

文章编号: 1006-9941(2013)01-0007-05

HNAB 的制备及其热分解动力学

张静, 王娟, 徐海凤, 周新利

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 2,4,6-三硝基氯苯为原料,经亲核取代、九水合硝酸铁研磨氧化制得 2,2',4,4',6,6'-六硝基偶氮苯(HNAB)。利用 MS, IR 和 ^1H NMR 对中间体和最终产物的结构进行了表征,并对各反应条件进行了优化。亲核取代反应较优工艺为: 硫酸肼 2.0 g, 2,4,6-三硝基氯苯 7.6 g, 甲醇 15 mL, 三乙胺 6 mL, 反应温度 45 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 24 h; 氧化反应较优工艺为: 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼 2.0 g, 九水合硝酸铁 7.1 g, 累计研磨 8 h, 总收率 68.5%。利用 DSC 和 TG 研究了 HNAB 的热行为。由 Ozawa 法计算得热分解机理为 $n=1$ 的成核和核生长机理, 机理函数为 $f(\alpha) = (1-\alpha)$, 其活化能和指前因子分别为 123.48 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $3.965 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 。

关键词: 有机化学; 2,2',4,4',6,6'-六硝基偶氮苯(HNAB); 九水合硝酸铁; 热分解动力学

中图分类号: TJ55; O625.65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.002

1 引言

现代武器和工业爆破技术的发展,对含能材料的安全性能要求越来越高。常规的 TNT、RDX 等单质炸药曾多次发生意外爆炸事故^[1],因此,钝感含能材料是重要的研究方向。

据文献[2-3]报道,与六硝基芪(HNS)和太安(PETN)相比,2,2',4,4',6,6'-六硝基偶氮苯(HNAB)是一种相对钝感的含能材料。HNAB 的 $H_{50} = 27 \text{ cm}^{[4]}$ 、PETN 的 $H_{50} = 13 \text{ cm}^{[5]}$ 、HNS 的 $H_{50} = 54 \text{ cm}^{[6]}$ 。就性能^[7]上看,HNAB 的密度为 $1.77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速高达 $7250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,特劳茨尔试验表明,其威力为 TNT 的 1.23 倍;HNS 的密度为 $1.70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $7000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,其威力为 TNT 的 1.2 倍;PETN 的密度为 $1.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $7275 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,其威力为 TNT 的 1.2 倍。因此,HNAB 具有一定的应用前景,国外也开展了对其性能、合成工艺的研究^[8]。

现有的 HNAB 的合成方法^[9]以 2,4,6-三硝基氯苯为原料,经无水肼亲核取代后由发烟硝酸或以冰醋酸为溶剂,氮氧化物氧化制得。实验使用高纯度肼,不仅成本高,而且具有一定的危险性,同时氧化条件比较苛刻。本文是在文献[10]基础上对合成工艺进行了

改进,以硫酸肼代替无水肼,避免了由于使用高纯度肼引起的危险,同时降低了反应成本;以九水合硝酸铁做氧化剂研磨制得 HNAB,反应条件简单,能耗低,无污染;考察了亲核取代以及氧化反应的影响因素,确定了较优的工艺条件;利用 DSC 和 TG 热分析方法研究了 HNAB 的热分解机理,为 HNAB 的生产、储存和运输安全提供参考^[11]。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

2,4,6-三硝基氯苯,自制;硫酸肼,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;九水合硝酸铁,分析纯,西陇化工股份有限公司;三乙胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;吡啶、碳酸钾和丙酮均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

Finnigan Tsq Quantum Ultra Am 液-质联用光谱仪,美国 Thermo Finnigan 公司;红外光谱仪,日本 SHIMADZU 公司;500 MHz 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;DSC823e 差示扫描量热仪,瑞士 METTLER TOLED 公司;TGA/SDTA851e 热分析仪,瑞士 METTLER TOLED 公司。

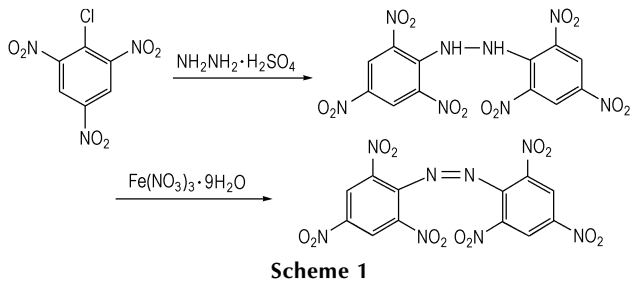
2.2 合成路线

以 2,4,6-三硝基氯苯为原料,与硫酸肼发生亲核取代反应,生成 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼,然后经九水合硝酸铁固相氧化制得 HNAB,合成路线见 Scheme 1。

收稿日期: 2012-03-07; 修回日期: 2012-06-05

作者简介: 张静(1987-),女,研究生,主要从事含能材料相关研究。

e-mail: zj_freely@126.com



2.3 实验过程

2.3.1 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼的合成与表征

以 15 mL 甲醇为溶剂,称取硫酸肼 2.0 g (0.015 mol)和 2,4,6-三硝基氯苯 7.6 g (0.03 mol)于 50 mL 三口烧瓶中,水浴缓慢升温至 45 °C,分 6 次加入干燥的三乙胺 6 mL (0.042 mol),反应 24 h,抽滤,甲醇洗涤,甲醇重结晶,干燥后得黑色固体 11.2 g,收率 80.2%, *m. p.* 233 ~ 236 °C (文献^[10]值: 235 ~ 237 °C)。

MS (*m/z*): 453 (M^+), 407 ($M^+ - \text{NO}_2$), 361 ($M^+ - 2\text{NO}_2$); ¹H NMR (DMSO, 500 MHz), δ : 8.5883 (d, 2H, N—H), 9.1717 (s, 4H, Ar—H)。

2.3.2 HNAB 的合成与表征

称取 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼 2.0 g (0.004 mol)和九水合硝酸铁 7.1 g (0.02 mol)于研钵中,累计研磨 8 h 至混合物呈黄色(采用间歇式研磨,过程缓慢并且跟踪体系温度,跟踪表明研磨过程无明显放热),用丙酮洗出产物,将混合液倒入碎冰中,抽滤,冰水洗涤,干燥,冰醋酸重结晶,干燥得橙黄色固体 1.7 g,收率为 85.4%, *m. p.* 220.0 ~ 222.3 °C (文献^[12]值: 221 ~ 223 °C)。

IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3091.89 (C=C—H), 1600.96 (C=C), 1539.2, 1348.24 ($-\text{NO}_2$), 1409.96 (N=N); MS (*m/z*): 452 (M); ¹H NMR (DMSO, 500 MHz), δ : 9.3370 (s, 4H, Ar—H)。

3 结果与讨论

3.1 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼的合成条件优化

3.1.1 三乙胺与硫酸肼的物料比对反应收率的影响

硫酸肼 2.0 g (0.015 mol), 2,4,6-三硝基氯苯 7.6 g (0.03 mol), 甲醇 15 mL, 45 °C 条件下反应 24 h, 三乙胺与硫酸肼的物料比对收率影响的试验结果见表 1。

由表 1 可知,三乙胺的用量对反应收率影响显著,收率随着三乙胺用量的增加显著增大。当硫酸肼和三乙胺的比例为 1 : 2.8 时,反应收率高达 80.2%,继续添加三乙胺,收率呈下降趋势。从反应机理上看,该反

应是以肼作为亲核试剂,需要在碱性条件下进行。而三乙胺不仅可以调节混合液的 pH 至碱性,同时还能保证反应在均相条件下进行,若三乙胺加入量过少,体系中的肼没有完全释放出来,亲核取代不完全,但加入量过多时,产物会有部分溶于其中,难提纯,从而影响收率。由此可知,本实验硫酸肼和三乙胺的比例选用 1 : 2.8,收率较高。

表 1 硫酸肼与三乙胺的物料比对反应收率的影响

Table 1 Effect of mole ratio of hydrazine sulfate (n_1) to triethylamine (n_2) on the yield

$n_1 : n_2$	1 : 2.0	1 : 2.5	1 : 2.8	1 : 3.0	1 : 3.2
yield/%	70.1	75.3	80.2	78.3	76.9

3.1.2 反应时间对反应收率的影响

硫酸肼 2.0 g (0.015 mol), 2,4,6-三硝基氯苯 7.6 g (0.03 mol), 甲醇 15 mL, 分批加入三乙胺 6 mL, 45 °C 条件下反应,反应时间对收率影响的试验结果见表 2。

表 2 反应时间对反应收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield

reaction time/h	18	21	24	27	30
yield/%	75.5	78.4	80.2	80.4	80.7

由表 2 可知,随着反应时间的延长反应收率呈增长趋势。当反应时间为 24 h 时,收率为 80.2%,继续延长反应时间,增长趋于平缓,说明亲核取代已进行得较为完全。该反应为双分子亲核取代反应,2,4,6-三硝基氯苯上的三个硝基的位阻比较大,给亲核试剂的进攻带来一定的困难,所以,反应收率可以通过延长反应时间提高。当反应时间为 24 h 时,薄层色谱(TLC)分析产物转化已基本完全,继续延长反应时间对增大收率收效甚微。综合考虑,反应时间选择 24 h 为宜。

3.1.3 反应温度对反应收率的影响

硫酸肼 2.0 g (0.015 mol), 2,4,6-三硝基氯苯 7.6 g (0.03 mol), 甲醇 15 mL, 分批加入三乙胺 6 mL, 反应 24 h, 反应温度对收率影响的试验结果见表 3。

表 3 反应温度对反应收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield

reaction temperature/°C	35	40	45	50	55
yield/%	73.1	75.9	80.2	74.5	70.4

由表 3 可知,反应温度对收率的影响较为明显,反应温度由 35 °C 升至 45 °C,产率由 71.3% 增至 80.2%,达到了最大值。取代反应的反应速率随着反应温度的升高而增大,但当温度过高时,肼受热分解生成有毒的氧化氮烟气,不仅给实验带来危险性,而且参加反应的亲核试剂的量减少,收率也随之降低,所以该反应的最佳反应温度应控制在 45 °C 左右。

3.1.4 碱对反应收率的影响

硫酸肼 2.0 g (0.015 mol), 2,4,6-三硝基氯苯 7.6 g (0.03 mol), 甲醇 15 mL, 反应 24 h, 不同碱对收率影响的试验结果见表 4。

表 4 碱对反应收率的影响

Table 4 Effect of different alkali on the yield

alkali	pyridine	potassium carbonate	triethylamine
yield/%	78.6	78.9	80.2

由表 4 可以看出,以三乙胺调节反应体系的酸碱性效果最佳,反应收率最高,为 80.2%。碳酸钾加入体系,反应过程为非均相体系,不仅给反应带来一定的困难,而且不利于后处理;以吡啶为碱释放肼发生亲核取代反应,虽然反应可在均相条件下进行,但是,吡啶的碱性较弱,加入量不足则无法产生足量的肼,加入量过多会溶解一定量的产物,在后处理过程中增加产物的损失,而三乙胺的碱性比吡啶大,调节酸碱性效果好,降低了产物的损失。综上所述,该调节反应体系的酸碱性选用三乙胺效果最佳。

3.2 HNAB 的合成条件优化

3.2.1 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼和九水合硝酸铁的物料比对反应收率的影响

1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼和九水合硝酸铁于研钵中研磨,反应物料比对收率影响的试验结果见表 5。

表 5 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼和九水合硝酸铁的物料比对反应收率的影响

Table 5 Effect of mole ratio of 1,2-bis(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazine (n_1) to $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (n_2) on the yield

$n_1 : n_2$	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6	1 : 7
yield/%	75.6	77.8	82.9	82.9	83.0

由表 5 可知,九水合硝酸铁作为氧化剂参加反应,反应收率随氧化剂用量的增加而增大,当 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼和九水合硝酸铁的摩尔比为 1 : 5 时,反应

收率为 82.9%; 继续提高九水合硝酸铁用量,反应收率增加不明显,说明 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼已基本被氧化完全。从反应成本方面考虑,1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼和九水合硝酸铁的最佳摩尔比为 1 : 5。

3.2.2 研磨时间对反应收率的影响

1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼 2.0 g (0.004 mol) 和九水合硝酸铁 7.1 g (0.020 mol) 于研钵中研磨,研磨时间对收率影响的试验结果见表 6。

表 6 研磨时间对反应收率的影响

Table 6 Effect of grinding time on the yield

grinding time/h	6	7	8	9	10
yield/%	78.2	80.4	82.9	82.9	82.9

由表 6 可知,研磨时间是影响反应收率的重要因素之一,反应收率随着反应时间的延长先增大后趋于平缓,当研磨时间为 8 h 时,收率达到 82.9%,继续延长时间对增大收率收效甚微。该反应为固相与固相之间的反应,由于固体质点间键力大,所以,反应速度较慢,延长反应时间有益于原料的氧化,研磨 8 h 后,原料已基本反应完全,继续延长反应时间对提高收率无益。综上所述,最佳累计研磨时间为 8 h。

3.3 HNAB 的热分解动力学

3.3.1 DSC 分析

样品质量为 0.5200 mg, 升温区间为 50 ~ 500 °C, 升温速率为 10 K · min⁻¹, 气氛为流动 N₂, 流速为 20.0 mL · min⁻¹。DSC 曲线如图 1 所示。

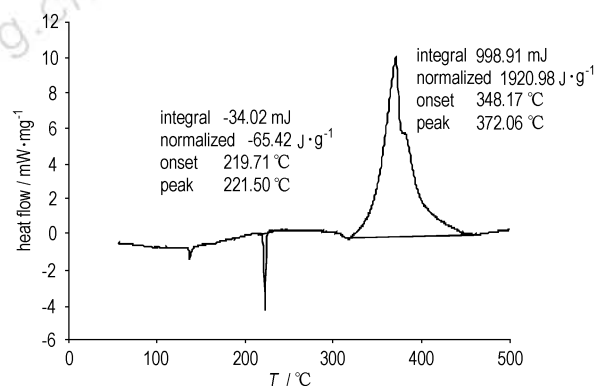


图 1 HNAB 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of HNAB

由图 1 可知,HNAB 先吸热熔化后分解放热,其熔点为 219.71 ~ 221.50 °C,与文献值 (221.95 ~ 222.95 °C^[12]) 相近;从 348.17 °C 开始放热分解,峰

温为 372.06 °C, 分解热焓为 1920.98 J · g⁻¹。这表明, HNAB 具有较高的熔点和分解温度, 耐热性能良好。分析原因认为, HNAB 分子中具有大共轭体系、对称结构, 而且基团配置均匀, 这对分子的热稳定性和耐热性能非常有利^[13]。

3.3.2 HNAB 的热分解动力学

样品质量为 (0.5000 ± 0.02) mg, 升温区间为 50 ~ 500 °C, 升温速率为 10、15、20、25 K · min⁻¹, 气氛为流动 N₂, 流速为 30.0 mL · min⁻¹, TG 曲线如图 2 所示。

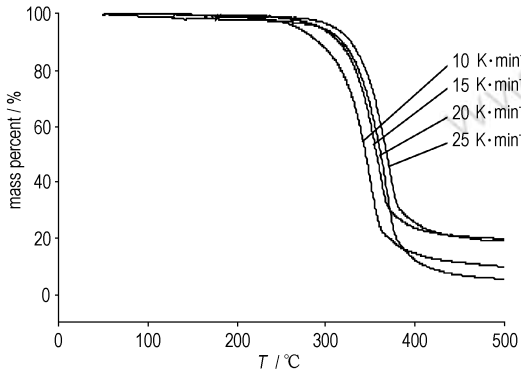


图 2 HNAB 在不同升温速率的热重曲线

Fig. 2 TG curves of HNAB at different heating rates

表 7 Ozawa 法计算的 HNAB 的热分解活化能

Table 7 Thermal decomposition activation energy for HNAB by Ozawa's method

α	temperature/K				$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	Ozawa's method
0.2	593.89	606.45	610.26	617.66	113.97
0.3	602.92	616.5	620.31	627.74	112.10
0.4	611.45	624.05	628.39	635.30	119.89
0.5	617.47	630.02	634.44	642.00	119.47
0.6	623.49	635.60	639.84	647.04	126.61
0.7	629.03	644.12	644.58	656.21	110.97
0.8	635.99	650.09	651.92	662.37	117.98
mean					117.84

表 8 $\lg F(\alpha) \sim 1/T$ 线性拟合的结果

Table 8 Result of linear fitting $\lg F(\alpha) \sim 1/T$

$\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	Doyle method				Ozawa's method	
	intercept	slope	r	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10	10.2119	-6411.2272	0.9915	116.71	6.778×10^{10}	
15	10.3620	-6651.7098	0.9906	121.09	1.104×10^{11}	
20	11.3989	-7274.2703	0.9940	132.42	2.954×10^{11}	117.84
25	12.8933	-6794.0024	0.9908	123.68	1.112×10^{12}	
mean				123.48	3.965×10^{11}	

线性拟合分析结果表明, HNAB 的热分解属于 $n=1$ 的成核和核生长机理, 反应机理函数的微分形式为: $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, 热分解动力学方程为:

对于炸药的热分解, 通过不同升温速率的 TG 曲线进行非等温动力学分析时, 常用 Ozawa 公式^[14]:

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{RF(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4576 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; α 为炸药反应深度; R 为理想气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; E 为表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为温度, K ; $F(\alpha)$ 为机理函数的积分形式。

本实验的升温速率分别为 10、15、20、25 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, 根据 HNAB 的热重分析曲线求出反应深度 α 分别为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 时所对应的分解温度 T 。根据公式(1)和试验数据对 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 进行线性拟合, 由直线斜率获得表观活化能 E , 计算结果见表 7。

根据 Doyle 法^[15], 公式(1)可变换成:

$$\lg F(\alpha) = \lg \left[\frac{AE}{R\beta} \right] - 2.315 - 0.4576 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

对于任何热分解反应机理函数^[15], $\lg F(\alpha)$ 与 $1/T$ 均呈线性关系, 线性拟合分析表明, 当 $n=1$ 时, 通过 Doyle 法与 Ozawa 法求得表观活化能接近, 且线性拟合所得的相关系数好, 计算结果见表 8。

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= kf(\alpha) = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \\ &= 3.965 \times 10^{11} \times (1 - \alpha) \exp \left[-\frac{1.485 \times 10^4}{T} \right] \end{aligned}$$

4 结 论

(1) 1,2-二(2,4,6-三硝基苯基)肼制备的较优工艺为: 硫酸肼 2.0 g, 2,4,6-三硝基氯苯 7.6 g, 甲醇 15 mL, 三乙胺 6 mL, 反应温度 45 °C, 反应时间 24 h。

(2) 根据 HNAB 的 TG 曲线, 用 Ozawa 法求得其分解属于 $n=1$ 的成核和核生长机理, 反应机理函数微分形式是 $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, 其热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha)$$

$$= 3.965 \times 10^{11} \times (1 - \alpha) \exp\left[-\frac{1.485 \times 10^4}{T}\right]$$

参考文献:

- [1] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 227-240.
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 227-240.
- [2] Agrawal J P. Recent trends in high-energy materials[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 1998, 24: 1-30.
- [3] Hasman E, Gvishi M, Carmel Y. Measurement of shock initiation threshold of HNAB by flyer plate impact[J]. *Propell Explos Pyrotech*, 1986, 11(5): 144-149.
- [4] Leopold Howard S. Initiation of explosive by exploding wires. 8. Survey to determine explosives capable of initiation at moderate voltage levels[R]. AD0476199, 1965.
- [5] Bulusu S N. Chemistry and Physics of Energetic Materials[M]. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990: 605-639.
- [6] 李洪珍, 黄明, 黄奕刚, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋啉及其氧化偶氮呋啉的研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 192-195.
LI Hong-zhen, HUANG Ming, HUANG Yi-gang, et al. Progress in diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 192-195.
- [7] Wickham A, John J R, Dilworth R L. Military Explosives[M]. Washington: Department of the Army, 1984: 8-60-8-67.
- [8] Zeman S. Possibilities of applying the piloyan method of determination of decomposition activation energies[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1980, 19: 107-115.
- [9] Buzykin B I, Sharin G P, Trutneva L A. Aromatic compounds containing hydrazo or azo groups[J]. *Russ Chem B*, 1970, 19(10): 2184-2188.
- [10] Badgujara D M, Talawar M B, Harlapur Sujata F, et al. Synthesis, characterization and evaluation of 1,2-bis(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazine: A key precursor for the synthesis of high performance energetic materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172: 276-279.
- [11] 高大元, 董海山, 李波涛, 等. 炸药热分解动力学及其应用[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 307-310.
GAO Da-yuan, DONG Hai-shan, LI Hai-bo, et al. Research and application of thermal decomposition kinetics for explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Supplement): 307-310.
- [12] Hayes D V, Honea F I. Technical report on the synthesis of HNAB: United States; EY-76-C-04-0487[P], 1971-08-01.
- [13] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2000.
- [14] 马晓明, 李斌栋, 吕春绪, 等. 无氯 TATB 的合成及其热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 24-27.
MA Xiao-ming, LI Bin-dong, Lü Chun-xu, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TATB without chloride[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (HuoZhayao Xuebao)*, 2009, 32(6): 24-27.
- [15] 何志伟, 高大元, 刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物及其黏结炸药的热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(2): 32-35.
HE Zhi-wei, GAO Da-yuan, LIU Zu-liang. Thermal decomposition kinetics of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide and its formulation explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (HuoZhayao Xuebao)*, 2009, 32(2): 32-35.

Synthesis and Thermal Decomposition Kinetics of Hexanitroazobenzene

ZHANG Jing, WANG Juan, XU Hai-feng, ZHOU Xin-li

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Hexanitroazobenzene (HNAB) was prepared via nucleophilic substitution reaction and oxidation reaction using picryl chloride as raw materials. The intermediate and final product were characterized by MS, IR and ^1H NMR. The reaction conditions were optimized. The nucleophilic substitution reaction conditions are determined as: hydrazine sulfate 2.0 g, 2,4,6-trinitrochlorobenzene 7.6 g, methyl alcohol 15 mL, triethylamine 6 mL, reaction time 24 h under 45 °C. The oxidation reaction conditions are determined as: 1,2-bis(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazine 2.0 g, iron(III) nitrate nonahydrate 7.1 g, cumulative grinding 8 h. The total yield is 68.5%. Thermal behaviors of HNAB were studied by DSC and TG. The thermal decomposition mechanism of HNAB is classified as random nucleation and growth with $n=1$. The activation energy, pre-exponential factor and mechanism function of the thermal decomposition process of HNAB obtained by the Ozawa's method are $123.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $3.965 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, respectively.

Key words: organic chemistry; hexanitroazobenzene (HNAB); iron(III) nitrate nonahydrate; thermal decomposition kinetics

CLC number: Tj55; O625.65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.002