

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 老化过程的安全性及寿命预估

祝艳龙, 丁黎, 汪辉, 宁艳丽, 周彦水

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: **目的** 针对3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 使用和贮存过程的安全性问题, 拟开展老化过程的安全性研究, 获得老化过程热稳定性、机械感度等变化规律及机理, 为 DNTF 的安全使用和贮存提供技术指导。**方法** 通过高温加速老化试验, 分别研究 DNTF 在老化过程中的热稳定性、机械感度等安全性能变化, 利用显微拉曼光谱技术和液相色谱-质谱联用技术对安全性能变化进行机理分析, 并且开展不同温度下的加速老化试验, 利用贝瑟洛特方程对 DNTF 的寿命进行预估。**结果** DNTF 经过 90 °C 和 115 d 老化后, 热失重特征温度由 195.1 °C 升高至 199.0~202.0 °C, 摩擦感度由 60% 升高至 96%, 撞击感度由 52% 升高至 84%; 拉曼光谱半峰宽由 6.3709 cm^{-1} 变为 6.1103 cm^{-1} 。液相色谱-质谱联用分析结果表明, 质量损失 1% 的 DNTF 老化样品中有 DNTF 二聚体和四聚体的生成; 以质量损失 1% 为寿命终点, 预估 25 °C 下含能材料 DNTF 的寿命为 673.5 a。**结论** 高温加速老化有助于提高 DNTF 的热稳定性, 但是会导致机械感度升高, 推测是 DNTF 老化过程晶体品质提升和 DNTF 二聚体、四聚体等杂质生成的原因。

关键词: DNTF; 加速老化; 安全性; 热稳定性; 机械感度; 寿命预估

中图分类号: TJ450 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2022)02-0066-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.02.011

Safety and Life Prediction of 3,4-Dinitrofurazanfuroxan (DNTF) in the Aging Process

ZHU Yan-long, DING Li, WANG Hui, NING Yan-li, ZHOU Yan-shui

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

ABSTRACT: The safety of 3,4-Dinitrofurazanfuroxan (DNTF) in the aging process was carried out to solve the safety issues of DNTF during use and storage, and to obtain the changing laws and mechanisms of thermal stability and mechanical sensitivity in the aging process, and provide technical guidance for the safe use and storage of DNTF. The thermal stability, mechanical sensitivity changes of DNTF in the aging process were researched though high temperature accelerated aging test, and the

收稿日期: 2022-01-14; 修订日期: 2022-01-26

Received: 2022-01-14; Revised: 2022-01-26

基金项目: 西安近代化学研究所青年基金

Fund: Youth Fund of Xi'an Modern Chemistry Research Institute

作者简介: 祝艳龙 (1988—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为含能材料安全性能与寿命评估。

Biography: ZHU Yan-long (1988—), Male, Master, Engineer, Research focus: safety performance and life evaluation of energetic materials.

通讯作者: 丁黎 (1970—), 女, 硕士, 研究员, 主要研究方向为含能材料安全性能与寿命评估。

Corresponding author: DING Li (1970—), Female, Master, Researcher, Research focus: safety performance and life evaluation of energetic materials.

引文格式: 祝艳龙, 丁黎, 汪辉, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 老化过程的安全性及寿命预估[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 066-071.

ZHU Yan-long, DING Li, WANG Hui, et al. Safety and Life Prediction of 3,4-Dinitrofurazanfuroxan (DNTF) in the Aging Process[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(2): 066-071.

mechanism of safety performance changes was studied by Raman spectroscopy and LC-MS spectrometry technology. The Berthlot equation was used for life prediction of DNTF after accelerated aging tests at different temperatures were carried out. The results showed that the characteristic temperature of thermal weight loss of DNTF increased from 195.1 °C to 199.0~202.0 °C, and that the friction sensitivity increased from 60% to 96%, the impact sensitivity from 52% to 84% after aging at 90 °C for 115 days, respectively. The half width of the Raman spectrum changed from 6.3709 cm^{-1} to 6.1103 cm^{-1} . The formation of DNTF dimers and tetramers was discovered by liquid chromatography-mass spectrometry in DNTF aged samples with the mass loss of 1%. The service life of DNTF at 25 °C was calculated to be 673.5 years using mass loss of 1% as a failure criterion. High temperature accelerated aging could help to improve the thermal stability of DNTF, but lead to the increase in mechanical sensitivity. It was speculated that the improvement of crystal quality of DNTF and the formation of DNTF dimers and tetramers might be the reasons for the increase of mechanical sensitivity.

KEY WORDS: DNTF; accelerated aging; safety; thermal stability; mechanical sensitivity; life prediction

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 作为新型含能材料, 分子结构上具有呋咱基、氧化呋咱基和硝基, 各项性能超过奥克托今 (HMX), 综合性能与六硝基六氮杂异全兹烷 (CL-20) 相近, 具有爆速高、爆发点高、密度高、威力大、安定性好、熔点低、综合性能良好等众多优势, 在我国含能材料领域具有突出的地位, 成为关键原材料之一^[1-3]。DNTF 是无氢的单质含能材料, 与 RDX、NC 相容性较好, 目前已开展了大量 DNTF 在双基推进剂、复合改性双基推进剂和发射药中的应用研究^[4-8]。同时, 由于 DNTF 熔点较低 (109~110 °C), 可作为液相载体取代 TNT, 在熔铸炸药中得到较好的应用^[9-11]。

在含能材料 DNTF 的使用和贮存过程中, 受温度、湿度等的影响, 会发生吸湿、晶析等物理变化和缓慢的热分解或其他化学反应^[12], 使表面和内部会出现组成或微结构变化, 可能导致 DNTF 的物理化学性能发生改变, 进而影响到含 DNTF 材料的安全性和贮存寿命。为研究 DNTF 在使用和贮存过程中安全性能的变化, 本文开展高温加速老化试验, 分别研究含能材料 DNTF 老化过程中热稳定性、机械感度等安全性能的变化, 同时采用显微拉曼光谱技术和液相色谱-质谱联用技术对安全性能变化进行机理分析, 并且开展不同温度下的加速老化试验, 对含能材料 DNTF 的寿命进行预估, 为 DNTF 的安全使用和贮存提供技术指导。

1 试验

1.1 方法

DNTF 样品由西安近代化学研究所自制, 纯度 $\geq 99\%$ 。高温加速老化试验采用 AHX-824 安全型烘箱, 控温精度为 ± 1 °C。将 DNTF 熔融形成药柱 (约 $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 3 组平行样品), 放入 90 °C 烘箱中进行高温加速老化, 持续跟踪质量变化, 分别在质量损失 0.25%、0.50%、0.75%、1.0% 时取样, 进行机械

感度、热稳定性等检测, 并与原始样品进行对比分析, 将质量损失 1.0% 样品进行拉曼光谱和液相色谱-质谱联用分析。同时, 将同样尺寸的 DNTF 药柱分别放入 100、80、70 °C 烘箱中, 持续跟踪质量变化。

1.3 性能测试

采用美国 TA 公司 Q200 型差示扫描量热仪进行热稳定性分析, 用高压密封镀金坩埚, 升温速率为 10 °C/min, 高纯氮气作为保护气, 流速为 50 mL/min。采用美国 TA 公司 5500 型热重分析仪进行热稳定性分析, 用氧化铝坩埚, 升温速率为 10 °C/min, 高纯氮气作为保护气, 流速为 50 mL/min。采用 GJB 772A—97 中方法 601.1 和 602.1 分别测试 DNTF 样品老化过程的摩擦感度和撞击感度。采用英国雷尼绍公司 Invia 型激光显微拉曼光谱仪, 选取激发波长能量低的 785 nm 激光器, 重复 6 次测试扫描, 获得化学结构信息。采用美国 Waters 公司 Synapt 型液相色谱-质谱联用分析仪, 以水-甲醇为流动相, 分析老化样品组分。采用德国赛多利斯公司 BSA224S 型电子天平, 监测老化过程样品的质量变化。

2 结果与讨论

2.1 外观变化

将 DNTF 药柱进行 90 °C 加速老化, 当质量损失 1.0% 时, 药柱外观变化如图 1 所示。可以看出, 经过高温加速老化后, DNTF 药柱颜色变深, 同时表面出现了许多小鼓包, 推测是由于缓慢分解产生气体造成的。

2.2 热稳定性

对于老化过程的 DNTF 样品, 分别在质量损失 0.25%、0.50%、0.75%、1.0% 时取样, 进行差示扫描量热 (DSC) 和热重分析分析, 并与原始样品进行对比, 分析结果如图 2 和图 3 所示。分析结果发现, 不同老化过程 DNTF 样品的熔点均在 108.18~109.52 °C,

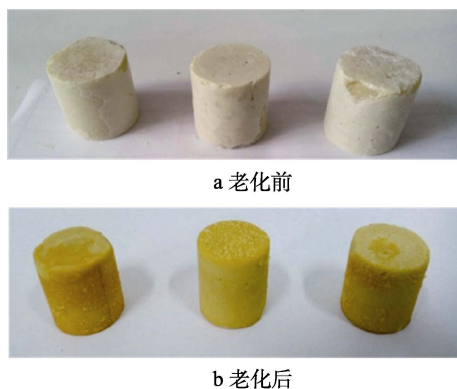
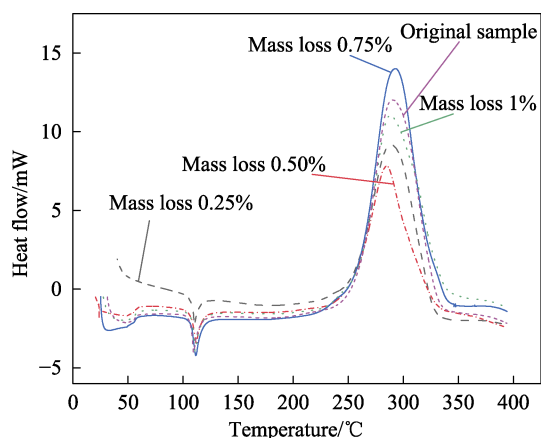
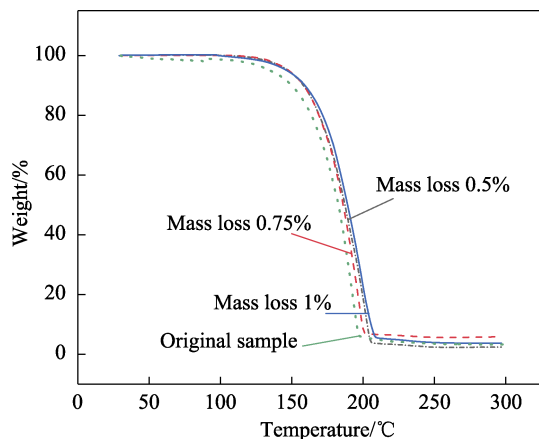


图1 加速老化前后的外观变化

Fig.1 The appearance of DNTF before (a) and after (b) aging

图2 DNTF 样品老化过程中的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of DNTF in the aging process图3 DNTF 样品老化过程的 TGA 曲线
Fig.3 TGA curves of DNTF in the aging process

分解温度均在 249.38~252.78 °C，老化前后没有明显的差异。根据热质量损失图谱分析，分别以热质量损失速率最大点的温度进行比较，原始样品为 195.1 °C，而老化样品均在 199.0~202.0 °C，表明加速老化有助于提高 DNTF 的热稳定性^[13]。

2.3 机械感度

根据前期的研究结果^[14]，测试 DNTF 样品老化

过程质量损失 0.25%、0.50%、0.75%、1.0%时的摩擦感度和撞击感度，并且与原始样品进行比较，结果见表 1。可以看出，随着 DNTF 老化时间的延长，摩擦感度和撞击感度逐渐升高，老化初始时分别为 60%、52%；当质量损失达到 1%时，摩擦感度上升到 96%，撞击感度上升至 84%。机械感度的升高会对 DNTF 的贮存和使用带来安全隐患。

表 1 DNTF 样品老化过程中的机械感度
Tab.1 Mechanical sensitivity of DNTF in the aging process %

样品	摩擦感度	撞击感度
初始样品 ^[14]	60	52
质量损失 0.25% ^[14]	88	72
质量损失 0.50% ^[14]	80	80
质量损失 0.75%	88	80
质量损失 1.0% ^[14]	96	84

2.4 拉曼光谱分析

基于老化过程感度上升的结果，采用分辨率高的拉曼光谱仪进行机理分析，得到的拉曼光谱结果如图 4 所示。选取强度较大且无其他谱峰干扰的 1178 cm^{-1} 作为 DNTF 晶体的特征峰，分别计算拉曼光谱特征参数半峰宽 (FWHM) 和相对标准偏差 (RSD)。DNTF 晶体的特征峰的 FWHM 及其 RSD 值代表晶体品质及晶体中缺陷分布的均匀程度。对于 DNTF 原始样品，FWHM 为 6.3709 cm^{-1} ，RSD 为 4.74%；对于 DNTF 老化样品 (质量损失 1%)，FWHM 为 6.1103 cm^{-1} ，RSD 为 1.95%。该结果表明，DNTF 经热老化后，晶体品质有所提高。分析原因为，在长时间的高温条件下，DNTF 晶体内部点缺陷浓度及点缺陷扩散迁移达到平衡，这种长期高温作用会使晶体中缺陷分布更加均匀，缺陷数量总体减小，从而提高了晶体品质^[15-16]。推测晶体品质提升是导致老化过程机械感度上升的原因之一。

2.5 液相色谱-质谱联用结果分析

将质量损失 1% 的 DNTF 老化样品进行液相色谱-质谱联用分析，结果如图 5 所示。可以看出，经过 90 °C 加速老化试验后，质量损失 1% 的 DNTF 老化样品在主吸收峰前后各有 1 个小杂质峰，2 个杂质峰对应的质谱图如箭头所指。DNTF 主峰前的杂质峰： m/z 506 离子为 DNTF 二聚体失去 3 个硝基所致； m/z 253 离子为 DNTF 分子失去一个硝基和氧原子的结果所致。DNTF 主峰后的杂质峰： m/z 902 离子推测为 DNTF 的四聚体。因此，DNTF 老化过程中二聚体和四聚体的生成可能是导致老化过程机械感度上升的原因之一。

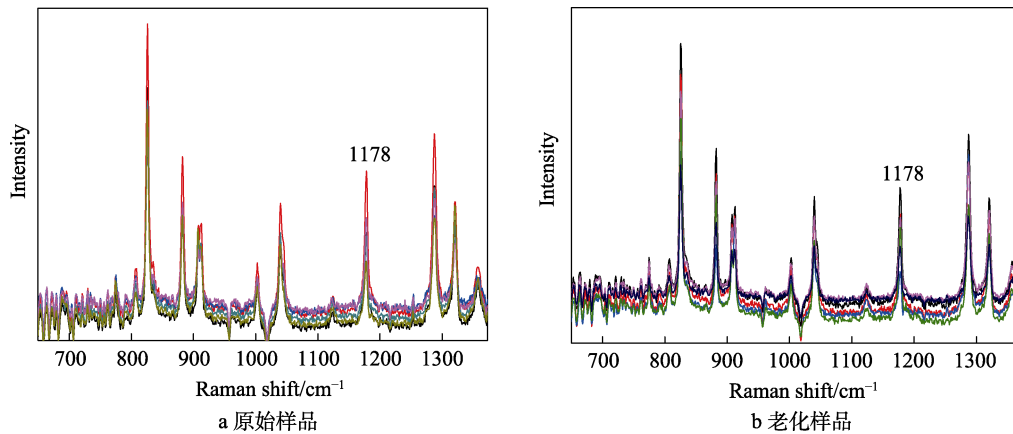


图 4 DNTF 原始样品与老化样品的拉曼光谱图

Fig.4 Micro-raman spectra of DNTF original sample (a) and aged sample (b)

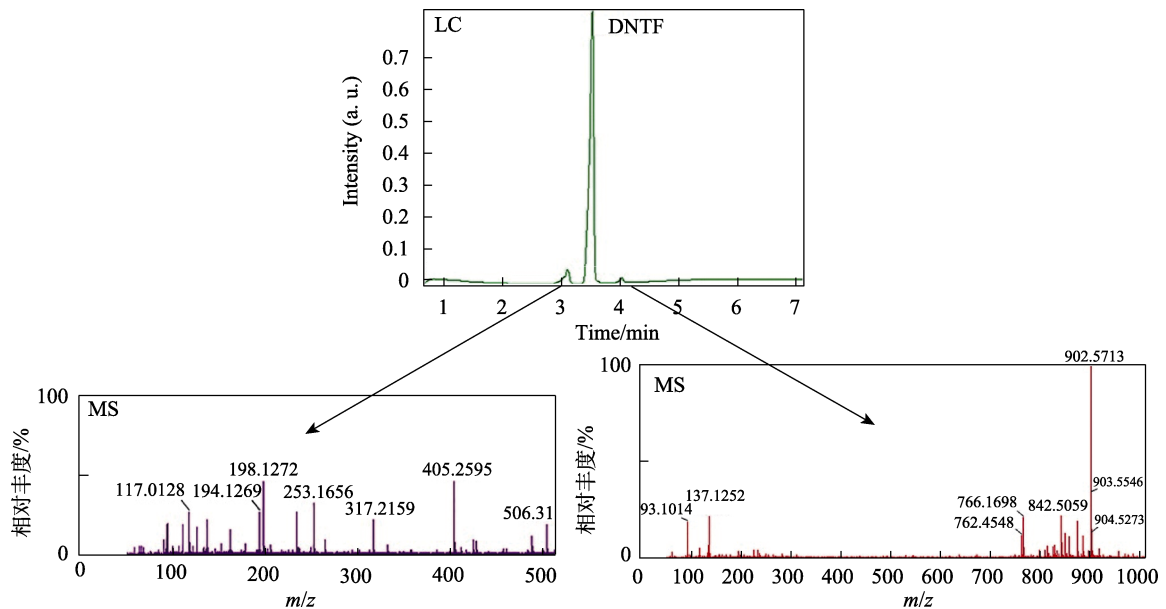


图 5 DNTF 老化样品的液相色谱-质谱联用分析结果

Fig.5 LC-MS analysis results of DNTF aged sample

2.6 预估含能材料 DNTF 的寿命

在高温加速老化过程中，样品质量明显连续性降低，适合作为失效参量来预估材料的寿命。对于加速老化过程失效参量的变化数据，经常选用线性模型、指数模型和对数模型研究老化过程的性能变化^[17-18]。针对 90 °C 加速老化过程 DNTF 药柱的质量变化，采用以上 3 种数学模型对老化过程的质量变化进行拟合，结果见图 6 和表 2。可以看出，选用指数模型拟合的结果最好，相关系数为 0.9957。

表 2 不同拟合方式的拟合结果

Tab.2 The fitting results of different fitting methods

拟合方法	模型方程	拟合相关系数 R^2
线性模型	$y=a+bx$	0.9637
对数模型	$y=a+b \times \lg x$	0.8841
指数模型	$y=a+b \times \exp(x/c)$	0.9957

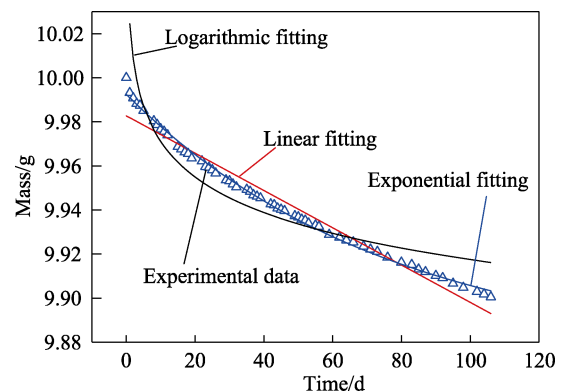


图 6 老化过程质量变化的拟合结果

Fig.6 Fitting results for quality changes in aging process

对于不同高温老化条件（100、90、80、70 °C）下 DNTF 质量随老化时间的变化数据，分别采用指数模型进行拟合，结果见图 7 和表 3。

表3 质量变化随老化时间的回归方程
Tab.3 The regression equation of mass changes vs aging time

老化温度/℃	回归方程	拟合相关系数 R^2	置信概率/%
100	$y=9.8457+0.1504\exp(-x/32.2063)$	0.9982	>99
90	$y=9.8734+0.1191\exp(-x/76.7929)$	0.9957	>99
80	$y=9.7432+0.2500\exp(-x/856.1297)$	0.9951	>99
70	$y=9.7802+0.2121\exp(-x/1942.5203)$	0.9975	>99

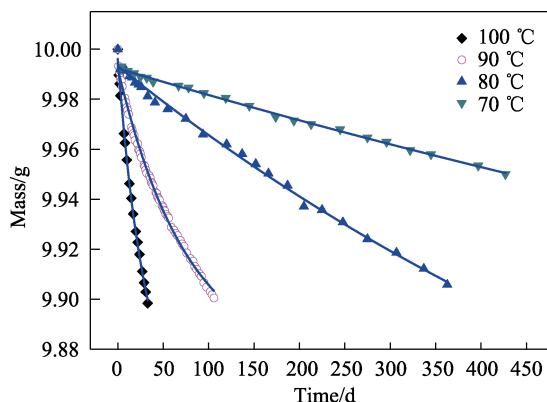


图7 DNTF 样品质量随老化时间的变化曲线
Fig.7 The curves of mass of DNTF vs aging time

根据 GJB 770B—2005^[18-19]中方法 506.1, 通过不同老化温度下质量损失和温度的关系, 结合贝瑟洛特 (Berthlot) 方程 (见公式 (1)) 进行寿命预估。

$$T = A + B \cdot \lg \tau \quad (1)$$

式中: T 为老化温度; τ 为老化温度 T 下对应的贮存的时间; A 、 B 为与性能变化、温度、时间有关的系数。

参考 MIL-STD-2105D, 以质量损失率到达 1% 为终点^[20], 得到 100、90、80、70 °C 下质量损失 1% 对应的老化时间分别为 32.79、115.00、399.57、1110.07 d。将该数据根据贝瑟洛特方程进行回归, 得到寿命预估方程, 见式 (2)。

$$T = 129.8493 - 19.4502 \lg \tau \quad (2)$$

由方程 (2) 外推至常温, 预估 25 °C 下含能材料 DNTF 的寿命为 673.5 a。

3 结论

1) 在 90 °C 高温下老化 115 d 后, DNTF 的热稳定性略有改善, 但是摩擦感度和撞击感度分别升高至 96%、84%, 将会对 DNTF 的贮存和使用带来安全隐患。

2) 根据质量损失 1% DNTF 老化样品的拉曼光谱和液-质谱联用分析结果, 推测 DNTF 老化过程晶体品质提升和 DNTF 二聚体、四聚体等杂质的生成是导致老化过程机械感度上升的原因。

3) 根据不同老化温度下 (70、80、90、100 °C) DNTF 样品的质量变化规律, 以质量损失率到达 1%

为终点, 采用贝瑟洛特方程, 预估 25 °C 下 DNTF 样品的寿命为 673.5 a。

参考文献:

- [1] 周彦水, 王伯周, 李建康, 等. 3,4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)氧化呋咱合成、表征与性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1673-1680.
ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang, et al. Study on Synthesis, Characterization and Properties of 3,4-Bis(4'-Nitrofurazano-3'-Yl)Furoxan[J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(14): 1673-1680.
- [2] 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.
- [3] 胡焕性, 覃光明, 张志忠. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱炸药: CN, 02101092.7[P]. 2002-10-10.
HU Huan-xing, QIN Guang-ming, ZHANG Zhi-zhong. 3,4-Dinitro furazanfuroxan explosive: CN, 02101092.7[P]. 2002-10-10.
- [4] 罗阳, 高红旭, 赵凤起, 等. 含 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)推进剂的能量特性[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 225-228.
LUO Yang, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, et al. Energy Characteristics of Propellant Containing 3,4-Dinitrofurazanfuroxan (DNTF)[J]. Energetic Materials, 2005, 13(4): 225-228.
- [5] 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 CMDDB Propellant Containing DNTF[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(4): 76-79.
- [6] 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.
- [7] 魏伦, 王琼林, 刘少武, 等. 高能量密度化合物 CL-20、

- DNTF 和 ADN 在 高能发射药中的应用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 17-20.
- WEI Lun, WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, et al. Application of High Energy Density Compounds CL-20, DNTF and ADN in High Energy Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(1): 17-20.
- [8] 刘所恩, 郑启龙, 邹伟伟, 等. DNTF 在螺压高能硝酸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.
- [9] 熊贤锋, 王浩, 高杰, 等. DNTF 基熔铸炸药的金属加速作功能力[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 32-34.
- XIONG Xian-feng, WANG Hao, GAO Jie, et al. Metal Accelerating Ability of DNTF-Based Melt-Cast Explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(3): 32-34.
- [10] 王亲会, 张亦安, 金大勇. DNTF 炸药的能量及可熔铸性[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 14-16.
- WANG Qin-hui, ZHANG Yi-an, JIN Da-yong. Energy and Castibility of DNTF Explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2004, 27(4): 14-16.
- [11] 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.
- [12] 周起槐. 火药物理化学性能[M]. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- ZHOU Qi-huai. Physicochemical Properties of Gunpowder[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1983.
- [13] 高杰, 王浩, 刘瑞鹏, 等. 杂质对 DNTF 炸药热安定性的影响研究[J]. 火工品, 2015(6): 37-39.
- GAO Jie, WANG Hao, LIU Rui-peng, et al. Influence of Impurities on the Thermal Stability of DNTF[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2015(6): 37-39.
- [14] 祝艳龙, 丁黎, 汪辉, 等. 高温加速老化对 DNTF 性能的影响[C]//第六届含能材料与钝感弹药技术学术研讨会论文集. 绵阳: 含能材料编辑部, 2014: 294-296.
- ZHU Yan-long, DING Li, WANG Hui, et al. The Effects on DNTF in High Temperature Accelerated Aging Process[C]//The 6th Symposium on Energetic Materials and Insensitive Ammunition Technology. Mianyang: Editorial Office of Chinese Journal of Energetic Materials, 2014: 294-296.
- [15] 栾洁玉, 陈智群, 岳璞. 单质炸药 HMX 热老化前后晶体品质显微拉曼光谱表征[J]. 化学分析计量, 2018, 27(S1): 57-59.
- LUAN Jie-yu, CHEN Zhi-qun, YUE Pu. Evaluation of HMX Crystal after Thermal Aggression by Micro-Raman Spectroscopy[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2018, 27(S1): 57-59.
- [16] 刘培生. 晶体点缺陷基础[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- LIU Pei-sheng. The Basis of Crystal Point Defects[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [17] QJ 2328A—2005, 复合固体推进剂高温加速老化试验方法[S].
- QJ 2328A—2005, Test Method for Temperature Accelerated Aging of Composite Solid Propellant[S].
- [18] GJB 770B—2005, 火药试验方法 热加速老化法[S].
- GJB 770B—2005, The Method of Propellant—Thermal Accelerated Aging Method[S].
- [19] 李玉锋, 张同来, 苗艳玲, 等. 制备球形 KDNBF 的新方法[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 53-56.
- LI Yu-feng, ZHANG Tong-lai, MIAO Yan-ling, et al. A New Way to Synthesize Spherical KDNBF[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2003, 26(3): 53-56.
- [20] MIL-STD-2105D, Hazard Assessment Tests for Non-Nuclear Munitions[S].