

有机叠氮化物的热分解

金韶华 李文 松全才

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要 用差热分析(DTA)法研究了11种叠氮甲基偕二硝基化合物的热分解,求得表观动力学参量 E 、 A ,将叠氮化物与结构近似的含三硝基甲基的化合物对比,发现叠氮基团的引入使其 E 值加大。研究了苯环上叠氮甲基偕二硝基的数量、位置对其分解动力学参量的影响。

关键词 叠氮化合物 DTA 热分解

中图法分类号 0643.11

1 前言

有机叠氮化物因其能量密度较高而引起有关研究人员的注意^[1]。俄国学者曾将这类化合物用作推进剂成分,明显地提高了推进剂的燃速^[2]。人们发现,这类化合物在固态时热分解就较明显,这种特点,虽有利于改进推进剂的燃速指数,但使其热稳定性下降。因此研究这类化合物的热分解动力学性质就很有必要。

研究叠氮化物热分解工作始于20年代^[3],其后,学者们从固体化学动力学角度研究了 CaN_6 的热分解^[4],由于气体发生剂的开发,又有人研究了 NaN_3 的热分解^[5],Manelis^[3]在其专著中相当系统地介绍了这类化合物热分解的研究进展。随着对叠氮化物应用研究的拓展,学者们对于其相应的性质,包括热分解特性越来越重视。

作者研究了11种叠氮甲基偕二硝基化合物的热分解,运用著名的 Kissinger 公式^[6]计算了相应的动力学参量 A 、 E ,并与结构相近的含三硝基甲基的化合物的相应参量做了对比,同时也分析了叠氮甲基基团的数量及其在苯环上的相对位置对叠氮甲基芳烃热分解动力学参量的影响。

2 实验部分

2.1 仪器: PCR-1 型差热分析仪,开口铝质样品池,静止空气气氛,线性升温速率分别为 2, 5, 10, 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.2 样品: 共研究了11种含叠氮甲基偕二硝基的链烃、芳烃化合物,为了对比,还研究了六种三硝基甲基链烃、芳烃的热分解,样品名称列于表1。

表1 研究样品
Table 1 Some samples

有 - N ₃	无 - N ₃
甲醛缩二(叠氮甲基偕二硝基乙醇) [MCANE]	甲醛缩二(三硝基乙醇) [MCNE]
甲醛缩二(叠氮甲基偕二硝基丙醇) [MCANP]	甲醛缩二(三硝基丙醇) [MCNP]
N-硝基-叠氮甲基偕二硝基乙基甲胺 [AMNEM]	N-硝基-N-三硝基乙基甲胺 [TNEM]
N,N'-二(叠氮甲基偕二硝基乙基)硝胺 [AMNEN]	N,N'-二(三硝基乙基)硝胺 [TNEN]
N,N'-二(叠氮甲基偕二硝基乙基)乙二硝胺 [AMNEB]	N,N'-二(三硝基乙基)乙二硝胺 [BTNE]
<i>p</i> -二(叠氮甲基偕二硝基甲基)苯 [<i>p</i> -AMNMB]	<i>p</i> -二(三硝基甲基)苯 [TNMB]
叠氮甲基偕二硝基甲基苯 [AMNMB]	
1-叠氮甲基偕二硝基甲基 3-硝基苯 [AMN-3NMB]	
1-叠氮甲基偕二硝基甲基 4-硝基苯 [AMN-4NMB]	
1,3-二(叠氮甲基偕二硝基甲基)苯 [<i>m</i> -AMNMB]	
1,3,5-三(叠氮甲基偕二硝基甲基)苯 [TAMNMB]	

3 结果与讨论

表2中列出了部分样品 DTA 峰顶温度(T_p)与升温速率(β)的关系。

表2 T_p 与 β 的关系
Table 2 Relationship between T_p and β of some samples $^{\circ}\text{C}$

样品	$\beta/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$			
	2	5	10	20
MCANE	203.1	220.9	226.0	228.4
MCNE	182.4	200.0	204.8	220.8
MCNP	178.0	182.3	200.9	205.9
AMNEM	198.9	209.1	216.5	228.0
TNEM	165.1	175.0	186.1	192.8
AMNEN	175.7	191.9	196.2	207.4
TNEN	157.5	169.1	175.5	185.9
AMNEB	191.9	200.7	203.5	210.0
BTNE	174.6	184.1	189.6	197.1
AMNMB	156.9	173.3	183.1	190.6
AMN-3NMB	161.4	174.4	180.1	190.6
AMN-4NMB	156.5	170.1	172.4	186.3
<i>m</i> -AMNMB	141.2	150.9	158.0	191.0
<i>p</i> -AMNMB	154.3	165.3	192.4	179.2
TAMNMB	139.5	162.0	168.0	175.4

将表2中的数据代入 Kissinger 公式,求出了表观的热分解活化能 E ,指前因子 A 和相应的 100°C 时的反应速率常数 $k_{100^{\circ}\text{C}}$,其结果列于表3和表4中。

表3 含叠氮甲基偕二硝基和三硝基乙基化合物的热分解动力学参量的计算结果

Table 3 Calculated thermal decomposition kinetic parameters of some compounds containing trinitroethyl and azidomethyl-gem-dinitro groups

含三硝基乙基的化合物				含叠氮甲基偕二硝基的化合物			
样品	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	$k_{100^\circ\text{C}}/\text{s}^{-1}$	样品	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	$k_{100^\circ\text{C}}/\text{s}^{-1}$
MCNE	109.44	8.15×10^6	3.90×10^{-9}	MCANE	145.40	1.80×10^{15}	7.96×10^{-6}
MCNP	107.63	7.96×10^1	6.82×10^{-4}	MCANP	—	—	—
TNEM	131.48	1.00×10^{15}	3.93×10^{-4}	AMNEM	148.31	5.5×10^{15}	9.52×10^{-6}
TNEN	127.41	6.56×10^{14}	9.57×10^{-4}	AMNEN	125.08	7.14×10^{13}	2.21×10^{-4}
BTNE	176.17	1.00×10^{20}	2.18×10^{-5}	AMNEB	225.61	7.51×10^{24}	1.96×10^{-7}
TNMB	109.40	8.71×10^{13}	4.22×10^{-2}	<i>p</i> -AMNMB	140.81	3.91×10^{18}	7.51×10^{-4}

对比表3中的数据发现,以叠氮甲基替代硝基基团时,除AMNEN与TNEN外,其余相应化合物的 E 值都有一定程度变化,即叠氮甲基的引入,使化合物的热分解活化能 E 有加大趋势。例如:MCANE的 E 值是MCNE的1.33倍,AMNEM的 E 值是TNEM的1.13倍,AMNEN的 E 值是TNEN的0.98倍,AMNEB的 E 值是BTNE的1.28倍,*p*-AMNMB的 E 值是TNMB的1.29倍。

表4 含叠氮甲基偕二硝基甲基化合物的热分解动力学参量的计算结果

Table 4 Calculated thermal decomposition kinetic parameters of some compounds containing azidomethyl-gem-dinitromethyl groups

样品	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	$k_{100^\circ\text{C}}/\text{s}^{-1}$
AMNMB	104.21	7.82×10^{11}	2.02×10^{-3}
AMN-3NMB	125.06	2.37×10^{14}	7.38×10^{-4}
AMN-4NMB	121.06	1.23×10^{14}	1.39×10^{-3}
<i>m</i> -AMNMB	154.06	9.00×10^{18}	2.44×10^{-3}
<i>p</i> -AMNMB	140.84	3.91×10^{16}	7.52×10^{-4}
TAMNMB	82.72	4.68×10^9	1.23×10^{-2}

对比表4中的数据,若以AMNMB为基准,发现AMN-3NMB,AMN-4NMB,*m*-AMNMB,*p*-AMNMB,TAMNMB的 E 值分别是AMNMB的1.20,1.16,1.48,1.35和0.79倍。由此看出,硝基影响含叠氮甲基苯的 E 值,使之加大约16%~20%,在苯环上具有两个叠氮甲基偕二硝基甲基时,其 E 值也比含一个取代基的高35%~48%,但是当苯环上含有三个这种取代基时,则 E 值明显下降,热分解速率明显加快,在同样升温速率(如 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)下, $k_{100^\circ\text{C}}$ 达 $1.23 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ 。

由表3、表4数据可见,用叠氮甲基取代三硝基甲基中的一个硝基之后,其分子热分解 E 值加大, E 值的增大在较低温度时会明显改变这类化合物的热安定性,降低其热分解速率,对于储存有一定好处。但是在高温下,尤其在近于热点温度(1000K)时,则相应的热分解速率会明显加快。这是因为 E 值大,化合物热分解反应速率常数的温度系数就大^[7],即 E 值高时,高温下反应速率常数 k 的值也高;同样对比条件, E 值小的化合

物, k 值也相应地低, 因此 E 值高的叠氮甲基偕二硝基化合物将表现出大的 k 值, $k_{1000\text{K}}$ 将明显高于含三硝基甲基化合物的 k 值。例如, 对于 AMNEB, 其 E 值为 $225.61\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $k_{1000\text{K}}$ 为 $1.23 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$, 而相应含三硝基乙基的 BTNE 的 E 值是 $176.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $k_{1000\text{K}}$ 只有 $6.27 \times 10^{10}\text{s}^{-1}$ 。热点温度的 k 值大意味着, 一旦由于外力作用出现热点后, 则热点扩展快, 容易出现快速反应, 导致机械感度增加, 不利于应用。在研究超高燃速推进剂工作中, Yablukov^[2] 发现, 当使用含叠氮基团的增塑剂时, 推进剂燃速明显增加, 但这类推进剂机械感度都很高, 很难用作实践配方。

同样, 向芳香化合物引入叠氮甲基后其 E 值也增大, 当其它性质, 尤其是物理力学性质相近时, E 值的加大也同样使其机械感度增加, 带来消极效果。

文献[3]中报道了叠氮基团对分子热分解速率的影响表现为该基团的诱导效应, 如叠氮甲基偕二硝基甲基苯的热分解 E 值为 $104.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这是因为具有强吸电子的偕二硝基基团以其诱导作用强烈地“影响”了不含偕二硝基分子的活化, 使其热分解的 E 值显著增加。分析下面例子也可进一步加深这种认识。当苯环上增加了硝基基团后, 叠氮甲基偕二硝基硝基苯的 E 值改变为 $125.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (AMN-3NMB) 和 $121.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (AMN-4NMB)。当苯环上存在两个叠氮甲基偕二硝基甲基基团时, 间位二取代的化合物的 E 值为 $154.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 对位二取代化合物的 E 值则为 $140.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。似乎叠氮甲基偕二硝基甲基基团的增加使苯环的热分解稳定性加强, 1, 3, 5-三(叠氮甲基偕二硝基甲基)苯的 E 值最小, 只有 $82.72\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 明显低于叠氮甲基偕二硝基甲基苯 (E 值为 $104.21\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。这可能与苯环上的三个叠氮甲基偕二硝基甲基基团的空间阻碍有关。

4 结 论

4.1 含叠氮甲基偕二硝基的化合物和与其结构类似的含有三硝基甲基基团的化合物相比具有较大的 E 值。

4.2 苯环上叠氮甲基偕二硝基甲基基团的数量增加可使其热分解活化能增加, 且依其相对位置(间位、对位)不同 E 值也有差异。但含三个叠氮甲基偕二硝基甲基基团的 TAMNMB 的 E 值却最小。

4.3 E 值的增加有利于物质在较低温度下贮存, 但可能使高温下的反应速率常数增大, 导致机械感度升高。

参 考 文 献

- 1 闫红. 有机叠氮化物的合成研究:[博士论文].北京理工大学,1994.
- 2 Yablukov V. Private Communication, 1997.
- 3 Manelis G B et al. Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Powders. Moscow: Nauka, 1996(in Russian).
- 4 Andriev C C. Thermal Decomposition and Combustion of Explosives. Moscow: Gosenerg-izdat, 1957(in Russian).
- 5 金韶华,松全才. 叠氮化钠及其某些混合物的热分解. 含能材料,待发表.
- 6 Kissinger H E. Anal. Chem., 1957,29(11):1702 ~ 1706
- 7 Andriev C C, Beliaiev A P. Theory of Explosives. Moscow: Oborongis, 1960(in Russian).

THERMAL DECOMPOSITION OF SOME ORGANIC AZIDES

Jin Shaohua Li Wen Song Quancai

(Beijing Institute of Technology College of Chemical Engineering and Materials, Beijing 100081)

ABSTRACT The thermal decomposition of 11 compounds containing azidomethyl-gem-dinitro groups was studied by DTA and the formal kinetic parameters E and A were obtained. Comparison of the kinetic parameters of some azides with those of trinitromethyl compounds with structures similar to the corresponding former's shows that E values increase due to the entrance of azide-group. The influences of the number and position of azidomethyl-gem-dinitro groups on the thermal decomposition kinetic parameters of azidomethyl derivatives were also studied.

KEYWORDS DTA, organic azide, thermal decomposition.