

文章编号: 1006-9941(2012)02-0176-04

1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)的热分解动力学及机理研究

杨威, 王伯周, 姬月萍, 任晓宁, 陈智群

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用热重-微商热重分析(TG-DTG)、热重与傅立叶变换红外联用技术(TG-FITR)、热重与质谱联用(TG-MS)和热裂解快速扫描傅里变换红外技术(RCFT-IR)法研究了1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)热分解过程和热分解反应动力学,根据实验结果,提出了MTNI的热分解机理: MTNI的放热分解过程分两个阶段,第一阶段是—NO₂基发生明显变化,生成NO;第二阶段是芳环断裂分解,释放出H₂O、CO、CO₂、NO₂等气体。

关键词: 物理化学; 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI); 热重; 质谱; 红外光谱; 热分解; 动力学和机理

中图分类号: Tj55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.008

1 引言

多硝基咪唑是一类新型的不敏感单质炸药,分子中有氮杂环不敏感母体,结构中有硝基和氨基的协同作用,赋予了分子的能量和钝感特性^[1-2],20世纪末,多硝基咪唑在含能材料领域受到重视^[3-4]。1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)是多硝基咪唑化合物的杰出代表,其爆轰能量是HMX的80%,与RDX相当,优于TATB,撞击感度接近B炸药,摩擦感度与TNT相当,是一种新型优良的不敏感炸药^[5]。

关于MTNI的热分解动力学和机理未见文献报道。本研究对MTNI进行TG、DSC和RCFT-IR等分析测试,获得了MTNI的热分解特性,用Kissinger法和Ozawa法计算了热分解反应的动力学参数,考察了热分解反应的气相和凝聚相产物的变化规律,推测了MTNI的热分解机理。

2 实验

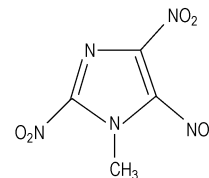
2.1 试样

MTNI,纯度≥99.8%,黄色片状晶体,结构式见Scheme 1。

2.2 仪器与实验条件

红外光谱用Nicolet 60SXR FTIR仪测试,操作条

件为:加热速率为10℃·min⁻¹,红外图谱采集速率,9张·min⁻¹,分辨率,4cm⁻¹。原位观测样品凝聚相中特征官能团强度、生成物或热分解中间体特征官能团强度随温度的变化。实时记录材料加热过程中凝聚相的红外光谱,研究凝聚相化学结构的变化。



Scheme 1

DSC分析用美国NETHUS DSC-204 HP仪,操作条件:静态氮气气氛,压力0.1MPa,升温速率5,10,15,20℃·min⁻¹,试样量0.5~1mg;试样皿为铝盘。

TG-DTG分析用美国Nicolet公司TA2950热重仪,操作条件:动态氮气气氛,温度范围30~440℃,升温速率10℃·min⁻¹,试样量约1.5mg;试样皿为铝盘。

TG/MS分析用德国NETZSCH STA 449 C型热质(TG/MS)联用仪,操作条件为:动态氮气气氛,温度范围50~550℃,升温速率10℃·min⁻¹,试样量2.0mg左右;试样皿为铝坩埚。

3 结果与讨论

3.1 MTNI的热行为

在升温速率为10℃·min⁻¹的DSC曲线上(图1),呈现1个吸热、2个明显放热的分解过程,在

收稿日期:2010-08-20;修回日期:2011-01-07

作者简介:杨威(1983-),男,助理工程师,主要从事含能材料合成及工艺研究。e-mail: ywei-2002@163.com

83.07 °C处尖锐的吸热峰为MTNI的熔化峰,显示试样的熔点为83.07 °C;在177.93 °C的放热峰为MTNI第1阶段的放热分解峰顶温度;298.03 °C的为第2阶段的放热分解峰顶温度。从TG-DTG曲线(图2)可以看出试样的热分解至少分为两个阶段,第一阶段分解深度约29.51%,低温状态的热分解,芳香族硝基化合物的热分解存在硝基与亚硝基的互变反应,热分解检测出大量的NO气体也是这种互变的证据,亚硝基氧苯的分解O—NO键断裂,其BDE(bond dissociation energy)大约为99.2 kJ·mol⁻¹,因MTNI具有芳香性,其O—NO键断裂能BDE应与亚硝基氧苯相近,因此需计算热分解动力学参数,进行比较。第二阶段中由两个连续的分解过程组成,累计分解深度约为93%,显示多阶段的分解特性。

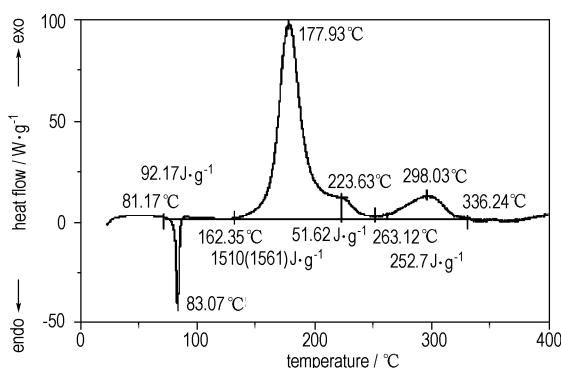


图1 MTNI的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of MTNI

表2 Ozawa法算得的MTNI主分解反应的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for the main decomposition reaction of MTNI by Ozawa method

decomposition peak	$\alpha=0.25$			$\alpha=0.5$			$\alpha=0.75$		
	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r
1	105.74	19.61	0.9960	104.36	20.38	0.9973	106.21	19.65	0.9957
2	146.72	25.33	0.9975	145.98	24.46	0.9968	145.44	24.50	0.9987

Kissinger法算得:第一个分解阶段的 E_a 的平均值为104.3 kJ·mol⁻¹,第二个分解阶段的 E_a 平均值为145.5 kJ·mol⁻¹;Ozawa法算得:第一个分解阶段的 E_a 平均值为:105.44 kJ·mol⁻¹,lnA平均值19.88, r 平均值:0.9963。第二个分解阶段的 E_a 平均值为146.05 kJ·mol⁻¹,lnA平均值24.76, r 平均值0.9977。两种算法结果相一致。

3.3 热解过程中凝聚相的变化

各特征官能团特征吸收强度-温度曲线如图3所示。由图3可见,MTNI热分解过程中主要显示的是

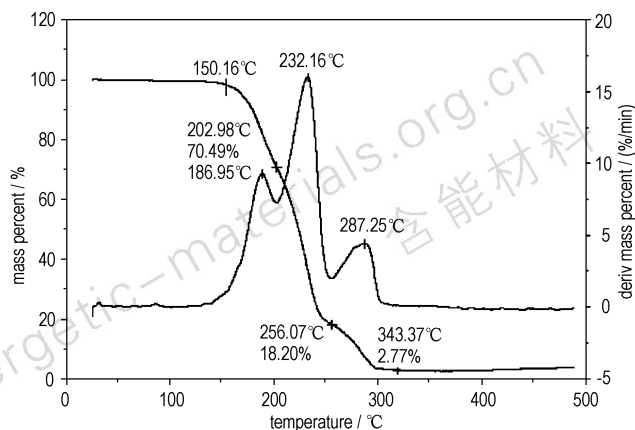


图2 MTNI的TG-DTG曲线

Fig.2 TG-DTG curves of MTNI

3.2 热分解动力学参数

表1和表2分别给出了Kissinger法^[6]和Ozawa^[7]法所得的动力学参数。

表1 Kissinger法算得的MTNI主分解反应的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for the main decomposition reaction of MTNI by Kissinger method

decomposition peak	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r
1	104.3	10.0623.16	0.9874
2	145.5	11.1725.72	0.9999

芳香环、羰基、亚硝基吸收特征先升高后逐渐降低,硝基吸收特征逐渐降低,甲基吸收特征先保持不变,后缓慢降低。MTNI凝聚相中特征官能团—CH₃、芳香环(咪唑环)、—NO₂的特征红外吸收(1549, 1327 cm⁻¹)均随温度升高而下降,—NO₂基团的红外强度从100 °C时就开始降低,—NO₂基团的特征红外吸收较芳香环的红外吸收降低温度稍低,且芳环的分解为两步分解特征。很显然,MTNI的初始热分解是以—NO₂基团解体为主的过程,芳环骨架上的—NO₂的分解为初始的互变、断裂和最终芳环的彻底裂解过程。

3.4 气相产物分析

采用 TG-FITR、TG-MS、快速热裂解与快速扫描红外三种联用技术分别对 MTNI 热分解时气相产物进行跟踪分析。TG/MS 实验接口为负压 (1×10^5 Pa) 将 MTNI 生成的气体带入 MS 质量分析器中, 最先出现 NO 离子流最高峰, 其次是芳香环和羰基, 且从生成气体的离子流和红外强度随温度变化曲线证实 MTNI 的热分解有明显的两个过程。

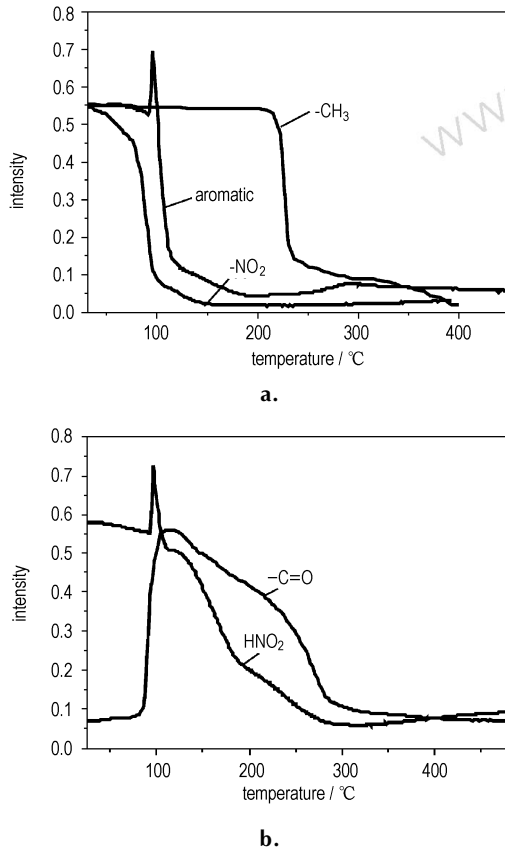


图3 特征官能团特征吸收强度-温度曲线

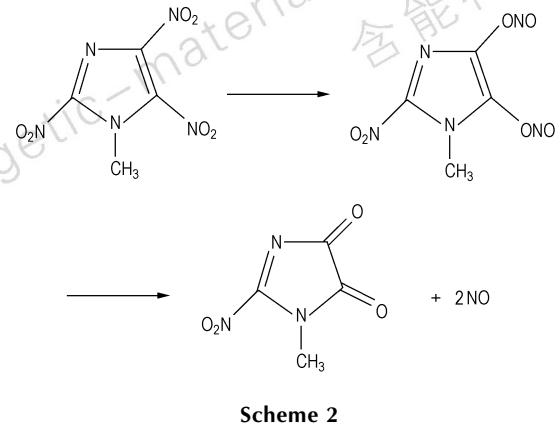
Fig.3 Intensity vs temperature curves of the $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$, aromatic, $-\text{C}=\text{O}$ and HNO_2 IR absorption peaks

在 TG-FTIR 实验中, 接口处的大流量 N_2 ($120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 将 MTNI 生成的气体迅速载入 FTIR 光路, 进行实时分析, 依次检测出 NO 、 CO_2 、 H_2O 、 CO 、 NO_2 气体, 且 NO 先于其它气体生成 (图 3), 与脂肪族硝基化合物、硝酸酯、硝酸胺类化合物热分解产生 NO_2 有所不同^[8-9]。

3.5 MTNI 的热分解机理

MTNI 初始热分解时, 分子结构中的 π 共轭体系逐渐解体, 表现在凝聚相红外图谱的 $-\text{NO}_2$ 基团的伸缩振动从 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 就开始降低。与 $-\text{CH}_3$ 邻位的

$-\text{NO}_2$ 在共轭体系逐渐解体的过程中易形成环状的新共轭体系, 而与 $-\text{CH}_3$ 对位的 $-\text{NO}_2$ 较易摆脱这种共轭体系的“束缚”, 有可能存在 $-\text{NO}_2$ 与亚硝基 ($-\text{NO}$) 的互变, 如 Scheme 2 所示, 释放出 NO 气体。

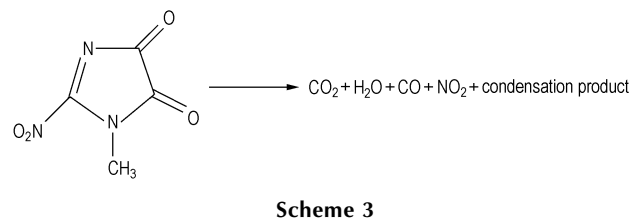


而咪唑环中, $\text{N}-\text{O}$ 键也易断裂, 生成 NO 气体, 表现在凝聚相红外图谱中的 $-\text{NO}_2$ 随温度的变化而逐渐“消失”。

根据 TG-MS 联用可以看出, MTNI 是分两个阶段分解。第一阶段的热分解为 1 分子 (分子量 217) 试样失去 2 分子 NO , 理论失重量为 27.65%, TG 实验结果为失重率 29.51%。失去的 2 分子 NO 分别见 Scheme 2 所示。在凝聚相红外图谱中出现羰基的吸收特征, 从而证实了此过程存在的可能性。

热分解第一阶段, 累积质量损失为 27.65%, 而实测值为 29.51%, 二者基本一致。

热分解第二阶段为咪唑环破裂, 在这一阶段中, TG-MS 检测到 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 NO_2 。剩余少部分为凝聚相 (2.77%) “残渣”, 因此, 如 Scheme 3 所示。



至此, 热分解完成, 所推测热分解机理与红外凝聚相、TG-MS 结果一致。

4 结论

(1) 通过常压 ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) DSC、TG-DTG, 确定 MTNI 热分解过程可分为两个阶段, 分解峰分别为

177 °C 和 298 °C, 83 °C 吸热峰是 MTNI 的熔化吸热过程; TG-DTG 显示第一阶段分解深度约 29.51%, 第二阶段的累计分解深度约为 97.3%。

(2) 利用 Kissinger 法和 Ozawa 法, 得到了 MTNI 热分解反应的表现活化能和指前因子。

(3) 最可能的分解反应机理为: 首先—NO₂ 互变为 ONO 形式, 释放出 NO; 然后是芳环被破坏, 生成 H₂O、CO₂、CO、NO₂ 和少量难以分解的“残渣”。

参考文献:

- [1] Huynh M H V, Hiskey M, Pollard C J, et al. 4,4,6,6-Tetra-substituted hydrazo- and azo-1,3,5-triazines[J]. *Energ Mater*, 2004, 22: 217-229.
- [2] Huynh M H V, Hiskey M A, Ernest L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: Hydrazo and azo-1,3,5-triazine[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4924-4928.
- [3] 杨国臣, 刘慧君, 曹端林. 4,5-二硝基咪唑的制备[J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 349-351.
- YANG Guo-chen, LIU Hui-jun, CAO Duan-lin. Preparation of 4,5-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 349-351.
- [4] 杨利, 高福磊, 凡庆涛, 等. 咪唑类含能化合物的研究进展[J]. *含能材料*, 2009, 17(3): 374-379.
- YANG LI, GAO Fu-lei, FAN Qing-tao, et al. Progress in imidazolium-based energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 374-379.
- [5] 杨威, 姬月萍. 多硝基咪唑及其衍生物的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2008(5): 46-50.
- YANG WEI, JI Yue-ping. Progress in polynitroimidazoles and derivatives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008(5): 46-50.
- [6] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis[J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [7] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(1): 1881-1886.
- [8] 贡雪东, 肖鹤鸣. 一元硝酸酯热分解反应理论研究[J]. *物理化学学报*, 1997, 13(1): 36-41.
- GONG Xue-dong, XIAO He-ming. Theoretical study on pyrolysis of mononitrate esters[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1997, 13(1): 36-41.
- [9] 潘清, 汪渊. NEPE 推进剂的热分解研究(IV)[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(3): 78-80.
- PAN Qing, WANG Yuan. Study on the thermal decomposition of NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(3): 78-80.

Thermal Decomposition Kinetics and Mechanism of 1-Methyl-2,4,5-trinitroimidazole

YANG Wei, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping, REN Xiao-ning, CHEN Zhi-qun

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

Abstract: Thermal decomposition and kinetics of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) were studied by using TG-DTG, TG-FITR, TG-MS and RCFT-IR in situ thermolysis cell or fast thermolysis probe with rapid-scan Fourier transform infrared spectroscopy (thermolysis/RSFT-IR and fast thermolysis/RSFT-IR) methods, respectively. Results show that the exothermic decomposition process can be derived into two steps: the rupture of the O—NO bond and ring breaking. The main products of thermal decomposition detected by TG-MS method were NO₂, CO, CO₂ and H₂O. On the basis of experimental results, the thermal decomposition mechanism of MTNI is outlined.

Key words: physical chemistry; 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI); thermogravimetric; mass spectrography; infrared spectroscopy; thermal decomposition; kinetic and mechanism

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.008