

文章编号: 1006-9941(2003)03-0158-02

光谱法研究 GAP 热分解机理

陈智群, 潘 清, 张 敏, 汪 渊, 刘子如
(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 运用热裂解-MS、TG-DTG-FTIR、热裂解原位-FTIR 研究技术, 研究 GAP 热分解全过程, 提出了可能的热分解机理。

关键词: 物理化学; 聚叠氮缩水甘油醚(GAP); 热分解; MS; FTIR; 化学动力学

中图分类号: TQ560.72; O657.33

文献标识码: A

1 引 言

GAP(聚叠氮缩水甘油醚)是广泛应用于推进剂中的含能增塑剂、粘接剂。各国对 GAP 推进剂都在进行广泛的研究^[1,2],但是对 GAP 的热分解全过程的实时跟踪研究未见报导。本文介绍了用热重-微商热重-付里叶变换红外光谱联用技术(TG-DTG-FTIR)、热裂解-质谱(MS)联用技术和热裂解原位池 FTIR 技术实时跟踪 GAP 分解全过程的气相和凝聚相分解产物,研究了 GAP 的热分解机理。

2 实 验

热裂解原位池 FTIR 实验,采用厦门大学的热裂解原位池,加热速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,由室温升至 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,实时跟踪红外仪为 Nicolet 60SXR FTIR 仪,制样方式为 KBr 涂片,光谱采集速率为 $8.8\text{ files}\cdot\text{min}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,检测器为 DTGS。

TG-DTG-MS 联用技术采用 HP5988MS 仪,升温速率为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,由室温升至 $480\text{ }^{\circ}\text{C}$,激发源为 EI 离子源。

热分析-FTIR 联用技术采用 Mettler Teledo TGA/SDTA 851 e 热分析仪和 Nicolet Nexus 670 FTIR 仪, He

气氛,升温速率为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,接口温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,分辨率为 8 cm^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 GAP 的热分解气相产物

由 TG-DTG-FTIR 试验结果(图 1)可见,GAP 在约 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现最大热失重峰,质量损失约 50%,FTIR 同时检测出 NH_3 和 CO 。

热裂解-MS(表 1)的热分解主要气相产物是 N_2 、 NH_3 、 HCHO 还有较大量的 HCN 和 $\text{H}_2\text{-C=C=O}$,另外还有 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_4 和 H_2O 。Arisawa^[3]采用 T-Jump/FTIR 检测出 GAP 在快速分解(升温速率为 $600\sim 800\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$)20 s 内的产物时,也证实了上述产物的存在。

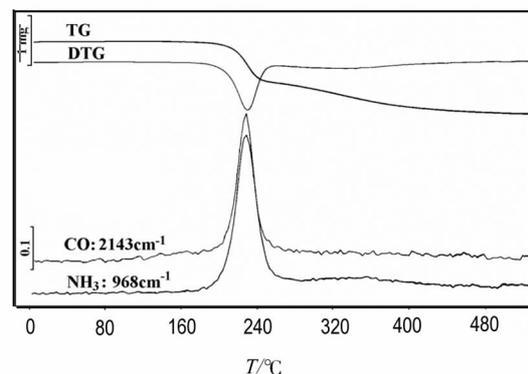


图 1 GAP 的 TG-DTG-FTIR 曲线

Fig.1 Curves TG-DTG-FTIR of GAP

收稿日期: 2002-08-27; 修回日期: 2003-03-30

作者简介: 陈智群(1965-),女,高级工程师,从事火炸药理化检测和红外光谱分析工作。

表1 GAP 热裂解-MS 相对丰度值
Table 1 Relative abundance of GAP by
therolysis-MS technique

m/z	可能的产物	温度/°C		
		150	180	230
16	CH ₄	1.6	4.7	9.6
17	NH ₃	4.6	8.1	14.7
18	H ₂ O	17.7	13.9	17.9
27	HCN, C ₂ H ₃ ⁺	11.0	16.4	27.8
28	N ₂ , C ₂ H ₄ , CO	100	100	100
30	HCHO	20.1	32.0	53.6
42/43	H ₂ CCO, N ₃ /HN ₃	36.9/35.0	36.7/55.4	62.0/77.7
44	CO ₂	22.2	34.5	58.2
99	GAP 单体	1.19	1.72	2.58

3.2 凝聚相产物

使用热裂解原位-FTIR 技术测得 GAP 热分解凝聚相红外图谱随温度变化(见图2), GAP 特征基团—N₃ (2101 cm⁻¹)的 IR 吸收强度首先在约 180 °C 开始降低, 220 °C 时下降速率达最大, 紧接着是 C—O—C (1120 cm⁻¹), CH₂ 和 CH(2984 cm⁻¹) 特征吸收强度降低, 同时 C=O (1729 cm⁻¹)、亚胺 C=N—H (1650 cm⁻¹) 或烯醛 C=O(1679 cm⁻¹) 吸收出现, 并达到最大吸收。特征基团 C—O—C 的消失过程稍后于—N₃ 和 C=N—H (1650 cm⁻¹), 且生成的烯醛基团的最大降低速率和温度延后 20 ~ 50 °C, 这说明在—N₃ 基团裂解的同时, 虽然 GAP 也开始部分解聚成单体, 但单体骨架的分解显然是要迟于—N₃ 基团, CH₂ 或 CH 降低的最大速率点出现在 230 °C 晚于—N₃, 也证明这一点。

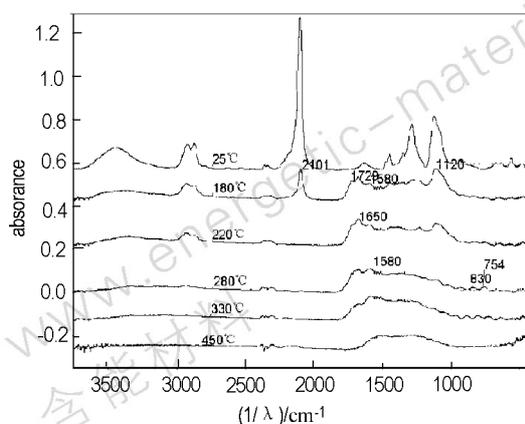


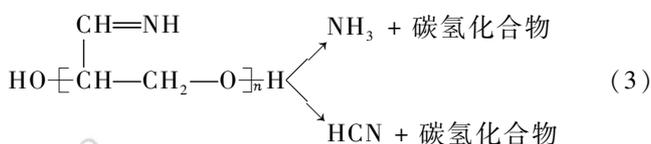
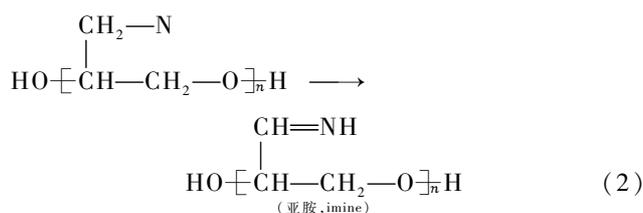
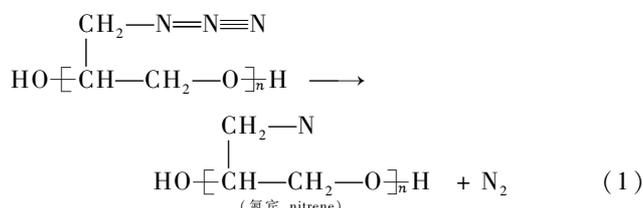
图2 GAP 分解凝聚相产物的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of solid phase decomposition products of GAP

随着温度的继续升高, 反应进入第二阶段 GAP 骨架的裂解, 部分产物会发生聚合反应, 生成具有芳香环特征吸收(1602、1580、830、754 cm⁻¹)的中间体, 温度继续升高至 450 °C, 芳香环特征吸收消失, 热裂解残余为棕黑色。

3.3 GAP 热分解机理

上述 GAP 热分解产物分析已表明, 它分解的主要气相产物是 N₂、NH₃、HCN、H₂CCO、CO、CO₂、C₂H₄、HCHO 等, 热裂解原位-FTIR 分析表明 GAP 的—N₃ 基团首先分解消失, 生成的亚胺 R—C 基团也随之消失, 认为 GAP 经下列反应(1)、(2)、(3)步骤完成第一阶段分解。



这种反应过程已为许多研究者所证实^[4,5], 都认为烷基叠氮化合物 RN—N₂ 键的断裂是它们的热分解的最初步骤(反应(1)), 生成的氮宾经重排生成亚胺(反应(2)), 后者再经 H 转移和自由基再结合生成 NH₃ 或经 C—C 键断裂生成 HCN(反应(3))。

GAP 的第二阶段的热分解, 是中间产物再分解或相互作用或生成某些耐高温的聚合物, 这些产物包括 C₂H₄、H₂—C=C=O、CH₄、CO 和芳香类凝聚相物质。

(下转 162 页)

- [2] Locke J G. Thermal purification of TATB containing chloronitrobenzene [P]. DE82022475/HDM.

Purification of Trichlorotrinitrobenzene

WANG Jun, DONG Hai-shan

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

Abstract: Trichlorotrinitrobenzene (TCTNB) with purity of 89% was dissolved in 1,2-dichloroethane at 45 °C. The obtained solution was quenched to precipitate the solid. Filtrating and drying at 80 °C for 16 h gave TCTNB with purity of 99.2%. The crystal structure of TCTNB was determined with X-ray diffraction.

Key words: physical chemistry; trichlorotrinitrobenzene (TCTNB); recrystallization; X-ray diffraction

(上接 159 页)

参考文献:

[1] Brill T B, Brush P J. Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO [J]. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 1992, 339: 377 – 385.

[2] Oyumi Y, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 12. Infrared spectral and rapid thermolysis studies of azide-containing monomers and polymers [J]. Combust. Flame, 1986, 65: 127 – 135.

[3] Arisawa H, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 71. Structure-decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of GAP [J]. Combust. Flame, 1998, 112: 533 – 544.

[4] Yehuda H, Yeshayahu B E. Infrared laser-induced decomposition of GAP [J]. Combust. and Flame, 1994, 96: 212 – 220.

[5] Kubota N, Sonobe T. Combustion mechanism of polymer [J]. Propell. Explos. Pyrotechnics, 1988, 13: 172 – 177.

An Investigation on Thermal Decomposition Mechanism of GAP by Spectroanalysis

CHEN Zhi-qun, PAN Qing, ZHANG Min, WANG Yuan, LIU Zi-ru

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

Abstract: The whole process of the thermal decomposition of GAP was investigated by thermolysis-MS, TG-DTG-FTIR, *in-situ* thermolysis-FTIR coupling techniques, and possible mechanisms of GAP's thermal decomposition is proposed. It has been proved that the major decomposition products in the gas phase include N_2 , NH_3 , $HCHO$, HCN , $H_2C=CO$ etc. In the condensed phase, the formation of some aromatic intermediates was observed, and when temperature raised to 450 °C, the characteristic absorbances of aromatics disappeared and a black-brown residue was formed.

Key words: physical chemistry; GAP; thermal decomposition; MS; FTIR; mechanism