

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

T-Jump/FTIR 技术研究 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱快速热裂解

任晓宁* 刘子如 王晓红 赵凤起 谢明召 衡淑云

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 采用温度快速跃迁原位池与快速扫描傅里叶变换红外联用(T-Jump/FTIR)技术在 0.1–0.4 MPa 压强范围内研究了 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的快速热裂解. 试验是以 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的升温速率在 800 和 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行, 用快速扫描傅里叶变换红外光谱实时跟踪分析 DNTF 裂解的气相产物. 结果表明, DNTF 快速热裂解的主要产物 CO 、 CO_2 、 NO 和 NO_2 的相对摩尔浓度 c^* 与温度和压强有关, 通过分析相对摩尔浓度比($c_{\text{NO}}^*/c_{\text{NO}_2}^*$)随温度和压强的变化, 揭示了 DNTF 中碳硝基 $\text{C}-\text{NO}_2$ 存在均裂生成 NO_2 和异构化生成 NO 两条竞争分解的可能途径, 同时压强可能抑制呋咱环和氧化呋咱环生成 NO 的可能性. 压强升高使 c_{CO}^* 和 $c_{\text{CO}_2}^*$ 升高, 而使 $c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$ 下降, 证明 DNTF 的分解中存在非均相的气相/凝聚相反应和均相的气相产物间反应的二次或三次过程.

关键词: 快速热分解; T-Jump/FTIR; DNTF; 压强

中图分类号: O643

Investigation on the Flash Thermolysis of 3,4-Dinitrofurazan-furoxan by T-Jump/FTIR Spectroscopy

REN Xiao-Ning* LIU Zi-Ru WANG Xiao-Hong ZHAO Feng-Qi
XIE Ming-Zhao HENG Shu-Yun

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

Abstract: The fast thermolysis of 3,4-dinitrofurazan-furoxan (DNTF) at 0.1–0.4 MPa was investigated by temperature-jump Fourier transform infrared (T-jump/FTIR) spectroscopy. All tests were carried out using a heating rate of $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ at 800 and $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Structures and concentrations of the gaseous products were obtained *in situ* and in real time by fast scanning FTIR. Results showed that the relative molar concentrations c^* of the main gaseous products (CO , CO_2 , NO and NO_2) that were released by the thermolysis of DNTF were related to pressure and temperature. The relative molar concentration ratios of $c_{\text{NO}}^*/c_{\text{NO}_2}^*$ changes as the temperature and pressure change. These results reveal that the two competitive reactions of $\text{C}-\text{NO}_2$ homolysis (to form NO_2) and isomerization (to form NO) may occur during the fast thermolysis of DNTF. NO formation from the cracking of furazan or furoxan rings may be limited by pressure. Heterogeneous gas/condensed phase and homogeneous gas phase reactions may occur in the secondary and tertiary class reactions of the fast thermolysis of DNTF because the relative molar concentrations of c_{CO}^* and $c_{\text{CO}_2}^*$ increase and the relative molar concentration ratios of $c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$ decrease with increasing pressure.

Key Words: Flash pyrolysis; T-jump/FTIR; DNTF; Pressure

呋咱化合物具有高能量密度、高标准生成焓、高氮含量等优点, 当前已成为高能量密度材料开发的重点^[1], 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)能量密度

高, 超过奥克托今(HMX), 安全性好, 感度适中, 应用于高能混合炸药中使能量上升到一个新水平^[2]. 含能材料的热分解, 尤其是快速热裂解的气相产物是

Received: August 20, 2009; Revised: October 29, 2009; Published on Web: January 5, 2010.

*Corresponding author. Email: xueyxy@163.com; Tel: +86-29-88291904.

The project was supported by the Key Laboratory Foundation of Science and Technology of National Defense, China (9140C3505030708). 国防科技重点实验室基金(9140C3505030708)资助项目

燃烧或爆炸的反应物. 因此进行模拟燃烧或爆炸条件下的快速热裂解试验, 研究温度和环境压强对热裂解产物的影响具有重要的意义. 温度快速跃迁原位池与快速扫描傅里叶变换红外联用(T-Jump/FTIR)技术, 可以在瞬时(秒级)升至高温, 检测气体产物种类和浓度变化, 非常适合于研究这种快速热裂解. 近年来众多研究者^[3-16]采用这种技术对一系列含能材料进行了快速热裂解研究, 获得了许多很有价值的信息, 对深入了解它们的燃烧或爆炸过程机理提供了一条新途径. 本文采用先进的 T-Jump/FTIR 联用仪, 以 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 的快升温速率, 在温度为 $350\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围, 并提高环境压强的条件下, 研究了温度和压强对 DNTF 快速热裂解的影响, 得到了 DNTF 燃烧或爆炸过程中有价值的信息.

1 实验部分

1.1 样品

高纯 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)(西安近代化学研究所合成), 纯度大于 99.9%(液相色谱测定).

1.2 实验装置和条件

T-Jump/FTIR 联用装置由 CDS Pyroprobe 2000 快速升温控制系统、快速扫描的 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪、Brill 原位分解池和高温裂解头组成, 同时配有高纯惰性气体加压系统.

样品在 Brill 原位分解池中被快速升温并保持在设定温度下进行快速热裂解, 其气相产物采用快速扫描 FTIR 仪进行原位实时跟踪分析. 升温速率为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, 试样量为 $0.2\text{--}0.4\text{ mg}$, 高纯氮气气氛, 压强分别为 $0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4 MPa , 设定分解温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0.1\text{--}0.4\text{ MPa}$)和 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0.1 和 0.4 MPa), 保持 5 s .

FTIR 光谱仪: 美国 Nicolet 公司 5700 型, 分束器为 KBr-on-Ge, 检测器为 MCT/B; 光谱范围为 $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, 光谱分辨率优于 0.09 cm^{-1} , 快速扫描速率为 $65\text{ file}\cdot\text{s}^{-1}$, 16 cm^{-1} ; $95\text{ file}\cdot\text{s}^{-1}$, 32 cm^{-1} ; 波数精度为 0.01 cm^{-1} . 数据处理采用 OMNIC 7.3 软件来完成.

2 结果与讨论

2.1 DNTF 的快速热裂解气体产物分析

DNTF 在不同实验温度及压强条件下裂解 4 s 后气相产物的 T-Jump/FTIR 光谱图示于图 1. 从图

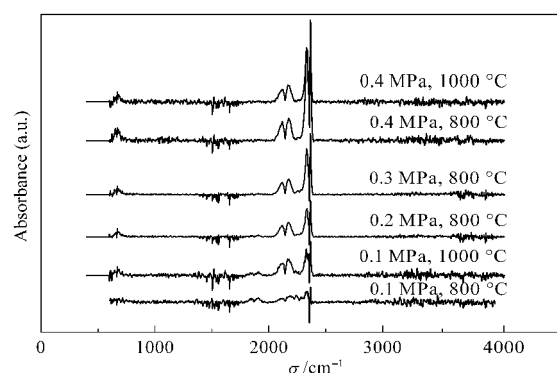


图 1 不同温度及压强条件下 DNTF 快速热裂解气体产物的 T-Jump/FTIR 图谱

Fig.1 T-Jump/FTIR spectra of gas products for fast thermolysis of DNTF at different temperatures and pressures

DNTF: 3,4-dinitrofurazanfuroxan

谱中可看出, 采用 T-Jump/FTIR 联用技术检测到的 DNTF 快速热裂解的主要气相产物有 CO_2 ($2364, 2332\text{ cm}^{-1}$)、 CO ($2173, 2115\text{ cm}^{-1}$)、 NO (1908 cm^{-1})和 NO_2 (1624 cm^{-1})等.

由于 N_2 和 O_2 等为红外不敏感气体, 反应产物中未检测到这些气体. 从气相产物红外光谱特征吸收峰的峰面积, 以 CO_2 气体为基准, 经校正可获得主要气相产物的红外吸收相对强度(等价于相对摩尔浓度(c^*))随时间的变化曲线. 不同压强和不同反应温度下 DNTF 快速热裂解的关系曲线示于图 2.

从图 2 可知, 主要气体产物 CO 和 CO_2 的相对摩尔浓度($c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$), 除了常压(0.1 MPa)外, 总是高于 NO 和 NO_2 的, 这些产物的相对摩尔浓度都明显地受压强的影响很大.

2.2 温度和压强对主要气相产物相对摩尔浓度比率的影响

为了进一步研究实验条件对反应产物的影响, 研究了温度和压强对 DNTF 初期热裂解气体产物相对摩尔浓度比率($c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$)和($c_{\text{NO}}^*/c_{\text{NO}_2}^*$)的影响. 表 1 列出了相应比率的平均值(分别用 $\bar{k}_{\text{CO}/\text{CO}_2}$ 和 $\bar{k}_{\text{NO}/\text{NO}_2}$ 表示). 图 3 为不同压强下气体产物相对摩尔浓度比率 $c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$ 和 $c_{\text{NO}}^*/c_{\text{NO}_2}^*$ 随时间变化的关系曲线.

从表 1 中数据可看出, 0.1 和 0.4 MPa 压强下随着反应温度的提高, $c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$ 平均值在提高, 而 $c_{\text{NO}}^*/c_{\text{NO}_2}^*$ 平均值在下降, 表明温度对 $c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$ 和 $c_{\text{NO}}^*/c_{\text{NO}_2}^*$ 有不同的影响.

图 3 和表 1 数据还表明, 在压强为 0.1 到 0.4 MPa 范围内, 温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 当压强从常压(0.1 MPa)提

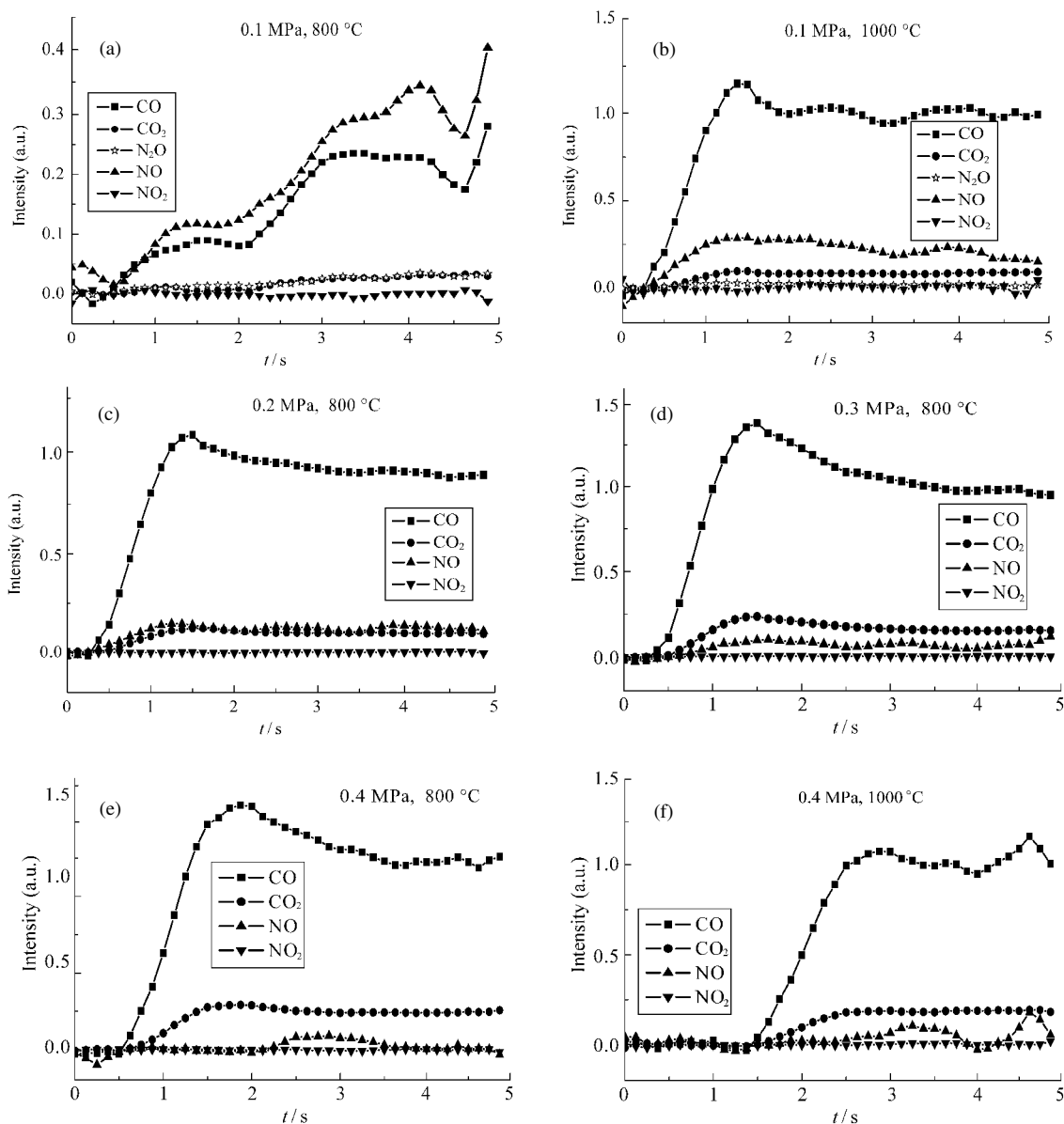


图2 不同温度和压强下 DNTF 的快速热裂解主要气相产物红外吸收相对强度(等价于相对摩尔浓度(c^*))与时间的关系
Fig.2 Time dependences of the relative intensity (equal to relative molar concentration (c^*)) of main gas products for DNTF thermolysis at different temperatures and pressures

表1 不同实验条件下 DNTF 热分解的主要气体产物的相对摩尔浓度比率平均值(\bar{k})

Table 1 Average ratios (\bar{k}) of the relative molar concentrations of main gas products for DNTF thermolysis at different temperatures and pressures

p/MPa	$T/^\circ\text{C}$	$\bar{k}_{\text{CO}/\text{CO}_2}$	$\bar{k}_{\text{NO}/\text{NO}_2}$
0.1	800	9.30	31.78
0.1	1000	12.26	22.04
0.2	800	9.36	54.52
0.3	800	6.29	35.30
0.4	800	5.38	9.31
0.4	1000	5.57	6.09

高到 0.2 MPa, 不论 $c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$ 还是 $c_{\text{NO}}^*/c_{\text{NO}_2}^*$ 都是先增加, 但继续提高压强则该两比率又都下降. 在 1000 °C 下, 压强从 0.1 MPa 提高到 0.4 MPa, 两比率也是下降的. 同时, 从图 2 也可以看到, 随着压强的增加, NO 和 NO₂ 的浓度逐渐下降, 到 0.4 MPa 时几乎消失.

2.3 DNTF 的分解机理

上述试验结果可以从下面的分析中得到解释. DNTF 的分子结构存在有两个碳硝基 C—NO₂、两个呋咱环和一个氧化呋咱环. 许多研究^[17-19]表明, 碳硝基 C—NO₂ 可以通过两条途径分解, 即 C—NO₂ 键

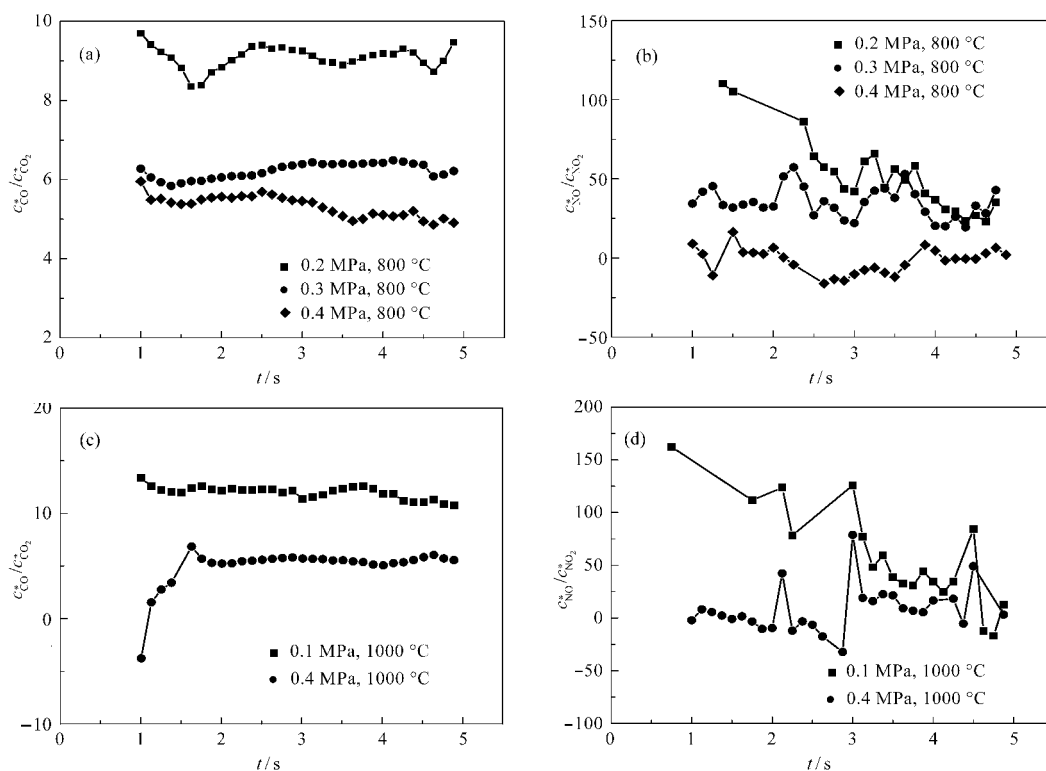
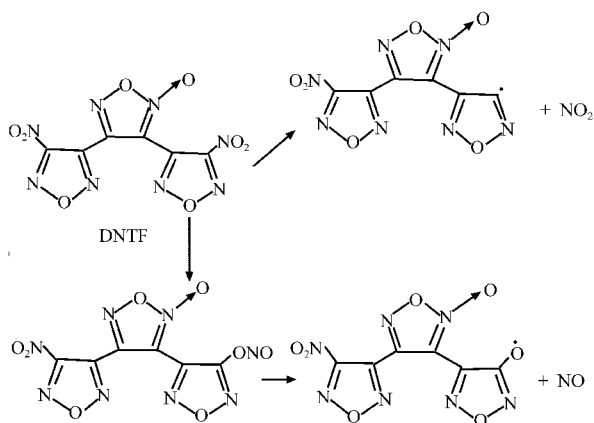


图3 不同压强下 DNTF 热解产物的 $c_{CO}^*/c_{CO_2}^*$ (a, c) 和 $c_{NO}^*/c_{NO_2}^*$ (b, d) 与时间的关系

Fig.3 Time dependences of the relative molar concentrations ratios of $c_{CO}^*/c_{CO_2}^*$ (a, c) and $c_{NO}^*/c_{NO_2}^*$ (b, d) at different pressures for DNTF thermolysis

均裂生成 NO_2 , 也可能经异构化成 $C-ONO$, 分解生成 NO , 反应式如下:



这两个竞争过程与反应条件有关, 如温度和压强的影响. 通常提高温度有利于 NO_2 的生成, 而压强升高有利于异构化生成 NO ^[17]. 因此我们见到同一压强(如 0.1 和 0.4 MPa)下比率 $c_{NO}^*/c_{NO_2}^*$ 随温度的升高而下降(见表 1).

但压强对 $c_{NO}^*/c_{NO_2}^*$ 的影响比较复杂. 这是因为 NO 的来源还有一条重要的途径. 这就是 DNTF 上呋唑环和氧化呋唑环的破裂. 呋唑环和氧化呋唑环

的破裂可能生成 NO , 但也可能不生成 NO , 而可能只是通过 $O-N$ 破裂而形成所谓氧化腈类化合物 (RCNO). Oyumi 和 Brill^[20] 在用 T-jump/FTIR 技术研究 3,4-二甲基氧化呋唑和苯并氧化呋唑及其系列衍生物时, 在 1.36 MPa 下没有发现 NO 产物. 显然 DNTF 上呋唑环和氧化呋唑环的破裂生成 NO 也同样可能受到压强的抑制. 压强越高这种抑制越强烈, 因此, 当压强从 0.2 MPa 继续升高时, $c_{NO}^*/c_{NO_2}^*$ 比率就逐渐下降.

我们知道^[19], CO 和 CO_2 主要来自二次或三次的后续反应, 对于 DNTF 而言, 是具有强氧化性的氮氧化物, 如 NO 和 NO_2 与凝聚相(DNTF 及其凝聚相产物)之间的非均相的气相/固相反应, 这种反应受压强的影响十分显著, 比较图 2 中 800 °C 时不同压强下的实验数据可以发现, 随着压强的升高, c_{CO}^* 和 $c_{CO_2}^*$ 显著增大. 由于 CO 仍是一种还原性气体, 仍有可能与氧化性气体产物(如 NO 和 NO_2) 经均相的气相反应被氧化而生成 CO_2 , 这个过程同样因压强增大而加强. 因此, 随压强的升高, c_{CO}^* 不断增大, 而 $c_{CO_2}^*$ 也在增大, 但同时也因被氧化生成 CO_2 而被消耗, 所以, 在 800 和 1000 °C 下 $c_{CO}^*/c_{CO_2}^*$ 值随实验压强的

增大都呈下降趋势. 但 $c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$ 随温度升高而提高, 说明温度对 CO 的生成过程的影响大于对 CO₂ 的影响.

可见, 上述分解产物的变化反映了温度和压强对 DNTF 初期分解机理的影响, 也反映了对裂解产物的影响. 说明通过 T-Jump/FTIR 技术对快速热裂解产物受实验条件影响的研究可以揭示 DNTF 的分解机理.

3 结 论

(1) DNTF 快速热裂解的主要产物的 c_{CO}^* 、 $c_{\text{CO}_2}^*$ 、 c_{NO}^* 和 $c_{\text{NO}_2}^*$ 与温度和压强有关, $c_{\text{NO}}^*/c_{\text{NO}_2}^*$ 随温度和压强的变化, 揭示了 DNTF 中碳硝基 C—NO₂ 存在均裂生成 NO₂ 和异构化生成 NO 两条竞争分解的可能途径, 同时压强可能抑制呋咱环和氧化呋咱环生成 NO 的可能性. 压强升高使 c_{CO}^* 和 $c_{\text{CO}_2}^*$ 升高, 而使 $c_{\text{CO}}^*/c_{\text{CO}_2}^*$ 下降, 说明 DNTF 的分解中存在非均相的气相/凝聚相反应和气相产物之间均相反应的二次或三次反应过程.

(2) 通过升高压强和变化温度的 T-Jump/FTIR 技术有可能揭示 DNTF 的分解机理.

References

- Zheng, W. Master Dissertation. Beijing: China Research and Development Academy of Machinery Equipment, 2006 [郑伟. 硕士学位论文. 北京: 中国兵器科学研究院, 2006]
- Wang, Q. H.; Zhang, Y. A.; Jin, D. Y. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, **2004**, *27*(4): 14 [王亲会, 张亦安, 金大勇. 火炸药学报, **2004**, *27*(4): 14]
- Brill, T. B.; Brush, P. J. *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, **1992**, *339*: 377
- Palopoli, S. F.; Brill, T. B. *Combustion and Flame*, **1991**, *87*: 45
- Schroeder, M. A. Critical analysis of nitramine decomposition results: some comments on chemical mechanisms. 16th JANNAF Combustion Meeting, Laurel, Maryland: Chemical Propulsion Information Agency (CPIA) Pub., 1979, 308(2): 17–34
- Flanigan, D. A.; Stokes, B. B. HMX deflagration and flame characterization, Vol. I, Phase II: nitramine decomposition and deflagration characterization. Edwards AFB, California: Air Force Rocket Propulsion Laboratory (AFRPL)-TR-79-94, 1980
- Timken, M. D.; Chen, J. K.; Brill, T. B. *Applied Spectroscopy*, **1990**, *44*(4): 701
- Oyumi, Y.; Brill, T. B. *Combustion and Flame*, **1985**, *62*: 213
- Brill, T. B.; Brush, P. J.; James, K. J.; Shephent, I. E.; Pfeiffe, K. I. *Applied Spectroscopy*, **1992**, *46*(6): 900
- Brill, T. B. *Progress in Energy and Combustion Science*, **1992**, *18*: 91
- Roos, B. D.; Brill, T. B. *Combustion and Flame*, **2002**, *128*: 181
- Beal, R. W.; Brill, T. B. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2000**, (25): 241
- Tappan, B. C.; Brill, T. B. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **2003**, (28): 223
- Sun, Y. H.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Yang, L. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, *21*(1): 113 [孙远华, 张同来, 张建国, 杨利. 无机化学学报, **2005**, *21*(1): 113]
- Sun, Y. H.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Yang, L. *Initiators & Pyrotechnics*, **2005**, *3*: 18 [孙远华, 张同来, 张建国, 杨利. 火工品, **2005**, *3*: 18]
- Zuo, X. L.; Qiao, X. J.; Sun, Y. H.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Yang, L.; Wang, S. Z. *Chinese Journal of Chemistry*, **2007**, *25*: 906
- Brill, T. B.; James, K. J. *Chemical Reviews*, **1993**, *93*(8): 2667
- Brill, T. B. Structure-thermolysis relationships for energetic materials. In: Chemistry and physics of energetic materials. Bulusu, S. N. Ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990: 277–326
- Liu, Z. R. Thermal analyses for energetic materials. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 109–114 [刘子如. 含能材料热分析. 北京: 国防工业出版社, 2008: 109–114]
- Oyumi, Y.; Brill, T. B. *Combustion and Flame*, **1986**, *65*: 313