

文章编号: 1006-9941(2016)06-0538-06

# 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑金属盐的制备及热分解动力学

王杰群, 王鹏程, 陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑类化合物是近年来高能钝感材料研究的热点,为研究这类化合物的热安全性,用差示扫描量热法(DSC)和热重法(TG)在升温速率分别为5,10,15,20 K·min<sup>-1</sup>的条件下研究了1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钴盐(1,1'-BTOCo)、铜盐(1,1'-BTOCu)和铅盐(1,1'-BTOPb)的热分解过程。分别用Kissinger法和Ozawa法计算了三种盐的表观活化能( $E_k$ 和 $E_o$ )、指前因子( $A_k$ ),得到其热分解动力学参数和热分解机理函数。结果表明,1,1'-BTOCo的 $E_k=162.35\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $A_k=1.83\times 10^{15}\text{ s}^{-1}$ , $T_{\text{SADT}}=534.46\text{ K}$ , $T_{\text{bpo}}=542.22\text{ K}$ ; 1,1'-BTOCu的 $E_k=217.95\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $A_k=12.58\times 10^{20}\text{ s}^{-1}$ , $T_{\text{SADT}}=527.56\text{ K}$ , $T_{\text{bpo}}=539.11\text{ K}$ ; 1,1'-BTOPb的 $E_k=223.52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $A_k=4.24\times 10^{20}\text{ s}^{-1}$ , $T_{\text{SADT}}=525.87\text{ K}$ , $T_{\text{bpo}}=580.00\text{ K}$ 。

**关键词:** 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑金属盐; 差示扫描量热法(DSC); 热重法(TG); 热分解动力学

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.004

## 1 引言

调节推进剂的燃烧性能是固体推进剂研究的热点之一。为达到推进剂燃速调节范围宽和压强指数低的目的,一般采用添加燃烧催化剂的方法<sup>[1]</sup>,而其中常用的惰性催化剂对推进剂能量损失较大<sup>[2]</sup>,而含能催化剂因克服惰性催化剂的缺点得到了广泛关注和研究<sup>[3-4]</sup>。含能催化剂有很多种类,其中的唑类金属盐具有密度大、蒸气压低、极性高、热稳定性好、性能可调等特点,同时可降低推进剂的特征信号,有望成为推进剂的良好组分<sup>[4]</sup>。Li等<sup>[5]</sup>合成3,6-双(1-氢1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)铅盐,使双基推进剂(DB)推进剂在8~12 MPa范围内产生“麦撒效应”同时压强指数降至-0.065,使复合改性双基推进剂(CMDB)在4~12 MPa范围产生平台燃烧,同时压强指数降至0.18,是高效的含能催化剂<sup>[1]</sup>。

为使含能催化剂具有更多的候选物质,利用四唑化合物1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(1,1'-BTO)<sup>[6]</sup>的酸性,通过复分解反应,合成了1,1'-二羟基-5,5'-联四

唑的钴盐(1,1'-BTOCo)、铜盐(1,1'-BTOCu)和铅盐(1,1'-BTOPb)。通过DSC和TG研究三种盐的热分解行为,分别用Kissinger法<sup>[7]</sup>和Ozawa法<sup>[8-9]</sup>计算得到热分解表观活化能、指前因子、机理函数和动力学方程,进而计算其自加速分解温度( $T_{\text{SADT}}$ )、热爆炸临界温度( $T_{\text{bpo}}$ )和热力学参数,初步评价其热安全性,为其在燃烧催化剂中的应用提供理论基础。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

1,1'-BTO,实验室自制,制备方法见文献<sup>[6]</sup>。

DSC: 823e 差示扫描量热仪,瑞士METTLER TOLED公司。升温速率均为5,10,15,20 K·min<sup>-1</sup>,氮气气氛,流速30 mL·min<sup>-1</sup>,样品质量(0.2000±0.02) mg。TG: TGA/SDTA851e 热分析仪,瑞士METTLER TOLED公司。升温速率为15 K·min<sup>-1</sup>,氮气气氛,流速30 mL·min<sup>-1</sup>,样品质量(0.2000±0.02) mg。

### 2.2 金属盐的合成

1,1'-BTOCo: 常温下,1,1'-BTO(0.51 g,0.003 mol)完全溶解于水中,搅拌下加入CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(0.68 g,0.003 mol),过滤得固体,乙醇和水洗进行提纯,过滤烘干,得粉色固体0.29 g,收率43.15%。IR(KBr,ν/cm<sup>-1</sup>): 1607,1437,1253,1183,1013,573; 元素分析(C<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>,%) : 计算值,C 14.29,N 66.67; 实测值,C 14.15,N 65.97。

收稿日期: 2015-09-15; 修回日期: 2015-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助(51374131)

作者简介: 王杰群(1990-),女,硕士研究生,主要从事多氮含能材料的研究。e-mail: wangjiequn1@163.com

通信联系人: 陆明(1963-),男,教授,主要从事含能材料的研究。e-mail: luming@mail.njust.edu.cn

1,1'-BTOCu: 1,1'-BTO(0.51 g, 0.003 mol)完全溶解于水中,加入  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.84 g, 0.003 mol),用同样方法处理得淡绿色固体 0.36 g,收率 51.28%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1627, 1439, 1259, 1190, 1010, 748, 662; 元素分析( $\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , %): 计算值, C 11.76, H 1.96, N 54.90; 实测值, C 11.68, H 2.01, N 53.47。

1,1'-BTOPb: 1,1'-BTO(0.51 g, 0.003 mol)完全溶解于水中,搅拌下加入自制  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.76 g, 0.003 mol)水溶液,同样方法处理得白色固体 0.42 g,收率 56.00%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1628, 1406, 1232, 1169, 991, 728, 578; 元素分析( $\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , %): 计算值, C 12.90, H 1.08, N 60.22; 实测值, C 12.73, H 1.12, N 59.69。

X 射线荧光光谱测定,1,1'-BTOCo, 1,1'-BTOCu, 1,1'-BTOPb中分别含有金属 Co、Cu、Pb。三种盐等质量测试,理论值: CoO 25.65, CuO 27.18, PbO 47.17; 实测值: CoO 25.80, CuO 28.85, PbO 44.59。

### 2.3 结果与讨论

1,1'-BTOCo、1,1'-BTOCu、1,1'-BTOPb 在升温速率为 5, 10, 15, 20  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  下的 DSC 曲线如图 1、图 3 和图 5 所示。升温速率为 15  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  下 1,1'-BTOCo、1,1'-BTOCu、1,1'-BTOPb 的 TG-DTG 曲线如图 2、图 4 和图 6 所示。从 DSC 曲线可知,三种盐各自随着升温速率的增加, DSC 放热峰向高温方向移动。1,1'-BTOCo 的 TG 曲线(图 2)在 475 K 之前有一定质量损失,但对应 DSC 曲线(图 1)无吸热峰,所以为失去游离水阶段; 1,1'-BTOCu 的 TG 曲线(图 4)在 400 K 之前有明显质量损失,对应 DSC 曲线(图 3)有吸热峰,所以为失去结晶水阶段; 1,1'-BTOPb 的 TG 曲线(图 6)在 370 K 之前有明显质量损失,对应 DSC 曲线(图 5)有吸热峰,所以为失去结晶水阶段。

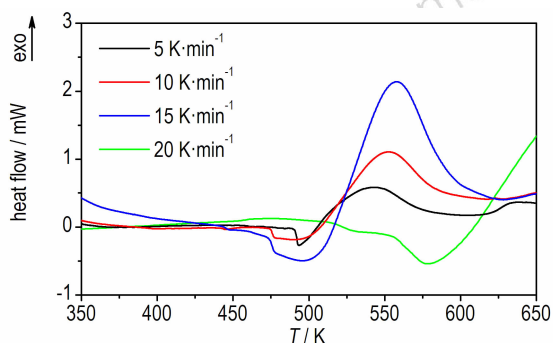


图 1 1,1'-BTOCo 在不同升温速率下的 DSC 曲线  
Fig. 1 DSC curves of 1,1'-BTOCo at different heating rates

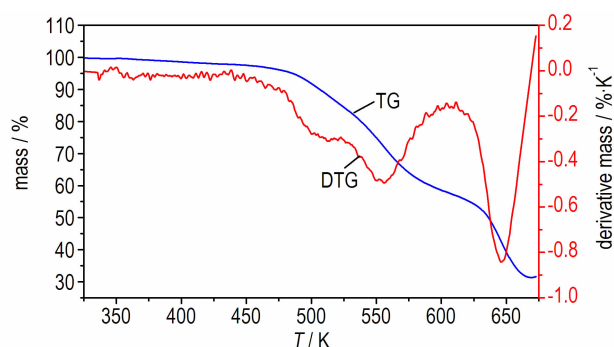


图 2 15  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  时 1,1'-BTOCo 的 TG-DTG 曲线  
Fig. 2 TG-DTG curves of 1,1'-BTOCo at 15  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

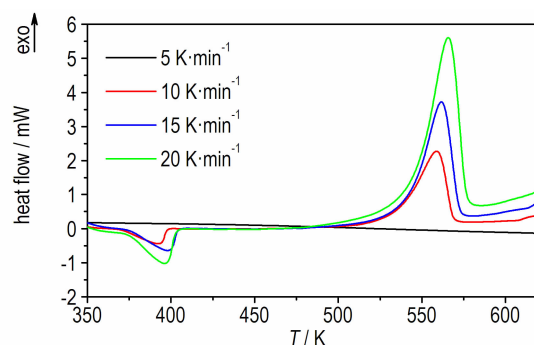


图 3 1,1'-BTOCu 在不同升温速率下的 DSC 曲线  
Fig. 3 DSC curves of 1,1'-BTOCu at different heating rates

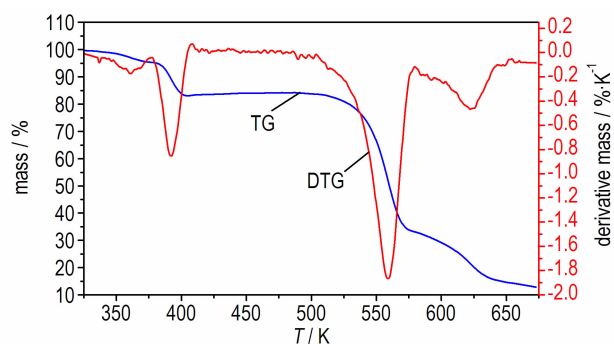


图 4 15  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  时 1,1'-BTOCu 的 TG-DTG 曲线  
Fig. 4 TG-DTG curves of 1,1'-BTOCu at 15  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

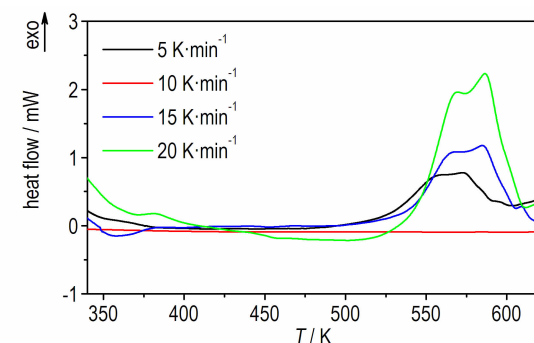


图 5 1,1'-BTOPb 在不同升温速率下的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of 1,1'-BTOPb at different heating rates

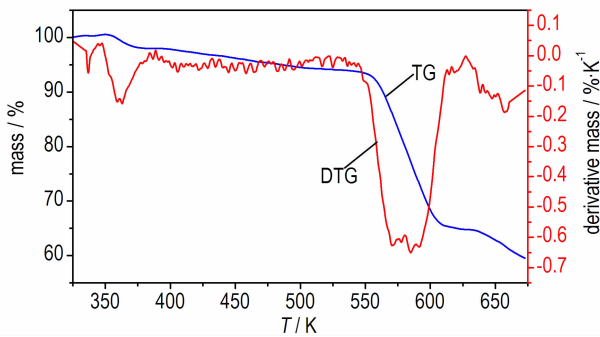


图6 15 K·min<sup>-1</sup>时1,1'-BTOpB的TG-DTG曲线

Fig.6 TG-DTG curves of 1,1'-BTOpB at 15 K·min<sup>-1</sup>

### 3 结果与讨论

#### 3.1 动力学参数计算

不同升温速率下(5、10、15、20 K·min<sup>-1</sup>)三种盐到热分解特征参数,见表1。用 Kissinger 法<sup>[7]</sup>和 Ozawa法<sup>[8-9]</sup>求得表观活化能( $E_k$ 和 $E_o$ )、指前因子( $A_k$ ),见表1。

表1 不同升温速率下 DSC 曲线得到的参数值

Table 1 The parameters determined by DSC curves at different heating rates

compound	$\beta/K \cdot \text{min}^{-1}$	$T_e/K$	$T_p/K$	$\Delta H_d/J \cdot \text{g}^{-1}$	Kissinger's method		Ozawa's method
					$E_k/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_k/\text{s}^{-1}$	$E_o/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1,1'-BTOCo	5	511.26	539.26	1181.36	162.35	$1.83 \times 10^{15}$	164.82
	10	503.04	548.33	1603.11			
	15	508.98	554.93	1835.07			
	20	528.26	559.47	1173.29			
1,1'-BTOCu	5	527.61	547.88	1173.29	217.95	$2.58 \times 10^{20}$	208.10
	10	533.29	556.75	1228.82			
	15	539.96	559.81	1564.85			
	20	542.98	563.76	1342.24			
1,1'-BTOpB	5	529.34	558.73	1491.67	223.52	$4.24 \times 10^{20}$	239.56
	10	534.19	561.15	1274.14			
	15	539.39	568.28	1113.33			
	20	543.91	572.82	1189.17			

Note:  $T_e$  is extrapolated onset temperature;  $T_p$  is the first temperature of exothermic peak;  $\Delta H_d$  is decomposition enthalpy;  $A$  is pre-exponential constant;  $E$  is Apparent activation energy; Subscript K, data obtained by Kissinger's method; Subscript O, data obtained by Ozawa's method.

根据升温速率分别为5、10、15、20 K·min<sup>-1</sup>时,1,1'-BTOCo热分解曲线,分别求出反应深度 $\alpha$ 所对应的反应温度 $T$ 。根据公式(1)和实验数据对 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 进行线性拟合,由直线斜率计算得表观活化能 $E_o$ ,见表2。根据公式(2)用Doyle法对假设的炸药分解反应的机理函数相应 $\lg F(\alpha)$ 与 $1/T$ 进行线性回归分析,结果见表3。线性拟合结果表明,1,1'-BTOCo在反应深度为0.2~0.6的阶段,热分解属于相边界

对于炸药的热分解,用非等温法做热分解动力学研究时,常用的Ozawa公式为<sup>[8-9]</sup>:

$$\lg\beta = \lg\left[\frac{AE_o}{RF(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_o}{RT} \quad (1)$$

式中, $\alpha$ 为炸药反应深度,%; $R$ 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; $\beta$ 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ; $T$ 为温度, $\text{K}$ ; $A$ 为指前因子, $\text{s}^{-1}$ ; $E_o$ 为表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; $F(\alpha)$ 为机理函数的积分形式。

若选择相同的 $\alpha$ , $\lg\beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系,由直线的斜率计算活化能,并用来求解热分解的机理函数。

根据Doyle法<sup>[9]</sup>,式(1)可以变换为:

$$\lg F(\alpha) = \lg\left[\frac{AE_o}{R\beta}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_o}{RT} \quad (2)$$

在式(2)中,对于任何热分解的机理函数, $\lg F(\alpha)$ 与 $1/T$ 呈线性关系。对于某个假设的反应机理函数,若通过Doyle法求解得到的热分解活化能与Ozawa法求得的活化能接近,且线性相关系数好,由此获得热分解的反应机理函数<sup>[10]</sup>。

反应(一维), $R_1, n=1$ 机理。反应机理的微分形式为 $f(\alpha) = \alpha$ ,热分解动力学方程为:

$$\begin{aligned} d\alpha/dt &= kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \\ &= 2.57 \times 10^{15} \times \alpha \times \exp\left(-\frac{2.06 \times 10^4}{T}\right) \end{aligned} \quad (3)$$

用同样的方法得到1,1'-BTOCu的表观活化能 $E_o$ ,见表4,并进行线性回归分析,计算结果见表5。线性拟合结果表明,1,1'-BTOCu在反应深度为

0.25~0.55的阶段,热分解属于  $n=3/4$  的随机成核和随后生长机理。反应机理的微分形式为  $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$ ,热分解动力学方程为:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \\ = 7.08 \times 10^{19} \times [-\ln(1-\alpha)]^{3/4} \exp\left(-\frac{2.55 \times 10^4}{T}\right) \quad (4)$$

用同样的方法得到 1,1'-BTOpb 的表观活化能  $E_o$ , 见表 6, 并进行线性回归分析, 计算结果见表 7。线性拟合结果表明, 铅盐热分解第一阶段, 即反应深度为 0.3~0.5 的阶段, 热分解属于一维扩散, 1D,  $D_1$  减速型  $\alpha-t$  曲线机理。反应机理的微分形式为  $f(\alpha) = \alpha^2$ ,

热分解动力学方程为:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \\ = 5.37 \times 10^{21} \times \alpha^2 \times \exp\left(-\frac{2.93 \times 10^4}{T}\right) \quad (5)$$

### 3.2 热爆炸临界温度

自加速分解温度 ( $T_{SADT}$ ) 的计算, 依据表 1, 按照文献[7,10-11], 由式(6)计算得  $\beta \rightarrow 0$  时的  $T_{e0}$  和  $T_{p0}$ 。

$$T_{0,e \text{ or } p} = T_{00,e0 \text{ or } p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3, \quad i=1,2,3,4 \quad (6)$$

式中,  $\beta_i$  为试样升温速率,  $K \cdot \min^{-1}$ ;  $T_{00}$ 、 $T_{e0}$  和  $T_{p0}$  分别为  $\beta \rightarrow 0$  时的  $T_0$ 、 $T_e$  和  $T_p$  值,  $K_0$ 。

表 2 1,1'-BTOCo 的热分解反应活化能计算数据

Table 2 Calculated data of the activation energy for thermal decomposition reaction of 1,1'-BTOCo

compound	$\alpha$	T/K				r	$E_o$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
		$\beta=5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$		
1,1'-BTOCo	0.2	526.32	536.32	545.82	545.82	0.9981	158.78
	0.25	529.23	539.32	548.82	548.82	0.9978	160.06
	0.3	531.90	542.15	551.48	551.48	0.9974	161.48
	0.35	534.48	544.98	553.82	553.82	0.9969	162.88
	0.4	536.98	547.48	556.48	556.48	0.9964	164.26
	0.45	539.32	549.98	558.82	558.82	0.9959	164.40
	0.5	541.73	552.48	561.15	561.15	0.9954	166.78
	0.55	544.07	554.98	563.48	563.48	0.9948	167.84
	0.6	546.57	557.65	566.15	566.15	0.9941	168.59
	average						163.90

Note:  $\alpha$  is depth of reaction;  $E$  is apparent activation energy; Subscript O, data obtained by Ozawa's method.

表 3 1,1'-BTOCo 的  $\lg F(\alpha) - 1/T$  的线性拟合结果

Table 3 Liner fitting results of  $\lg F(\alpha) - 1/T$  for 1,1'-BTOCo

compound	$\beta$ /K · min <sup>-1</sup>	intercept	slope	Doyle's method			Ozawa's method
				$r^2$	$E_d$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$A_d$ /s <sup>-1</sup>	$E_o$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
1,1'-BTOCo	5	16.5185	-9210.1667	0.9799	167.67	$1.41 \times 10^{15}$	163.90
	10	15.8778	-9040.3360	0.9785	164.57	$6.61 \times 10^{14}$	
	15	16.4833	-9479.4393	0.9772	172.57	$2.51 \times 10^{15}$	
	20	17.0773	-9855.6627	0.9776	179.42	$9.55 \times 10^{15}$	
average					171.06	$2.57 \times 10^{15}$	

Note:  $A_d$  is pre-exponential constant;  $E$  is apparent activation energy; Subscript d, data obtained by Doyle's method; Subscript O, data obtained by Ozawa's method.

表 4 1'-BTOCu 的热分解反应活化能计算数据

Table 4 Calculated data of the activation energy for thermal decomposition reaction of 1,1'-BTOCu

compound	$\alpha$	T/K				r	$E_o$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
		$\beta=5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$		
1,1'-BTOCu	0.25	537.57	545.98	550.40	553.48	0.9993	205.01
	0.3	539.57	547.98	552.15	555.82	0.9993	205.70
	0.35	541.23	549.65	553.90	557.48	0.9992	206.44
	0.4	542.73	551.32	555.40	558.82	0.9990	207.30
	0.45	544.07	552.65	556.65	560.15	0.9988	208.16
	0.5	545.32	553.98	557.90	561.48	0.9986	208.93
	0.55	546.48	555.15	558.90	562.82	0.9983	209.49
average						207.29	

表 5 1,1'-BTOCu 的  $\lg F(\alpha)-1/T$  的线性拟合结果Table 5 Liner fitting result of  $\lg F(\alpha)-1/T$  for 1,1'-BTOCu

compound	$\beta$ /K · min <sup>-1</sup>	intercept	slope	Doyle's method			Ozawa's method
				$r^2$	$E_d$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$A_d$ /s <sup>-1</sup>	$E_O$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
1,1'-BTOCu	5	20.7760	-11391.6608	0.9986	207.38	$2.45 \times 10^{19}$	207.29
	10	20.1870	-11246.7102	0.9993	204.74	$1.29 \times 10^{19}$	
	15	21.7567	-12201.3742	0.9988	222.12	$6.61 \times 10^{20}$	
	20	20.8558	-11775.4612	0.9980	214.37	$1.15 \times 10^{20}$	
average					212.15	$7.08 \times 10^{19}$	

表 6 1,1'-BTOpB 的热分解反应活化能计算数据

Table 6 Calculated data of the activation energy for thermal decomposition reaction of 1,1'-BTOCu

compound	$\alpha$	T/K				$r$	$E_O$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
		$\beta=5$ K · min <sup>-1</sup>	$\beta=10$ K · min <sup>-1</sup>	$\beta=15$ K · min <sup>-1</sup>	$\beta=20$ K · min <sup>-1</sup>		
1,1'-BTOpB	0.30	552.15	559.15	564.15	566.82	0.9994	234.55
	0.35	554.57	561.65	566.40	569.15	0.9992	237.57
	0.40	556.98	564.15	568.90	571.48	0.9989	239.24
	0.45	559.23	566.65	571.40	573.82	0.9986	239.92
	0.50	561.57	568.98	573.90	576.15	0.9982	240.43
average							238.34

表 7 1,1'-BTOpB 的  $\lg F(\alpha)-1/T$  的线性拟合结果Table 7 Liner fitting results of  $\lg F(\alpha)-1/T$  for 1,1'-BTOCu

compound	$\beta$ /K · min <sup>-1</sup>	intercept	slope	Doyle's method			Ozawa's method
				$r^2$	$E_d$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$A_d$ /s <sup>-1</sup>	$E_O$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
1,1'-BTOpB	5	22.9920	-13257.4743	0.9920	241.35	$3.47 \times 10^{21}$	238.34
	10	22.3470	-13065.4996	0.9932	237.85	$1.62 \times 10^{21}$	
	15	22.2574	-13126.7781	0.9892	238.97	$1.95 \times 10^{21}$	
	20	23.7608	-14044.2730	0.9914	255.67	$7.76 \times 10^{22}$	
average					243.46	$5.37 \times 10^{21}$	

又根据  $T_{\text{SADT}}=T_{e0}$ , 计算可得 1,1'-BTOCo 的  $T_{\text{SADT}}=534.46$  K,  $T_{p0}=527.31$  K; 1,1'-BTOCu 的  $T_{\text{SADT}}=527.56$  K,  $T_{p0}=526.50$  K; 1,1'-BTOpB 的  $T_{\text{SADT}}=525.87$  K,  $T_{p0}=568.32$  K。

爆炸临界温度 ( $T_{\text{bpo}}$ ) 的计算, 根据 Zhang-Hu-Xie-Li 法, 将表 2 中 Ozawa 法得到的  $E_O$  和  $T_{p0}$  代入式(7)。

$$T_{\text{bpo}} = \frac{E_O - \sqrt{E_O^2 - 4E_O RT_{p0}}}{2R} \quad (7)$$

计算可得 1,1'-BTOCo 的  $T_{\text{bpo}}=542.22$  K, 1,1'-BTOCu 的  $T_{\text{bpo}}=539.11$  K, 1,1'-BTOpB 的  $T_{\text{bpo}}=580.00$  K。

### 3.3 热力学参数

计算热力学参数, 包括自由能  $\Delta G^\ddagger$ , 活化焓  $\Delta H^\ddagger$  和活化熵  $\Delta S^\ddagger$ , 根据文献[12]按式(8)~(10)计算:

$$A_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT_{p0}}\right) = \frac{k_B T_{p0}}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT_{p0}}\right) \quad (8)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT_{p0} \quad (9)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0} \Delta S^\ddagger \quad (10)$$

式中,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $1.3807 \times 10^{-23}$  J · K<sup>-1</sup>;  $h$  为 Plank 常数,  $6.626 \times 10^{-34}$  J · K<sup>-1</sup>;  $E_k$  为表观活化能, J · mol<sup>-1</sup>;  $A_k$  为指前因子, s<sup>-1</sup>。

计算可得 1,1'-BTOCo 的  $\Delta G^\ddagger=139.92$  kJ · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H^\ddagger=157.97$  kJ · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger=34.23$  J · mol<sup>-1</sup>; 1,1'-BTOCu 的  $\Delta G^\ddagger=143.51$  kJ · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H^\ddagger=213.56$  kJ · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger=132.98$  J · mol<sup>-1</sup>; 1,1'-BTOpB 的  $\Delta G^\ddagger=141.34$  kJ · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H^\ddagger=218.79$  kJ · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger=136.28$  J · mol<sup>-1</sup>。

## 4 结 论

(1) 1,1'-BTOCo 的热分解属于相边界反应(一维),  $R_1, n=1$  机理, 活化能为 162.35 kJ · mol<sup>-1</sup>, 指前因子为  $1.83 \times 10^{15}$  s<sup>-1</sup>, 反应机理函数的微分形式为  $f(\alpha)=\alpha$ ; 1,1'-BTOCu 的热分解属于  $n=3/4$  的随机成核和随后生长机理, 活化能为 217.95 kJ · mol<sup>-1</sup>, 指

前因子为  $12.58 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$ , 反应机理函数的微分形式为  $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$ ; 1,1'-BTOPb 第一阶段的热分解属于一维扩散,  $1D, D_1$  减速型  $\alpha-t$  曲线机理。活化能为  $223.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子为  $4.24 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$ , 反应机理函数的微分形式为  $f(\alpha) = \alpha^2$ 。

(2) 三种盐的自加速分解温度和热爆炸临界温度数值均较高, 且焓变较大, 说明三种盐热安定性好, 尤其是常温下不易发生热分解。对于表观活化能,  $1,1'$ -BTCoCo <  $1,1'$ -BTCoCu <  $1,1'$ -BTOPb; 对于指前因子,  $1,1'$ -BTCoCo <  $1,1'$ -BTCoCu <  $1,1'$ -BTOPb。

#### 参考文献:

- [1] 王雅乐, 卫芝贤, 康丽, 等. 固体推进剂用燃烧催化剂的研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 89-98.  
WANG Ya-le, WEI Zhi-xian, KANG Li, et al. Progress on combustion catalysts of solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 89-98.
- [2] 张超, 杨立波, 陈俊波, 等. 含咪唑类铅盐催化剂的 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 43-47.  
ZHANG Chao, YANG Li-bo, CHEN Jun-bo, et al. Combustion performances of RDX-CMDB propellant with imidazoles lead salt catalyst[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 43-47.
- [3] 汪营磊, 赵凤起, 仪建华. 固体火箭推进剂用燃烧催化剂研究新进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(5): 1-5.  
WANG Ying-lei, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua. New progress of study on combustion catalysts used for solid rocket propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 1-5.
- [4] 张国涛, 周遵宁, 张同来, 等. 固体推进剂含能催化剂研究进展[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(3): 319-323.  
ZHANG Guo-tao, ZHOU Zun-ning, ZHANG Tong-lai, et al. Advances on energetic catalysts for solid propellant[J]. *Journal Solid Rocket Technology*, 2011, 34(3): 319-323.
- [5] Li W, Ren Y H, Zhao F Q, et al. Effects of lead complex-based BTATz on thermal behaviors, non-isothermal kinetics and combustion properties of DB/RDX-CMDB propellants[J]. *Acta Physico-Chimica*, 2013, 29(10): 2087-2094.
- [6] Tselinskii I V, Mel'nikova S F, Romanova T V. Synthesis and reactivity of carbohydroximoyl azides: I. aliphatic and aromatic carbohydroximoyl azides and 5-substituted 1-hydroxyl-tetrazoles-based thereon[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(3): 430-436.
- [7] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [8] 何志伟, 高大元, 刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物及其黏结炸药的热分解动力学[J]. 火炸药报, 2009, 32(2): 32-35.  
HE Zhi-wei, GAO Da-yuan, LIU Zu-liang. Thermal decomposition kinetics of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide and its formulation explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(2): 32-35.
- [9] 马晓明, 李斌栋, 吕春绪, 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, LÜ Chun-xu, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TATB without chloride[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 24-27.
- [10] Ozawa T B. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [11] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2008: 151-155.  
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. *Thermal Analysis Kinetics*[M]. 2nd Ed. Beijing: Science Press, 2008: 151-155.
- [12] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑-1-水合物和 2,2'-二甲基-5,5'-偶氮四唑的热安全性[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 126-131.  
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal safety of 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole and 2,2'-dimethyl-5,5'-azotetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 126-131.

## Thermal Decomposition Kinetics of Metal Salts of 1,1'-Dihydroxy-5,5'-bitetrazole

WANG Jie-qun, WANG Peng-cheng, LU Ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** 1,1'-Dihydroxy-5,5'-bitetrazole compound is hot spot of high-energy insensitive materials in recent years. To explore the thermal safety of these kinds of compounds, the thermal decomposition processes of 1,1'-dihydroxy-5,5'-bitetrazole cobalt salt (1,1'-BTCoCo), copper salt (1,1'-BTCoCu) and lead salt (1,1'-BTOPb) were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) at heating rates of 5, 10, 15, and 20  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectively. The apparent activation energy ( $E_k$  and  $E_o$ ) and pre-exponential factor ( $A_k$ ) for thermal decomposition reaction were calculated by Kissinger's and Ozawa's method, respectively. The kinetic parameters and mechanism functions of thermal decomposition were obtained. Results show that for 1,1'-BTCoCo,  $E_k = 162.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_k = 1.83 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ , self-accelerating decomposition temperature  $T_{\text{SADT}} = 534.46 \text{ K}$ , critical temperature of thermal explosion  $T_{\text{bpo}} = 542.22 \text{ K}$ ; for 1,1'-BTCoCu,  $E_k = 217.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_k = 12.58 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$ ,  $T_{\text{SADT}} = 527.56 \text{ K}$ ,  $T_{\text{bpo}} = 539.11 \text{ K}$ ; for 1,1'-BTOPb,  $E_k = 223.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_k = 4.24 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$ ,  $T_{\text{SADT}} = 525.87 \text{ K}$ ,  $T_{\text{bpo}} = 580.00 \text{ K}$ .

**Key words:** metal salts of 1,1'-dihydroxy-5,5'-bitetrazole; differential scanning calorimetry (DSC); thermogravimetry (TG); thermal decomposition kinetics

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.004