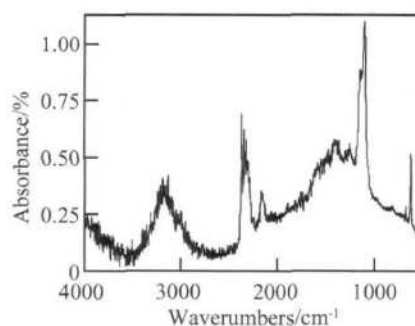


Fig. 6 IR spectrogram of solid products for DNOAF thermal decomposition

从图 5 可以看出, 从 9 min (85°C) 开始, 至 13 min (125°C), 所有基团的振动吸收强度发生变化。这是由于呋喃类化合物中氮、氧原子的电负性较高, 它的氮杂芳环体系能形成类苯结构的大 π 键, 热分解初期, 温度的升高打破了这种共轭体系, 使分子内价键间电子云的初始平衡状态发生变化, 同时加热时样品发生熔融吸热, 样品状态发生变化, 故引起其红

外吸收峰强度变化。在 100 ℃左右, C-C-N 的红外吸收峰强度急剧下降至零, 这说明 DNOAF 的热分解首先发生在两个呋咱环之间的 C-N 键, 这和热失重实验中 DNOAF 从 100℃左右开始失重和 DSC 实验中熔化峰后紧接着出现放热峰是吻合的, DNOAF 的热分解的第一步如图 7 所示的第一步。伴随着两个呋咱环之间的 C-N 键的断裂, 和它相连的 C=N 键因受周围基团环境变化的影响, 红外吸收峰强度有一些降低。从 13.5 min (130℃) 开始, C=N, C-N 键和 N-O-N 键红外吸收峰强度明显降低, 说明发生了部分呋咱环上的 N-O-N 键断裂开环和 -NO₂ 键的重排, 如图 7 所示的第二步。从 14.5 min (140℃) 开始至 20 min (225℃), -NO₂ 红外吸收峰强度急剧降低, 这说明 -NO₂ 键发生重排和断键, 如图 7 所示的第三步, 同时在这一阶段, C=N, C-N 和 N-O-N 键红外吸收峰强度降为零, 说明呋咱环全部开环, 产生多种气体, 最后凝聚相产物主要为碳, 其中还含有少量的氰酸酯基 -O-C≡N, 如图 7 所示的第四步。

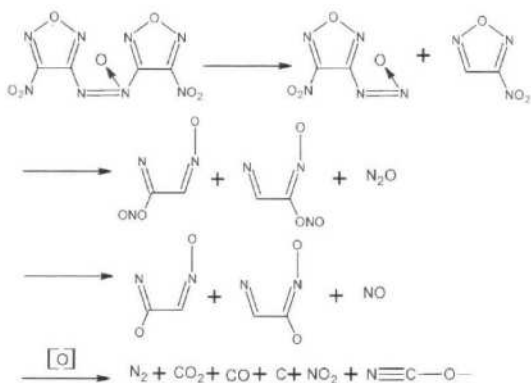


Fig 7 Thermal decomposition process of DNOAF

从图 6 可以看出, 有部分红外吸收峰为红外光路上气体的吸收峰, 主要吸收峰的归属为 $2\,368\text{ cm}^{-1}$, $2\,325\text{ cm}^{-1}$ 是 CO₂ 的红外吸收峰, $2\,166\text{ cm}^{-1}$ 是氰酸酯基 -O-C≡N 的伸缩振动吸收峰, $1\,104\text{ cm}^{-1}$ 等若干吸收峰是氰酸酯基中 C-O 键的伸缩振动吸收峰, 因此 DNOAF 固态分解产物主要是无红外吸收的碳, 此外还含有少量的氰酸酯基。

综合快速热裂解气体原位池 /RSFTIR 和固体原位池 /RSFTIR 实验结果分析可以推测 DNOAF 的热分解历程如图 7 所示。

4 结 论

(1) 热失重实验表明 DNOAF 从 100 ℃左右开始失重, 至 187.63 ℃基本失重完毕, 最大失重速率峰值

温度为 171.12 ℃, 其失重过程较为缓慢。

(2) 不同压强下的 DSC 实验表明高压下 DNOAF 热分解放热峰温较常压下明显提前, 可见 DNOAF 对压强敏感。

(3) DNOAF 热分解首先发生在两个呋咱环之间的 C-N 键, 然后是呋咱环上的 N-O-N 键断裂开环, 其热分解气体中具有红外活性的有 CO₂, N₂O, NO, NO₂, CO 和 DNOAF 蒸汽, 凝聚相产物主要为碳, 其中还含有少量的氰酸酯基 -O-C≡N。

参考文献:

- [1] 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). (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).)
- [2] 徐司雨, 赵凤起, 李上文, 等. 含 CL-20 的改性双基推进剂的机械感度 [J]. 推进技术, 2006, 27(2). (XU Siyu, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al Impact and friction sensitivity of composite modified double base propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(2).)
- [3] Zelenin A K, Tindell M L. Synthesis and structure of dinitroazofurazan [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1998, 35(1).
- [4] Beal R W. Structures and chemistry of amino and nitrofurazans [R]. ADA 378735, 2000
- [5] Alain Chassaing Petit V L, Finck B, et al Propellants with a high specific impulse comprising furazan derivatives [P]. US5747729, 1998
- [6] 史彦山, 李战雄, 欧育湘, 等. 3,3'-二硝基氧化偶氮呋咱的合成及性能 [J]. 火炸药学报, 2002, 24(2).
- [7] Royce W Beal, Thomas B Brill. Thermal decomposition of energetic materials 77. behavior of N-N bridged bifurazan compounds on slow and fast heating [J]. *Propellant Explosives Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 241~246
- [8] Sheremetev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32(2): 371~385
- [9] 张 维, 王建龙, 李 杰, 等. 7-氨基-6-硝基-4,5-二氧化呋咱的热分解特性 [J]. 推进技术, 2004, 25(1). (ZHANG Wei, WANG Jian-long, LI Jie, et al Thermal decomposition of an amino nitrobenzodifuroxan [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(1).)

(编辑: 刘 萝 威)