

文章编号: 1006-9941(2000)01-0027-04

## 苯并氧化呋咱化合物的热分解

王 鹏, 温玉全, 金韶华, 松全才

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 用 DTA 技术研究了八种苯并氧化呋咱化合物的热分解。结果表明, 苯环上氧化呋咱基团的增加可导致相应化合物热分解活化能  $E$  下降; 苯环上其它基团的存在也改变  $E$  值, 苯并三氧化呋咱 (BTF) 热分解速率与 RDX 相近。

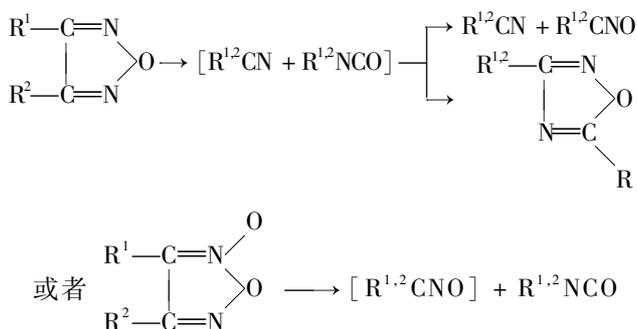
**关键词:** 苯并氧化呋咱; 热分解; 苯并三氧化呋咱

**中图分类号:** O643.11

**文献标识码:** A

### 1 引言

在气相中, 氧化呋咱化合物的结构对其热分解动力学参数有明显影响。一般来讲, 氧化呋咱的热分解过程<sup>[1]</sup>可表示如下:



BTF 在一定装药条件下的临界爆轰厚度只有 50  $\mu\text{m}$  左右, 因此很有必要研究其热分解行为<sup>[2]</sup>。在本工作中利用差热分析方法研究了下列化合物的唯象热分解动力学, 样品分别为: 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱 (DADNBF), 5-甲氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱 (MADNBF), 5-乙酰氨基-6-硝基苯并氧化呋咱 (ACNBF), 5-甲氨基-4-硝基-氧化呋咱并 [4,3-h] 苯并氧化呋咱 (MANFBB), 7-乙酰氨基苯并二氧化呋咱 (ACBDF), 6-硝基苯并二氧化呋咱 (NBDF), 苯并三氧化呋咱 (BTF), 二(5-苯并氧化呋咱基) 砜 (DBFS)。

收稿日期: 1999-08-16 修回日期: 1999-12-28

**作者简介:** 王鹏 (1951-), 男, 副教授, 从事含能材料及精细有机化学品合成研究, 在国内外发表论文 5 篇。

### 2 结果与讨论

利用 DTA 方法研究了上述八种样品的热分解唯象动力学。用 Kissinger 法<sup>[3]</sup>, Ozawa 法<sup>[4]</sup> 求得了表观热分解活化能, 利用 Rogers Smith 法<sup>[5]</sup> 计算出热分解反应的指前因子 ( $A$ ), 分别计算了 200  $^{\circ}\text{C}$ 、727  $^{\circ}\text{C}$  时热分解反应速率常数 ( $k$ )。计算结果见表 1。

**表 1 苯并氧化呋咱化合物的热分解唯象动力学参数**  
**Table 1 Formal kinetic parameters of thermal decomposition of benzofuroxan compounds**

化合物	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A$	$k_{200^{\circ}\text{C}}/\text{s}^{-1}$	$k_{727^{\circ}\text{C}}/\text{s}^{-1}$
DADNBF	$420.31 \pm 4.97$	39.48	$1.19 \times 10^{-7}$	$3.33 \times 10^{17}$
MANFBB	$139.33 \pm 3.98$	14.96	0.374	$4.75 \times 10^7$
ACNBF	$106.64 \pm 3.87$	11.53	0.575	$9.17 \times 10^5$
MADNBF	$330.94 \pm 4.04$	35.90	0.23	$4.08 \times 10^{18}$
ACBDF	$238.65 \pm 3.27$	28.77	$2.65 \times 10^2$	$2.02 \times 10^{16}$
NBDF	$161.77 \pm 3.79$	17.84	0.96	$2.46 \times 10^9$
BTF	$160.03 \pm 4.43$	15.25	$3.87 \times 10^{-3}$	$7.69 \times 10^6$
DBFS	$173.24 \pm 4.30$	18.12	$9.80 \times 10^{-2}$	$1.17 \times 10^9$

由表 1 可看出, 随苯环上氧化呋咱基团增加, 其化合物热分解的  $E$  值下降。例如: 一取代的 DADNBF 的  $E$  值最大, 为  $420.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 二取代的 MADNBF 的  $E$  值是  $330.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而含有三个氧化呋咱基团的 BTF 的  $E$  值只有  $162.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于一取代化合物而言, 苯环上其它基团的性质、数量也对其热分解  $E$  值有影响。例如: DADNBF 的苯环上还存在两个硝基、两个氨基, 在某种程度上和热安定性高的三氨基三硝基苯 (TATB) 近似, 因此 DADNBF 的  $E$  值最大,  $k_{200^{\circ}\text{C}}$

的值最小。但 DADNBF 的  $E$  值过高,与常见化合物的值相差过远,这可能与该物质处于固相热分解,在高温下晶体迸裂<sup>[6]</sup>,以致发生畸变有关。

苯并氧化呋咱热分解  $E$  值为  $164.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 苯环上引入一个硝基(在 4 位或 5 位)则使  $E$  值分别下降为  $156.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $157.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[1]</sup>。当再引入一个乙酰氨基时,相应化合物 ACNBF 的  $E$  值只有  $106.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。4,6-二硝基苯并氧化呋咱的  $E$  值为  $158.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而多含一个甲氨基的 MANFBF 的  $E$  值降到  $139.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这几个化合物热分解  $E$  值的降低表明:若苯基上已含有硝基基团时,再引入碱性基团会使相应化合物的  $E$  值下降。ACNBF(含有乙酰氨基),MANFBF(含有甲氨基)的  $E$  值分别只是苯并氧化呋咱的 64.68% 和 84.51%。

化合物 MADNBF、ACNBF 的区别在于取代基性质不同,前者为甲氨基团,后者是乙酰氨基团。就碱性而论,甲氨基的碱性强于乙酰氨基,表现为 ACNBF 的  $E$  值较 MADNBF 小。含有两个氧化呋咱基团的化合物以 NBDF 的  $E$  值最小( $161.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),这不但和化学结构有关,也和其熔点低( $159.5 \text{ }^\circ\text{C}$ )有关。BTF 的  $E$  值较低,这可能和苯环上有三个较为庞大的取代基团形成了空间障碍有关,但也不排除在研究条件下,与 BTF 处于熔态有关。化合物 DBFS 的结构和上述的结构不同,分子结构对称,但由于其熔点不高,表现为  $E$  值也较低, $k_{200^\circ\text{C}}$  也较小。总的看来,以含有两个氨基、两个硝基的 DADNBF、结构对称的 BTF、DBFS 的热分解速率( $k_{200^\circ\text{C}}$  表示)最小。

BTF 在  $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时的 DTA 曲线如图 1 所示。在  $191.1 \text{ }^\circ\text{C}$  时,DTA 曲线出现弱吸热峰,但峰面积不大,近似于晶型转变,而后基线随  $T$  升高而上移,表明存在放热分解反应,自  $211.0 \text{ }^\circ\text{C}$  起出现快速热分解。由 Kissinger 法和 Ozawa 法算得的  $E$  值分别为  $163.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $162.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但是根据文献<sup>[1]</sup>数据,当 BTF 处于固态时,其表观  $E$  值为  $189.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $T = 170 \sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$ )。而处于熔态和对称三硝基苯溶液中的 BTF 的  $E$  值均为  $173.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (熔态时温度为  $200 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ),本文求得的  $E$  值和文献中熔态 BTF 的  $E$  值相近,表明在研究条件下,BTF 以熔态进行热分解,这也表明 DTA 曲线上的小吸热峰应为熔化峰而非晶型转变峰。

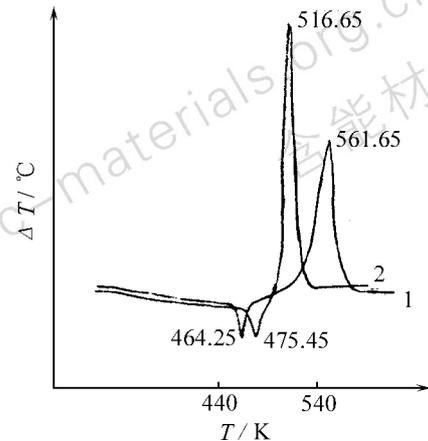


图 1 BTF、DBFS 的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of thermal decomposition of BTF, DBFS

1—BTF, 2—DBFS

唯象动力学的数据表明,氧化呋咱化合物的化学结构对热分解反应的特性有明显影响。放热峰前的 DTA 曲线形状表示化合物热分解反应速率特性和加速趋势。如果热分解反应开始后,曲线走向陡峭,表示反应加速很快,反应剧烈。如以峰高  $h$  (代表反应处于极大速率时放热速率)和半峰宽  $b$  (表示加速反应进行的温度范围,以  $T_0 \sim T_p$  表示)的比值表示反应加速阶段特性时,可看出:凡是  $h/b$  值大的表示反应剧烈,比值小则反应和缓。因此,可用  $h/b$  初步定量地表达热分解反应发展的快慢和加速趋势。在图 1~4 和表 2 中分别列出了这几种化合物的 DTA 曲线和曲线的反应动力学特性。

表 2 苯并氧化呋咱化合物的热分解数据 ( $\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Table 2 Thermal decomposition data of benzofuroxan compounds at heating rate of  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

化合物	$T_m$ <sup>1)</sup> / $^\circ\text{C}$	$h/b$ <sup>2)</sup>	$T_0$ <sup>3)</sup> / $^\circ\text{C}$	$T_p$ <sup>4)</sup> / $^\circ\text{C}$	$\Delta T$ <sup>5)</sup> / $^\circ\text{C}$
DADNBF	—	11.2	233.1	295.5	62.4
MANFBF	—	6.6	177.5	218.1	40.6
ACBDF	146.8	8.1	151.8	158.1	6.3
DBFS	202.3	6.4	217.1	243.5	26.4
NBDF	159.5	6.3	169.1	211.6	42.5
MADNBF	169.1	2.8	181.3	248.1	66.8
BTF	191.1	2.3	211.0	288.5	77.5
ACNBF	122.3	1.96	161.7	220.4	58.7

注: 1)  $T_m$  为熔点; 2)  $h/b$  为反应特性常数; 3)  $T_0$  为放热峰开始对应温度; 4)  $T_p$  为放热反应曲线峰顶温度; 5)  $\Delta T = T_p - T_0$

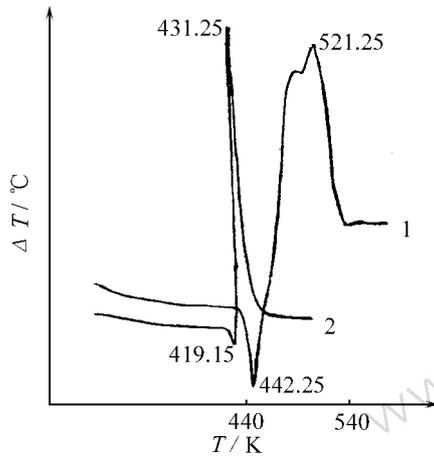


图 2 MADNBF、ACBDF 的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of thermal decomposition of MADNBF, ACBDF

1—MADNBF, 2—ACBDF

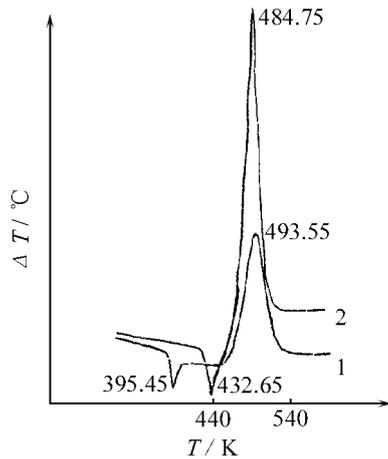


图 3 ACNBF、NBDF 的 DTA 曲线

Fig. 3 DTA curves of thermal decomposition of ACNBF, NBDF

1—ACNBF, 2—NBDF

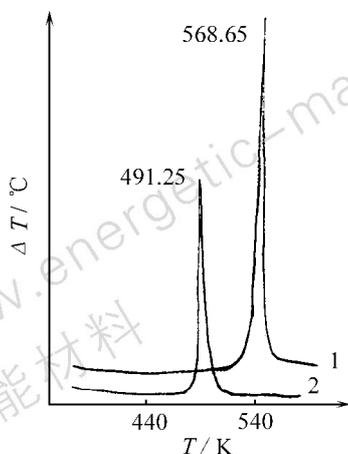


图 4 DADNBF、MANFBF 的 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curves of thermal decomposition of DADNBF, MANFBF

1—DADNBF, 2—MANFBF

在熔态下热分解的几种苯并氧化呋咱的曲线外形各有特点, DBFS、ACBDF、MADNBF、NBDF 的反应曲线较陡峭(见图 1、2、3),  $h/b$  值在 2.8 ~ 8.1 之间, 而且当样品熔融后, 即开始剧烈的热分解反应; MADNBF 放热反应呈现两个峰, 表明其反应发展过程呈多个阶段。由图 3 看出 ACNBF 熔点较低(122.3 °C), 但熔融后热分解反应速率不快, 先出现一段基线, 而后才开始快速放热反应,  $h/b$  值只有 1.96, 即反应进行相对和缓。BTF 和 ACNBF 类似, 熔融后热分解反应速率也较小, 存在一段 DTA 基线, 而后才开始热分解。利用此特点, 可在高真空条件下, 使熔态的 BTF 受热蒸发喷镀在其它材料表面, 用于制造可传递爆轰的薄膜<sup>[2]</sup>。和典型炸药 RDX 相比<sup>[7]</sup>, BTF 的熔点稍低, 但其  $T_p$  值(287.7 ~ 288.5 °C)却较高, 而  $E$  值则明显低于 RDX ( $E_{RDX} = 223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>。由图 4 看出 DADNBF 的反应峰形陡峭,  $h/b$  值为 11.2, 说明其热分解反应十分剧烈, 不存在任何吸热峰表明反应在固相状态进行, 相应的  $E$  值也最大; MANFBF 也在固相下热分解, 但  $h/b$  值只有 6.6, 相应的  $E$  值也较小, 说明反应进行较 DADNBF 和缓。

综上所述, 苯并呋咱类化合物的热分解特性不同, 表现在唯象动力学数据、分解时样品处的相态和热分解曲线外形的变化几个方面。

### 3 结 论

(1) 随分子结构的不同, 所研究的苯并氧化呋咱样品的热分解唯象动力学特性值发生变化, 表观活化能值在 160 ~ 420  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  范围内变化, 反应性质也有变化。

(2) 苯并氧化呋咱的化学结构不仅影响其热分解唯象动力学参量( $E, A$ ), 而且还影响化合物的熔点, 熔点的高低又影响 DTA 条件下样品热分解时处的相态, 从而影响样品热分解动力学特性。因此, 苯并氧化呋咱的化学结构从多个方面地影响其热分解动力学特性。

#### 参考文献:

- [1] Манелис Г В, Назин Г М, Рубцов Ю И, Струнин В А. Термическое разложение и горение ВВ и порохов. Наука, Москва, 1996, гл. 8.
- [2] Филипов И. А. Лицное сообщение, 1998, июнь.
- [3] Kissinger H E. Anal. Chem., 1957, 29: 1702 - 1706.

- [4] Ozawa T. Bull. of Chem. Jap., 1965, 38: 1881 – 1886.
- [5] Rogers R N, Smith L C. Anal. Chem., 1967, 39: 1024 – 1025.
- [6] 金韶华, 薛明, 松全才. 重铬酸铵和环四亚甲基四硝胺的热分解—Prout-Tompkins 效应研究[J]. 含能材料, 1997, 5(1): 39 – 43.
- [7] 金韶华. 添加剂对硝胺类炸药热分解和撞击感度的影响[D]. 北京理工大学, 1992.

## Thermal Decomposition of Benzofuroxan Compounds

WANG Peng, WEN Yu-quan, JIN Shao-hua, SONG Quan-cai

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** A study has been made of thermal decomposition of some benzofuroxan compounds by using DTA technique. The samples studied benzofuroxan are 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (DADNBF), 5-methylamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (MADNBF), 5-acetylamino-6-nitrobenzofuroxan (ACNBF), 5-methylamino-4-nitrofuran-[4,3-h]benzofuroxan (MANFBBF), 7-acetylamino-6-nitrobenzofuroxan (ACBDF), 6-nitrobenzofuroxan (NBDF), benzotrifuroxan (BTF), bi(5-benzofuroxan)-sulfone (DBFS).

The formal kinetic parameters of thermal decomposition have been calculated by methods of Kissinger and Ozawa. Analyzing calculated results, we find out that the chemical structure of above-mentioned compounds greatly influence on the formal value of activation energy of thermolysis ( $E$ ) and of exponential factor ( $A$ ). The formal value of  $E$  changes in the range of 160 ~ 240 kJ · mol<sup>-1</sup>. At the same time the shape of DTA curve, e. g. the property of acceleration period, changes in various way. Increasing the number of furoxan introduced to benzenic nucleus makes the value of  $E$  of benzofuroxan compounds lower. For example, the maximum value of  $E$  demonstrates one substitution compound DADNBF ( $E = 420.31$  kJ · mol<sup>-1</sup>), meanwhile the minimum  $E$  demonstrates BTF (three substitution compound). Another substitution groups, for example, amino-, nitro-, methylamino- and carbonyl group do the similar effect on the value of  $E$  of these compounds, because chemical structure of compounds determines some physical property of compounds, for example, melt point. As well known, the state of sample influences on the thermal decomposition rate and acceleration trend of samples under the DTA conditions, therefore, it is difficult to judge the complicated effect of chemical structure of above-mentioned benzofuroxan compounds. The results of investigation show that the decomposition rate of BTF is similar to that of RDX.

**Key words:** benzofuroxan; thermal decomposition; benzotrifuroxan (BTF).