

文章编号:1006-9941(2020)07-0690-05

2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚热分解动力学

杨雷,刘玉存,荆苏明

(中北大学环境与安全工程学院,山西太原 030051)

摘要: 为了研究2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚的热分解行为,采用热失重-差热分析(TG-DTA)方法对2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚的非等温热分解动力学进行研究。在氮气的氛围下,分别以升温速率为5,10,15,20 K·min⁻¹对2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚的TG-DTA曲线进行实时分析。采用F-W-O、Doyle、Kissinger和Satava-Sestak方法分别计算了2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚的活化能(E)、指前因子(A)等热分解动力学参数,结果表明,该化合物在热分解过程中先转变为熔融态再进行分解,且分解时迅速放热。计算其热分解的表现活化能平均值为123.06 kJ·mol⁻¹,指前因子为1.37×10¹³ min⁻¹,确定其反应机理函数的积分形式为 $g(\alpha)=\alpha^{1/2}$,根据其活化能和指前因子计算其热分解过程中的活化焓 ΔH^* 为122.65 kJ·mol⁻¹,活化熵 ΔS^* 为121.46 J·mol⁻¹·K⁻¹,活化吉布斯自由能 ΔG^* 为62.98 kJ·mol⁻¹。

关键词: 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚;热分解;非等温动力学;活化能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019259

1 引言

炸药的热性能直接决定了其能否应用到现代武器装备中,因此寻求具有良好耐热性能的炸药是含能化合物发展的需要^[1-2]。含氟类化合物的合成研究一直是合成化学的热点,由于C—F键具有较低的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级,所以其表现出“难氧化,易还原”的特点,C—F键的HOMO能量低,表明氟原子核对电子的束缚能力强,电子云分布不易受到外界的影响,从而导致其极化能力弱,从而影响化合物的沸点、溶解度、脂溶性以及表面张力等宏观物理性质^[3-4]。C—F键是最强的化学键之一,并且随着氟原子增多C—F键会增强^[5-8]。将C—F键引入到芳香环上在药物合成中经常使用,相对于C—X键,氟的吸电子能力更强,可以稳定芳香亲核取代过程中的芳基负离子中间体,使反应更容易进行,

所以将氟原子或含氟基团引入到含能化合物的合成中是一种很有前景的发展方向^[9-11]。

2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚是本课题组自主合成的一种新型高密度含能化合物,其实测晶体密度为1.940 g·cm⁻³,相对于2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸1.76 g·cm⁻³)有很大的提升,这是由于氟原子与氢原子能够形成分子内氢键,压缩分子体积,使分子的密度提高。其次,氟原子还能与氢形成分子间氢键,有助于增大分子间的晶格能,提升化合物的稳定性。为了研究该化合物的热稳定性,本研究采用TG-DTA技术对2,4,6-三硝基3,5-二氟苯酚的非等温热分解过程进行了分析,分别采用了Kissinger法、Flynn-Wall-Ozawa(F-W-O)法、Doyle法和Satava-Sestak法计算该物质的非等温热分解动力学数据,求出了其热分解反应过程的活化能和指前因子,并推测了其可能的热分解反应的机理函数和动力学方程,为其在火炸药中的应用奠定基础。

2 实验部分

2.1 实验材料

2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯甲醚(自制)。IR(KBr: ν/cm^{-1}): 3157.07, 1631.90, 1583.12, 1533.16,

收稿日期:2019-10-09;修回日期:2019-11-18

网络出版日期:2020-02-26

作者简介:杨雷(1994-),男,研究生,主要从事含能化合物合成研究。e-mail:yangleidx@126.com

通信联系人:刘玉存(1961-)男,教授,主要从事含能化合物分子设计及制备研究。e-mail:lyc2ct@vip.Sina.com

引用本文:杨雷,刘玉存,荆苏明. 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚热分解动力学[J]. 含能材料,2020,28(7):690-694.

YANG Lei, LIU Yu-cun, JING Su-ming. Kinetics of Thermal Decomposition of 2,4,6-Trinitro-3,5-Difluorophenol[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7):690-694.

1337.91, 1169.33, 916.43, 702.59, 667.82, 637.63, 609.93; 元素分析 $C_6HO_7N_3F_2$ (%): 实测值(计算值)C 26.18(25.54), H 1.68(1.43), N 18.89(19.86)。

铜(99.99%)和锌(99.99%)用于校准设备, α - Al_2O_3 粉末用作TG-DTA的标准材料(日本岛津公司)。

2.2 仪器和方法

TG-DTA分析采用北京恒久科技HCT-1热分析仪,分析前,测量标准样品校准仪器。测量标准的标本如铜(纯度=99.99%, $T_m=429.78$ K, $\Delta_m H=28.45$ J·g⁻¹)或锌(纯度=99.99%, $T_m=419.58$ K, $\Delta_m H=100.50$ J·g⁻¹)完成温度的校正,在热分析天平两端放置两个空坩埚进行基线的校准。 α - Al_2O_3 为标准参考物。在氮气(30 mL·min⁻¹)的氛围下分别以升温速率5, 10, 15, 20 K·min⁻¹对化合物的TG-DTA曲线进行分析,升温范围为室温至673.15 K,试样量为3.0~3.2 mg。

2.3 动力学方法

在等温动力学理论中,固体热分解反应的动力学的方程式[12]如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

由于升温速率 $\beta = dT/dt$,在不同的升温速率下,式(1)可以转化为非等温非均相反应动力学方程((2)式):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

式中, A 为表观指前因子, s⁻¹; E 为反应活化能, kJ·mol⁻¹; α 为 t 时刻物质损失的质量分数, %; R 为气体常数, J·mol⁻¹·K⁻¹; $f(\alpha)$ 为反应动力学机理函数的微分形式; β 为升温速率。在实际分析过程中,由于所采用的数学方法不同其热分解动力学的计算方法也不同。本文分别采用以下四种方法进行计算。

2.3.1 Flynn-wall-ozawa(F-W-O)法

Flynn-wall-ozawa(F-W-O)法是一种简单的积分方法^[13],可以在不确定反应级数的条件下求出活化能,其公式((3)式)如下:

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{A_0 E_0}{Rg(\alpha)}\right) - 5.330 - 1.052 \frac{E_0}{RT} \quad (3)$$

式中, $g(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式(表1),在不同升温速率 β 对应不同的放热峰值,且所对应的 α 值近似,可利用 $\ln\beta$ 和 $\frac{1}{T}$ 的线性关系求出活化能 E 。该方法

的优点是可以避开反应机理函数直接求出活化能 E ,避免了因反应机理函数不同带来的误差。

2.3.2 Doyle法

Doyle法是一种近似积分法^[14],其公式如式(4):

$$\ln\beta = \ln\frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2 \ln\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

当 α 是定值时, $\ln\frac{AE}{Rg(\alpha)}$ 也是定值,而 $2 \ln\frac{E}{RT}$ 变化很小,所以 $\ln\beta$ 看作是和 $\frac{1}{T}$ 近似线性相关,从而可以根据斜率求出活化能 E 。

2.3.3 Kissinger法

在反应机理函数不确定的情况下,前两种方法均不能直接计算出指前因子,而Kissinger法避免了这一缺点,可以直接给出活化能和指前因子^[15],其公式如式(5):

$$\ln\frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln\frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{RT_{pi}} \quad (5)$$

式中, T_{pi} 所对应的是在升温速率 β_i 物质的分解峰温,利用 $i=1, 2, 3, 4, \dots$ 得到 $\ln\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}$ 和 $\frac{E_k}{RT_{pi}}$ 线性相关,可以求得活化能 E_k 和指前因子 A_k 。

2.3.4 Satava-Sestak法

Satava-Sestak法适用于非等温固相热分解动力学研究^[16-17],其表达式如式(6):

$$\ln g(\alpha) = \ln\frac{A_s E_s}{R\beta} - 5.330 - 1.0516 \frac{E_s}{RT} \quad (6)$$

式中, $g(\alpha)$ 所对应的每一种积分函数均取自表1,对应于每一个不同的升温速率 β_i ($i=1, 2, 3, 4, \dots$),都需要用所给的30种机理函数作出 $\ln g(\alpha)$ 和 $\frac{1}{T}$ 的线性关系图,再根据斜率求出活化能 E_s 和指前因子 A_s 。根据计算结果选出在 $0 < E_s < 400$ kJ·mol⁻¹范围内的活化能 E_s 和其所对应的指前因子 A_s ,所得到的活化能和用F-W-O或者Doyle方法得到的活化能进行比较,满足条件 $|(E_0 - E_s)/E_0| \leq 0.1$,以及所得的指前因子和Kissinger法所得的指前因子满足 $|\ln A_s - \ln A_k|/\ln A_s \leq 0.46$,同时满足两个条件的积分函数 $g(\alpha)$ 才有可能为热分解反应机理函数的积分形式。

用非等温法求得活化能 E 和指前因子 A 后,可以根据式(7)、式(8)、式(9)^[18]求得热分解过程的活化焓 ΔH^* ,活化熵 ΔS^* 以及活化自由能 ΔG^* 。

$$Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} = ve^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} = \frac{kT}{h} e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} \quad (7)$$

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (8)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (9)$$

式中, ν 为爱因斯坦振动频率; k 为玻尔兹曼常量, $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为普朗克常量, $6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

表1 各种动力学模型 $g(\alpha)$ 的函数表达形式

Table 1 The algebraic expression of $g(\alpha)$ for the various kinetic reaction models

No.	$g(\alpha)$
1	α^2
2	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
3	$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
4-5	$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^n \quad (n=2, 1/2)$
6	$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}]^{1/2}$
7	$[(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^2$
8	$[1/(1 + \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^2$
9	$-\ln(1 - \alpha)$
10-16	$[-\ln(1 - \alpha)]^n \quad (n = \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, 4, \frac{1}{4}, 2, 3)$
17-22	$1 - (1 - \alpha)^n \quad (n = \frac{1}{2}, 3, 2, 4, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$
23-27	$\alpha^n \quad (n = 1, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$
28	$(1 - \alpha)^{-1}$
29	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
30	$(1 - \alpha)^{-1/2}$
9	$-\ln(1 - \alpha)$
10-16	$[-\ln(1 - \alpha)]^n \quad (n = \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, 4, \frac{1}{4}, 2, 3)$

3 结果与讨论

3.1 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚的热分解过程

2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚在升温速率分别为 5, 10, 15, 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 下的 DTA 和 TG 曲线分别如图 1 和图 2 所示。从图 1 可以看出,在不同的升温速率下,三硝基二氟苯酚的分解峰温在 479.65~500.85 K,随着升温速率的提高,分解峰温也有升高,其平均值为 491.25 K。由图 2 可以看出,该物质的热分解伴随着快速的质量损失,平均质量损失率为 73.59%,其中 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚的热分解起始温度在

474.35~486.25 K,说明升温速率对起始热分解温度影响较小。值得注意的是在 DTA 曲线中,起始分解温度之前有一个小的吸热峰,推测是由于三硝基二氟苯酚在升温的过程中发生了晶型的改变,所以在开始分解之前有一个短暂的吸热过程,这对三硝基二氟苯酚的晶型转变研究有一定的参考意义。

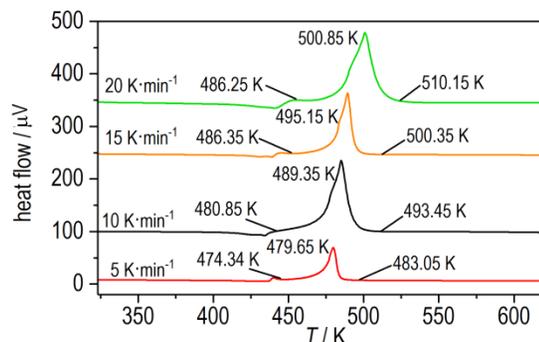


图1 三硝基二氟苯酚的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curves of 2, 4, 6-trinitro-3, 5-difluorophenol

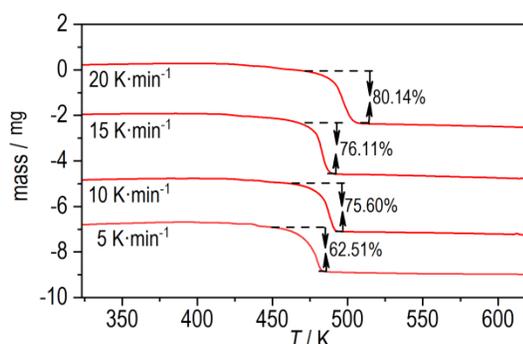


图2 三硝基二氟苯酚的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of 2, 4, 6-trinitro-3, 5-difluorophenol

3.2 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚的非等温动力学

由图 1 可知,三硝基二氟苯酚的分解温度随着升温速率的提升逐渐上升。采用 F-W-O、Doyle、Kissinger 和 Satava-Sestak 等方法研究了该化合物的非等温分解动力学,得到了其活化能和指前因子等相关参数。由 Kissinger 方法得到的活化能为 $124.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 $1.13 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$,线性相关系数 $R^2=0.996$ 。采用 F-W-O 和 Doyle 法得到的活化能见表 2,两种方法所得活化能的平均值为 $120.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

采用 Satava-Sestak 法结合 30 种不同的机理函数所计算出来的活化能和指前因子,再根据用 F-W-O 方法和 Doyle 方法得出的活化能以及 Kissinger 方法得到的指前因子比较,满足条件 $|(E_0 - E_s)/E_0| \leq 0.1$ 和 $|(\ln A_s - \ln A_k)/\ln A_s| \leq 0.46$,得到正确的反应机理函数(表 1 中第 25 种形式)。该机理函数的积分方程和

微分方程的形式为 $g(\alpha)=\alpha^{1/2}$, $f(\alpha)=\alpha^{-1/2}$ 。根据该方法所得的活化能和指前因子分别为 $126.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 和 $1.64\times 10^{16} \text{ min}^{-1}$

所以,根据以上四种方法所得的活化能和指前因子求得 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚活化能的平均值为 $123.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子 $1.37\times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ 。

表 2 F-W-O 和 Doyle 法所得活化能

Table 2 The activation energy was obtained by F-W-O and Doyle method

$\alpha / \%$	F-W-O		Doyle	
	$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2	$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2
0.1	117.14	0.9692	123.18	0.9691
0.5	116.87	0.9644	122.90	0.9640
1	117.29	0.9653	123.34	0.9653
5	117.01	0.9841	123.05	0.9844
10	115.63	0.9914	121.60	0.9912
50	123.45	0.9930	129.82	0.9931
average	117.90	0.9782	123.98	0.9783

3.3 热力学参数

将上面所得的活化能 $E(123.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 和指前因子 $A(1.37\times 10^{13} \text{ min}^{-1})$ 代入式(7)、式(8)、式(9)中,其中 T 为分解峰温的平均值 ($T=491.25 \text{ K}$) 得到活化焓 ΔH^* , 活化熵 ΔS^* 以及活化吉布斯自由能变 ΔG^* 分别为 $122.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $121.46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $62.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4 结论

(1) 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚的平均热分解峰温为 491.25 K , F-W-O 和 Doyle 法所求活化能的平均值为 $120.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Kissinger 方法求出的活化能和指前因子分别为 $124.28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $1.13\times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ 。

(2) 用 Satava-Sestak 方法得到了反应机理函数的积分形式 $g(\alpha)=\alpha^{1/2}$, 且其活化能和指前因子分别为 $126.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $1.64\times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ 。

(3) 利用活化能和指前因子计算得到其热力学参数活化焓 ΔH^* , 活化熵 ΔS^* 以及活化自由能 ΔG^* 分别为 $122.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $121.46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $62.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 赵凤起, 曲文刚, 高红旭, 等. 含能材料热动力学行为和热力学性质的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(6): 953-963.
ZHAO Feng-qi, QU Wen-gang, GAO Hong-xu, et al. Recent advances in the study of thermodynamic properties and thermo-kinetic behavior of energetic materials[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(6): 953-963.

[2] 曾天, 韩雪, 陈湘, 等. 不对称 1,2,4,5-四嗪类化合物 DPHX 和 DMHT 的结构、热行为和热安全性[J]. 含能材料, 2018, 26(10): 856-863.
ZENG Tian, HAN Xue, CHEN Xiang, et al. Structure, Thermal behavior and thermal safety of asymmetric 1,2,4,5-tetrazine compounds DPHX and DMHT[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(10): 856-863.

[3] Klapötke T M, Chapman R D. Progress in the area of high energy density materials[M]. 50 Years of Structure and Bonding - The Anniversary Volume. Springer, Cham, 2015: 49-63.

[4] Varadwaj A, Varadwaj P R, Jin B Y. Fluorines in tetrafluoromethane as halogen bond donors: Revisiting address the nature of the fluorine's σ -hole[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2015, 115(7): 453-470.

[5] Bégué J P, Bonnet-Delpon D. Bioorganic and medicinal chemistry of fluorine[M]. John Wiley & Sons, 2008.

[6] O'Hagan D. Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(2): 308-319.

[7] Wang J, Liu H. Application of fluorine in drug design[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(11): 1785-1798.

[8] Champagne P A, Desroches J, Hamel J D, et al. Monofluorination of organic compounds: 10 years of innovation [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(17): 9073-9174.

[9] 任智雯, 任楠, 张发光, 等. 碳-氟键断裂用于构建氟代异噁唑化合物[J]. 化学学报, 2018, 76(12): 38-42.
REN Zhi-wen, REN Nan, ZHANG Fa-guang, et al. Facile synthesis of fluorinated isoxazoles via consecutive double C-F bond cleavage[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2018, 76(12): 38-42.

[10] Klapötke T M, Chapman R D. Progress in the area of high energy density materials[M]. 50 Years of Structure and Bonding - The Anniversary Volume. Springer, Cham, 2015: 49-63.

[11] 郝永佳, 余金生, 周英, 等. C-F...H-X 相互作用在有机反应中的影响[J]. 化学学报, 2018, 76(12): 925-939.
HAO Yong-jia, YU Jin-sheng, ZHOU Ying, et al. Influence of C-F...H-X interactions on organic reactions[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2018, 76(12): 925-939.

[12] Fukuda T, Nakano Y, Takeshita K. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of gadolinium nitrate[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2018, 55(10): 1193-1197.

[13] Mohamed M A, Atty S A, Banks C E. Thermal decomposition kinetics of the antiparkinson drug "entacapone" under isothermal and non-isothermal conditions [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 130(3): 2359-2367.

[14] Shen C, Zhou C. Investigation of the thermal decomposition kinetics of bezafibrate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(2): 959-967.

[15] 孙毅, 申晓毅, 翟玉春, 等. 碱式碳酸锌非等温热分解动力学研究[J]. 分子科学报, 2012, 28(1): 17-22.
SUN Yi, SHENG Xiao-yi, ZHAI Yu-chun, et al. Study on the non-isothermal decomposition kinetics of basic zinc carbonate [J]. *Journal of Molecular Science*, 2012, 28(1): 17-22.

[16] Huang M, Lv S, Zhou C. Thermal decomposition kinetics of glycine in nitrogen atmosphere [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 552: 60-64.

[17] 祝远姣, 陈小鹏, 周龙昌等. 脱氢枞酸的非等温热分解动力学[J].

高校化学工程学报,2009,23(03):434-439.

ZHU Yuan-jiao, CHEN Xiao-peng, ZHOU Long-chang, et al. Non-Isothermal decomposition kinetics of dehydroabietic acid [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2009, 23(03):434-439.

[18] 牛芊,周彩荣,詹自力. 甲硫氨酸的非等温热分解动力学研究

[J]. 高校化学工程学报,2018,32(5):1112-1118.

NIU Qian, ZHOU Cai-rong, ZHAN Zi-li. Study on non-isothermal decomposition kinetics of methionine [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(5): 1112-1118.

Kinetics of Thermal Decomposition of 2,4,6-Trinitro-3,5-Difluorophenol

YANG Lei, LIU Yu-cun, JING Su-ming

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to study the thermal decomposition behavior of 2,4,6-trinitro-3,5-difluorophenol, the non-isothermal decomposition reaction kinetics of 2,4,6-trinitro-3,5-difluorophenol was studied by thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA). TG-DTA experiments were carried out under dynamic nitrogen atmosphere of $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ with heating rates of 5, 10, 15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ and 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, respectively. The thermal decomposition parameters of 2,4,6-trinitro-3,5-difluorophenol, such as activation energy (E) and pre-exponential factor (A), were calculated by F-W-O, Doyle, Kissinger and Satava-Sestak methods, respectively. Results show that the compound converts into molten state first and then decompose along with rapidly exothermic. The average apparent activation energy of thermal decomposition was calculated to be $122.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ with a pre-exponential factor of $1.37\times 10^{13} \text{ min}^{-1}$, and the integral form of reaction mechanism function is $g(\alpha)=\alpha^{1/2}$. The calculated activation enthalpy (ΔH^{\ddagger}) in the thermal decomposition process according to its activation energy and pre-exponential factor is $123.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, the activation entropy (ΔS^{\ddagger}) is $121.46 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, and the Gibbs free energy of activation (ΔG^{\ddagger}) is $62.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Key words: 2,4,6-trinitro-3,5-difluorophenol; thermal decomposition; non-isothermal kinetics; activation energy

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019259

(责编:王艳秀)