

文章编号: 1006-9941(2012)06-0697-04

4,4'-联-1,2,4-三唑的晶型转变及热分解行为

池钰¹, 刘渝¹, 张晓玉¹, 张勇¹, 黄明¹, 李鸿波²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 利用原位粉末 X 射线衍射(XRD)和差式扫描量热分析(DSC)、热重分析(TG)研究了 4,4'-联-1,2,4-三唑(BTz)的晶型转变、热行为和非等温分解反应动力学。结果表明:BTz 的热稳定性较好,170 °C 附近发生晶型转变,274.6 °C 熔融后发生热分解,分解峰值温度 $T_p = 290.0$ °C; 原位 XRD 分析和 DSC 分析显示 BTz 的晶型转变可逆; 借助不同升温速率的分解峰值温度,计算获得的 $T_{p0} = 256.3$ °C,采用 Kissinger 法和 Ozawa 法求得 BTz 的分解反应表观活化能 E_a 分别是 224.7, 222.4 kJ·mol⁻¹, 指前因子 A 分别是 6.31E+20 s⁻¹ 和 3.98E+20 s⁻¹。

关键词: 物理化学; 晶型转变; 4,4'-联-1,2,4-三唑; 原位 XRD; 热分解动力学

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.008

1 引言

唑、嗞类等高氮化合物是继咪唑类化合物后新型的含能氮杂环类化合物,具有高密度、高正生成焓、热稳定性好等优点,可作为高能钝感炸药、推进剂及烟火剂,目前已成为各国含能材料研究工作者关注的重点^[1-3]。除了唑、嗞类衍生物本身可以用作高能量的爆炸能源、推进剂等军事用途外,由于杂环上具有孤对电子,可与中心离子以配位键结合形成配合物,这些化合物安定性较好、能量高、爆轰速度高,也可用于军用、民用火工品、爆破器材的起爆药、传爆装药及含能催化剂,引起了世界各国科学家的浓厚兴趣和关注^[4-6]。

4-取代基 1,2,4-三唑是一类重要的唑类化合物,在医药、气体发生剂、高能密度材料等领域有着广泛的应用^[7-8],其中 4,4'-联-1,2,4-三唑(BTz)最具前景,在配位化学中有着重要的位置^[9]。以 4,4'-联-1,2,4-三唑为骨架,设计和合成具有特定结构/功能的新型氮杂环高密度含能材料,可以为高能含能材料发展寻求 CHON 系含能材料的突破提供一条选择途径^[10]。然而作为含能氮杂环化合物的关键中间体,文献主要涉及 BTz 的合成及工艺^[11-13],性能研究不多。材料的晶型转变及热行为对其稳定性有着显著影响。为此,

本研究采用粉末 X 射线衍射研究了 BTz 在热刺激过程中的晶体结构及晶型转变, DSC 和 TG-DTG 方法研究了其热行为和非等温热分解反应动力学过程。

2 实验部分

2.1 试样

4,4'-联-1,2,4-三唑为西南科技大学通过 *N,N*-双(二甲基氨基亚甲基)胍二盐酸盐与 4-氨基-1,2,4-三唑缩合反应制备,甲醇重结晶,纯度大于 98%,晶体外观形貌如图 1 所示。

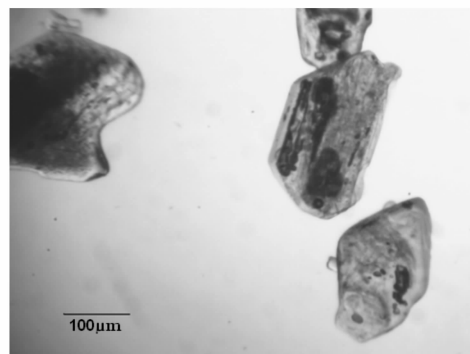


图 1 BTz 晶体的显微镜图片

Fig.1 Microscope picture of BTz crystal

2.2 仪器和实验条件

XRD 衍射数据采用德国 Bruker 公司 Cu Ka 辐射源的 D8 Advance 型粉末衍射仪收集。使用中低温样品台,扫描范围为 5°~50°,步长为 0.16°,整个过程的

收稿日期: 2012-09-07; 修回日期: 2012-10-31

基金项目: 国家自然科学基金(10979037)

作者简介: 池钰(1981-),女,助研,硕士,主要从事含能材料的分析研究。e-mail: baiyang5959@126.com

升降温速率均为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。首先将试样从常温加热至 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进行第一次扫描, 然后升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 5 min 进行第二次扫描。随后的温度过程中, 每升温 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min 后扫描一次, 至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 接下来每降温 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min 扫描一次, 直至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 5 min 扫描一次, 最后降温至 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后结束。

DSC 分析采用美国 PE Diamond DSC 功率补偿型差式扫描量热仪, 氮气气氛, 气流速度为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 升温速率为 $1, 2, 5, 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 参比样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 加盖铝坩埚。

TG-DTG 分析采用德国 NETZSCH STA 449C 热分析仪, 氮气气氛, 气流速度为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 参比样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ 坩埚。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

常温条件下, 用粉末 X 射线衍射方法对重结晶 BTz 进行了晶体结构的测试, 结果如图 2 所示。由剑桥晶体学数据库 (CCDC) 检索获得 BTz (Ref-code TAZTAZ) 的粉末 X-射线衍射谱图与实验测得的 XRD 谱图完全一致。课题组也通过培养 BTz 单晶, 并测试其单晶衍射数据, 获得的 BTz 单晶结构测试结果与 TAZTAZ (CCDC) 室温条件下的晶体参数相吻合。

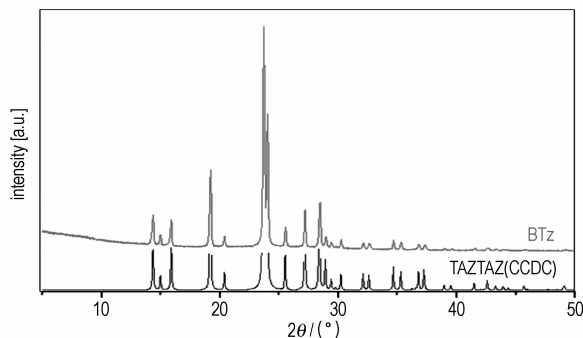


图 2 BTz 的粉末 X-射线谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of BTz

3.2 晶型转变

用粉末 X-射线衍射的中低温样品台原位测试了 BTz 在不同温度下的 XRD 谱图, 结果如图 3 所示。图 3 可以看出, 当热处理温度低于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, BTz 呈现一种晶型结构, 而当温度达到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在图谱中析出一个新晶型, 随着温度的升高, 新晶型的比例越来越大, 原因是温度升高到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, BTz 晶体突破能垒使得结构发生重排析出新晶型, 当温度继续升高, 提供给

BTz 的能量逐渐增大, 促使其向高温晶型转变; 根据 Topas 软件计算, 当温度达到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, BTz 的晶型转变已经基本完成, 在 $180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间, 两种晶型共存。而降温过程中, 从 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始有低温晶型出现, 说明降温过程中 BTz 的分子结构随着环境温度降低回复到低温时的状态, 晶型回复至低温相, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时已基本转回低温相。对比升温前和降温后的 XRD 谱图, 可以看出峰位置完全相同, 只是峰强有所差别, 表明热循环可以使 BTz 从低温晶型向高温晶型转变, 再回复到低温晶型, 整个过程是可逆的。

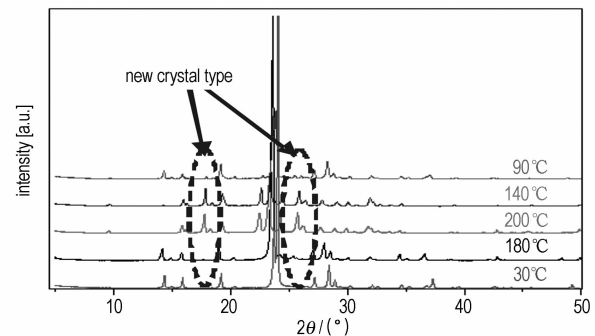


图 3 不同温度下 BTz 的 XRD 谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of BTz at elevated temperatures

为研究 BTz 的可逆晶型转变过程, 用 DSC 方法以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 3 min , 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的降温速率降至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试 BTz 等速升温 and 降温过程的热焓变化。DSC 结果验证了 BTz 在热循环过程中可以发生可逆晶型转变, 升温过程的转变在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近开始, 降温过程中晶型转变开始于 $123\text{ }^{\circ}\text{C}$, 降温的晶型转变过程比升温过程缓慢。

由于不同晶型材料的溶解度、密度等物化性质存在较大差异, 因此作为含能氮杂环化合物的重要中间体, 研究 BTz 的晶型转变有利于对于控制其晶型稳定性, 提高目标物的得率及性能。

3.3 热性能

采用差式扫描量热仪和热重分析仪, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测试了 BTz 的 DSC 和 TG-DTG 谱图, 考察其在 $50\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的热稳定性, 结果如图 4 和图 5 所示。从图 4 中可以看出, BTz 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的程序升温过程中呈现两个吸热峰和一个放热峰, 第一个吸热峰起始温度为 $169.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 终止温度为 $179.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 峰值为 $173.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热焓 $32.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。第二个吸热峰起始温度为 $274.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 终止温度为 $277.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 峰值为 $275.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热焓 $61.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。放热峰起始温度

为 281.6 °C, 终止温度为 299.8 °C, 峰值为 290.0 °C, 热焓 $-1052.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其中第二个吸热峰为 BTz 的熔化峰, 熔化温度与文献值 (268 °C) 一致^[13]。290.0 °C 处的放热峰是 BTz 分解峰, 表明 BTz 具有较好的热稳定性。

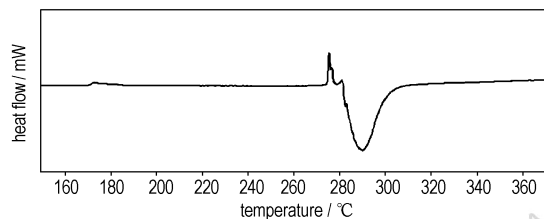


图 4 BTz 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of BTz

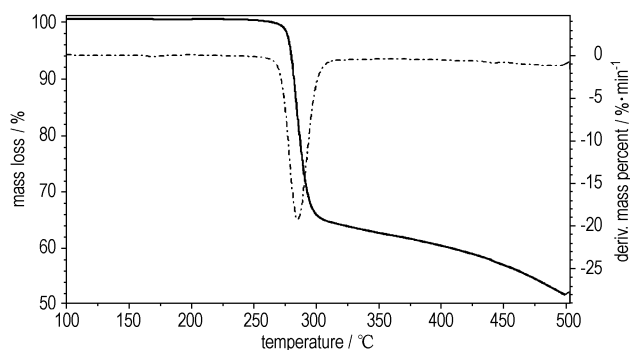


图 5 BTz 的 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG-DTG curve of BTz

从如图 5 所示的 TG-DTG 曲线中, 可以看出在程序升温过程 (50 ~ 500 °C) 中, BTz 在 255.9 °C 开始出现热失重之前没有质量损失, 质量变化最大时的温度为 284.1 °C (DTG 的峰值温度), 与 DSC 测试的热分解放热峰值相一致。当温度达到 322.2 °C 时, 质量损失 36.1%; 继续升温时, 分解残余物继续发生缓慢分解, 直至 500 °C 时质量再损失 12.3%。对比 DSC 与 TG-DTG 分析结果, BTz 在受热过程中先熔化, 再进一步发生熔融态分解, 170 °C 附近没有热失重, 为 BTz 的晶型转变过程。

3.4 热分解动力学

图 6 是 BTz 在 1, 2, 5, 10 °C · min⁻¹ 不同升温速率下的 DSC 曲线。从图 6 中可以看出, BTz 分解温度随着升温速率的升高而逐渐增大。依据不同的升温速率 (β) 下试样分解温度 (峰值温度 T_p), 可以由下式推算加热速率趋于零时的峰温, 按照国军标 GJB 772A - 97 方法 502.1, $\beta \rightarrow 0$ 的 T_p 值 (T_{p0}) 是判断试样安定性的依据。将测试数据: β_i, T_{pi} ($i=1, 2, \dots, N$) 带入式 (1), 计算结果见表 1。

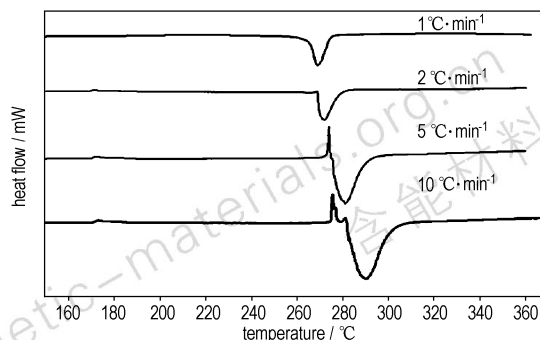


图 6 不同升温速率下 BTz 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of BTz at different heating rates

表 1 不同升温速率测得的 BTz 的实验结果和 T_{p0} 计算值

Table 1 DSC data and calculated T_{p0}

heating rate β / °C · min ⁻¹	decomposition peak temperature / °C	T_{p0} / °C
1.0	265.7	256.3
2.0	271.5	
5.0	280.8	
10.0	290.0	

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3, i=1, 2, \dots, N \quad (1)$$

式中, T_{pi} , 加热速率为 β_i 时试样的峰温, °C; T_{p0} , 加热速率趋于零时试样的峰温, °C; β_i , 试样的加热速率, °C · min⁻¹; b, c, d 为常数。

将表 1 的 DSC 测试结果带入式 (1), 计算得到的 $T_{p0} = 256.3$ °C。

采用非等温方法计算 BTz 的分解反应动力学, 最常用是如下的 Kissinger 方程 (式 2) 和 Ozawa 方程 (式 3)^[15], 将升温速率为 1, 2, 5, 10 °C · min⁻¹ 测试的 DSC 分解峰温带入式和 Ozawa 方程, 求解的 BTz 动力学参数表观活化能和指前因子见表 2。

表 2 用 Kissinger 法和 Ozawa 法算得的 BTz 热分解反应动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of thermal decomposition reaction obtained by Kissinger method and Ozawa method

	E_a / kJ · mol ⁻¹	A / s ⁻¹	r
Kissinger	224.7	6.31E + 20	0.9954
Ozawa	222.4	3.98E + 20	0.9958

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{pi}} \quad (2)$$

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE_a}{R}\right) - 0.4567 \frac{E_a}{RT_{pi}} - 2.315 \quad (3)$$

式中, β 为升温速率, K · min⁻¹; T_p 为 DSC 放热峰值

温度, K; E_a 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。 A 为指前因子, s^{-1} 。

4 结 论

(1) 原位 XRD 和 DSC 分析结果表明, BTz 在热循环过程中可以发生可逆晶型转变, 升温过程的转变起始温度在 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近。

(2) 用 DSC 和 TG-DTG 方法分析了 BTz 的热行为, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 BTz 发生熔融态分解峰温为 $290.0 \text{ }^\circ\text{C}$, TG 结果显示 BTz 在 $255.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, $284.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 时质量变化速率最大, 快速热分解后继续缓慢失重, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时总质量损失为 48.4% 。

(3) 采用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算了 BTz 的热分解反应动力学参数, 计算结果分别为 Kissinger 法: $E_a = 224.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 6.31\text{E} + 20 \text{ s}^{-1}$, $r = 0.9954$; Ozawa 法: $E_a = 222.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 3.98\text{E} + 20 \text{ s}^{-1}$, $r = 0.9958$ 。

参考文献:

- [1] Hammerl A, Klapotke T M, Rocja R. Azidie-tetrazole ring-chain isomerism in polyazido-1, 3, 5-triazines, triazido-s-heptazine, and diazidotetrazines [J]. *Eur J Inor Chem*, 2006, 16(11): 2210–2228.
- [2] David W Ewick, Brendan M Walsh. Initiator with loosely packed ignition charge and method of assembly [P]. United States: 6408759, 2002.
- [3] 阳世清, 徐松林, 雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 475–484.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on Nitrogen Heterocyclic Energetic Compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475–484.
- [4] David W Ewick, Steven L Olson, Gus Bateas, et al. Laser ignitable ignition and initiator devices and assemblies comprising the same [P]. World Patent: 9900343, 1999.
- [5] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100–103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100–103.
- [6] Manuel Quesada, Ferry Prins, Olivier Roubeau, et al. A 2D [FeII-bistetrazole] coordination polymer exhibiting spin-cross-over properties [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, 360: 3787–3796.
- [7] WANG Xin-yi, WANG Lu, WANG Zhe-ming, et al. Coexistence of spin-canting, metamagnetism, and spin-flop in a (4, 4') layered manganese azide polymer [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(25): 6369–6380.
- [8] Gover E V, Lysenko A B, Domasevitch K V. Zinc(II) and cadmium(II) chloride complexes with 4, 4'-bi-1, 2, 4-triazole [J]. *Acta Cryst (C)*, 2008, 64(5): 201–204.
- [9] HUANG Yong-quan, ZHAO Xiao-qing, SHI Wei, et al. Anions-directed metal-mediated assemblies of coordination polymers based on the bis(4, 4'-bis-1, 2, 4-triazole) ligand [J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(10): 3652–3660.
- [10] Coburn M D, Harris B W, Hayden H H. K.-Y. Lee and M. M. Stinecipher, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1986, 25, 68.
- [11] ZHANG Xiu-cheng, CHEN Yong-cong, LIU Bing. A new 1D coordination chain containing 4, 4'-bi-1, 2, 4-triazole bridge: Synthesis, structure and optical properties [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008(11): 446–449.
- [12] Ahmad M. Farag, Kamal M. Dawood and Nabila A. Khedr. Regioselective synthesis of novel 4, 4'- and 5, 5'- bi-(1, 2, 4-triazole) derivatives [J]. *Journal of Chemical Research*, 2007 August: 472–474.
- [13] Anil D. Naik, Jacqueline Marchand-Brynaert, et al. A simplified approach to N- and N'-linked 1, 2, 4-triazoles by transamination [J]. *Practical Synthetic Procedures*, 2008, 1: 149–154.
- [14] Saw C. K. Kinetics of HMX phase transitions: Effects of grain size at elevated temperature [R]. UCRL-JC-145228, 2002.
- [15] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

Phase Transition and Thermal Decomposition Behaviors of 4, 4'-Bis-1, 2, 4-triazole

CHI Yu¹, ZHANG Xiao-yu¹, LIU Yu¹, ZHANG Yong¹, HUANG Ming¹, LI Hong-bo²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Characteristics of phase transition, thermal behavior and kinetics of non-isothermal decomposition of 4, 4'-bis-1, 2, 4-triazole (BTz) were studied using in-situ X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). The results show that, at around $170 \text{ }^\circ\text{C}$, the solid-solid phase transition is detected at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$, followed by the melting starting at about $270 \text{ }^\circ\text{C}$ and the peak temperature of thermal decomposition of BTz is $290.0 \text{ }^\circ\text{C}$. The phase transition of BTz is reversible according to the result of in-situ XRD and DSC. Based on the detected decomposition temperatures at various heating rates (β), the decomposition temperature at the heating rate approach to zero was derived with the value $T_{p0} = 256.3 \text{ }^\circ\text{C}$. By means of Kissinger method and Ozawa method, the calculated activation energies (E_a) are $224.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $222.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and pre-exponential factors (A) are $6.31\text{E} + 20 \text{ s}^{-1}$ and $3.98\text{E} + 20 \text{ s}^{-1}$, respectively.

Key words: physics chemistry; phase transition; 4, 4'-bis-1, 2, 4-triazole; in-situ XRD; thermal decomposition kinetics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.008