

文章编号: 1006-9941(2001)02-0066-04

氮杂环丁烷硝基衍生物的热行为

张教强¹, 胡荣祖²

(1. 西北工业大学化学工程系, 陕西 西安 710072;

2. 西北大学化学系, 陕西 西安 710069)

摘要: 用 DSC 法研究了 15 个氮杂环丁烷硝基衍生物在静态空气中的热行为。根据所得结果, 提出了这些氮杂环丁烷硝基衍生物的相对热稳定性次序, 以及动力学参数间和热分解温度与热爆炸临界温度间的两个相关式。

关键词: 氮杂环丁烷硝基衍生物; 热行为; DSC

中图分类号: O643.11

文献标识码: A

1 引言

题称衍生物系一类含能材料。有关这类衍生物的合成、分子结构和性能间的关系在文献中已有报道^[1-3], 而用 DSC 测定这类衍生物的热稳定性, 则未见报道。本工作旨在用 DSC 研究这类衍生物的热稳定性。

2 实验部分

2.1 试样

试验用的下列 15 个衍生物, 均由我校制备和纯化, 纯度均大于 99.5%。

(1) 3,3-二硝基氮杂环丁烷二硝酰胺盐; (2) 3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐; (3) 3,3-二硝基氮杂环丁烷硝仿盐; (4) 3,3-二硝基氮杂环丁烷-3,5-二硝基苯甲酸盐; (5) 3,3-二硝基氮杂环丁烷苦味酸盐; (6) 3,3-二硝基氮杂环丁烷-3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮盐; (7) 1,3-二(3',3'-二硝基氮杂环丁基)-2,2-二硝基丙烷; (8) 1-(2',2',2'-三硝基乙基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷; (9) 3,3-二硝基氮杂环丁烷高氯酸盐; (10) 1-(3',3'-二硝基氮杂环丁基)-2,2-二硝基丙烷; (11) 3,3-二硝基氮杂环丁烷-2,4,6-三硝基苯甲酸盐; (12) 二(3',3'-二硝基氮杂环丁基)酮; (13) 1-(2',4'-二硝基苯基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷; (14) 1-(2',4',6'-

三硝基苯基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷; (15) 二(3',3'-二硝基氮杂环丁基)乙二酮。

2.2 仪器及试验条件

DSC 试验在 CDR-1 型差动热分析仪上进行。实验条件为: 气氛, 静态空气; 参比物, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 在 $0.5 \sim 22 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内以 $4 \sim 5$ 个不同升温速率升温, 试样量, 0.7 mg 。

3 结果和讨论

氮杂环丁烷硝基衍生物 1~15 的典型 DSC 曲线如图 1 所示。分解特征温度及热分解温度和热爆炸临界温度、热分解动力学参数分别列在表 1~3 中。

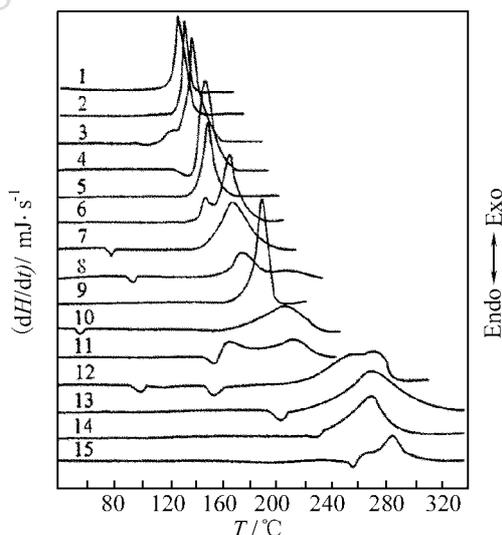


图 1 衍生物 1~15 的 DSC 曲线 ($10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)
Fig. 1 DSC curves of fifteen nitrosubstituted azetidines
at heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

收稿日期: 2001-01-10; 修回日期: 2001-03-13

基金项目: 燃烧技术国家级重点实验室基金(04191-87)

作者简介: 张教强(1965-), 男, 博士后, 副教授, 从事材料学研究, 已发表论文 30 余篇。

表1 由 DSC 曲线 ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 得到的 15 个氮杂环丁烷硝基衍生物热分解的特征温度¹⁾

Table 1 Characteristic temperature of the thermal decomposition of fifteen nitrosubstituted azetidines obtained by DSC curves

Comp. No.	特征温度/ $^{\circ}\text{C}$												
	转晶过程	熔化过程				分解过程							
		T_{ec}	T_{im}	T_{em}	T_{pm}	T_{fm}	峰 1				峰 2		
						T_{id1}	T_{ed1}	T_{pd1}	T_{fd1}	T_{id2}	T_{ed2}	T_{pd2}	T_{fd2}
1							129.20	133.75	140.75				
2						130.10	137.25	139.40	145.50				
3						112.75		126.75		133.60	143.25	162.75	
4		132.50	138.25	142.25			147.25	155.55	180.25				
5						140.55	148.50	156.45	168.85				
6						141.00	153.25	156.65	160.65	160.65	162.35	169.05	188.00
7			73.75	77.40		146.00	159.80	169.85	203.15				
8		91.75	93.40	95.25		161.75	167.35	178.75	193.85				
9						168.90	185.35	191.00	203.25				
10		45.00	50.50	52.75	57.25	162.50	178.75	210.35	235.50				
11			155.15	157.40				167.75	179.75			214.15	232.75
12	99.25		156.25			200.75		253.00				269.25	288.50
13		180.50	201.35	208.25	214.25			270.75	299.75				
14				226.5			240.45	273.85	291.10				
15			254.75	259.25				283.25	301.75				

注: 1) T 为温度; c 为转晶, m 为熔化, d 为分解; i, e, p 和 f 分别为 DSC 曲线的始点、onset 点、峰顶和终点; 1, 2 为峰 1、峰 2。

表2 15 个氮杂环丁烷硝基衍生物的热分解温度和热爆炸临界温度¹⁾

Table 2 Decomposition temperature and critical temperature of the thermal explosion of fifteen nitrosubstituted azetidines

Comp. No.	$T_{pd0}/^{\circ}\text{C}$	$E_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$	Comp. No.	$T_{pd0}/^{\circ}\text{C}$	$E_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$
1	111.0	134.7	120.6	9	174.2	105.8	191.1
2	109.9	107.5	122.0	10	165.0	103.3	181.6
3	106.6	95.0	120.1	11	127.8	87.0	144.5
4	123.6	122.9	134.9	12	236.1	167.2	249.7
5	118.4	95.6	132.7	13	238.6	182.8	251.1
6	138.0	122.4	150.2	14	233.7	151.2	248.7
7	139.3	140.0	149.9	15	233.7	123.1	252.4
8	148.0	139.5	159.1				

注: 1) E_0 为 Ozawa 法^[4] 求得的表现活化能; T_{pd0} 和 T_b 分别为 Zhang-Hu-Xie-Li 法^[5] 求得的 $\beta \rightarrow 0$ 时的峰温和热爆炸临界温度。

表 3 15 个氮杂环丁烷硝基衍生物的热分解动力学参数值¹⁾
 Table 3 Kinetic parameters of the thermal decomposition of fifteen nitrosubstituted

Comp. No.	$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$E_k/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log(A_k/\text{s}^{-1})$	Comp. No.	$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$E_k/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log(A_k/\text{s}^{-1})$
1	0.9800	113.85	134.9	15.49	9	1.010	176.25	104.5	11.32
	1.960	121.00				2.059	180.10		
	5.131	126.35				6.912	187.80		
	10.39	133.75				10.86	193.35		
	20.70	143.75				22.01	202.75		
2	0.9691	114.45	106.3	11.53	10	1.005	174.75	100.8	8.78
	1.996	120.15				2.047	184.75		
	5.292	130.15				5.130	201.00		
	10.62	139.40				10.43	210.35		
	22.17	152.25				21.16	227.75		
3	0.9841	111.75	93.2	9.78	11	0.9752	134.25	84.3	7.88
	2.008	119.40				2.018	142.25		
	5.158	130.55				5.363	156.00		
	10.78	143.25				10.61	167.75		
	21.55	153.25				20.98	186.75		
4	1.00	130.55	122.3	13.01	12	1.016	244.00	166.9	13.96
	2.025	137.15				2.042	252.25		
	5.051	148.85				5.255	266.35		
	10.49	155.55				10.51	275.00		
	20.35	164.75				21.75	285.50		
5	0.9924	124.00	93.6	9.41	13	1.039	243.00	183.4	15.75
	1.968	131.90				2.090	250.00		
	5.256	144.25				5.211	259.10		
	10.28	156.65				10.62	270.75		
	20.86	167.50				21.83	280.00		
6	0.9925	144.05	121.4	12.37	14	1.019	242.00	150.0	12.31
	2.016	152.50				2.372	252.05		
	5.133	162.25				5.181	264.50		
	10.53	169.05				10.66	273.85		
	20.72	182.75				21.74	288.50		
7	0.9955	144.50	140.0	14.71	15	0.9869	242.4	120.4	9.18
	1.9355	150.85				2.054	253.4		
	5.110	161.15				5.201	269.7		
	10.28	169.85				10.63	283.25		
	20.52	175.75				21.60	301.50		
8	0.9655	152.75	139.3	14.27					
	1.970	159.55							
	4.966	169.00							
	10.05	178.75							
	20.54	186.00							

注:1) β 为加热速率; T_p 为峰顶温度; E_k 和 A_k 为 Kissinger 法^[6] 求得的表观活化能和表观指前因子。

由图 1、表 1~3 数据可见: (1) 衍生物 No. 12 熔化前呈现的吸热峰归因于晶型转变; 9 个吸热峰归因于 No. 4、7、8、10~15 的熔化; 在本实验条件下, 衍生物 No. 3、6、11、12 呈现二个放热分解峰, 其余 11 个衍生物仅呈现一个放热分解峰。(2) 7 个二硝基氮杂环丁烷盐的耐热能力次序为: No. 9 > No. 6 > No. 5 > No. 4 > No. 3 > No. 2 > No. 1。(3) 热稳定次序: 缩合产物 (No. 12~15) > Mannich 碱 (No. 7、8、10), 这与缩合产物分子中苯环或羰基 (C=O) 与杂氮原子上孤对电子间存在共轭效应有关。(4) 15 个衍生物热分解的动力学补偿效应关系式为: $\log A = 0.0744E + 2.7455$ 。(5) 15 个氮杂环丁烷硝基衍生物放热分解反应的 T_{p0} 与 T_b 间有良好的线性关系: $T_b = 10.0447 + 1.0225T_{p0}$, $r = 0.9989$ 。(6) 以 T_{p0} 为判据, 15 个衍生物的安定性次序为: No. 13 > No. 12 > No. 14 \approx No. 15 > No. 9 > No. 10 > No. 8 > No. 7 > No. 6 > No. 11 > No. 4 > No. 5 > No. 1 \approx No. 2 > No. 3。(7) 以 T_b 为判据, 15 个衍生物的安定性次序为: No. 15 > No. 13 > No. 12 > No. 14 > No. 9 > No. 10 > No. 8 > No. 6 > No. 7 > No. 11 > No. 4 > No. 5 > No. 2 > No. 1 > \approx No. 3。

参考文献:

- [1] Hiskey M A, Stinecipher M M, Brown J E. Synthesis and initial characterization of some energetic salts of 3,3-dinitroazetidine[J]. J. Energetic Materials, 1993, 11(3): 157-165.
- [2] 张教强, 朱春华, 王伯周. 3,3-二硝基氮杂环丁烷硝基化合物复盐的合成研究[J]. 火炸药, 1997, 20(1): 8-9.
- [3] 张教强, 朱春华, 张皋, 等. 3,3-二硝基氮杂环丁烷的缩合反应研究(1)[J]. 火炸药, 1997, 20(4): 14-16.
- [4] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1965, 38(11): 1881-1886.
- [5] Zhang Tonglai, Hu Rongzu, Xie Yi, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. Thermochim. Acta, 1994, 224(3): 171-176.
- [6] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis[J]. Anal. Chem., 1957, 29(11): 1702-1705.

Thermal Behaviour of Nitrosubstituted Azetidines

ZHANG Jiao-qiang¹, HU Rong-zu²

(1. Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The thermal behaviour of fifteen nitrosubstituted azetidines, 3,3-dinitroazetidinium dinitramide (1), 3,3-dinitroazetidinium nitrate (2), 3,3-dinitroazetidinium nitroform salt (3), 3,3-dinitroazetidinium-3,5-dinitrobenzoate (4), 3,3-dinitroazetidinium picrate (5), 3,3-dinitroazetidinium-3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate (6), 1,3-bis(3',3'-dinitroazetidine group)-2,2-dinitropropane (7), 1-(2',2',2'-trinitroethyl)-3,3-dinitroazetidine (8), 3,3-dinitroazetidinium perchlorate (9), 1-(3',3'-dinitroazetidineyl)-2,2-dinitropropane (10), 3,3-dinitroazetidinium-2,4,6-trinitrobenzoate (11), bis(3',3'-dinitroazetidine)ketone (12), 1-(2',4'-dinitrophenyl)-3,3-dinitroazetidine (13), 1-(2',4',6'-trinitrophenyl)-3,3-dinitroazetidine (14), bis(3',3'-dinitroazetidineyl) oxalone (15) in static air has been studied by means of differential scanning calorimetry. On the basis of the results obtained, the relative thermal stability order and two relationship between the kinetic parameters, and the exothermic decomposition temperature and thermal explosion critical temperature for above-mentioned nitrosubstituted azetidines are proposed.

Key words: nitrosubstituted azetidines; thermal behaviour; DSC