

双胍基均四嗪硝基酚高氮盐的合成、热分解和感度

梁彦会¹, 张建国¹, 谢少华¹, 张同来¹, 舒远杰², 杨利¹, 周遵宁¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 双胍基均四嗪(DGTz)分别与三硝基苯酚(PA)、三硝基间苯二酚(TNR)和三硝基均苯三酚(TNPG)反应, 制备出相应的 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基苯酚盐、3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基间苯二酚盐和 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基均苯三酚盐;用 DSC 和 TG-DTG 对其热分解机理进行了研究。结果表明,在 10℃/min 线性升温速率下 3 种盐在 50~450℃均只有一个放热峰,且到 600℃时,3 种盐均完全分解,无剩余残渣。利用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法对其非等温反应动力学参数进行了计算,得到了对应的阿累尼乌斯方程。对合成的 3 种化合物的感度性能进行了测试,结果表明,这 3 种化合物对撞击、摩擦和火焰感度均不发起。

关键词: 有机化学;双胍基均四嗪硝基酚盐;有机合成;热分解;非等温反应动力学;感度性质

中图分类号:TJ55; TQ564

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)03-0028-04

Synthesis, Thermal Decomposition and Sensitivity Properties of a Series of Salts of Di-guanidine-s-tetrazine of Nitro-phenol

LIANG Yan-hui¹, ZHANG Jian-guo¹, XIE Shao-hua¹, ZHANG Tong-lai¹,

SHU Yuan-jie², YANG Li¹, ZHOU Zun-ning¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621900, China)

Abstract: Tri-nitro-phenol(PA), tri-nitro-resorcinol(TNR) and tri-nitro-phloroglucinol(TNPG) salts of 3, 6-diguanidino-s-tetrazine(DGTz) were synthesized by reacting DGTz with PA, TNR and TNPG respectively. Thermal decomposition characters of the title compounds were investigated by DSC and TG-DTG. At 10℃·min⁻¹ linear heating rate, the thermal decomposition processes of those salts showed that there was only one exothermic peak for each salt between 50—450℃, and the title compounds were completely decomposed without any residue at 600℃. The kinetic parameters of the exothermic process of the title compounds were calculated by Kissinger's method and Ozawa-Doyle's method, and the Arrhenius equations were obtained. Conventional sensitivity properties were determined, showing that the three salts were insensitive to friction, impact and flame.

Key words: organic chemistry; nitrophenol salt of di-guanidine-s-tetrazine; organic synthesis; thermal decomposition; non-isothermal kinetic; sensitivity property

引 言

高氮含能化合物普遍具有较高的正生成焓,热稳定性较好,感度较低,且分子结构中的高氮低碳

氢含量使其更容易达到氧平衡,燃烧产物含有很少的污染性气体。因此,高氮含能化合物日益成为新型含能材料领域一个重要的发展方向^[1-3]。

四嗪类化合物是典型的高氮化合物之一,其中 1,2,4,5-四嗪(均四嗪,也称 s-四嗪),是近年来国内

收稿日期:2010-07-28; 修回日期:2010-12-23

基金项目:国家自然科学基金委员会—中国工程物理研究院联合基金资助项目(NSAF No. 10776002);教育部新世纪优秀人才资助计划项目(CNET-09-0051)

作者简介:梁彦会(1986—),女,硕士研究生,从事含能材料研究。

通讯作者:张建国(1974—),男,副教授,博导,从事含能材料的理论与实验研究。

外研究报道较多的一种高氮化合物^[4-6]。双胍基均四嗪是以均四嗪环为母体, 3-和 6-位 C 原子分别被两个胍基所取代, 含氮质量分数达 71.40%, 密度为 1.72 g/cm³。2004 年, David 等人^[7]合成了 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪(DGTz)及其硝酸盐与高氯酸盐, 同时还研究了 DGTz 与过氧硫酸反应生成其相应的氧化物, 再与硝酸和高氯酸反应, 得到了相应的盐。本实验主要研究了 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基苯酚盐、3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基间苯二酚盐和 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基均苯三酚盐的合成方法、热稳定性及感度性质。

1 实验

1.1 材料及仪器

试剂: 盐酸三氨基胍为工业品; 盐酸胍、戊二酮、盐酸、亚硝酸钠等均为市售分析纯试剂。

仪器: 德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司 vario EL 型元素分析仪; 德国 Bruker 公司 E-quinox 55 型傅里叶变换红外光谱仪, 采用 KBr 压片法, 在 4000 ~ 400 cm⁻¹ 范围内扫描, 分辨率 4 cm⁻¹; 美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris-1 型差示扫描量热仪(DSC), 流动氮气气氛, 流速 20 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 样品量为 0.5 mg, 样品池为铝坩埚; 热重分析仪(TG), 流动氮气气氛, 流速 20 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 样品量为 0.5 mg, 样品池为铂坩埚。

1.2 合成反应

1.2.1 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基苯酚盐(DGTz)(PA)的制备

向 100 mL 烧杯中加入 1.15 g (0.005 mol) PA 和 50 mL 蒸馏水并置于 60 °C 水浴锅中, 充分搅拌至溶解。然后加入 0.49 g (0.0025 mol) DGTz, 立即产生深黄色沉淀。充分搅拌 2 h, 反应完毕趁热抽滤, 干燥得到深黄色固体 1.30 g, 产率为 79.51%。

元素分析(C₁₆H₁₄N₁₆O₆, %): 理论值, C 29.36, H 2.14, N 34.25; 实测值, C 29.40, H 2.19, N 34.16。IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3380, 3196 (NH₂), 3271, 3285 (NH), 1692, 1604 (苯环), 1485, 970 (四嗪骨架), 1367, 1337 (硝基)。

1.2.2 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基间苯二酚盐(DGTz)(TNR)₂的制备

向 100 mL 烧杯中加入 1.23 g (0.005 mol) HTNR 和 50 mL 蒸馏水并置于 60 °C 水浴锅中, 充分搅拌至溶解; 然后加入 0.49 g (0.0025 mol) DGTz, 立即产生深黄

色沉淀, 充分搅拌 2 h。反应完毕趁热抽滤, 干燥得到深黄色固体 1.37 g, 产率 79.88%。

元素分析(C₁₆H₁₄N₁₆O₆, %): 理论值, C 27.99, H 2.04, N 32.65; 实测值, C 28.80, H 2.49, N 33.39。IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3410 (OH), 3375 (NH₂), 3154 (NH), 1692, 1621 (苯环), 1336, 967 (四嗪骨架), 1380 (硝基)。

1.2.3 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪三硝基均苯三酚盐(DGTz)(TNPG)的制备

向 100 mL 烧杯中加入 1.30 g (0.005 mol) TNPG 和 50 mL 蒸馏水并置于 60 °C 水浴锅中, 充分搅拌至溶解, 然后加入 0.98 g (0.005 mol) DGTz, 立即产生深黄色沉淀。充分搅拌 2 h, 反应完毕趁热抽滤, 干燥得到深黄色固体 1.87 g, 产率 81.83%。

元素分析(C₁₀H₁₁N₁₃O₉, %): 理论值, C 26.25, H 2.42, N 39.83; 实测值, C 26.49, H 2.75, N 40.49。IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3431 (OH), 3377 (NH₂), 3176 (NH), 1689, 1606 (苯环), 1418, 911 (四嗪骨架), 1333 (硝基)。

1.3 热分析

在线性升温速率为 10 °C/min, 保护气体为氮气的条件下对目标化合物进行热分析实验, 试样量均为 0.5 mg。通过线性升温速率分别为 5、10、15、20 °C/min 下的 DSC 数据, 对目标化合物进行了非等温动力学研究。

1.4 感度性能测试

按照 GJB 772A-97《撞击感度特性落高法》方法 601.2^[8]进行撞击感度测定。测试条件: CGY-1 型机械撞击感度仪, 落锤质量(2.000 ± 0.002) kg, 试样药量(30 ± 2) mg, 试验温度为 (20 ± 5) °C, 相对湿度 50% ~ 65%。

按照 GJB 772A-97《摩擦感度爆炸概率法》方法 602.1^[8]进行摩擦感度测定。测试条件: MGY-1 摆式摩擦感度仪, 药量 0.02 g, 摆锤质量(1500 ± 10) g, 摆角 80°, 压力 2.45 MPa, 环境温度(20 ± 5) °C, 相对湿度为 50% ~ 65%。

按照 GJB 5891.25《火工品药剂火焰感度试验》方法^[9]进行火焰感度测定。测试条件: HGY-1 型机械火焰感度仪, 药量(20 ± 2) mg, 压药压力 58.8 MPa, 用标准黑药柱(质量为 0.13 g)点火, 温度(20 ± 5) °C, 相对湿度 50% ~ 65%。

2 结果与讨论

2.1 热分解性能

(DGTz)(PA)₂、(DGTz)(TNR)₂ 和 (DGTz)

(TNPG)在 10 °C/min 线性升温速率下所得的 DSC 曲线如图 1 所示, TG-DTG 曲线分别如图 2 所示。

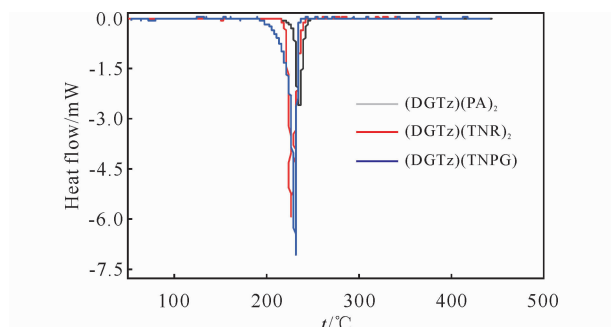


图 1 10 °C/min 升温速率下 3 种盐的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the three salts at a heating rate of 10 °C · min⁻¹

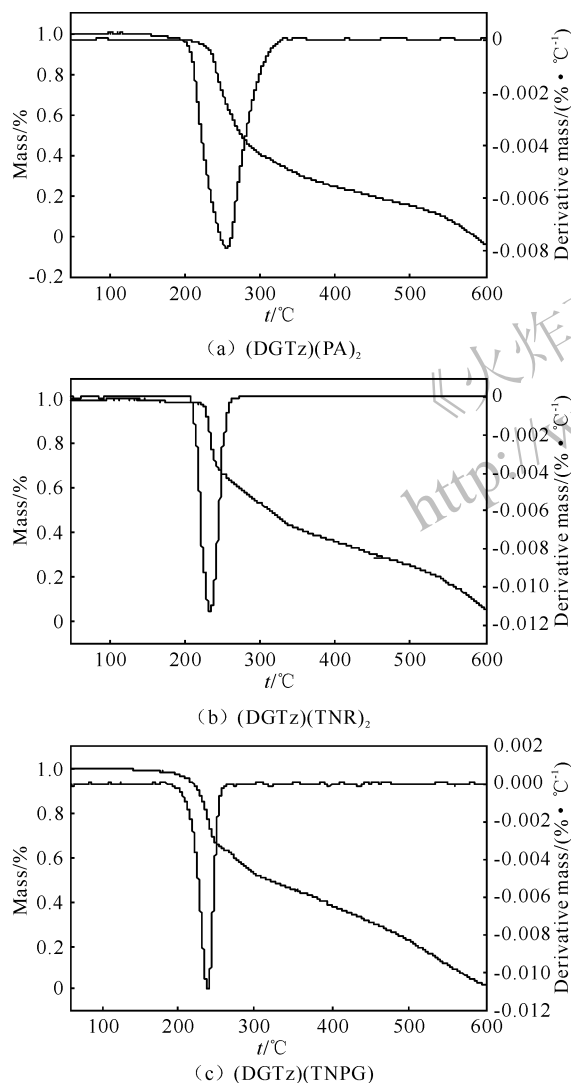


图 2 10 °C/min 升温速率下 3 种盐的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of the three salts at a heating rate of 10 °C · min⁻¹

从图 1 和图 2 可以看出, 3 种物质的 DSC 曲线和 TG-DTG 曲线非常相似。在 50~450 °C, 3 种物质均有一个剧烈的放热过程。(DGTz)(PA)₂ 放热峰出现

在 210.6~249.8 °C, 峰顶温度为 235.3 °C; (DGTz)(TNR)₂ 放热峰出现在 210.2~244.7 °C, 峰顶温度为 226.7 °C; (DGTz)(TNPG) 放热峰出现在 189.9~236.9 °C, 峰顶温度为 231.1 °C。从 DSC 曲线可以看出, 3 种物质的放热峰峰形较尖, 分解时间较短, 说明 3 种化合物具有较好的热稳定性。

从图 2 可知, 3 种物质均表现为两个失重阶段。第一个失重过程主要是由于双胍基均四嗪中胍基的分解以及四嗪环的裂解所产生; 第二个阶段是随着温度的升高, 目标化合物进入一个缓慢失重的过程。对于 (DGTz)(PA)₂, 第一阶段发生在 194.0~330.7 °C, 在此阶段有 62% 的失重; 第二个阶段为 330.7~590.5 °C, 进入一个缓慢失重的过程。(DGTz)(TNR)₂ 对应 DSC 曲线上的该放热过程, 在 TG-DTG 曲线上表现一个快速的失重过程, 有 37.7% 的失重; 随着温度的升高, 从 244.7~600 °C 继续缓慢分解。(DGTz)(TNPG) 第一个阶段发生在 179.0~260.6 °C, 失重 37.4%; 第二个阶段发生 260.6~600 °C, 继续缓慢分解。3 种物质在 600 °C 均分解完全, 因此, 该类化合物的热分解产物全部为气相产物。

2.2 非等温动力学

利用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算反应的动力学参数, Kissinger 方程(1)和 Ozawa-Doyle 方程(2)如下:

$$\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_k}{R} \quad (1)$$

$$\log \beta + \frac{0.4567E_o}{RT_p} = C \quad (2)$$

式中: E_k 和 E_o 为表观活化能, kJ/mol; β 为升温速率, K/min; T_p 为峰顶温度, K; R 为反应气体常数 8.314, J · mol⁻¹ · K⁻¹。3 种双胍基均四嗪硝基酚盐在不同升温速率下放热过程的峰顶温度 T_p 列于表 1。

表 1 不同升温速率下放热过程的峰值温度 T_p

Table 1 Peak temperatures of the three di-guanidine-s-tetrazine salts at different heating rates

$\beta/$ (°C · min ⁻¹)	T_p/K		
	(DGTz)(PA) ₂	(DGTz)(TNR) ₂	(DGTz)(TNPG)
5	502.35	502.35	497.35
10	508.05	508.65	504.15
15	508.75	509.95	506.25
20	511.85	514.35	509.55

利用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算得到 3 种双胍基均四嗪硝基酚盐的表观活化能 E_k 、 E_o 、

指前因子 A_k 以及线性相关系数 R_k 和 R_o 列于表 2。

表 2 双胍基均四嗪硝基酚盐非等温反应动力学参数的计算结果

Table 2 The kinetic parameters of the three di-guanidine-s-tetrazine salts

化合物	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$		$\ln(A_k/s^{-1})$	R_k	R_o
	Kissinger法	Ozawa法			
(DGTz)(PA) ₂	308.8	301.6	30.19	-0.9774	-0.9786
(DGTz)(TNR) ₂	247.1	243.0	23.69	-0.9806	-0.9818
(DGTz)(TNPG)	235.5	231.9	22.71	-0.9931	-0.9936

由表 2 可见, 利用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算的活化能值基本一致。通过计算得出 E_k 和 $\ln A_k$, 可以将 (DGTz)(PA)₂、(DGTz)(TNR)₂ 和 (DGTz)(TNPG) 分解过程的阿累尼乌斯方程分别表示如下:

$$\ln k = 30.19 - \frac{308.8 \times 10^3}{RT}, \ln k = 23.69 - \frac{247.1 \times 10^3}{RT}, \ln k = 22.71 - \frac{235.5 \times 10^3}{RT}。$$

2.3 机械感度

在 GJB 感度测试试验条件下, (DGTz)(PA)₂、(DGTz)(TNR)₂ 和 (DGTz)(TNPG) 在撞击、摩擦和火焰等作用下均不发生火灾。

3 结 论

(1) 通过双胍基均四嗪分别与三硝基苯酚 (PA)、三硝基间苯二酚 (TNR) 和三硝基均苯三酚 (TNPG) 反应, 制备出 3 种相应的双胍基均四嗪系列盐化合物, 通过元素分析与红外谱图分析, 确定为目标化合物。

(2) 3 种化合物在温度 189.9~244.7℃ 发生热分解, 均有剧烈的放热过程, 且放热峰峰形较尖, 分解时间较短, 其热稳定性顺序为: (DGTz)(PA)₂ > (DGTz)(TNPG) > (DGTz)(TNR)₂。600℃ 时, 3 种盐均完全分解, 无剩余残渣。

(3) 利用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算得到目标化合物阿累尼乌斯方程。

(4) 3 种化合物在撞击、摩擦、火焰等作用下均不发生火灾。

参考文献:

- [1] Son S F, Berghout H L, Bolme C A, Chavez D E. Burn rate measurements of HMX, TATA, DAT, DAAF, and BTATz[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28: 919.
- [2] Ali A N, Hiskey M. Novel high-nitrogen propellant use in solid fuel micro propulsion[J]. Propulsion and Power, 2004, 20: 120.
- [3] Chavez D, Hiskey M, Naud D L. High-nitrogen fuels for low-smoke pyrotechnics [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999, 10: 17.
- [4] Hiskey M, Chavez D. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics[C]// Proc of 27th International Pyrotechnics Seminar. Colorado: Steamboat Springs, Co, 2000.
- [5] 何冬梅, 程广斌, 吕春绪. 四嗪类高氮含能化合物的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 8-11.
HE Dong-mei, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from tetrazine[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(5): 8-11.
- [6] 林秋汉, 李玉川, 祁才, 等. 6,6'-二氨基氧化偶氮-1,2,4,5-四嗪-1,1',5,5'-四氧化物 (DAATO5) 的密度泛函理论[J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 1-4.
LIN Qiu-han, LI Yu-chuan, QI Cai; et al. Density functional theory of 6,6'-diamino-oxidation of azo-1,2,4,5-tetrazine-1,1',5,5'-4-oxide compound [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(6): 1-4.
- [7] Key M, Chavez D. Preparation of 3,3'-azobis(6-amino-2,4,5-tetrazine); US, 6342589[P]. 2002.
- [8] 中华人民共和国国家军用标准 (GJB 772A-97) [S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 1997.
- [9] 火工品药剂试验方法 [S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2006.