

文章编号: 1006-9941(2003)02-0103-04

二甲基硝胺气相热分解研究进展

舒远杰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 较全面地分析、比较了有关 DMNA 气相热分解的实验和理论研究, 对这些数据和结论的可靠性提出了自己的看法, 提出了 DMNA 在气相中热分解较详细的可能的分解机理。

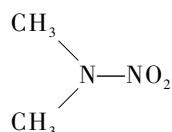
关键词: DMNA; 热分解; 机理

中图分类号: O623.73

文献标识码: A

1 引言

二元硝胺 RDX、HMX、Tetryl、CL-20 等是非常重要的 高能炸药, 由于影响这些炸药热分解因素非常多, 到目前为止对二元硝胺炸药热分解机理认识还不深入。二甲基硝胺(DMNA)是结构最简单的二元硝胺化合物, 其结构式为:



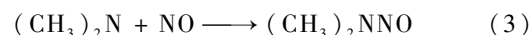
因此, 人们通常将 DMNA 作为研究二元硝胺炸药热分解的首选模型化合物, 希望通过研究它的热分解来认识二元硝胺炸药热分解机理。

本文对文献中 DMNA 在气相中热分解的有关实验数据和理论研究结果进行了分析和比较, 对这些数据和结论的可靠性进行了讨论, 提出了 DMNA 在气相中热分解机理。

2 DMNA 热分解研究

Flournoy 于 1961 年最早研究 DMNA 的热分解^[1]。热分解是在真空压力 $(2.66 \sim 9.97) \times 10^4$ Pa 下进行, 所得的分解动力学曲线为一级反应动力学, 加入 NO 后并不影响反应速率。165 °C 时热分解产物组成 ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为: Me_2NNO 0.8, CH_3NO_2 0.14, CO_2 0.09, CO 0.05, H_2O 0.44, N_2O 0.06, NO 0.08, N_2 0.13。实验所得的活化能为 $(221.5 \pm 20.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与当时文

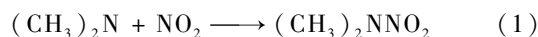
献[2]报道的 N—N 离解能 $229.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 很接近。根据上述结果作者认为 DMNA 首先是断裂 N—N 键, 提出了下面的反应:



需要指出的是, Flournoy 并没有任何有关 DMNA 与 NO_2 直接反应的证据。实际上, 更可能是 DMNA 分解过程中它与小分子作用的总反应。

继 Flournoy 之后 Корсунский^[3,4] 于 1964 ~ 1967 年用布氏压力法研究了 DMNA 的气相热分解。研究条件和结果是: 气相初始压力 $p_0 = (0.93 \sim 5.31) \times 10^4$ Pa, 分解反应伴随加速阶段, 分解曲线为二级连续反应。初始段反应速率 k_1 与 p_0 无关, 加速段反应速率 k_2 随 p_0 增加而增加: 对于 k_1 , $E = 170.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg A = 14.1 \text{ s}^{-1}$ 。

该实验证实了 NO_2 能加速 DMNA 反应, 但加入 HCHO (能与 NO_2 反应) 后反应速率仍增加, 增加极限为 3 倍。当 HCHO 过量时反应为一级反应, 引入 NO_2 对反应速率没什么影响。为解释这种现象, Корсунский 等人认为 DMNA 分解时 NO_2 起双重作用: 既与 DMNA 反应, 又与 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 反应, 即反应(1)为可逆反应。



Корсунский 等人认为反应(1)比(2)更占优势。在 HCHO 存在的情况下得到 $E = 162.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg A = 13.7 \text{ s}^{-1}$ 。

指前因子 $A < 14$ 对于 N— NO_2 键断裂并不具有代表性, 而且 $E = 171.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 更合适, 因为它等于

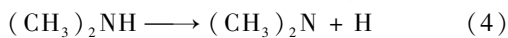
收稿日期: 2002-09-18; 修回日期: 2002-12-04

作者简介: 舒远杰 (1969 -), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为含能材料合成、配方和热分析。

DMNA 中 N—N 键能^[5]。其它脂肪族、单官能团环硝胺、二乙基硝胺、二丙基硝胺等分解速率和活化能都与 DMNA 相近^[6], 这些也说明 DMNA 中 N—N 键断裂能接近 $167.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1977 年 Shaw^[7] 进行过热化学计算, 得到 $D(\text{N—N}) = 193.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算结果与动力学实验方法确定的数值不相符。尽管如此, 后来很多研究者都采用了 $193.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 这一数值^[8]。

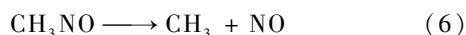
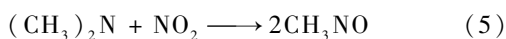
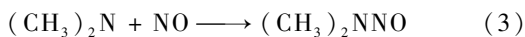
仔细分析发现, Shaw 在计算过程中所用 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 的生成焓为 $158.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该值是由下述反应式计算而来的:



计算中 Shaw 使用了 $D(\text{N—H}) = 392.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该数值是 Golden^[9] 在 1972 年用 VLPP 法研究 DMNA 分解时所得结果。

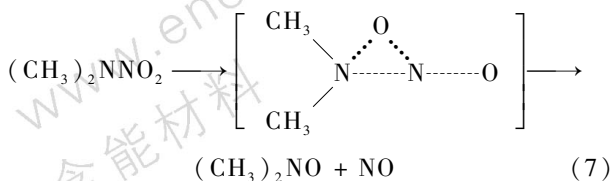
实际上, 使用 $D(\text{N—H}) = 392.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是错误的, 在手册^[10] 中 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 的 $D(\text{N—H}) = 359.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_f^0(\text{Me}_2\text{N}) = 123.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, DMNA 中 $D(\text{N—NO}_2)$ 应接近 $167.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1975 年 Lloyd 等人^[11] 在静态条件下 $193 \sim 251 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内和在 $527 \sim 727 \text{ }^\circ\text{C}$ 击波管中研究了 DMNA 热分解。使用了光谱法确定 DMNA 浓度, 得到 DMNA 分解活化能 $E_a = 92.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。很显然, 该实验数据不可靠。但文章中提出了 $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$ 和 NO 是如何形成的:



上述反应在一定程度上描述了 DMNA 分解过程中部分二次反应, 故构成了 DMNA 分解机理的一部分。

1989 年 Golden^[12] 用 VLPP 法研究了 DMNA 热分解, 产物中得到了 $(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ 和 NO 。作者认为这些是初始分解产物, 提出了 N—NO₂ 重排机理:

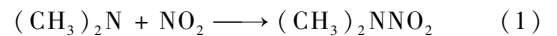
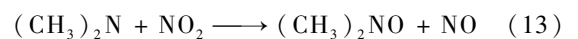
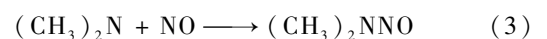
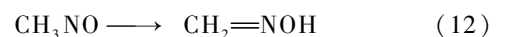
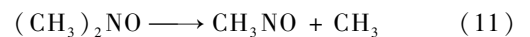
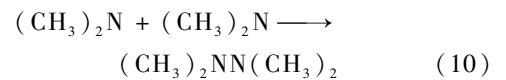
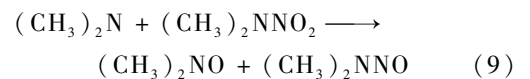
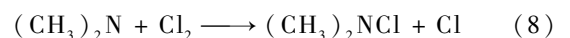


一年后上述结果就被 Lazarou^[8] 的研究否定了。Lazarou 研究 DMNA 热分解的条件是: 多光子激光 (CO_2 激光, $\lambda = 971.9 \text{ cm}^{-1}$, 接近 DMNA 中 CH_3 内旋转频率 987 cm^{-1}), 真空度 0.013 Pa 。用质谱分析了热

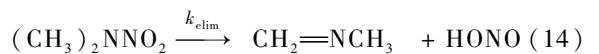
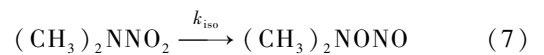
解产物, 得到: Me_2NNO , NO , NO_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{NCH}_3$, $\text{CH}_2=\text{NOH}$ 等。还研究了 Cl_2 , NOCl , NO , NO_2 等自由基捕获剂对分解产物的影响, 定量确定了 $\text{Me}_2\text{NNO}/\text{DMNA}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}/\text{DMNA}$, NO_2/DMNA , $\text{CH}_2=\text{NOH}/\text{DMNA}$ 浓度比。

加入 Cl_2 , NOCl , 生成了 $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$, Me_2NNO 量减少, NO_2 的量增加; 加入 DMNA-*d*₆, 由于没有吸收共振频率, 它不吸收激光能, 故并不离解。但在产物中找到 $(\text{CD}_3)_2\text{NNO}$, 没有 CD_3NNCD_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CD}_3)_2$ 。

为解释观察到的实验现象, 作者提出了下述反应:

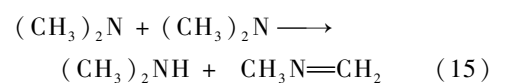


该研究提出了初始步分解行为为 N—N 键断裂, 而且在二次反应中提出了 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 自由基与初始反应物 DMNA 的反应。该文还用量子化学方法计算了三种不同反应机理的速率常数, 结果表明 DMNA 热分解初始步为 N—NO₂ 断裂, 与 LING Yue^[13] 结论一致:



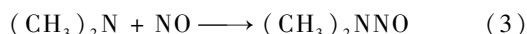
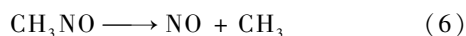
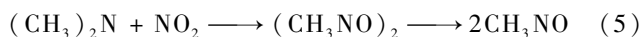
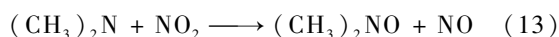
断裂反应和重排反应发生的概率为: $k_{\text{N-N}}/k_{\text{iso}} = 102.2 \exp(6.5/RT)$ 。若 $T = 877 \text{ }^\circ\text{C}$, 则文献 [12] 中 N—NO₂ 重排反应概率 $< 10\%$, 在实验误差范围内; 而对于消去 HONO 反应, ($E^* = 45$) 则反应速率常数为 $k_{\text{N-N}}$ 的 $1/100$ 。

文章^[8] 也指出, 下列反应也可生成 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$:

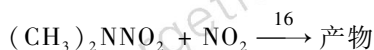
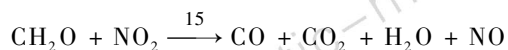
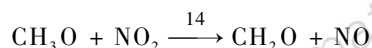
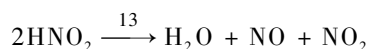
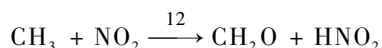
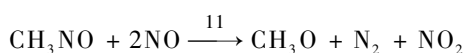
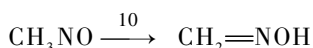
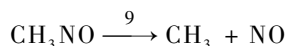
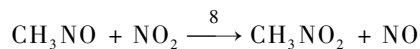
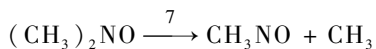
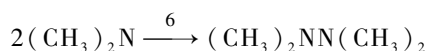
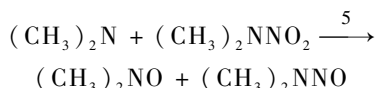
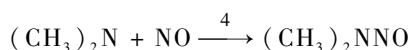
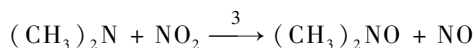
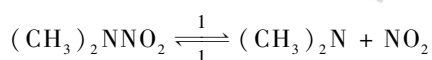


LING Yue^[13] 等人于 1991 年用 MNDO/3 和 MNDO 计算了 DMNA 中 N—N 断裂和相关反应的能量特性, 提出了如下的机理, 其中包括反应 (1)、(3) 和 (13):





上述文献分析表明,DMNA热分解研究相当复杂,影响因素很多。通过对有关DMNA热分解数据和结果分析,选取了实验和理论上已证实的反应,加上公认的NO₂氧化CH₃和(CH₃)₂N自由基反应,得到DMNA在气相热分解较详细的机理:



反应2的活化能相对较高,在很低压力下会与反应3、4竞争。反应5在通常条件下不会发生(否则会出现NO的抑制作用)。当NO₂量很大时,会直接氧化DMNA,至于该氧化反应如何进行,仍需进一步深入研究。

3 结论

从发表的文献可看出,尽管DMNA是结构最简单的二元硝胺,但其热分解过程仍然很复杂。通过对文

献(包括我们自己的研究工作)中有关理论计算和实验研究的深入分析和比较,可以确定DMNA热分解初始步为N—NO₂键断裂,提出的二次反应机理较好解释了大量文献中的一些实验事实。至于NO₂如何直接氧化DMNA反应,仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] Flournoy J M. Thermal decomposition of gaseous dimethylnitramine[J]. J. Chem. Phys., 1962, 36: 1106.
- [2] Cass R C, Fletcher S E, Mortimer C T, et al. [J]. J. Chem. Soc., 1958. 958.
- [3] Корсунский Б Л, Дубовицкий Ф И. Термическое разложение ДМНА[J]. Докл. АН СССР, 1964, 155: 402.
- [4] Корсунский Б Л, Дубовицкий Ф И, Ситонина Г В. Влияние формальдегида на распад ДМНА[J]. Докл. АН СССР, 1967, 174: 1126.
- [5] Shaw R, Walker F E. Estimated kinetics and thermochemistry of some initial unimolecular reactions in the thermal decomposition of HMX in the gas phase[J]. J. Phys. Chem., 1977, 81(25): 2572.
- [6] SHU Yuan-jie. Thermal decomposition mechanism of nitramines in solutions(in Russian)[D]. Moscow: Institute of Problem of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 2000.
- [7] Schroeder M A. [A]. 18th JANNAF Combustion meeting [C], 1981, II: 395.
- [8] Lazarou Y G, Papagiannakopoulos P. Infrared multiphoton decomposition of DMNA [J]. J. Phys. Chem., 1990, 94: 7114.
- [9] Golden D M, Soly R K, Gac N A, et al. Very low pressure pyrolysis. V. Benzylamine, N-methylbenzylamine, and N,N-methylbenzylamine and the heat of formation of the amino, methylamino, and dimethylamino radicals[J]. J. Am. Chem. Soc., 1972, 94: 363.
- [10] Веденев В И, Гурвич Л В, Карачевцев Г В. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону[M]. М: Наука, 1974.
- [11] Lloyd S A, Umstead M E, Lin M C. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of dimethylnitramine at low temperature[J]. J. Energetic Mater., 1985, 3: 187.
- [12] (a) Nigenda S E, McMillen D F, Golden D M. Thermal decomposition of dimethylnitramine and dimethylnitrosamine by pulsed laser pyrolysis[J]. J. Phys. Chem., 1989, 93: 1124.
(b) Stewart P M, Jeffries J B, Zellweger J M, et al. Molecular beam-sampled laser pyrolysis of dimethylnitramine

- [J]. J. Phys. Chem., 1989, 93: 3557.
- [13] LING Yue, TANG Ze-hua, XIAO He-ming. Molecular orbital studies on mechanism of thermal decomposition of

dimethylnitramine [A]. 17th Proc. Int. Pyrot. Seminar combined with the Second Beijing Int. Symp. on Pyrot. and explosives [C], 1991, 1: 466 - 472.

A Review on the Gas Phase Thermal Decomposition of Dimethylnitramine (DMNA)

SHU Yuan-jie

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The experimental and theoretical researches on the gas phase thermal decomposition of DMNA were systematically reviewed, compared and analyzed. The author of this paper has made some comments on the correctness and creditability of the data and conclusions which have been published in the literatures. Based on the initial step of dissociation of N—NO₂, the probable mechanism of gas phase thermal decomposition of DMNA has been proposed in detail.

Key words: dimethylnitramine (DMNA); thermal decomposition; mechanism

* * * * *

* * * * *

* 本刊声明 *
* * * * *

Объявление

Российские профессора по приглашению Пекинского технологического института читали целый ряд лекций по энергонасыщенным материалам. Эти лекции были переведены и переработаны профессором Сун Чуанцай и его сотрудниками и опубликованы в данном журнале. Как например:

1. Tenixiuk A, et al. "Effect of active-additive upon the combustion catalysis of double-based propellants". *Energetic Materials*, Vol. 10, No. 2, P. 91 - 94 (2002).
2. Ilyushin M A, et al. "Cobaltic tetrazol coordination compounds available for laser initiation". *Energetic Materials*, Vol. 11, No. 1, P. 55 - 56 (2003).
3. Demianenko D, et al. "New developments of pyrotechnic automatic controlling". *Energetic Materials*, Vol. 11, No. 2, P. 110 - 112 (2003).

Editorial Board of *Energetic Materials*

* * * * *