

文章编号:1006-9941(2021)08-0705-08

耐热炸药 NBTP 的合成反应优化及热分解性能

张倩^{1,2},刘宁^{1,2},马玲¹,段秉蕙¹,卢先明^{1,2},王伯周^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为研究耐热炸药 2,4,8,10-四硝基-苯基吡啶基-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯(NBTP)的合成工艺及热性能,以苯并三氮唑和 2-氯-3-硝基吡啶为原料,通过取代、环化和硝化三步反应合成出了耐热炸药 NBTP。采用红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)对产物进行了结构表征,并对环化反应进行了工艺条件优化;采用差示扫描量热仪和热失重分析仪对 NBTP 的热分解及热失重历程、热分解动力学及相关热爆炸参数进行了研究。结果表明:当亚磷酸三乙酯与 1-(3-硝基-2-吡啶)-1H-苯并三唑(BTP)的投料比为 3:1 时,环化反应收率最高(83.44%);NBTP 仅存在一个剧烈的放热阶段,该放热阶段的起始分解温度为 388.79 °C,分解峰温在 406.23 °C;NBTP 的热分解反应动力学方程为 $da/dt=(6.36 \times 10^{14}/\beta)(1-\alpha)\exp[-2.34 \times 10^5/(RT)]$,热分解反应的活化熵、活化焓及活化自由能分别为 $23.60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $228.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $213.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;自加速分解温度 T_{SADT} 为 655.11 K。

关键词: 耐热炸药;2,4,8,10-四硝基-苯基吡啶基-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯(NBTP);合成;热分解动力学

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021042

1 引言

随着现代军事科学技术、航天事业以及深海油气田开发等相关领域的飞速发展,对于炸药的使用环境和各种极端条件下其所具备的耐热性能、能量水平提出了更高的要求。耐热炸药由于具有优良的热安定性、较高的能量、适当的撞击感度等优点^[1],其设计、合成及热性能研究成为了含能材料领域的热点之一^[2]。

目前,国内外报道的耐热炸药主要基于含硝基的共轭体系共价化合物,代表化合物有 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS)^[3-4]、1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)^[5-6]、2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡啶(LLM-105)^[7-8]、2,6-双(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)^[9-10]、四硝基-2,3,5,6-二苯并-1,3a,4,6a-四氮杂戊搭烯(TACOT)^[11-13]、九硝基联三苯(NONA)^[14]。

其中,TACOT由美国 Dupont公司首先完成了其制备,并于1962年解密而公诸于世^[15]。TACOT是具有四个氮原子且两个氮原子位于桥头的稠环芳香系统,高度的芳香性赋予了四氮杂戊搭烯类化合物优异的耐热性能和较低的机械感度。实验数据指出,其热分解温度高于 TATB^[16-17],撞击感度略低于 TNT。但是,TACOT的合成工艺较为复杂,在一定程度上限制了其进一步应用。为了进一步提高能量水平,简化合成工艺,Maquestiau等^[18]于1986年首次报道了NBTP的制备方法,并通过质谱和红外光谱对其结构进行了表征。2005年,Huynh等^[19]优化了该化合物的制备方法,并对其单晶结构,能量特性等进行了较为详细的研究。结果表明,NBTP的晶体密度 $1.868 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $7430 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ (压药密度 $1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),爆压 294 kbar ($2.94 \times 10^7 \text{ kPa}$),该化合物的热分解峰温 375 °C,其耐热性能高于传统的 TATB,是一种综合性能较好的耐热炸药。

Huyuh等^[19]虽然公开了NBTP的合成路线及相关性能参数,但并未报道该化合物的具体合成条件,同时,有关该化合物的热性能报道亦不详尽。特别是其中间体苯基吡啶基-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯(BTP)的合成过程中,需使用大量的亚磷酸三乙酯,工艺环保

收稿日期:2021-03-01;修回日期:2021-04-29

网络出版日期:2021-06-08

基金项目:国家自然科学基金资助(21703168)

作者简介:张倩(1982-),女,副研究员,主要从事含能材料设计、合成及性能研究。e-mail:qian3545267@163.com

通信联系人:刘宁(1984-),男,研究员,主要从事含能材料设计、合成及性能研究。e-mail:flackliu@sina.com

引用本文:张倩,刘宁,马玲,等.耐热炸药 NBTP 的合成反应优化及热分解性能[J].含能材料,2021,29(8):705-712.

ZHANG Qian, LIU Ning, MA Ling, et al. Synthesis and Thermal Properties of Heat-resistant Explosive NBTP[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(8):705-712.

性差。为此,本课题组前期开展了多巴胺/氧化石墨烯改性的NBTP的制备和热性能研究^[20],但未进一步研究其合成工艺。为了进一步优化反应条件、减少亚磷酸三乙酯用量并降低成本,本研究对该NBTP的合成条件进行了优化,采用差示扫描量热仪(DSC)和热失重分析仪(TG)对NBTP的热分解及热失重历程、热分解动力学及相关热爆炸参数进行了研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

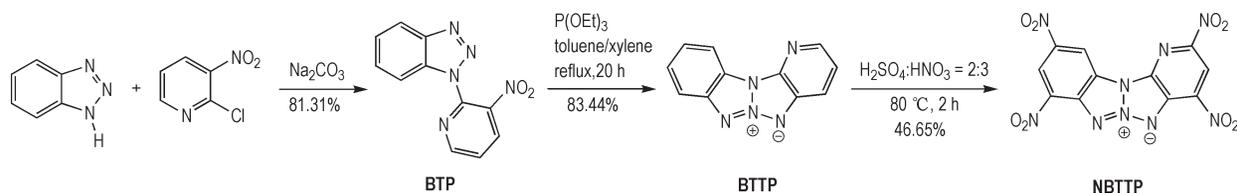
试剂:苯并三氮唑,分析纯,派尼化学试剂厂;2-氯-3-硝基吡啶,亚磷酸三乙酯,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;碳酸钠,分析纯,天津市红岩

化学试剂厂;乙腈,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;二甲苯,浓硫酸、浓硝酸,丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:AV 500型超导核磁共振仪,瑞士Bruker公司;DSC 204HP型差示扫描量热仪,德国Netzsch公司,高纯动态气氛, N_2 流量 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;升温速率 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,实验量 0.5 mg ,试样皿为铝坩埚。TG 209F3型热失重分析仪,德国Netzsch公司,高纯动态气氛, N_2 流量 $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;升温速率 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,实验量 0.5 mg ;LC-20AT高效液相色谱仪,日本岛津公司。

2.2 实验过程

以苯并三氮唑和2-氯-3-硝基吡啶为原料,经过取代、环化和硝化三步反应合成NBTP^[19]。其合成路线如Scheme 1所示:



Scheme 1 The synthesis routes of NBTP

2.3 目标化合物的合成

2.3.1 1-(3-硝基-2-吡啶)-1H-苯并三唑(BTP)的合成

在配有冷凝器和磁力搅拌装置的圆底烧瓶中,加入苯并三氮唑(1.310 g, 11 mmol),2-氯-3-硝基吡啶(1.685 g, 10 mmol),碳酸钠(1.282 g, 12.1 mmol)及10 mL乙腈,充分搅拌至体系均匀后,缓慢升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应48 h,反应结束后,将反应体系冷却至室温后,倒入冰水浴中,过滤洗涤析出的固体,乙腈重结晶,得到BTP产品1.961 g,收率:81.31%。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 1593, 1540, 1493, 1472, 1360, 1237, 1078, 1036, 854, 756; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3-d_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 8.81(d, 1H, Ar), 8.32(d, 1H, Ar), 8.18(t, 2H, Ar), 7.65(t, 1H, Ar), 7.58(m, 1H, Ar), 7.50(t, 1H, Ar); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3-d_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 151.39, 145.25, 141.95, 139.90, 134.49, 131.70, 129.45, 125.39, 123.27, 120.32, 112.73; Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_2$: C 54.77, H 2.93, N 29.03; found C 54.61, H 2.90, N 29.15。

2.3.2 苯基吡啶基-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯(BTTP)的合成

在配有冷凝器和磁力搅拌装置的圆底烧瓶中,加入BTP(3.618 g, 15 mmol),亚磷酸三乙酯(7.477 g,

45 mmol)及20 mL二甲苯,充分搅拌至体系均匀后,缓慢升温至 $125\text{ }^\circ\text{C}$,反应24 h,反应结束后,蒸出体系内二甲苯溶剂,冷却至室温,过滤析出的固体,二甲苯重结晶,得到BTTP产品2.618 g,收率:83.44%。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 1670, 1579, 1508, 1459, 1436, 1387, 1315, 1277, 1223, 1143, 1010, 969, 862, 802, 743; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3-d_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 8.48(d, 1H, Ar), 8.27(d, 1H, Ar), 8.13(d, 1H, Ar), 7.91(d, 1H, Ar), 7.59(t, 1H, Ar), 7.50(m, 2H, Ar); $^{13}\text{C NMR}$ (400 MHz, CDCl_3-d_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ : 143.87, 142.57, 137.28, 136.07, 126.75, 123.41, 123.24, 121.89, 124.40, 116.63, 110.60; Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_5$: C 63.15, H 3.37, N 33.48; found: C 63.32, H 3.43, N 33.29。

2.3.3 2,4,8,10-四硝基-苯基吡啶基-1,3a,6,6a-四氮杂戊搭烯(NBTP)的合成

在配有冷凝器和磁力搅拌的圆底烧瓶中加入12 mL浓硫酸,冰水浴降温至 $5\text{ }^\circ\text{C}$,向体系中分批缓慢加入BTTP,待BTTP充分溶解后,控制反应温度在 $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 缓慢滴加18 mL浓硝酸,浓硝酸滴加完毕后,于 $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续反应10 min,将反应体系缓慢升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$,继续反应2 h,反应结束后,将反应体系冷却至

室温,缓慢倒入冰水浴中,过滤并洗涤所得橙黄色固体,丙酮分散后即得 NBTP 产品 1.946 g,收率:46.65%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3089, 1616, 1540, 1451, 1416, 1336, 1242, 1122, 937, 781, 726; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 $^\circ\text{C}$) δ : 9.29(s, 1H, Ar), 9.30(d, 1H, Ar), 9.38(d, 1H, Ar); ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 $^\circ\text{C}$) δ : 143.87, 142.57, 137.28, 136.07, 126.75, 123.41, 123.24, 121.89, 124.40, 116.63, 110.60; Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{N}_9\text{O}_8$: C 33.95, H 0.78, N 32.29; found: C 33.86, H 0.82, N 32.37。

3 结果与讨论

3.1 环化过程的条件优化

在 NBTP 中间体的制备过程中,亚磷酸三乙酯作为重要的反应物兼溶剂,对反应的进行有着重要的影响。一方面,亚磷酸三乙酯具有还原性,在加热条件下发生 Cadogan 反应将 BTP 中的硝基还原成氮宾,然后氮宾进攻分子内苯并三唑环上 2-位的氮原子生成四

氮杂戊搭烯环,而亚磷酸三乙酯自身夺取氧原子后生成磷酸三乙酯;另一方面,亚磷酸三乙酯极性较大,对于多氮杂环化合物溶解性好,因此在 Cadogan 反应中可同时兼作反应物和溶剂,避免额外溶剂的使用。亚磷酸三乙酯参与反应的原理如 Scheme 2 所示。

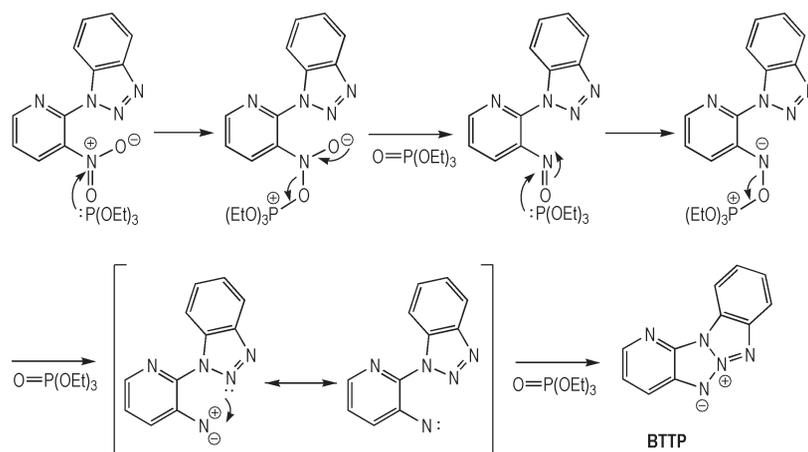
据文献[21]报道,在制备类似化合物时亚磷酸三乙酯的用量高达 6 倍之多。因此,本研究对环化反应的条件进行了优化,主要研究亚磷酸三乙酯与 BTP 投料比对反应收率的影响,反应收率和纯度结果见表 1。

表 1 亚磷酸三乙酯用量对反应收率的影响

Table 1 Relation between the molar ratio of triethylphosphite and 1-(3-nitropyridin-2-yl)-1H-benzo[1,2,3]triazole (BTP)

$n_{\text{P}(\text{OEt})_3}/n_{\text{BTP}}$	$\eta/\%$	purity/%
6:1	79.60	98.5
4:1	80.55	99.2
3:1	83.44	99.6
2:1	52.90	96.1

Note: $n_{\text{P}(\text{OEt})_3}$ and n_{BTP} are the molar values of triethylphosphite and BTP, respectively. η is the product yield of BTP.



Scheme 2 Mechanism of cyclization reaction

结合表 1 及 scheme 2 可以看出,理论上,亚磷酸三乙酯与原料 BTP 的投料比大于或等于 2:1,反应就能正常进行。但是,当亚磷酸三乙酯与 BTP 投料量为理论当量比 2:1 时,随着反应的进行,亚磷酸三乙酯逐渐减少,由于浓度效应使得反应很难进行彻底,从而导致收率较低;反之,由于亚磷酸三乙酯在反应中兼做溶剂,在实际操作过程中也发现,亚磷酸三乙酯对产物 NBTP 也具有一定的溶解性,同时,该物质的沸点较高,很难除去,因此当投料量过大时,在反应后处理过程中,因亚磷酸三乙酯的溶解性损失掉的产物就会增

多,从而导致收率具有一定程度的下降。研究发现 NBTP 的纯度与其收率成正相关性,当亚磷酸三乙酯与 BTP 投料比为 3:1,其收率和纯度均达到最高值,分别为 83.44% 和 99.6%。

3.2 差示扫描量热分析

NBTP 的热分解曲线如图 1 所示。

由图 1 可以看出:在测试温度范围内,该化合物仅存在一个剧烈的放热阶段,该放热阶段的外推起始分解温度为 388.79 $^\circ\text{C}$,分解峰温在 406.23 $^\circ\text{C}$ 。NBTP 的热分解温度大于 350 $^\circ\text{C}$,说明 NBTP 化合物具有良

好的耐热性能,这是由于NBTP分子结构中存在戊搭烯环,使整个分子结构成为一个大的 π 键离域体系,从而提高了化合物的热稳定性。

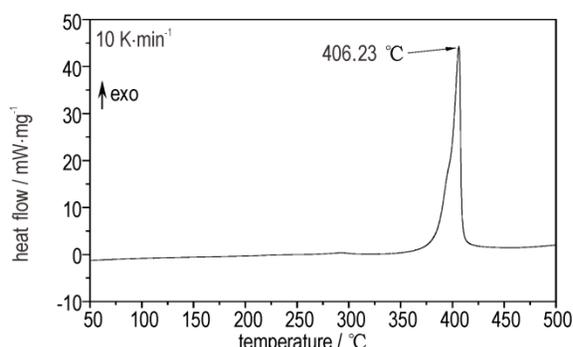


图1 10 K·min⁻¹时NBTP的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of NBTP at a heating rate of 10 K·min⁻¹

3.3 热失重实验分析

NBTP的热失重曲线如图2所示。

由图2NBTP的热失重曲线可以看出:在实验温度范围内,NBTP的热分解反应只有一个失重阶段,在380~390 °C开始热分解,当温度达到388.90 °C时,其质量损失约为5%;当温度升至500 °C时,残渣质量约为33%。由图2DTG曲线可知,该化合物在380~430 °C具有较窄的热失重分解峰,说明该温度范围内,化合物的热分解对温度极为敏感,可以在较短的温度范围分解完毕,同时,可以看出NBTP发生最大质量损失时的温度在414.90 °C。综上所述,TG-DTG所体现的热性质与DSC曲线基本吻合。

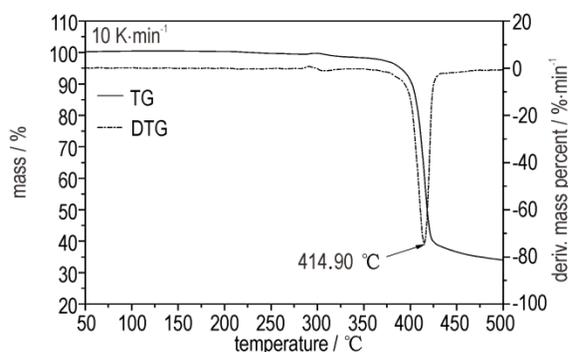


图2 10 K·min⁻¹ NBTP的TG-DTG曲线

Fig.2 TG-DTG curves of NBTP at a heating rate of 10 K·min⁻¹

3.4 非等温热分解动力学

为了揭示化合物NBTP热分解反应机理,获得相应的动力学参数(表观活化能 E_a 、指前因子 A)及最可几动力学方程,在不同升温速率(5, 10, 15, 20 K·min⁻¹)下获得了DSC曲线(如图3所示)以及 T_e 和 T_p 值(见表2)。

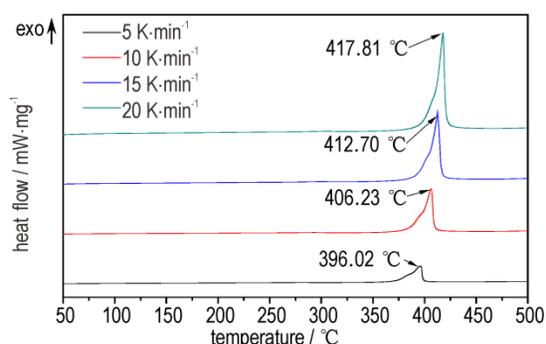


图3 NBTP在不同升温速率下的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of NBTP at different heating rates

由于Kissinger法^[22]和Ozawa法^[23]均不涉及模式函数的选择,是较常用的两种非等温动力学研究方法^[24]。因此,本研究首先采用基础的Kissinger法和Ozawa法对NBTP的热分解动力学参数进行计算,计算过程及结果见下文所述。

根据NBTP在不同升温速率时DSC热分解曲线的峰温,用Kissinger法通过线性回归求得热分解动力学参数。

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln \frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{RT_{pi}} \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

式中, β_i 为试样升温速率,°C·min⁻¹; T_{pi} 为DSC曲线上的第一个峰温,K; E_k 为表观活化能,J·mol⁻¹; A_k 为指前因子,s⁻¹; R 为理想气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹。由 $\ln \beta_i / T_{pi}^2 - 1/T_{pi}$ 的关系,经回归分析求得NBTP的表观活化能 E_k 及指前因子 A_k 列于表2。

通过不同升温速率下的DSC曲线用非等温法进行热分解动力学研究时,常用的Ozawa公式为:

$$\lg \beta = \lg \frac{A E_0}{R f(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_0}{RT} \quad (2)$$

式中, β 为试样升温速率,°C·min⁻¹; A 为指前因子,s⁻¹; E_0 为表观活化能,J·mol⁻¹; T 为温度,K; R 为理想气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; α 为反应深度; $f(\alpha)$ 为机理函数的积分形式。由 $\ln \beta_i - 1/T_{pi}$ 的关系,经回归分析求得NBTP的表观活化能 E_0 及指前因子 A_0 列于表2。

此外,考虑到活化能随不同反应深度有变化,因此我们又采用了Kissinger迭代法和Ozawa迭代法^[25]对NBTP的热分解动力学进行计算。Kissinger迭代方程和Ozawa迭代方程分别为:

$$\ln \left[\frac{\beta}{Q_4(u) T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{Ef(\alpha)} \right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

$$\ln \left[\frac{\beta}{H(u)} \right] = \ln \frac{0.00484AE}{Rf(\alpha)} - \frac{1.0516E}{RT} \quad (4)$$

其中:

$$u = \frac{E}{RT} \tag{5}$$

$$Q_4(u) = \frac{u^4 + 18u^3 + 88u^2 + 96u}{u^4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120} \tag{6}$$

$$H(u) = \frac{e^{-u}Q_4(u)/u^2}{0.00484e^{-1.0516u}} \tag{7}$$

式中, β 为试样升温速率, $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为表观活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为温度, K ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; α 为反应深度; $f(\alpha)$ 为机理

函数的积分形式。两种方程在求解 E 的过程中, 首先设定 $Q_4(u)=1$ 和 $H(u)=1$, 由 $\ln(\beta/T^2)-1/T$ 和 $\ln\beta-1/T$ 的直线关系, 用最小二乘法从斜率得初值 E ; 然后, 将初值 E 代入 $Q_4(u)$ 和 $H(u)$, 由以 $\ln[\beta/H(u)]-1/T$ 和 $\ln[\beta/Q_4(u)T^2]-1/T$ 的直线关系, 用线性最小二乘法从斜率得新的 E 值; 再将这个修正过的 E 值作为初值, 再次按照上述方式迭代, 可得到另外一个修正值。这样经过几次迭代后, 就会得到满足 E_i-E_{i-1} 小于 $0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的较合理的 E 值。两种迭代法计算的活化能值 E_k' 和 E_o' 列入表 2。

表 2 不同升温速率下 DSC 曲线的参数

Table 2 The parameters determined by DSC curves at different heating rates

β / $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	T_e/K	T_p/K	ΔH / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	Kissinger's method			Ozawa's method			Kissinger's iterative method		Ozawa's iterative method	
				E_k / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A_k / min^{-1}	r_k	E_o / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A_o / min^{-1}	r_o	E_k' / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_k'	E_o' / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_o'
5	643.12	669.17	2699										
10	653.31	679.38	3216	234.38	6.30×10^{14}	0.9986	233.62	6.27×10^{14}	0.9987	239.81	0.9986	228.06	0.9986
15	662.71	685.85	3117										
20	671.09	690.96	3107										

Note: E_k, E_o, E_k' and E_o' are the activation energy values calculated by Kissinger's method, Ozawa's method, Kissinger's iterative method and Ozawa's iterative method, respectively. r_k, r_o, r_k' and r_o' are the linear correlation coefficient values calculated by the four methods above mentioned, respectively. A_k and A_o are the pre-exponential factors calculated by Kissinger's method and Ozawa's method.

从表 2 结果可看出, 四种方法计算的 NBTP 的热分解活化能值较为接近, 且相应线性相关系数 (r_k, r_o, r_k', r_o') 都大于 0.990, 接近于 1, 说明计算结果比较准确。

根据在不同升温速率 β 下的 DSC 曲线原始数据, 整理得到的 α_i (任何时刻的反应分数) 和 T_i (任意点 α 对应的温度) 值 (其中 $i=1, 2, 3, \dots$), 并将其逐一带入 Ozawa 方程中, 得出不同升温速率下的活化能随反应分数的变化曲线 (图 4)。对不同 β 和 α , 通过 Ozawa 法计算得到的 E_a 值是否稳定, 是检验分解机理一致性的标准^[26]。由图 4 可知, α 在 0.20~0.90 之间的 E_a 值变化较小, 且与上述四种方法计算结果相近。

根据非等温热分解的动力学方程^[27]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{8}$$

当 $T=T_p$, 得到:

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2 [-f(\alpha_p)]} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_{pi}} \tag{9}$$

其中, $f(\alpha)$ 为热分解反应机理函数的一阶导数在 α_p 处的数值。将 41 种机理函数^[26]的一阶导数、 T_{pi} 和 β_i 都带

入式 (9) 中, 最后找出相关系数 r 大、偏差 d 小, 逻辑合理的 $f(\alpha)$ 。

根据计算, NBTP 热分解反应过程的最可几机理函数为 16 函数。该机理函数的表达式为: $G(\alpha)=-\ln(1-\alpha)$, $f(\alpha)=1-\alpha$, 其相关系数为 0.9986、偏差为 9.37×10^{-4} , 计算出的表观活化能和指前因子与 Kissinger 方法和 Ozawa 方法的结果最为接近。将 $E_a=234.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A=6.30\times 10^{14} \text{ min}^{-1}$ 带入方程 (3) 中, 得到 NBTP 的热分解动力学方程如式 (10) 所示。

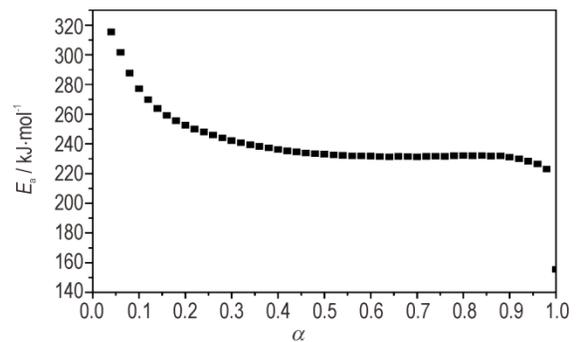


图 4 化合物不同 β 下由 Ozawa 法得到的 $E_a-\alpha$ 曲线图
Fig. 4 $E_a-\alpha$ curve obtained by Ozawa's method at different rates

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{6.36 \times 10^{14}}{\beta} (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{2.34 \times 10^5}{RT}\right) \quad (10)$$

3.5 活化熵、活化焓和活化吉布斯自由能

活化熵、活化焓和活化吉布斯自由能是表征化学物质热性质的重要参数, NBTTP作为耐热含能材料, 有必要对其热性质参数进行表征和计算。由方程(11)~(13)^[28-30]计算得到NBTTP的热分解反应的活化熵(ΔS^\ddagger)、活化焓(ΔH^\ddagger)及活化自由能(ΔG^\ddagger)分别为23.60 J·mol⁻¹·K⁻¹、228.97 kJ·mol⁻¹和213.46 kJ·mol⁻¹。

$$\Delta A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{p0}}\right) = \frac{k_B T_{p0}}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT_{p0}}\right) \quad (11)$$

$$\Delta H = E_a - RT_{p0} \quad (12)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0} \Delta S^\ddagger \quad (13)$$

式中, k_B 为 Boltzmann 常量, 1.3807×10^{-23} J·K⁻¹; h 为 Planck 常量, 6.625×10^{-34} J·s。

3.6 自加速分解温度(T_{SADT})

自加速分解温度(Self Accelerating Decomposition Temperature)是一定包装材料和尺寸的反应性化学物质在实际应用过程中的最高允许环境温度, 是试剂包装品中的反应性化学物质在7日内发生自加速分解的最低环境温度, 该参数与物质的化学及物理性质紧密相连。由此可见, 自加速分解温度(T_{SADT})是一个非常安全的数据, NBTTP作为含能材料, 有必要计算其 T_{SADT} , 为其在实际应用及贮存过程中提供参考数据。 T_{SADT} 的计算, 依据表1, 按照文献, 由式(14)^[31]计算得 $\beta \rightarrow 0$ 时的 T_{e0} 和 T_{p0} 。

$$T_{1,e \text{ or } p} = T_{00,e \text{ or } p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (14)$$

式中, β_i 为试样升温速率, K·min⁻¹; T_{00} 、 T_{e0} 和 T_{p0} 分别为 $\beta \rightarrow 0$ 时的 T_0 、 T_e 和 T_p 值, K。

根据 $T_{SADT} = T_{e0}$, 可得到, NBTTP的 T_{SADT} 和 T_{p0} 分别为655.11 K和657.01 K。根据文献[32]报道, 奥克托金(HMX)的自加速分解温度为546.45 K, 因此, 可以看出, NBTTP比HMX具有更好的贮存稳定性。

4 结论

本研究以苯并三氮唑和2-氯-3-硝基吡啶为原料, 通过取代、环化和硝化三步反应合成出了耐热炸药NBTTP, 在对其进行结构表征的同时, 对合成反应进行了工艺条件优化, 并研究了其热分解动力学及相关热爆炸参数, 得到结论如下:

(1)以苯并三氮唑和2-氯-3-硝基吡啶为原料, 合成出了耐热炸药NBTTP, 对产物进行了结构表征; 研

究了环化反应过程中亚磷酸三乙酯与BTP的投料比对反应的影响, 当亚磷酸三乙酯与BTP的投料比为3:1时, 反应收率最高(83.44%)。

(2)采用差示扫描量热仪和热失重分析仪对NBTTP的热分解及热失重历程, 结果表明: NBTTP仅存在一个剧烈的放热阶段, 该放热阶段的起始分解温度为388.79 °C, 分解峰温在406.23 °C; 同时, 其热分解反应只有一个失重阶段, 在380~390 °C开始热分解, 当温度达到388.90 °C时, 其质量损失约为5%; 当温度升至500 °C时, 残渣质量约为33%。

(3) NBTTP的热分解反应动力学方程为 $d\alpha/dt = (6.36 \times 10^{14}/\beta)(1-\alpha) \exp[-2.34 \times 10^5/(RT)]$, 热分解反应的活化熵(ΔS^\ddagger)、活化焓(ΔH^\ddagger)及活化自由能(ΔG^\ddagger)分别为23.60 J·mol⁻¹·K⁻¹、228.97 kJ·mol⁻¹和213.46 kJ·mol⁻¹; 自加速分解温度 T_{SADT} 为655.11 K。

参考文献:

- [1] 刘洋, 申程, 陆明. TKX-55合成工艺优化及性能[J]. 含能材料, 2019, 27(3): 220-224.
LIU Yang, SHEN Cheng, LU Ming. Synthesis optimization and properties of TKX-55[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(3): 220-224
- [2] 张行程, 邹芳芳, 高畅, 等. 耐热炸药ZXC-20的合成与性能[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 198-202.
ZHANG Xing-cheng, ZOU Fang-fang, GAO Chang, et al. Synthesis and properties of heat-resistant explosive ZXC-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3): 198-202.
- [3] 朱中钦, 邵艳丽, 林秋汉, 等. 耐热炸药六硝基芪的制备及应用研究[J]. 火炸药学报, 2018, 41(4): 319-325.
ZHU Zhong-qin, SHAO Yan-li, LIN Qiu-han, et al. Research progress in the preparation and application of hexanitrostilbene [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(4): 319-325.
- [4] Shipp K G. Reactions of α -substituted Polynitrobenzenes. The Generation and reactions of 2, 4, 6-trinitrobenzyl anion [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1964, 29: 2620-2623
- [5] Bellamy A J, Simon J W, Golding P. A new synthetic route to 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 49-58.
- [6] 马晓明, 李斌栋, 吕春续, 等. 无氯TATB的合成及其热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 24-27.
MA Xiao-ming, LI Bin-dong, LV Xu-chun, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TATB without chloride [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 24-27.
- [7] Pagoria P, Zhang M X, Zuckerman N, et al. Synthetic studies of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) from discovery to multi-kilogram scale [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43: 15-17.
- [8] 邓明哲, 周杰文, 王伯周, 等. LLM-105炸药制备工艺改进[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 294-296.
DENG Ming-zhe, ZHOU Jie-wen, WANG Bo-zhou, et al.

- Preparation improvement of LLM-105 explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 294-296.
- [9] Coburn M. D. 2,6-Bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine and a method for its preparation. America: US 3678061 [P], 1972-07-18.
- [10] 王军, 黄靖伦, 廖龙渝, 等. 一种 PYX 制备新技术[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 480.
WANG Jun, HUANG Jing-lun, LIAO Long-yu, et al. A new technology of PYX preparation [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 480.
- [11] Kauer J C, Carboni R A. Aromatic azapentalenes. III. 1,3a,6,6a-tetraazapentalenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(11): 2633-2637.
- [12] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space application[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112: 1-15.
- [13] Nair U R, Gore G M, Sivabalan R, et al. Preparation and thermal studies on tetranitrodibenzotetraazapentalene (TACOT): a thermally stable high explosive[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143: 500-505.
- [14] 郑夏蓉, 李咏祥, 王建龙, 等. 九硝基三联苯炸药的合成及表征[J]. 化工进展, 2015, 34(3): 820-824.
ZHENG Xia-rong, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. Synthesis and characterization of nonanitrophenyl [J]. *Chemical Industry and Engineering Process*, 2015, 34(3): 820-824.
- [15] 杨建钢, 赵丹丹. 耐热炸药的研究现状与进展[J]. 山东化工, 2012, 41(12): 54-56
YANG Jian-gang, ZHAO Dan-dan. Status and progress of the study on the heat-resistance explosive[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2014,41(12): 54-56.
- [16] 陈智群, 郑晓华, 刘子如, 等. TATB、DATB 热分解动力学和机理研究[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(3):201-204.
CHEN Zhi-qun, ZHENG Xiao-hua, LIU Zi-ru, et al. An investigation on kinetics and mechanism of thermal decomposition for TATB and DATB[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(3): 201-204
- [17] Nandi A K, Kasar S M, Thanigavelan U, et al. Synthesis and characterization of ultrafine TATB[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25: 213-231.
- [18] Maquestiau A, Biemans R, Flammang-Barbieux M, et al. Synthèse de pyridinobenzotetrapentalene [J]. *Bulletin des SociétésChimiquesBelges*. 1986, 95(12):1107-1116.
- [19] Huynh M H V, Hiskey M A, Chavez D E, et al. Tetraazapentalenechemistry: unexpected intramolecularelectron rearrangement induced byhighly reactive Ψ -dinitrosubstituents [J]. *AngewandteChemie International Edition*, 2005, 44: 7089-7094.
- [20] Tan L, Lu X M, Liu N, et al. Further enhancing thermal stability of thermostable energetic derivatives ofdibenzotetraazapentene by polydopamine/graphene oxide coating[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 543: 148825.
- [21] Balachart D, Stevens E D, Truedell M L, et al. Thermal stability and impact stability of novel tetranitro-dipyridotetraazapentalenederivatives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25:75-80.
- [22] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11):1702-1706.
- [23] Salla J M, Morancho J M, Cadenato A, et al. Non-isothermal degradation of a thermoset powder coating in inert and oxidant atmospheres[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 72:719-728
- [24] 秦明娜, 张彦, 汪伟, 等. α -AlH₃ 的合成及热分解动力学[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(2): 219-222.
QIN Ming-na, ZHANG Yan, WANG Wei, TANG Wang, SHI Qiang, QIU Shao-jun. Synthesis and thermal decomposition kinetics of α -AlH₃ [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(2):219-222.
- [25] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等编著. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 241-242.
Hu Rong-zu, Gao Sheng-li, Zhao Feng-qi, et al edited. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2008: 241-242.
- [26] 任莹辉, 张鲜波, 赵凤起, 等. 3,6-双(2-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,3,4-四嗪-1,4-丁二胺盐的制备和热分解动力学及热安全性[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(2):221-226.
REN Ying-hui, ZHANG Xiao-bo, ZHAO Fengqi, et al. Preparation, non-isothermal kinetics and thermal safety for 1.4-butanediamine salt of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(2):221-226.
- [27] 祝艳龙, 丁黎, 涂健, 等. 3,4-双(4'-氨基咪唑基-3')氧化咪唑的热分解动力学、比热容和热爆炸参数研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(1): 52-55.
ZHU Yan-long, DING Li, TU Jian, et al. Research on thermal decomposition kinetics, specific heat capacity and thermal explosion parameters of 3,4-bis(4'-amino furazanyl-3') furoxan [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(1): 52-55.
- [28] Pourmortazavi S M, Hosseini S G, Rahimi-Nasrabadi M, et al. Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2): 1141-1144.
- [29] Yi J H, Zhao F Q, Xu S Y, et al. Effects of pressure and TEGDN content on decomposition reaction mechanism and kinetics of DB gun propellant containing the mixed ester of TEGDN and NG [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165: 853-859.
- [30] Wang Q, Wang L, Zhang X, Mi Z. Thermal stability and kinetic of decomposition of nitrated HTPB [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2):1659-1664.
- [31] 王杰群, 王鹏程, 陆明. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑金属盐的制备及热分解动力学[J]. 含能材料, 2016(24): 538-543
WANG Jie-qun, WANG Peng-cheng, LU Ming. Thermal decomposition kinetics of metal salts of 1,1'-dihydroxy-5,5'-bitetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016(24): 538-543
- [32] 汤焱, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 热分解动力学与热安全性研究[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 396-400.
TANG Zhan, YANG Li, QIAO Xiao-jing, et al. On thermal decomposition kinetics and thermal safety of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 396-400.

Synthesis and Thermal Properties of Heat-resistant Explosive NBTP

ZHANG Qian^{1,2}, LIU Ning^{1,2}, MA Ling¹, DUAN Bing-hui¹, LU Xian-ming^{1,2}, WANG Bo-zhou^{1,2}

(1. Xi'an Morden Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine and Nitrogen Chemical, Xi'an 710065, China)

Abstract: 2,4,8,10-Tetranitro-benzopyrido-1,3a,6,6a-tetraazapentalene (NBTP) was synthesized from 1H-benzotriazole and 2-chloro-3-nitropyridine *via* displacement, cyclization and nitration. The structure of NBTP was characterized by FTIR and NMR. In addition, the reaction condition of cyclization was optimized. Its thermal behavior was analyzed by TG-DTG, while its thermal decomposition behavior, kinetic parameters and thermodynamic parameters were obtained by DSC. The results shows that the highest yield was up to 83.44%, when the molar ratio of triethylphosphite and the BTP was 3:1. NBTP presents a main single exothermal event with initial at around 388.79 °C and maximum at around 406.23 °C. Its non-isothermal kinetics equations of thermal decomposition may be described as $d\alpha/dt = (6.36 \times 10^{14} / \beta) (1 - \alpha) \exp[-2.34 \times 10^5 / (RT)]$. The entropy (ΔS^\ddagger), enthalpy (ΔH^\ddagger), free energy (ΔG^\ddagger) and self-accelerating decomposition temperature (T_{SADT}) were 23.60 J·mol⁻¹·K⁻¹, 228.97 kJ·mol⁻¹, 213.46 kJ·mol⁻¹ and 655.11 K, respectively.

Key words: heat-resistant explosive; 2,4,8,10-tetranitro-benzopyrido-1,3a,6,6a-tetraazapentalene (NBTP); Nonisothermal kinetics

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021042

(责编:高毅)