

文章编号: 1001-1455(2006)06-0528-04

FOX-7 热分解动力学和机理研究*

金朋刚, 常海, 陈智群

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用热失重法(thermogravimetry, TG)、差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)和跃迁升温(T-Jump)与快速扫描红外联用技术研究 FOX-7 热分解历程。结果表明, FOX-7 热分解过程存在硝基和亚硝基重排, 脱硝释放出 NO, 脱硝引起分子骨架的最后解体释放出 HNCO、HCN、NH₃、CO₂、CO 等气体。获得了热分解阶段的活化能 $E_a = 246.65 \text{ kJ/mol}$, 指前因子 $\lg A = 23.81$, 初期阶段热分解反应为成核和生长反应, 反应级数为 1.5。

关键词: 爆炸力学; 动力学; 热重分析; FOX-7

中图分类号: O657.33

国标学科代码: 130·3520

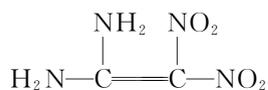
文献标志码: A

1 引言

FOX-7(1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯, 也称 DADE)是新型不敏感含能化合物, 它的感度低于 TATB, 能量接近 RDX^[1]。研究 FOX-7 的热分解历程是了解材料燃烧或爆炸机理的前提之一, G. Asta 等^[3]用量子力学计算了 FOX-7 的分解过程和各步分解的能量。文献[2~4]中对 FOX-7 的晶型及热分解反应中的未知中间产物进行了研究, 发现不同粒径的 FOX-7 热行为差异较大。关于确定粒径的 FOX-7 热分解机理及动力学研究尚未见报道。本文中选取粒径约 200 μm 的 FOX-7, 通过差示扫描量热(DSC)实验和热重(TG)实验计算它在热分解初期阶段的动力学参数, 并根据跃迁升温(T-Jump)红外光谱联用热分解实验检测 FOX-7 热分解反应过程生成的气体, 探求其可能的热分解机理。

2 实验

FOX-7 样品为黄色晶体, 纯度为 99.7%, 平均粒度为 200 μm , 分子式为 C₂H₄O₄N₄, 化学结构为



TG 实验中使用 TGA2950 型热失重仪, 升温速率为 2.5, 5, 10, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气流速为 60 ml/min。DSC 实验中使用 TA910S 型 DSC 仪, 升温速率为 2.5, 5, 10, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气压力为 0.1 MPa。T-Jump 与快速扫描红外实验中使用 CDS2000 型快速热裂解器, 实时跟踪红外仪为 60SXR 型 FTIR 仪。将 1~2 mg 的试样平铺于热裂解探头的电热铂丝上, 红外光在样品上方 3~5 mm 处通过, 探头升温速率为 50 $^\circ\text{C}/\text{s}$, IR 图谱采集分辨率为 8 cm^{-1} , 光谱采集速率为 5 张/秒, 检测器为液氮致冷的碲镉汞型(MCT)。

3 结果与讨论

3.1 TG 和 DSC 数据

200 μm 的 FOX-7 在不同升温速率时的 DSC 曲线和升温速率为 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 TG/DTG 曲线见图 1 和图 2, 其中 H 表示热流, T 表示温度, w 表示样品在反应过程中重量的变化, DTG 曲线表示 TG 曲线对温度的导数。在计算 FOX-7 初期分级活化能时选用的是第一峰处的数据(见图 1)。

* 收稿日期: 2005-08-31; 修回日期: 2006-08-21

作者简介: 金朋刚(1978—), 男, 硕士研究生。

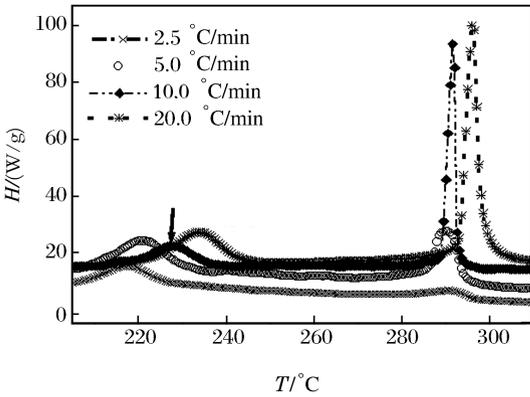


图 1 FOX-7 的不同升温速率时 DSC 曲线

Fig. 1 The DSC curves for FOX-7 with different heating rates

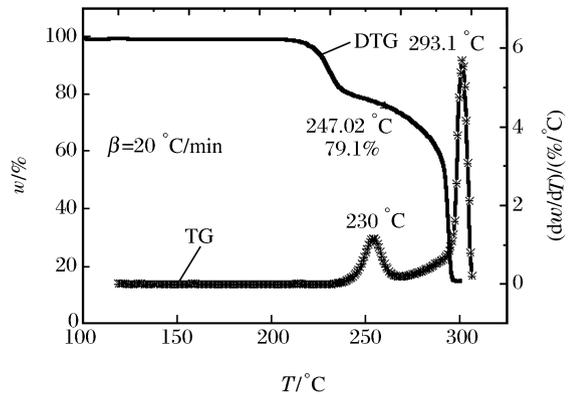


图 2 FOX-7 的 TG/DTG 曲线

Fig. 2 The TG/DTG curve for FOX-7

M. E. Brown^[5]等指出,在求取 Arrhenius 参数时,排除模型函数的影响是有利的。Ozwa、Kissinger 方法在求取活化能时都不涉及模型函数的问题,Ozwa^[6]方法如式(1)

$$\lg\beta = \lg \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

式中: β 为加热速率, α 为转化率, E_a 为活化能, A 为指前因子, r 为相关系数, $g(\alpha)$ 为机理函数, R 为气体常数。作 $\lg\beta \sim 1/T$ 关系曲线,由斜率 $-E_a/R$ 计算活化能 E_a 。

Kissinger^[6]方法如式(2)

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} + \ln \left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right)_{\alpha_p} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

式中: T_p 表示恒压下的温度, α_p 表示恒压下的转化率。作 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$ 关系图,由直线斜率求 E_a 。

Coats-Redfern^[7]方法与模型函数密切相关,Coats-Redfern 方法如式(3)

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_a} - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

以 $\ln(g(\alpha)/T^2) \sim (1/T)$ 作线性回归,从截距和斜率 $-E_a/R$ 可计算出表观活化能 E_a 和指前因子 A ,以所做直线的线性回归相关系数 r 和上面 Kissinger 和 Ozwa 方法获得的活化能和指前因子为参考,确定反应过程的最可几机理函数,所得结果列于表 1 中。

表 1 Coats-Redfern 方法获得的动力学数据

Table 1 Kinetic parameters of FOX-7 obtained using Coats-Redfern method at different heating rates

曲线	$\alpha/\%$	$g(\alpha)$	$\beta/(\text{°C}/\text{min})$	$E_a/(\text{kJ}/\text{mol})$	$\lg A$	r
TG	1~15	$\frac{3}{2}(1-\alpha)\left(\ln \frac{1}{1-\alpha}\right)^{1/3}$	2.5	243.800	23.1	0.99692
			5.0	246.100	23.3	0.99697
			10.0	246.700	23.0	0.99695
			20.0	243.000	22.9	0.99752
DSC	1~20	$\frac{3}{2}(1-\alpha)\left(\ln \frac{1}{1-\alpha}\right)^{1/3}$	2.5	249.212	24.1	0.99380
			5.0	236.882	22.9	0.99600
			10.0	253.450	24.7	0.99910
			20.0	247.330	23.9	0.99690

从表 1 可以看出在 FOX-7 的分解的第一阶段服从 $g(\alpha) = 3/2((1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3})$,属于成核和生长反应,反应级数为 1.5,四种不同温度作的平均动力学参数 $E_a = 244.9 \text{ kJ}/\text{mol}$, $\lg A = 23.1$, r 均在 0.99 以上。Ozwa 方法得到的 $\alpha = 1\% \sim 15\%$, $E_a = 249.6 \text{ kJ}/\text{mol}$, $\lg A = 24.360$, $r = 0.988989$ 。Kissinger 方法得到的 $E_a = 245.4 \text{ kJ}/\text{mol}$, $\lg A = 23.877$, $r = 0.992563$ 。Ozwa 和 Kissinger 方法得到的活

化能与 Coats-Redfern 方法所算的结果一致。以上结果说明了在 FOX-7 热分解最初阶段的活化能约是 246.7 kJ/mol。G. Asta 等^[3]用量子力学方法推测 FOX-7 可能的热分解首先是硝基亚硝基的重排反应,亚硝基类化合物热分解脱硝释放出 NO,计算得到这一过程的活化能为 247 kJ/mol。

3.2 FOX-7 气相反应产物分析

T-Jump 与快速扫描红外联用实验中,采用 T-Jump 升温技术模拟含能材料瞬间热分解过程,裂解探头温度从室温以 50 °C/s 的速率升至 700 °C 并持续 2 s。红外分析仪在线检测 FOX-7 热分解的气相产物,检测到的气体有 NO(1 908, 1 895 cm⁻¹)、HNCO^[7](2 280 cm⁻¹)、CH₃CONH₂(1 722 cm⁻¹)、HONO(794 cm⁻¹)、CO₂(2 361, 2 333 cm⁻¹)、CO(2 120, 2 175 cm⁻¹)、N₂O(2 237, 2 208 cm⁻¹)、HCN(714 cm⁻¹)、NH₃(852 cm⁻¹)、升华的 FOX-7(1 630, 1 238 cm⁻¹)和 NO₂(1 600, 1 630 cm⁻¹)。3.15 s (约 230 °C)时的气相产物红外光谱如图 3 所示,其中 *I* 表示相对吸收强度,*N* 表示波数。实验结果显示首先检测出 NO 气体,说明热分解初期存在脱硝过程,但和 HMX、RDX 的脱去 NO₂ 的过程不同。其次检测到 CO₂、CO、HCN、N₂O、NH₃ 等气体,可能是样品进一步分解的产物。检测到升华的 FOX-7,说明热分解反应在气相中也存在分解过程。FOX-7 热分解释放出气体的特征红外吸收强度随温度的变化见图 4,其中 *I* 表示相对吸收强度,*t* 表示时间。CH₃CONH₂、HNCO、NH₃、NO₂、HONO 的红外吸收强度都随时间先增加后降低,有的(如 CH₃CONH₂、HNCO)吸收强度降到了零,这些气体在生成之后可能又分解或者是参加了二次反应,从而导致吸收强度降低;NO、N₂O、CO₂、HCN 的红外吸收强度随时间推移有两次吸收强度增加的过程,这说明有两个过程都生成了上述几种气体;其中 HCN 在第二次红外吸收强度增加之后又有一个强度下降的过程,这可能是由于后期的反应消耗了 HCN 的缘故。在整个反应过程中可能只有前期的反应中生成了 CO 气体,因此 CO 在生成之后红外吸收强度就基本保持恒定。这些信息是推测 FOX-7 热分解反应机理的依据。

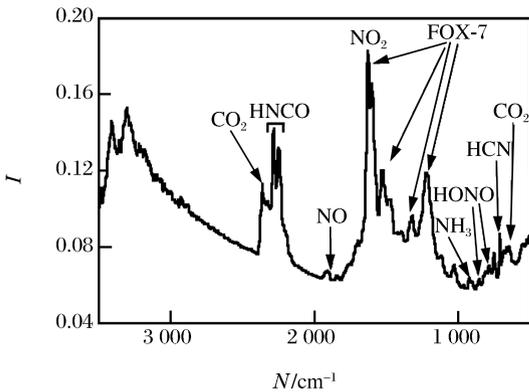


图 3 FOX-7 热分解气体产物红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of the gas products of FOX-7

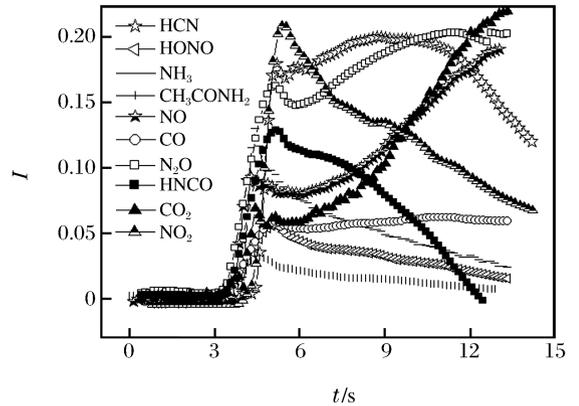
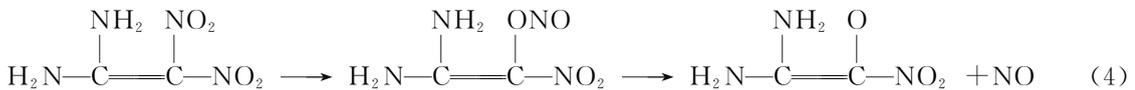


图 4 FOX-7 热分解气体产物红外特征吸收强度

Fig. 4 IR intensity of the gas products of FOX-7 vs. time

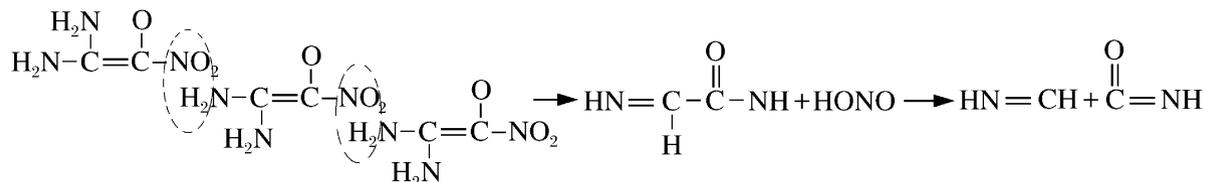
3.3 热解机理分析

文献报道的硝基与亚硝基的重排释放出 NO 时的活化能是 247.3 kJ/mol,脱硝基释放出 NO₂ 的活化能是 305.3 kJ/mol^[8];实验中采用 TG 和 DSC 获得的活化能分别是 244.9, 246.7 kJ/mol,与硝基和亚硝基的重排释放出 NO 时的活化能一致;T-Jump 与快速扫描红外联用实验首先检测到 NO 也证明了在 FOX-7 热分解的初期阶段硝基亚硝基重排释放出 NO。由此推测 FOX-7 热分解是从 NO 的释放开始的,该阶段反应方程式为



该反应应为 FOX-7 热分解的第一步。一分子的 FOX-7 失去一分子的 NO 时的理论转化率为 20.2%,图 2 中热重实验表明,在第一个阶段实际的失重量为 20.9%,与理论数值接近。参考上述热分

解气体产物红外特征吸收强度图推测可能的进一步反应为



4 结 论

FOX-7 的热分解分为两个过程:第一,硝基亚硝基重排释放出 NO,这是在分子内进行的;第二,分子骨架破裂,是分子间的反应。同一粒径的 FOX-7 热分解的初期阶段有一定规律性,初期阶段热分解反应的活化能为 246.7 kJ/mol,指前因子为 23.8。反应属于成核和生长反应,反应级数为 1.5,具体反应方程式为 $g(\alpha) = 3/2((1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/3})$ 。关于不同粒径热行为相差较大的研究正在进行中。

参考文献:

- [1] 肖鹤鸣. 高能化合物[M]. 北京:科学出版社,1998.
- [2] Ostmark H, Helena Bergman, Ulf Bemm Patrik Goede. 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene(FOX-7): Properties, analysis and scale-up[A]. 32th International Annual Conference of ICT[C]. Karlsruhe, 2001.
- [3] Asta G, Lou M, Lulu H, et al. Proposed mechanism of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene decomposition: A density functional theory study[J]. Journal of Physical Chemistry, A, 1999,103:11045-11051.
- [4] Ticmanis U, Kaiser M, Pantel G, et al. Kinetics and chemistry of thermal decomposition of FOX-7[A]. 32th International Annual Conference of ICT[C]. Karlsruhe, 2001.
- [5] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [6] 松全才. 非等温反应动力学[M]. 北京:北京工业学院,1986.
- [7] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964,201(4914):68-69.
- [8] Brill B, Kenneth J James. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroazomatic explosives[J]. Chemistry Review, 1993,93:2667-2692.

Studies on kinetics and mechanisms of thermal decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7)

JIN Peng-gang*, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun

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

Abstract: The thermal decomposition process of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) was investigated by differential scanning calorimetry(DSC), thermogravimetry(TG) and T-Jump rapid scan-FTIR coupling techniques. Results show that the isomerization of the $-\text{NO}_2$ group occurs and NO is released, and then the decomposition of main framework of FOX-7 liberates HNCO, HCN, NH_3 , CO_2 , CO, etc. The activation energy E_a is 246.65 kJ/mol, the factor in front of exponential $\lg A$ is 23.81. The pyrolysis mechanism of early stage of FOX-7 is the reaction of nuclear formation and development, and its reaction order is 1.5.

Key words: mechanics of explosion; kinetics; thermogravimetric(TG) analysis; FOX-7

* Corresponding author: JIN Peng-gang
E-mail address: jinpenggang@126.com
Telephone: 029-88291756