

文章编号: 1001- 2486(2006) 06- 0017- 07

S- 四嗪类高氮含能化合物的合成及性能*

徐松林, 阳世清, 张 炜, 张兴高

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 以 3, 6- 对(3, 5- 二甲基吡唑) - S- 四嗪(BT) 为起始物, 研究了 S- 四嗪类高氮含能化合物 3- 氨基- 6- (3, 5- 二甲基吡唑) - S- 四嗪(ADMPT)、3- 胍基- 6- (3, 5- 二甲基吡唑) - S- 四嗪(HDMPT)、3, 6- 二氨基- S- 四嗪(DATz)、3, 6- 二胍基- S- 四嗪(DHTz) 与 3, 3'- 偶氮- (6- 氨基- S- 四嗪)(DAAT) 的合成, 经 IR、元素分析、¹H NMR、¹³C NMR 等对其结构进行了表征和确认。对 DHTz 和 DAAT 的热分解性能进行了研究, 由不同升温速率下的 DSC 实验获得了其热分解动力学参数。结果表明 DAAT 热稳定性好、能量高, 在 10 °C/min 升温速率下, DAAT 在 280 °C 开始分解, 放热峰值 330 °C, 放热峰的分解焓为 1974. 33J/g; DHTz 在 120 °C 开始分解, 放热峰值 159 °C, 放热峰的分解焓为 1843. 23J/g。同时, 采用高温高压爆轰产物状态方程 (VLW EOS) 对 DHTz 和 DAAT 的爆轰性能进行了理论计算。

关键词: S- 四嗪; 合成; 热分解性能; 爆轰性能; 高氮含能化合物

中图分类号: O621. 3 **文献标识码:** A

The Synthesis and Performance of S-tetrazine Based High-nitrogen Energetic Compounds

XU Song-lin, YANG Shi-qing, ZHANG Wei, ZHANG Xing-gao

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, ChangSha 410073, China)

Abstract: 3- amino- 6- (3, 5- dimethylpyrazol- 1- yl) - S- tetrazine(ADMPT), 3- hydrazino - 6- (3, 5- dimethylpyrazol - 1- yl) - S- tetrazine(HDMPT), 3, 6- diamino- S- tetrazine(DATz), 3, 6- dihydrazino- S- tetrazine(DHTz), 3, 3'- azobis(6- amino- S- tetrazine) (DAAT) and some S- tetrazine high- nitrogen energetic compounds were synthesized. The structures of these compounds were represented and confirmed by IR, element analysis, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra. The thermal decomposition performance of DAAT and DHTz was investigated. Kinetic parameters of decomposition were obtained by DSC at different heating rates. The results show that DAAT is stable up to 283 °C, with maxima exotherm at 330 °C and ΔH of 1974. 33J/g. DHTz is stable up to 120 °C, with maxima exotherm at 159 °C and ΔH of 1843. 23J/g. The explosive power performance of DAAT and DHTz was calculated by VLW EOS.

Key words: S-tetrazine; synthesis; thermal decomposition; explosive power; high-nitrogen energetic compound

传统的有机含能化合物生成焓普遍较低, 一般为负值或接近于零, 所释放的能量主要来源于生成 CO₂ 和 H₂O 的放热过程。四嗪类化合物是继咪唑、四唑类化合物后近几年国外研究较多的一类新型高氮化合物, 其分子结构中含有大量的 N-N 和 C-N 键, 化学潜能主要来源于其正生成焓; 同时分子结构中的高氮、低碳氢含量不仅使其成气量大、燃烧产物少烟或无烟, 而且还可使其更容易达到氧平衡^[1- 5]; 此类高氮化合物不仅含能高, 且部分静电感度、冲击感度、摩擦感度均较低^[3, 6], 因此可广泛用于低特征信号推进剂、气体发生剂、无焰低温灭火剂以及无烟烟火技术等研究^[7- 15]。

本文以 3, 6- 对(3, 5- 二甲基吡唑) - S- 四嗪(BT) 为主要原料, 合成了多种重要的 S- 四嗪类高氮含能化合物 3- 氨基- 6- (3, 5- 二甲基吡唑) - S- 四嗪(ADMPT)、3- 胍基- 6- (3, 5- 二甲基吡唑) - S- 四嗪(HDMPT)、3, 6- 二氨基- S- 四嗪(DATz)、3, 6- 二胍基- S- 四嗪(DHTz) 与 3, 3'- 偶氮- (6-

* 收稿日期: 2006- 04- 03

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”联合基金资助项目(10376042)

作者简介: 徐松林(1983-), 男, 博士生。

氨基-S-四嗪)(DAAT)等;通过 IR、元素分析、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 等对其结构进行了表征和确认;对 DHTz 和 DAAT 的热分解性能进行了研究,同时对其爆轰性能进行了理论计算。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Elementar Vario EL II型元素分析仪;XCR-1型显微熔点仪;Nicolet Avatar 360型红外光谱仪(KBr压片);Varian INOVA-300型核磁共振仪(溶剂 DMSO- d_6 ,内标 TMS);DSC 试验采用 TA910S 型 DSC 仪,试样量约 1.0mg,升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温区间 30~600 $^\circ\text{C}$, N_2 流动气氛保护,流量为 $40\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$,铝样品池,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

乙酰丙酮、氨水和二甲基亚砜(DMSO)等溶剂为分析纯;水合肼(80%)、硝酸胍(95%GN)、溴代丁二酰亚胺(NBS)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)及氨气为工业品。

1.2 合成路线

S-四嗪类高氮含能化合物的合成路线参见图 1。

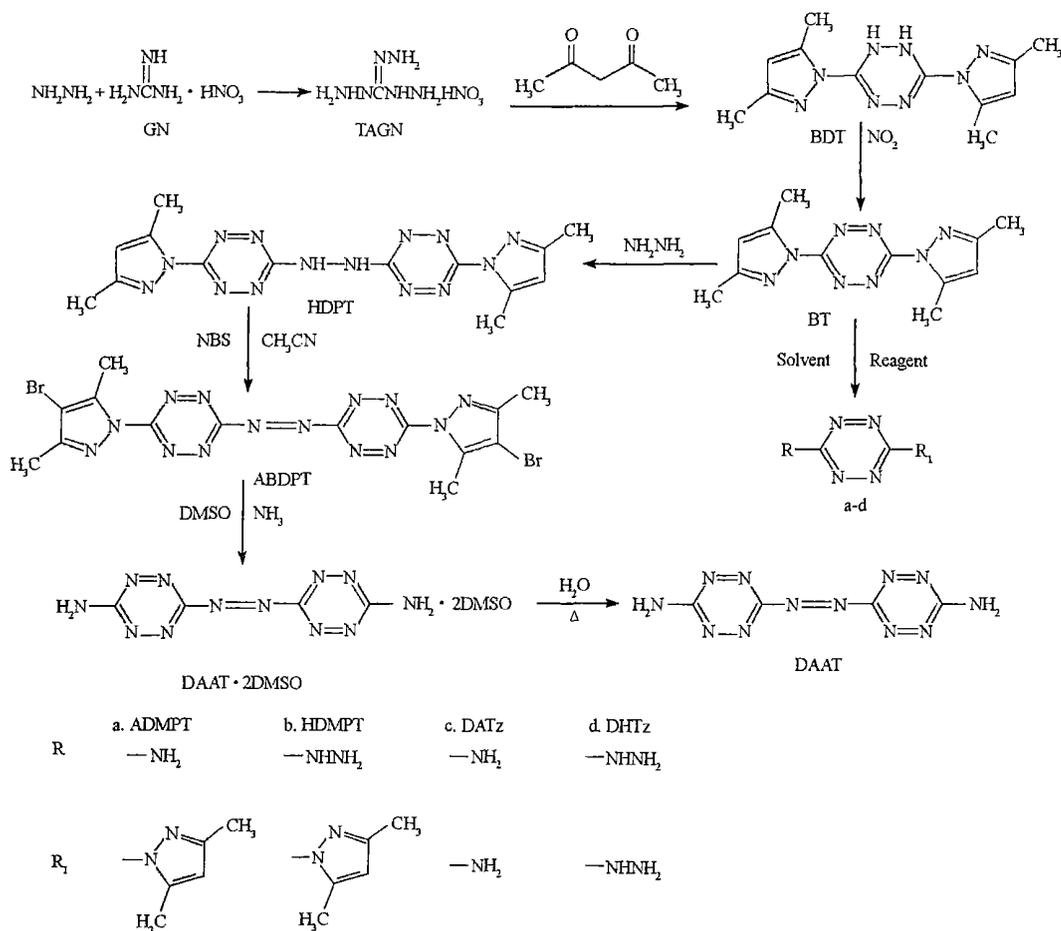


图 1 部分均四嗪类化合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic routes of S-tetrazines compounds

1.3 合成步骤

三氨基硝酸胍(TAGN)、3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2-二氢-S-四嗪(BDT)和 BT 的合成方法在文献[5,16-17]中已详细讨论。

1.3.1 BT 的合成

3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-S-四嗪(BT), 收率 95%。m. p. 225~227 °C; IR(KBr, ν cm^{-1}): 3405, 3084, 2421, 1682, 1577, 1405, 1029, 939; 元素分析(% , $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_8$ 计算值): C 53.66(53.32), H 5.28(5.22), N 42.89(41.46)。

1.3.2 ADMPT(a) 的合成

在 500 ml 三口烧瓶中加入 13.5g(0.05mol) BT 和 250ml 甲苯, 置于冰水浴中, 磁力搅拌下持续通入干燥的氨气, 大约 40 min 后, 砖红色沉淀产生。抽滤, 甲苯、水洗涤, 干燥得砖红色产物 ADMPT 9.60g, 收率为 99.7%(以 BT 计算)。m. p. 214~216 °C, DSC 热分解峰值(T_p) 297 °C; IR(KBr, ν cm^{-1}): 3359, 3186, 2362, 1623(-NH₂), 1484(-C=N), 1397(-C-N), 1078, 960, 859, 562; 元素分析(% , $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_7$ 计算值): C 43.71(43.98), H 4.84(4.74), N 51.62(51.28)。

1.3.3 HDMPT(b) 的合成

在 250ml 三口烧瓶中加入 13.5g(0.05mol) BT 和 150ml 乙腈, 室温下磁力搅拌, 逐渐滴加 3.2ml 80%(0.05mol) 水合肼, 红色沉淀立即析出, 继续反应 30 min 后, 抽滤, 乙腈、水洗涤, 干燥得亮红色晶体 HDMPT 9.27g, 收率为 90.0%(以 BT 计算)。m. p. 135~136 °C, DSC T_p 164 °C; IR(KBr, ν cm^{-1}): 3295, 3219, 3025(-NH), 2929, 1638(-NH₂), 1537, 1485, 1453(-C=N), 1052, 1005, 940; 元素分析(% , $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_8$ 计算值): C 40.90(40.78), H 4.23(4.85), N 54.97(54.37)。

1.3.4 DATz(c) 的合成

54 g (0.2 mol) BT 置于 200 ml NMP 溶剂中, 常压下通氨气直至浑浊液澄清为止。

室温下, 将上述澄清液加入于 1L 的反应釜中, 搅拌, 不加热, 在大约 15 min 内, 从储气瓶将 0.85MPa 的 NH₃ 缓慢鼓泡通入反应液中, 此时反应釜压力为 0.85MPa 左右; 加热至 100 °C, 此时反应釜压力升高至 2.2MPa, 继续搅拌反应直至反应釜压力达到平衡, 自然冷却到室温, 混合液静置一晚使产物充分沉积, 抽滤, 异丙醇、水洗涤, 干燥得深红色晶体 DATz 20.06g, 母液中加入 200 ml 异丙醇, 静置, 可得深红色粉末 DATz 1.29g, 总收率为 95.3%(以 BT 计算)。230~232 °C 升华, DSC T_p 345~347 °C; IR(KBr, ν cm^{-1}): 3312, 3175, 2362, 1632(-NH₂), 1490(-C=N), 1384(-C-N), 1065, 934, 864, 592; ¹H NMR(300MHz, DMSO-d₆), δ : 6.67(s, 4H, -NH₂); 元素分析(% , $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6$ 计算值): C 21.85(21.44), H 3.64(3.57), N 74.49(74.99)。

1.3.5 DHTz(d) 的合成

在 250ml 烧瓶中加入 10.8g(40 mmol) BT 和 100ml 乙腈中, 磁力搅拌下缓慢滴加 10.6 ml 80% 水合肼, 加热回流反应 1 h, 冷却至室温, 抽滤, 乙腈、水洗涤, 低温下小心烘干得深红色粉末 DHTz 4.2g, 收率 73.9%(以 BT 计算)。IR(KBr, ν cm^{-1}): 3294, 3221, 3026(-NH), 1639(-NH₂), 1454(-C=N), 1052, 1005, 940(-C-N); ¹H NMR(300MHz, DMSO-d₆), δ : 8.379(s, 2H, -NH), 4.324(s, 4H, -NH₂); ¹³C NMR(300MHz, DMSO-d₆), δ : 163.33; 元素分析(% , $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_8$ 计算值): C 17.42(16.90), H 4.37(4.26), N 77.53(78.84)。

1.3.6 DAAT 的合成

(1) HDPT 的合成

在 250ml 三口烧瓶中, 加入 18g(66.7mmol) BT 和 120ml 异丙醇, 搅拌下缓慢滴加 80% 水合肼 2.2ml(35.2mmol), 回流反应 2 h, 冷却, 继续搅拌反应 12h。抽滤, 异丙醇洗涤, 干燥得橙色物质 HDPT 9.5g, 收率约 75%(以 BT 计算)。m. p. 215~217 °C; IR(KBr, ν cm^{-1}): 3194(-NH), 1573, 1487(-C=N), 1415(-C-N); ¹H NMR(300MHz, DMSO-d₆), δ : 2.21(s, 6H, -CH₃), 2.49(s, 6H, -CH₃), 6.22(s, 2H, -CH), 11.2(bs, 2H, -NH); ¹³C NMR(300MHz, DMSO-d₆), δ : 12.3, 13.0, 109.5, 142.3, 151.3, 158.9, 162.7; 元素分析(% , $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_{14}$ 计算值): C 44.05(44.21), H 4.40(4.24), N 51.23(51.55)。

(2) ABDPT 的合成

在 250ml 三口烧瓶中, 加入 10.68g(60mmol) NBS 和 100ml 乙腈, 室温下搅拌溶解; 加入上步所得橙色化合物 HDPT 5.7g(15mmol), 反应 1 h 后抽滤, 乙醚洗涤, 干燥得紫红色晶体 ABDPT 7.9g, 收率约为

98% (以 HDPT 计算)。m. p. 195 ~ 197 °C; IR (KBr, V cm^{-1}): 3011 (– CH), 1501, 1451 (– C = N), 1347 (C– N), 898, 850 (– C– Br); $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3), δ : 2.44 (s, 6H, – CH_3), 2.84 (s, 6H, – CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (300MHz, CDCl_3), δ : 13.0, 14.4, 104.4, 142.2, 155.3, 159.3, 167.9; 元素分析(%, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2$ 计算值): C 31.07(31.36), H 2.11(2.26), N 36.73(36.57)。

(3) DAAT 的合成

在 500ml 三口烧瓶中, 加入 250ml DMSO, 将大约 0.4g (23.5mmol) 干燥的氨气通入 DMSO 溶液中, 搅拌下加入 5.5g ABDPT (10.3mmol), 反应 30 min 后加入 50ml 异丙醇稀释; 抽滤, 异丙醇洗涤, 干燥得红色物质 DAAT·2DMSO 7.2g, 收率 37% (以 ABDPT 计算)。取上述所得 DAAT·2DMSO 在沸水中搅拌反应 1 h, 抽滤, 蒸馏水洗涤, 干燥得红色物质 DAAT 3.4g, 收率 80% (以 DAAT·2DMSO 计算)。m. p. 250 ~ 252 °C; IR (KBr, V cm^{-1}): 3370, 3287, 3194, 1996, 1630 (– NH_2), 1508, 1401 (– C = N), 1346 (– C– N), 1059, 984, 861; $^1\text{H NMR}$ (300MHz, d_7 -DMF), δ : 9.009 (s, 4H, – NH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (300MHz, d_7 -DMF), δ : 167.973, 163.372; 元素分析(%, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ 计算值): C 21.61(21.82), H 1.73(1.83), N 76.31(76.35)。

2 合成与表征研究

2.1 合成影响因素

在化合物 a 和 b 的合成中, 由于 BT 两端有着结构对等的两个 3, 5- 二甲基吡唑基团, 反应活性相同, 可能生成单取代和双取代两种产物, 因此, 反应时一定要严格控制 NH_3 和 NH_2NH_2 与 BT 的反应配比在 1 左右, 否则将发生副反应, 部分生成 c 与 d; 在化合物 a 的合成过程中, 还要严格控制反应温度, 温度超过 30 °C, 将会有部分 c 生成。

在化合物 c 的合成中, 由于 BT 在 NMP 和甲苯等溶剂中溶解性差, 难以反应, 因此, 先在常压下通 NH_3 直至溶液澄清, 生成的 ADMPT 完全溶解在 NMP 中, 此时 ADMPT 在反应釜中与高压 NH_3 气氛下进行气液取代反应, 效果很好; 增大反应釜中 NH_3 的压力, 有利于缩短反应时间和提高反应产率。

在合成 HDPT 的反应中, 为使 BT 与胍发生亲核取代反应, 需缓慢滴加胍, 不可一次加入, 否则反应物易结块, 影响反应进程; HDPT 在 NBS 下氧化脱氢生成 ABDPT 的反应, 需在完全无水的环境下进行, 且反应时间不能过短, 否则得不到晶体。

2.2 结构表征

在化合物 ADMPT 的红外光谱中, 伯胺基– NH_2 骨架的伸缩振动位于 3359、3186、1623 cm^{-1} 处, C= N 振动峰位于 1484 cm^{-1} , C– N 振动峰位于 1397 cm^{-1} 。化合物 HDMPT 中仲胺基 NH 的伸缩振动峰位于 3025 cm^{-1} 处, 1638 cm^{-1} 处为伯胺基– NH_2 的伸缩振动, C= N 振动峰位于 1453 cm^{-1} 。在化合物 DATz 的红外光谱中, 1632 cm^{-1} 处为伯胺基 NH_2 的伸缩振动, 1490 cm^{-1} 处为 C= N 的振动, C– N 振动峰位于 1384 cm^{-1} 处。在化合物 DHTz 的红外光谱中, 3294、3221、1637 cm^{-1} 为伯胺基– NH_2 骨架的伸缩振动, 在 3026 cm^{-1} 左右为仲胺基 N– H 伸缩振动强的吸收带, 在 1639、1454 cm^{-1} 左右的强吸收峰可归属于四嗪芳环骨架的伸缩振动, 1052、940 cm^{-1} 左右弱的峰为 C– N 键的伸缩振动。化合物 DAAT 的红外光谱表明, 在 3370、3287、3194 cm^{-1} 左右强的吸收峰为 N– H 键的伸缩振动, 在 1630、1508、861 cm^{-1} 为 N– H 键变形振动强的吸收带; 1059、984 cm^{-1} 左右弱的峰为 C– N 键的伸缩振动。

由以上所有 IR 数据可以看出, 所有特征官能团均表现出明显的吸收峰。在 3450~ 3220 cm^{-1} 有较强的 N– H 伸缩振动吸收 ($\nu_{\text{N-H}}$), 另一 $\nu_{\text{N-H}}$ 吸收峰则出现在 3200~ 3000 cm^{-1} , 比一般的 $\nu_{\text{N-H}}$ 吸收峰向低波数方向移动; 1640~ 1610 cm^{-1} 、1400~ 1460 cm^{-1} 为四嗪环的骨架振动。

在 DATz 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图中, 取代基团伯胺基– NH_2 的化学位移在 6.67, 为一单峰。DHTz 的取代基团仲胺基 NH 的化学位移在 8.379, 为一单峰; 在 4.324 附近出现的小包峰为伯胺基 NH_2 的共振氢谱; $^{13}\text{C NMR}$ 谱的 163.33 峰为四嗪环上对称碳原子的化学位移。在 DAAT 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图中, 伯胺基– NH_2

的化学位移出现在 9.009 附近,为一小的包峰; ^{13}C NMR 谱图中,在 167.973、163.372 处分别为其结构中不同位置的碳原子,其中在 167.973 的磁场信号来源于与偶氮键相连的四嗪环的碳原子。

3 热分解性能研究

常压下进行 DAAT 和 DHTz 在 2、5 和 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 三个不同升温速率下的 DSC 实验。

3.1 DAAT 的热分解

图 2 为不同升温速率下 DAAT 的 DSC 曲线。DAAT 在三个不同升温速率下的 DSC 曲线均只有一个放热峰,峰值温度分别为 308.66、320.23 和 330.08 $^{\circ}\text{C}$,分解放热值分别为 1302.66、1818.50 和 1974.33 J/g 。升温速率较慢时,化合物分解产生的热量迅速扩散,导致了其进一步更快的分解,因此其热分解峰值温度偏低,且放热量较小。

根据 Kissinger 法和 Ozawa 法所求得 DAAT 的动力学参数值如表 1 所示。由两种方法得到的动力学参数值基本一致,且都在一般含能材料的热分解反应动力学参数值的正常范围内^[18],即表观活化能 E_a 值在 80~250 kJ/mol ,指前因子的对数 ($\lg A$) 值在 7~30,线性相关系数应大于 0.97,计算结果的标准偏差都应小于 0.3。

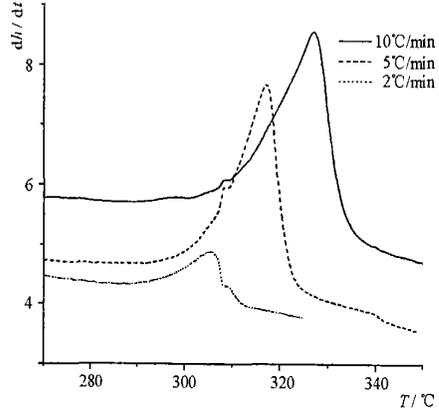


图 2 不同升温速率下 DAAT 的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC of DAAT at differential heating rates

表 1 DAAT 的热分解动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameters of DAAT thermal decomposition

Parameters	Kissinger	Ozawa
Activation Energy E_a (kJ/mol)	209.69	208.77
Pre-exponential constant $\lg A$ ($1/\text{s}$)	18.0039	—
Linear Correlation Coefficient (r)	0.9997	0.9997
Standard deviation	0.0190	0.0082

在 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下,DAAT 在 280 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始分解,在 330 $^{\circ}\text{C}$ 左右有强的放热峰,同时 DAAT 的热分解活化能较高,热稳定性好于常见炸药奥克托今 HMX (275 $^{\circ}\text{C}$);分解放热峰的放热值为 1974.33 J/g ,比 HMX 的分解放热值 1345 J/g ^[19] 要高 31.87%,具备作为含能材料使用的潜力。

3.2 DHTz 的热分解

图 3 为不同升温速率下 DHTz 的 DSC 曲线。DHTz 在三个不同升温速率下的 DSC 曲线均只有一个放热峰,峰值温度分别为 145.00、152.70 和 159.14 $^{\circ}\text{C}$,分解放热值分别为 1156.11、1237.39 和 1843.23 J/g 。根据 Kissinger 法和 Ozawa 法求得 DHTz 的动力学参数值如表 2 所示。

表 2 DHTz 的热分解动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters of DHTz thermal decomposition

Parameters	Kissinger	Ozawa
Activation Energy E_a (kJ/mol)	164.18	162.85
Pre-exponential constant $\lg A$ ($1/\text{s}$)	19.87	—
Linear Correlation Coefficient (r)	0.9998	0.9998
Standard deviation	0.0156	0.0063

DHTz 的 DSC 曲线出现了 8 字形扭曲,被称为“双回头”(double-back)曲线^[20],这是因为 DHTz 的分解反应开始后,分解的自加热使试样不再按照线性程序升温,试样的温度偏高,后又回到线性程序升温。在 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下,DHTz 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始分解,在 159 $^{\circ}\text{C}$ 左右有强的放热峰;分解放热峰的放热

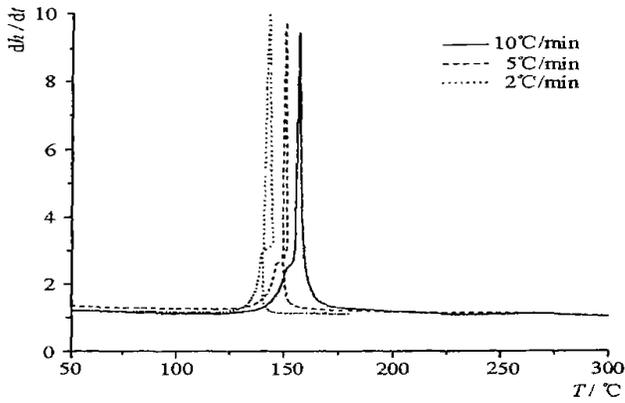


图3 不同升温速率下DHTz的DSC曲线
Fig.3 DSC of DHTz at differential heating rates

值为1843.23J/g,比HMX的分解热值1345J/g^[19]要高27.03%。DHTz的能量较高,但热稳定性较差,美国的Chavez等人^[21-22]主要将其应用在温压弹装药和室内无烟烟火药中。

4 爆轰性能研究

利用炸药的VLW爆轰参数状态方程^[23-26],对DAAT、DHTz、DAAT/氧化剂和DHTz/氧化剂的爆轰性能参数进行了理论计算。氧化剂选择硝酸铵(AN)、高氯酸铵(AP)和二硝酰胺铵(ADN),高氮化合物与氧化剂按零氧平衡进行配药,结果如表3所示。

表3 DAAT和DHTz爆轰性能的理论参数值
Tab.3 Theoretically predicted performance parameters of DAAT and DHTz

Explosive formulation	Density (g/cm ³)	ΔH_f (cal/g)	CJP (GPa)	CJD (m/s)	CJ Temp (K)	CJ Volume (cc/g)
DAAT	1.780	935.8	7.2	9025	3523	0.456
DAAT: AN (21.57:78.43)	1.737	-654.3	24.4	8219	3403	0.456
DAAT: AP (31.9:68.1)	1.892	-111.3	36.7	9702	4237	0.420
DAAT: ADN (26.19:73.81)	1.795	46.1	32.5	9289	4434	0.440
DHTz	1.660	899.7	30.2	9538	3336	0.482
DHTz: AN (20.2:79.8)	1.711	-689.4	24.0	8183	3376	0.462
DHTz: AP (30.17:69.83)	1.852	-148.9	38.0	9720	4339	0.422
DHTz: ADN (24.66:75.34)	1.764	18.7	32.4	9181	4450	0.443

由表3中数据可知:DAAT和DHTz的生成焓都为正值,计算爆速分别为9025和9538m/s,达到甚至超过了HMX的爆速(9151m/s)。

将DAAT、DHTz与常见氧化剂AN、AP和ADN配制成混合炸药,生成焓和爆容普遍降低,爆温基本都升高;但AP和ADN的加入都提高了混合炸药的爆速和爆压,DAAT/AP和DHTz/AP的计算爆速都达到了9700m/s,大大高于HMX等常见炸药的爆速,这对DAAT混合炸药的实际应用是非常有意义的。

5 结论

以3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-S-四嗪(BT)为主要起始物,合成了多种重要的S-四嗪类高氮含能化合物ADMP、HDMP、DATz、DHTz与DAAT。熔点测试、IR、元素分析和NMR等测试结果均表明所得产物与目标化合物结构一致。DHTz能量和爆速高,但热稳定性较差,在120°C左右开始分解,热分解峰温159°C,采用Kissinger法和Ozawa法求得其活化能分别为164.18kJ/mol和162.85kJ/mol。DAAT在280°C左右开始分解,热分解峰温330°C,采用Kissinger法和Ozawa法求得DAAT的活化能分别为

209. 69kJ/mol和 208. 77kJ/mol; DAAT 是一种性能良好的钝感高能量化合物,在含能材料领域有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] Talawar M B, Sivabalan R, Senthikumar N. Synthesis, Characterization and Thermal Studied on Furazan and Tetrazine-based High Energy Materials [J]. J. Hazardous Materials, 2004, 113: 11- 25.
- [2] Loebbecke S, Schuppler H, Schwekert W. Thermal Analysis of the Extremely Nitrogen-rich Solids BIT and DAAT [J]. J. Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 72: 453- 463.
- [3] Chavez D. 3, 3'-Azobis(6-amine-S-tetrazine): A Novel High-nitrogen Energetic Material [J]. Angew. Chem., 2000, 39(10): 1791- 1793.
- [4] 阳世清, 岳守体. 国外四嗪四唑类高氮含能材料研究进展 [J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231- 235.
- [5] 徐松林, 阳世清. 3, 6- 双(1- 氢- 1, 2, 3, 4- 四唑- 5- 氨基)- S- 四嗪的合成研究 [A]. 2004 年全国含能材料发展与应用学术研讨会 [C], 厦门, 2004: 44- 47.
- [6] Paine R T, Koestle W, Borek T J. Synthesis, Characterization and Explosive Properties of the Nitrogen-rich Borazine [J]. Inorg. Chem., 1999, 38: 3738.
- [7] Hiskey M, Chavez D. Insensitive High-Nitrogen Compounds [R]. NTIS No: DE- 2001- 776133, 2001.
- [8] Hiskey M, Chavez D, et al. Propellant Containing 3, 6-Bis (1H-1, 2, 3, 4-tetrazol-5-yl-amino)-S-tetrazine or Salts thereof [P]. US 6458227, 2002.
- [9] Lu Y C, Wierenga P H. Advanced Propellant/Additive Development for Fire Suppressing Gas Generators [A]. Proceedings of Halon Options Technical Working Conference [C], 2000: 361- 370.
- [10] Chavez D, Hiskey M, Naud D. High-nitrogen Fuels for Low-smoke Pyrotechnics [J]. J. Pyrotech, 1999, 10: 17- 36.
- [11] Bums S P, Moquin L A. Non-azide Gas Generating Compositions for Airbag Inflation with Low Auto-ignition Temperature [P]. US 6007647, 1999.
- [12] Hiskey M, Goldman N, Stine J. High-nitrogen Energetic Materials Derived from Azotetrazolat e [J]. J. of Energetic Materials, 1998, 16: 119- 127.
- [13] Hiskey M, Chavez D. Progress in High-nitrogen Chemistry in Explosives, Propellants and Pyrotechnics [A]. Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar [C], July 16~ 21, USA: Colorado, 2000: 3- 14.
- [14] Licht H H, Ritter H. New Energetic Materials from Triazoles and Tetrazine [J]. Energetic Materials, 1994, 12: 223- 235.
- [15] Hiskey M, Chavez D. Insensitive High-nitrogen Compounds [R]. DE 2001776133, 2001
- [16] 阳世清, 岳守体. 3, 6- 双(1 氢- 1, 2, 3, 4- 四唑- 5- 氨基)- S- 四嗪的合成与表征 [J]. 合成化学, 2004(2): 164- 166.
- [17] Hikey M, Chavez D. 3, 6-BIS-(1H-1, 2, 3, 4-tetrazol-5-ylamino)-S-tetrazine or Salt Thereof [P]. US 6657059, 2003.
- [18] 楚士晋. 炸药热分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [19] 董海山, 胡荣祖, 姚朴, 等. 含能材料热谱集 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [20] 刘子如, 刘艳. RDX 和 HMX 的热分解 I. 热分析特征量 [J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 63- 66.
- [21] Chavez D, Hiskey M. The Utility of 3, 6-Dihydrazino-1, 2, 4, 5-tetrazine in Indoor Pyrotechnics [A]. Proc 24th International Pyrotechnics Seminar [C], USA: Monterey California, 1998: 161- 177.
- [22] Chavez D, Hiskey M, Darren N. New High-nitrogen Materials Based on Nitroguanil-tetrazines [J]. Propell. Explos. Pyrotech, 2004, 29: 209- 215.
- [23] Wu X. Detonation Performance of Condensed Explosives Computed with the VLW EOS [A]. Proc. 8th Symposium (Int.) on Detonation [C], Albuquerque, 1985, 796- 804.
- [24] Wu X. Detonation Parameters of New Powerful Explosives Compounds Predicted with a Revised VLW EOS [A]. Proc. 8th Symposium (Int.) on Detonation [C], Porlang, 1989, 190- 197.
- [25] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 状态方程的回顾与展望 [J]. 高压物理学报, 1999, 13(1): 55- 58.
- [26] 龙新平, 何碧, 蒋小华, 等. 论 VLW 状态方程 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(4): 247- 254.