

文章编号: 1006-9941(2016)12-1183-05

3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋咱的热分解行为及热力学性质

何乃珍¹, 索志荣¹, 郭蓉¹, 张勇², 刘如沁¹

(1. 西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 采用 TG-DTG 和 DSC 研究了 3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF)的热分解行为, 运用 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法计算了 DAOAF 的热分解动力学参数; 利用 DSC 仪的连续比热容测定模式测定了 DAOAF 的比热容; 根据比热容与热力学函数关系, 计算了 DAOAF 以 298.15 K 为基准的热力学函数在 253 ~ 373 K 温区的焓、熵和吉布斯自由能函数值。结果表明, DAOAF 是一种熔融分解型含能材料, DAOAF 热分解的平均活化能和指前因子分别为 $152.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $10^{12.53} \text{ s}^{-1}$ 。得到比热容随温度变化的关系式 $c_p(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 0.00303T + 0.17235$ ($253 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$), 298.15 K 时 DAOAF 的标准摩尔热容为 $228.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

关键词: 差示扫描量热法(DSC); 3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF); 热分解; 比热容; 热力学性质

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.009

1 引言

3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF)是一种标准生成焓高、感度低、耐热性好的富氮含能材料^[1-2], 其晶体密度、爆速和爆压分别为 $1.747 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $7930 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 30.6 GPa ^[3]。综合性能优于六硝基芪(HNS)^[4], 可作为炸药配方, 也可以作为含能添加剂, 在推进剂中具有广阔的应用前景^[5]。

自 1981 年由俄国科学家^[6]合成以来, 对 DAOAF 的研究主要集中在合成方法上^[7-9]。王文涛^[10]利用密度泛函理论对 DAOAF 的晶体、分子和电子结构、光吸收性质进行了理论研究。李洪珍等^[11]研究了 DAOAF 的爆轰性能。Chellappa RS 等^[12]利用红外、拉曼和同步加速 X 射线衍射仪研究了 DAOAF 分子间的稳定性。Wang LX 等^[13]利用飞行时间分辨光谱和完全活性空间自洽场法研究了 DAOAF 的激发态电子分解机理。Sinditskh V 等^[14]利用快速升温跃迁原位池与快速扫描傅里叶变换红外联用技术研究了 DAOAF 的快速热裂解过程。Depiero S 等^[15]对 DAOAF 的热安全性和热分解性能进行了研究。但

DAOAF 热力学性质的研究尚未见报道。含能材料的热力学性质(如比热容、焓、熵、吉布斯自由能), 是评价含能材料性能进而掌握含能材料在不同生产、储存、运输和操作条件下反应速率的必要条件, 对于物质的理论研究和工程技术应用都有很重要的意义^[16]。基于此, 本研究利用 TG-DTG 和 DSC 研究了 DAOAF 的热分解行为, 利用 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法计算了热分解的表观活化能和指前因子。用 DSC 测定了 DAOAF 在 253 ~ 373 K 时的比热容, 根据比热容与热力学函数的关系, 计算了以 298.15 K 为基准的热力学函数值。对于 DAOAF 的热物性、热危险性评估技术的研究具有重要意义。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF, 按照文献[17]合成, 精制后纯度大于 99%); 比热容基准物蓝宝石(直径 3 mm, 厚度 1 mm, 质量 23.25 mg, 美国 TA 公司提供)。

仪器: DSC Q2000 型差示扫描量热仪(量热精确度: $\pm 0.05\%$, 温度精确度: $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$, Tzero 基线重现性: $\pm 10 \text{ } \mu\text{W}$, 灵敏度: $0.2 \text{ } \mu\text{W}$, 美国 TA 仪器公司); SDT Q600 同步热分析仪(美国 TA 仪器公司); 铝坩埚(两个坩埚的质量差小于 0.1 mg , 美国 TA 仪器公司); XS105 DualRange 分析天平(北京捷德凯科技术有限公司, $d=0.01 \text{ mg}$)。

收稿日期: 2016-05-29; 修回日期: 2016-06-28

基金项目: 国防科工局技术基础科研项目(JSJL2015212A001)

作者简介: 何乃珍(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: henaizhen1112@163.com

通信联系人: 索志荣(1973-), 男, 副教授, 主要从事含能材料的合成、表征、标准化研究。e-mail: suozhirong@163.com

2.2 实验方法

热分析: 利用 SDT Q 600 同步热分析仪, 样品量约 1.5 mg; N_2 气氛, 纯度 >99.999%, 流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温速率分别为 5, 10, 15, 20, 25 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

比热容: 按照 DSC Q2000 的连续比热容测定模式(空白、比热容基准物蓝宝石、样品)进行测定, 温度范围 $-20 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$; N_2 气氛, 纯度 >99.999%, 流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 样品量 13.43 mg; 测定程序: $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 5 min, 以升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 5 min, 比热容计算方程如式(1)所示:

$$c_{ps} = c_{pst} \frac{D_s m_{st}}{D_{st} m_s} \quad (1)$$

式中, c_{ps} 、 c_{pst} 为样品、蓝宝石的比热容, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; D_s 、 D_{st} 为样品与基线、参比与基线之间的热流差值, mW; m_s 、 m_{st} 为样品、蓝宝石的质量, mg。

3 结果与讨论

3.1 DAOAF 的热行为

DAOAF 在不同升温速率下的 DSC 曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出, 当升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 固体分解与熔融呈大致相同的趋势, 随着升温速率的升高, 熔融趋势增大, DSC 曲线出现熔融峰和热分解峰两个峰, 且两峰相距很近。DAOAF 的放热分解峰

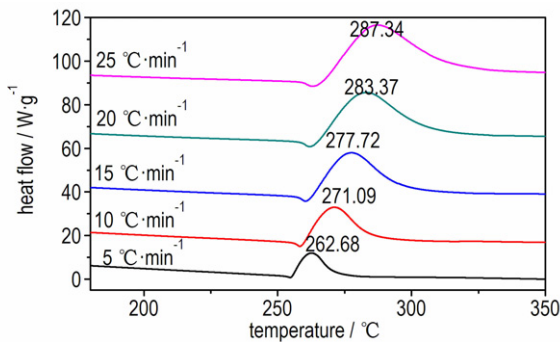


图 1 DAOAF 在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of DAOAF at different heating rates

表 1 不同加热速率下 DAOAF 放热峰温得到的动力学参数

Table 1 Kinetic parameter of DAOAF obtained by exothermic peaks at different heating rates

β / $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	T_p / $^\circ\text{C}$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\bar{E}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r		$\log(A_k/s^{-1})$
		Kissinger	Flynn-Wall-Ozawa		Kssinger	Flynn-Wall-Ozawa	
5	262.68						
10	271.09						
15	277.72	151.62	152.84	152.23	0.99215	0.99572	12.53
20	283.37						
25	287.34						

逐渐向高温方向偏移, 且分解放热峰形变宽, 峰温 $262.68 \sim 287.34 \text{ }^\circ\text{C}$ 。可见, DAOAF 的热分解是先熔化吸热后放热分解的过程。

升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 TG-DTG 曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, TG-DTG 曲线显示热分解过程为一个急剧失重过程。当温度达到 $222.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其失重率显著增加, 温度为 $258.51 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 56.13%, 当温度达到 $267.02 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 质量损失率达 82.27%。

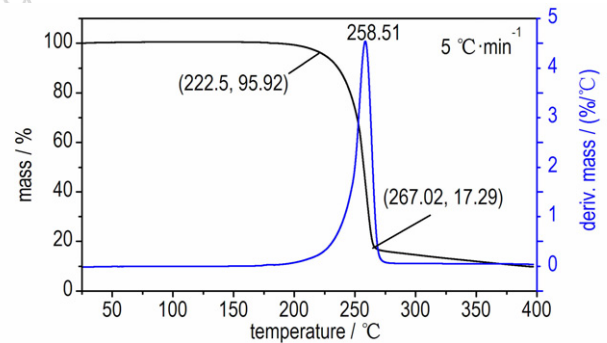


图 2 DAOAF 的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of DAOAF at a heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

3.2 DAOAF 的热分解动力学参数

根据图 1, 通过 Kissinger^[18] 法(式 2) 和 Flynn-Wall-Ozawa^[19] 法(式 3) 计算了 DAOAF 热分解的动力学参数, 获得的表观活化能 (E)、指前因子 (A) 和线性相关系数 (r) 列于表 1。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (2)$$

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG_{(\alpha)}} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT_p} \quad (3)$$

式中, β 为升温速率, $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; T_p 为 DSC 曲线峰值温度, K; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由表 1 可知, Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法计算的活化能 E 分别为 $151.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $152.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

两种方法计算的活化能非常接近,且 r 值均大于 0.99, 说明计算结果比较准确。

3.3 DAOAF 比热容的测定

按照 2.2 节比热容测定方法中的程序测定 DAOAF 的比热容,得到热流曲线如图 3 所示。

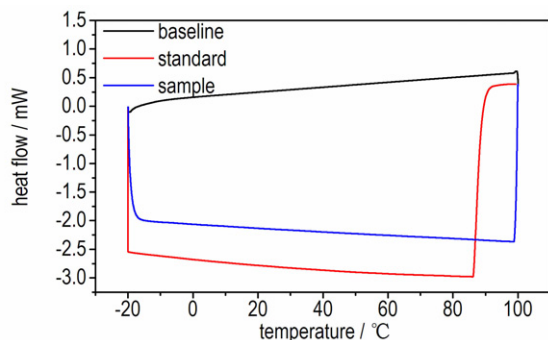


图 1 DAOAF 和蓝宝石的连续比热容曲线

Fig. 1 Curves of continuous specific heat capacity for DAOAF and sapphire

在 253 ~ 373 K, 选取间隔 10 K 时的空白基线、参比蓝宝石和 DAOAF 的热流值, 根据比热容公式(1) 计算得到 DAOAF 的比热容、热流数值与比热容列于表 2。

表 2 DAOAF 和蓝宝石的连续比热测试数据

Table 2 Test values of continuous specific heat capacities of DAOAF and sapphire

temperature /K	blank heat flow /mW	reference heat flow /mW	DAOAF heat flow /mW	c_p (sapphire) /J · g ⁻¹ · K ⁻¹	c_p (DAOAF) /J · g ⁻¹ · K ⁻¹
260	0.0570	-2.509	-2.012	0.6846	0.95560
270	0.1425	-2.583	-2.052	0.7102	0.98996
280	0.1903	-2.644	-2.088	0.7344	1.02199
290	0.2339	-2.704	-2.123	0.7574	1.05190
300	0.2766	-2.756	-2.157	0.7792	1.08251
310	0.3195	-2.802	-2.188	0.7999	1.11240
320	0.3624	-2.844	-2.219	0.8194	1.14204
330	0.4058	-2.882	-2.249	0.8380	1.17143
340	0.4490	-2.913	-2.277	0.8556	1.20101
350	0.4911	-2.939	-2.303	0.8721	1.22984
360	0.5316	-2.957	-2.333	0.8878	1.26205
370	0.5733	-2.976	-2.364	0.9027	1.29329

从表 2 可以看出, 在 260 ~ 370 K, 随着温度升高, DAOAF 比热容不断增大。比热容是材料最重要的热物性参数, 从晶体结构考虑, 比热容与晶体的无序-有序转变和晶界缺陷的埋灭有关。物体的温度决定于物体内部质点热运动的强度, 温度高则质点运动的振幅大, 晶体

趋于有序的减少, DAOAF 的比热容呈增大的趋势。

对比热容进行拟合, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 比热容随温度呈稳定的线性变化, 拟合的比热容方程为: $c_p(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 0.00303 T + 0.17235$ (253 K < T < 373 K), $R^2 = 0.9997$, 在 298.15 K 时, DAOAF 的标准摩尔热容为 228.05 J · mol⁻¹ · K⁻¹。

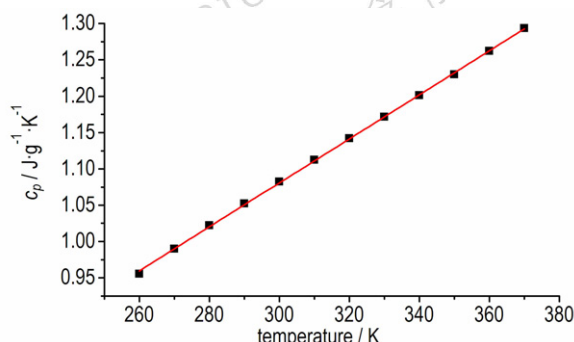


图 4 DAOAF 的比热容与温度关系

Fig. 4 The relationship of c_p vs temperature for DAOAF

3.4 DAOAF 的热力学函数

利用 DAOAF 比热容随温度变化的方程式, 根据比热容与热力学函数关系式(4) ~ (6)^[20], 计算得到了 DAOAF 以标准状态 298.15 K 为基准的热力学函数在 253 ~ 373 K 温区的焓、熵和吉布斯自由能函数值, 结果见表 3。

$$H_T - H_{298.15} = \int_{298.15}^T c_p dT \quad (4)$$

$$S_T - S_{298.15} = \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (5)$$

$$G_T - G_{298.15} = \int_{298.15}^T c_p dT - T \int_{298.15}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (6)$$

表 3 DAOAF 的热力学函数

Table 3 Thermodynamic functions of DAOAF

T /K	$H_T - H_{298.15}$ /kJ · mol ⁻¹	$S_T - S_{298.15}$ /J · mol ⁻¹ · K ⁻¹	$G_T - G_{298.15}$ /kJ · mol ⁻¹
260	-8.2330	-29.5087	-0.5607
270	-6.1653	-21.7061	-0.3047
280	-4.0334	-13.9536	-0.1264
290	-1.8373	-6.24792	-0.0254
300	0.4230	1.41438	-0.0013
310	2.7476	9.03606	-0.0536
320	5.1364	16.6197	-0.1819
330	7.5895	24.1676	-0.3859
340	10.1067	31.6820	-0.6651
350	12.6883	39.1648	-1.0194
360	15.3340	46.6176	-1.4483
370	18.0440	54.0424	-1.9517

4 结 论

(1) DAOAF 是一种熔融分解型含能材料。利用 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法获得 DAOAF 热分解反应的平均活化能和指前因子分别为 $152.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $10^{12.53} \text{ s}^{-1}$ 。

(2) 应用 DSC Q2000 的连续比热容模式对 DAOAF 比热容进行了测定, 得到了比热容与温度的线性方程 $c_p (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 0.00303T + 0.17235$ ($253 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$), 298.15 K 时 DAOAF 的标准摩尔热容为 $228.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(3) 根据比热容与热力学函数关系, 计算了以 298.15 K 为基准的热力学函数在 $253 \sim 373 \text{ K}$ 温区的焓、熵和吉布斯自由能函数值。

参考文献:

- [1] Talawar M B, Sivabalan R, Senthilkumar N, et al. Synthesis, characterization and thermal studies on furazan- and tetrazine-based high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1-3): 11-25.
- [2] Hiskey M A, Chavez D E, Bishop R L, et al. Use of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan and 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan as insensitive high explosive materials: US, US6358339 [P]. 2002.
- [3] Sivabalan R, Talawar M B, Santhosh P, et al. Electro-analysis of energetic materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 14: 8573-8582.
- [4] Chavez D E, Hill L, Hiskey M A, et al. Preparation and explosive properties of azo and azoxyfurazans[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(2): 219-236.
- [5] Wang Luo-xin, Tuo Xin-lin, Yi Chang-hai, et al. Theoretical study on the trans-cis isomerization and initial decomposition of energetic azofurazan and azoxyfurazan[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2009, 28: 81-87.
- [6] Solodyuk G D, Boldyrev M D, Gidasov B V, et al. Oxidation of 3, 4-diaminofurazan by peroxide reagents[J]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1981, 17: 861-865.
- [7] Makhova N N, Ovchinnikov I V, Kulikov A S, et al. Diaminofurazan: synthetic approaches and computer-aided study of thermodynamic stability[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(5): 549-557.
- [8] 高莉, 杨红伟, 汤永兴, 等. 偶氮及氧化偶氮呋唑化合物的合成与表征[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(1): 47-51.
GAO Li, YANG Hong-wei, TANG Yong-xing, et al. Synthesis and characterization of azofurazan and azoxyfurazan[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(1): 47-51.
- [9] 吴敏杰, 陈树森, 金韶华, 等. 一种合成 3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋唑的新方法[J]. *含能材料*, 2013, 21(2): 273-275.
WU Min-jie, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, et al. A new method to synthesize 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 273-275.
- [10] 王文涛. 高能呋唑衍生物晶体的高压行为的周期性密度泛函理论研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
WANG Wen-tao. Periodic DFT studies of high-pressure behavior of energetic furazan derivatives crystals[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [11] 李洪珍, 黄明, 周建华, 等. 3, 3'-二氨基-4, 4'-偶氮呋唑及其氧化偶氮呋唑的性能研究[J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 381-384.
LI Hong-zhen, HUANG Ming, ZHOU Jian-hua, et al. Synthesis of diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 381-384.
- [12] Chellappa R S, Dattelbaum D M, Coe J D, et al. Intermolecular stabilization of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAOAF) compressed to 20 GPa[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(31): 5969-5982.
- [13] Wang Luo-xin, Tuo Xin-lin, Zou Han-tao, et al. Ab initio study of the molecular structure and thermal cis-trans isomerization of 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan and 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan[J]. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2009, 8: 507-517.
- [14] Sinditskh V, Manh V U, Shelaputina V, et al. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosives 3, 3'-diamino-4, 4'-azofurazan and 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan [C]// Proceedings-2007 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Xian, 2007, 422-428.
- [15] Depiero S, Koerner J, Maienschein J, et al. Small-Scale Safety and Thermal Characterization of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan (DAOAF)[R]. UCRL-TR-231649; 2007.
- [16] Smirnov L P. Chemical physics of decomposition of energetic materials. Problems and prospects[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2004, 73(11): 1121-1141.
- [17] Francois E G, Chavez D E, Sandstrom M M. The development of a new synthesis process for 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfurazan[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(6): 529-534.
- [18] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [19] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38: 1881-1886.
- [20] Pan Lu, Gao Xiao-han, Lü Xue-chuan, et al. Low-temperature molar heat capacity and thermodynamic properties of rare earth complex $[\text{EuCu}_6(\mu\text{-OH})_3(\text{Gly})_6\text{Im}_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124: 429-435.

Thermal Decomposition Behavior and Thermodynamic Properties of 3, 3'-Diamino-4, 4'-azoxyfuran

HE Nai-zhen¹, SUO Zhi-rong¹, GUO Rong¹, ZHANG Yong², LIU Ru-qin¹

(1. Analytical and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Thermal decomposition behavior of 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfuran (DAOAF) was studied by TG-DTG and DSC, and the kinetic parameters for thermal decomposition of DAOAF were calculated by Kissinger method and Flynn-Wall-Ozawa method. The specific heat capacity of DAOAF was determined using continuous specific heat capacity modes of a DSC apparatus. According to the relationship between specific heat capacity and thermodynamic functions, the enthalpy, entropy, Gibbs free energy increments of DAOAF from 253 K to 373 K, relative to the standard temperature 298.15 K, were calculated. Results show that DAOAF is an energetic material decomposing with melting. The average activation energy (E) and pre-exponential factor (A) are $152.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $10^{12.53} \text{ s}^{-1}$, respectively. In the range of 253–373 K, the specific heat capacity (c_p) versus T relationship can be fitted into a simple equation: $c_p(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 0.00303T + 0.17235$. The standard molar heat capacity of DAOAF is $228.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at 298.15 K.

Key words: differential scanning calorimetry (DSC); 3, 3'-diamino-4, 4'-azoxyfuran (DAOAF); thermal decomposition; specific heat capacity; thermodynamic properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.009