

文章编号: 1006-9941(2018)05-0410-06

## 二(5-氨基-1,2,3,4-四唑)二胍盐的热分解行为

王亮亮, 刘艳, 赵守田

(防化研究院, 北京 102205)

**摘要:** 为详细了解二(5-氨基-1,2,3,4-四唑)二胍盐( $\text{Hy}_2\text{BTA}$ )的热分解行为,采用热重-差示扫描量热-傅里叶红外光谱-质谱(TG-DSC-FTIR-MS)联用的方法,测定了该化合物在不同升温速率下的热分解曲线、分解气体产物的种类及其含量变化。结果表明:随着温度升高, $\text{Hy}_2\text{BTA}$ 的热分解包括2个吸热过程和2个连续地放热过程,分别对应于 $\text{Hy}_2\text{BTA}$ 分子第一个离子键断裂脱除 $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ;第二个离子键断裂脱除 $\text{NH}_2\text{NH}_2$ 的过程中,四唑环开始以断裂—N—N—键的方式释放 $\text{N}_2$ ;四唑环及剩余骨架裂解产生 $\text{N}_2$ 、 $\text{HN}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HCN}$ ;剩余骨架分解产生 $\text{HN}_3$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{NH}_3$ ,裂解产物聚合成含氮高聚物。利用Kissinger方法计算4个过程的表观活化能分别为115.12,193.75,334.16  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和243.40  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**关键词:** 二(5-氨基-1,2,3,4-四唑)二胍盐; TG-DSC-FTIR-MS 联用技术; 热分解; 气体产物

**中图分类号:** TJ55; O65

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.006

### 1 引言

近年来,含能材料(EMs)的研究方向已发生转移,人们除要求这些化合物具有优异的应用性能外,也希望其满足安全性和环境友好的需求。传统含能材料,如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等爆轰性能虽良好,但撞击和摩擦感度较高,结构中含有硝基,在使用中会产生大量对环境有害的物质<sup>[1]</sup>,因此考虑到环保及安全性因素,以富氮化合物为代表的绿色含能材料(GEMs)应运而生。这类化合物具有挥发性低、感度低、含氮量高、热稳定性高、爆速爆压高、合成工艺简单、性能易于调节及爆炸产物主要为清洁的 $\text{N}_2$ 等优点<sup>[2-3]</sup>。此外,它们的能量释放方式与传统含能材料有着本质区别,其能量主要来源于分子中大量的C—N、N—N及N=N键,而非碳骨架的氧化<sup>[4]</sup>,使得该类化合物不仅具有较高的生成焓且结构也易于调控。富氮化合物也因此成为当前含能材料领域发展的主流。

随着对离子液体研究的不断深入,含能离子盐逐

渐被引入到单质炸药的设计中,成为富氮含能化合物研究的热点<sup>[5-6]</sup>。含能离子盐中的阴阳离子具有很好的可调节性,这为新型含能材料分子结构的设计及性能的调控提供了诸多可能。如:将负电荷有效分散至与爆炸性基团相连的电子云密度薄弱的化学键上,将有效提高炸药分子的抗剪切力,降低感度<sup>[7]</sup>。在当前已报道的诸多含能离子盐中,四唑特别是双环四唑类含能离子盐,因四唑环共轭、含氮量高及四唑环间存在 $\pi$ - $\pi$ 键作用的特点,使其具有密度高、化学稳定性好及产气量大的独特优势<sup>[8-11]</sup>,其中二(5-氨基-1,2,3,4-四唑)二胍盐( $\text{Hy}_2\text{BTA}$ )就属于这类物质。

$\text{Hy}_2\text{BTA}$ 最早是由Hiskey<sup>[12]</sup>在2001年利用复分解反应制备得到的一种白色粉末状固体,其含氮量高达83.9%,密度为1.72  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速为9926  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,爆压为34.9 GPa,生成焓高达671  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此外,与其母体化合物双四唑胺( $\text{H}_2\text{BTA}$ )相比, $\text{Hy}_2\text{BTA}$ 还具有不易吸湿和不易包藏溶剂的特点<sup>[13]</sup>,其优异的物化性能和简单的制备工艺相对于传统的HMX和RDX有着明显优势<sup>[14-15]</sup>,是一种极具潜力的新型绿色含能材料。然而,目前针对该化合物的研究主要集中在合成方法及结构表征方面,其详细的热分解特性及分解机理尚未见报道<sup>[13]</sup>。本研究从分解过程、分解温度、放热量、分解产物和分解机理等方面探讨了 $\text{Hy}_2\text{BTA}$ 的热分解行为,对其实际应用有重要参考价值。

收稿日期: 2017-06-29; 修回日期: 2017-07-26

**作者简介:** 王亮亮(1993-),男,硕士研究生,主要从事控暴剂与含能材料相互作用的研究。e-mail: 569732669@qq.com

**通信联系人:** 刘艳(1971-),女,研究员,主要从事火炸药性能表征与相容性的研究。e-mail: liuyanwbl@163.com

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

Hy<sub>2</sub>BTA 纯度>99%,北京理工大学; TGA/DSC1 型热重/差示扫描量热联用仪和 HS82 型热台,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司; FTIR Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪,Thermo Fisher Scientific (中国)公司,其中气体红外采用 TGA-FTIR 气体池附件; GAM 200 型质谱仪,北京瑞士安维公司。

### 2.2 实验条件

TG-DSC: 试样量 2~3 mg,样品研成粉末后在真空烘箱中 40 °C 下干燥 24 h,升温速率 5, 10, 15, 20 °C·min<sup>-1</sup>,温度范围 50~400 °C,金属铝 40 μL 坩埚,载气为 He 气,可以避免对分解产物的干扰及对 TG 造成的漂移,气体流速 40 mL·min<sup>-1</sup>。

FTIR: 气体红外的气体池温度 180 °C,传输管道温度 170 °C,He 流速 50 mL·min<sup>-1</sup>,扫描波数范围 400~4000 cm<sup>-1</sup>,扫描模式为吸光度,分辨率 2 cm<sup>-1</sup>,扫描 29 次进行光谱累加。

MS: 电子轰击(EI)离子源,四级杆质量分析器,采用多离子检测(MID)模式,二次电子倍增器(SEM)电压 1000 eV,进样口温度 150 °C,传输管道温度 170 °C。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Hy<sub>2</sub>BTA 热分解特征量及动力学参数

Hy<sub>2</sub>BTA 在升温速率  $\beta=10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  时的热分解曲线见图 1。从图 1DSC 曲线中的峰形变化可以看到该化合物的热分解包括 4 个过程。其中前两个为吸热过程,峰温分别为 144.62 °C 和 233.71 °C,在 110~160 °C 和 200~240 °C 范围内质量损失率基本一致,分别为 12.5% 和 12.6%; 后两个为连续放热过程,峰温分别为 246.97 °C 和 263.80 °C,在 240~254 °C 和 254~300 °C 范围内质量损失率分别为 13.5% 和 24.9%,对应的总放热焓为 604.8 J·g<sup>-1</sup>。此外,Hy<sub>2</sub>BTA 在温度高于 400 °C 时仍会剩余质量分数约 30% 的棕黄色残渣。

不同升温速率下 Hy<sub>2</sub>BTA 的 DSC 曲线见图 2,各过程对应的热分解数据见表 1。由图 2 可见,随着升温速率增加,第 1 个过程的峰形逐渐变窄,吸热焓基本不变,约为 -274 J·g<sup>-1</sup>; 第 2 个过程的吸热焓小于第 1 过程,约为 -158 J·g<sup>-1</sup>,也基本不变; 第 3、4 两个连续放热过程的总放热焓逐渐减小,其中第 3 个过程

的峰形逐渐变得尖锐,且放热焓在总放热焓中所占比例不断增加,而第 4 个过程放热焓所占比例逐渐降低。

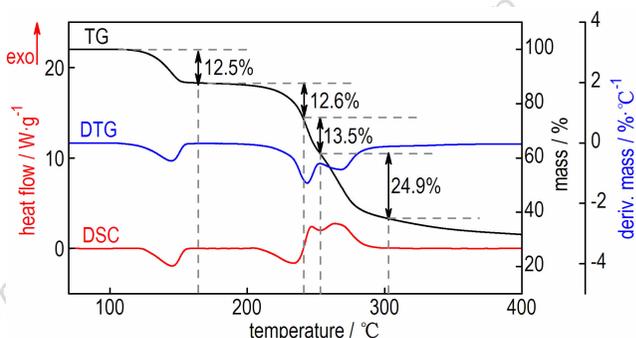


图 1 Hy<sub>2</sub>BTA 在 10 °C·min<sup>-1</sup> 的 TG、DTG 和 DSC 曲线  
Fig. 1 TG, DTG and DSC curves of Hy<sub>2</sub>BTA at a heating rate of 10 °C·min<sup>-1</sup>

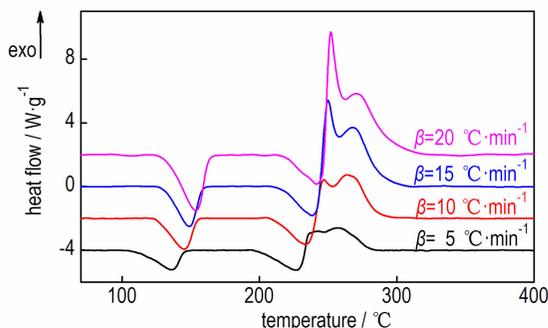


图 2 Hy<sub>2</sub>BTA 在不同升温速率下的 DSC 曲线  
Fig. 2 DSC curves of Hy<sub>2</sub>BTA at different heating rates

表 1 不同升温速率下 Hy<sub>2</sub>BTA 的 DSC 数据

Table 1 DSC data of Hy<sub>2</sub>BTA at different heating rates

process	$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	mass loss/%
1	5	136.13	-274.86	13.1
	10	144.62	-273.95	12.6
	15	148.88	-272.40	12.2
	20	152.73	-274.45	12.9
2	5	226.94	-159.18	12.7
	10	233.71	-156.37	12.6
	15	238.41	-162.26	12.2
	20	241.56	-156.12	12.9
3	5	242.88	295.83	10.8
	10	246.97	190.19	13.5
	15	250.11	212.15	15.4
	20	251.86	196.88	17.2
4	5	257.29	579.91	26.3
	10	263.80	414.61	24.9
	15	267.80	377.21	22.6
	20	270.40	246.72	20.3

Note:  $\beta$  is heating rate.  $T_p$  is decomposition peak temperature.  $\Delta H$  is enthalpy.

采用 Coats-Redfern<sup>[16]</sup> 和 Kissinger<sup>[17]</sup> 方法分别计

算 4 个过程的表现活化能  $E_a$ , 所得的动力学参数见表 2。第 1 个吸热过程, 利用 Coats-Redfern 方法计算 125~140 °C 初始分解的表现活化能为 143.83  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最可几机理函数为一级反应。由于—N—N—的键能为 160  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 高于计算得到的表现活化能<sup>[4]</sup>, 且  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  中四唑环的—N—N—键为共轭结构, 键能更高, 说明该表现活化能不属于分子中骨架的断裂。取出 180 °C 加热后的样品, 发现仍为白色粉末状固体, 也说明分子骨架结构没有发生大的变化。质量损失率 12.5% 与  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  中一分子肼的含量 14.7% 较为接近, 推测该过程应为  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  离子键断裂失去一分子肼的过程。失重率和热焓基本不随升温速率改变, 进一步说明该过程较单一, 符合一分子肼解离的推测。利用 Kissinger 计算 125~140 °C 峰温处的表现活化能为 115.12  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与 Coats-Redfern 法计算的表现活化能比较接近, 说明第一个吸热分解过程的控制步骤应为一分子肼的失去。

第 2 个过程为吸热反应, 利用 Coats-Redfern 方法计算 203~230 °C 和 230~240 °C 的表现活化能分别为 126.71  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和 175.91  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最可几机理函数为一级反应, 说明该过程仍以裂解反应为主。低温段活化能接近第 1 个过程, 很可能对应于  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  中第二个离子键断裂再失去一分子肼的过程; 高温段表现活化能明显增大, 已高于—N—N—的键能, Kissinger 方法计算该过程峰温处表现活化能为 193.75  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 两者均可说明此时四唑环骨架很可能已经开始发生断裂。从  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  的显微热台图像中(图 3)可以看到, 210 °C 和 220 °C 时样品的颜色和状态无明显变化, 可以说明此时  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  的基本骨架并未裂解, 仅发生离子键的断裂。而从 230 °C 开始, 固体已开始发黄并出现少量的褐色液痕, 240 °C 时, 样品的褐色液痕已非常明显, 基本可以认为该样品此时已经发生了骨架的断裂, 产生了新的物质。

表 2  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  四个分解过程的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of four decomposition processes of  $\text{Hy}_2\text{BTA}$

decomposition processes	$\alpha/\%$	$T/^\circ\text{C}$	Coats-Redfern ( $\beta=10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )					Kissinger	
			$E_a$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	$r$	$Q$	$G(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$	$E_a$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$
1	1-6	125-140	143.83	36.82	0.9992	0.034	$-\ln(1-\alpha)$	115.12	28.85
	1-6	203-230	126.71	24.65	0.9987	0.104	$-\ln(1-\alpha)$	193.75	41.76
	6-14	230-240	175.91	37.25	0.9982	0.013	$-\ln(1-\alpha)$		
3	14-21	240-245	305.98	66.90	0.9994	0.002	$[-\ln(1-\alpha)]^{1.5}$	334.16	73.53
4	32-36	256-262	218.64	44.46	0.9999	0	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	243.40	50.44

Note:  $\alpha$  is the conversion degree.  $G(\alpha)$  is the integral form of mechanism function.  $E_a$  is apparent activation energy.  $A$  is pre-exponential factor.  $r$  is linear correlation coefficient.  $Q$  is standard deviation.

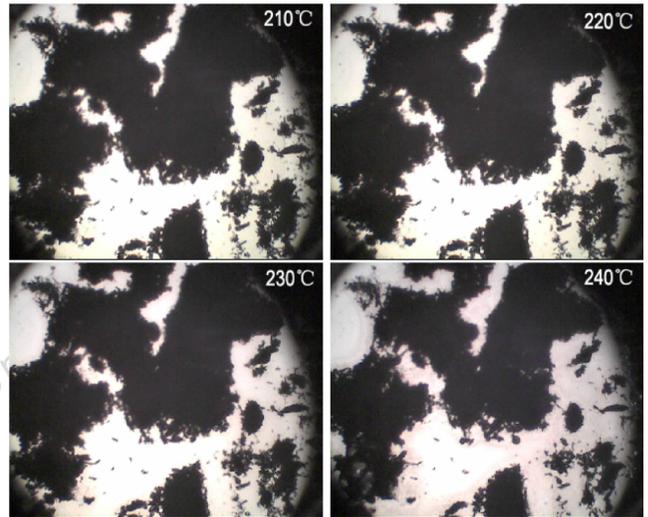


图 3  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  在  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  和 210~240 °C 的显微热台图像  
Fig. 3 The images of microscope heating stage at 210~240 °C of  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  at a heating rate of  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

第 3 个过程为放热反应, 利用 Coats-Redfern 方法计算 240~245 °C 的表现活化能为 305.98  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最可几机理函数为 1.5 级反应。利用 Kissinger 计算峰温处的表现活化能为 334.16  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 已经高于—C—N—的键解离能<sup>[18]</sup>(295.81±10.46)  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明该过程可能发生—C—N—键的断裂。而随着升温速率的增加, 该过程的峰形逐渐变得尖锐, 失重率也明显增加, 但放热焓却未能增加反而略有降低。一方面源于随升温速率的增加, 整个分解过程的反应速率有所提升, 使得峰形变得尖锐; 另一方面则由于该过程很可能混有吸热分解过程, 高的升温速率有利于此吸热反应的进行, 使得失重率及吸热焓增加, 进而导致该过程放热焓有所降低。

第 4 个过程为放热反应, 利用 Coats-Redfern 方法计算 256~262 °C 的表现活化能为 218.64  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最可几机理函数为 3 级反应。利用 Kissinger 计算峰

温处的表观活化能分别为  $243.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可以推测该过程中很可能为剩余骨架复杂的裂解反应。此外,  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  分解后剩余的棕黄色残渣, 可能为分解产物聚合所形成的一些热稳定性较高的含氮聚合物, 如: 蜜勒胺, 蜜白胺和蜜弄<sup>[19]</sup>。

### 3.2 $\text{Hy}_2\text{BTA}$ 热分解产物

$\text{Hy}_2\text{BTA}$  热分解的具有红外活性气体产物的红外谱图如图 4 所示。图 4 中谱峰位置、形状和吸收强度随温度的变化, 可以很直观地反映出  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  随温度升高逐步分解气体产物的种类和含量变化情况。图 5 是  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  气体产物的红外谱图。根据已公开报道的气体红外数据<sup>[20]</sup>, 分析图 5 中的峰形和振动频率可知, 该温度下具有红外活性的气体产物包括:  $\text{HN}_3$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{NH}_2\text{NH}_2$  及  $\text{NH}_3$ 。

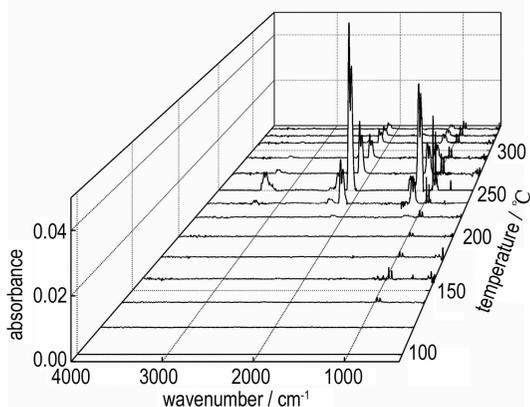


图 4 在  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  随温度升高分解气体产物的红外谱图

Fig. 4 IR spectra of the decomposition gas products of  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  with increasing temperature at  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

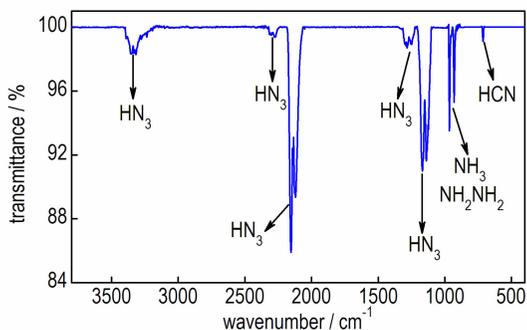


图 5 在  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  和  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  分解气体产物的红外谱图

Fig. 5 IR spectra of the decomposition gas products at  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  of  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  at  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

$\text{Hy}_2\text{BTA}$  热分解气体产物的质谱图 (图 6) 可以清晰地反映它们的含量随温度逐渐升高的变化情况。其

中,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  分两个阶段产生, 分别对应于图 1 中  $110 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $200 \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$  两个吸热分解过程, 因此可以确定  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  吸热分解是逐步断裂离子键脱除  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  的过程。  $\text{N}_2$  为最主要也是  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  骨架分解时最先出现的气体产物, 从图 6 中可以看出在  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  左右  $\text{N}_2$  就已经开始出现, 证实了  $200 \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$  吸热分解过程中存在四唑环的裂解。

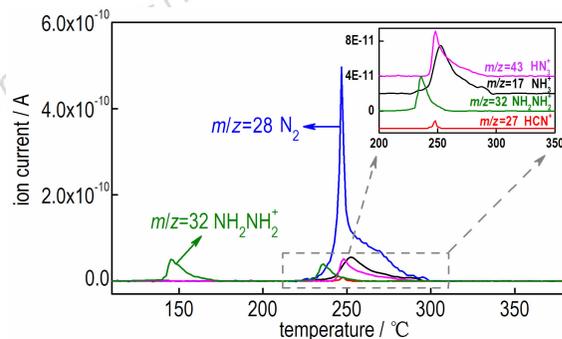
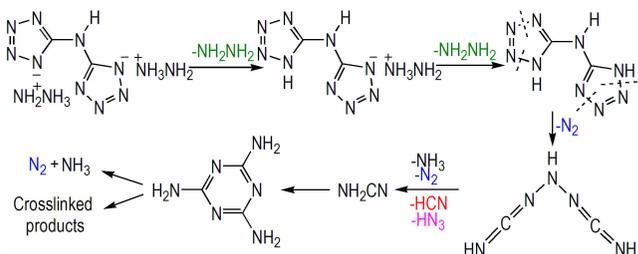


图 6 在  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  随温度升高分解气体产物的质谱图

Fig. 6 MS spectra of the decomposition gas products of  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  with increasing temperature of  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  at  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

$\text{HN}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$  和  $\text{N}_2$  的含量均在  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  第 3 个分解过程 ( $240 \sim 254 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 中出现极大值, 说明该过程骨架断裂时, 会产生 4 种气体。其中  $\text{N}_2$  含量最高, 这是富氮含能化合物的典型特征;  $\text{HCN}$  的含量最低, 可能是其作为后续聚合反应的反应物所致, 此前测定  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  母体化合物  $\text{H}_2\text{BTA}$  的分解时发现,  $\text{H}_2\text{BTA}$  剧烈分解 ( $\beta = 50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 时剩余残渣的质量分数会从缓慢分解的 30% 降至 10%, 而  $\text{HCN}$  的含量则会显著增加, 这充分说明  $\text{HCN}$  很可能参与了后续的聚合反应<sup>[21]</sup>。

基于  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  热分解数据、动力学参数、红外及质谱的数据, 分析  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  最可能的热分解机理如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 The most probable decomposition mechanism of  $\text{Hy}_2\text{BTA}$

## 4 结 论

(1)  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  的热分解表现为 4 个过程, 其中前 2 个为吸热过程, Coats-Redfern 计算其初始分解的表观活化能分别为  $143.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $126.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最可几机理函数为一级反应, Kissinger 方法计算其峰温处的表观活化能分别为  $115.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $193.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 后 2 个为连续放热过程, Coats-Redfern 计算其初始分解放热过程的表观活化能分别为  $305.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $218.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 最可几机理函数分别为 1.5 级和 3 级反应, Kissinger 方法计算其峰温处的表观活化能分别为  $334.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $243.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 采用 TG-DSC-FTIR-MS 联用技术, 测定了  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  在热分解过程中产生的气体种类及其含量变化。其中在  $120 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$  检测到了  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ;  $210 \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$  检测到了少量的  $\text{N}_2$  和  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ;  $240 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$  同时检测到了  $\text{HN}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 、微量  $\text{HCN}$  及大量  $\text{N}_2$ ;  $250 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$  检测到了  $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{HN}_3$ 。

(3)  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  的 4 个分解过程为: 首先在  $110 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , 分子中第一个离子键断裂失去一分子  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ; 随后在  $200 \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$ , 第二个离子键断裂失去  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  的过程中, 四唑环骨架开始以  $\text{—N—N—}$  键断裂的方式脱除  $\text{N}_2$ ; 然后在  $240 \sim 254 \text{ }^\circ\text{C}$ , 四唑环及剩余骨架的进一步裂解产生  $\text{N}_2$ 、 $\text{HN}_3$ 、 $\text{HCN}$  及  $\text{NH}_3$ ; 最后在  $254 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 剩余骨架分解产生  $\text{HN}_3$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{NH}_3$ , 还包括裂解产物的进一步聚合形成棕黄色热稳定性高的含氮高聚物。

### 参考文献:

- [1] Klapötke T M. New nitrogen-rich high explosives in high energy density materials [M]. Springer Berlin Heidelberg, 2007, 85-121.
- [2] Piekiet N, Zachariah M R. Decomposition of aminotetrazole based energetic materials under high heating rate conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(6): 1519-1526.
- [3] ZHANG Jia-heng, ZHANG Qing-hua, Vo T T, et al. Energetic salts with  $\pi$ -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1697-1704.
- [4] Talawar M B, Sivabalan R, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2): 589-607.
- [5] 黄海丰, 周智明. 基于有机阴离子的含能离子盐研究进展 [J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 1-10.  
HUANG Hai-feng, ZHOU Zhi-ming. Progress of study on organic anion based on energetic salts [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(6): 1-10.
- [5] 田均均, 张庆华, 李金山. 含能分子合成最新进展 [J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.  
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [6] 李亚南, 舒远杰, 张生勇, 等. 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑及其含能离子盐的合成及热性能 [J]. 含能材料, 2017, 25(4): 298-303.  
LI Ya-nan, SHU Yuan-jie, ZHANG Sheng-yong, et al. Synthesis and thermal properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole and its energetic ion salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 298-303.
- [7] 梁丽轩, 周智明. 钝感高能含能离子盐的研究进展 [J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 1-11.  
LIANG Li-xuan, ZHOU Zhi-ming. Progress of study on insensitive high energetic ionic salts [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(1): 1-11.
- [8] 王双洁, 管萍, 胡小玲, 等. 基于唑类离子的含能离子盐的研究进展 [J]. 材料工程, 2015, 43(11): 98-105.  
WANG Shuang-jie, GUAN Ping, HU Xiao-ling, et al. Research progress in azole-based energetic ionic salts [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(11): 98-105.
- [9] 黄晓川, 郭涛, 刘敏, 等. 联唑类含能化合物及其含能离子盐研究进展 [J]. 含能材料, 2015, 23(3): 291-301.  
HUANG Xiao-chuan, GUO Tao, LIU Min, et al. Review on bis-azoles and its energetic ion derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 291-301.
- [10] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 不敏感四唑非金属含能离子化合物的研究进展 [J]. 含能材料, 2012, 20(6): 805-811.  
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Review on insensitive non metallic energetic ion compound of tetrazolate anions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 805-811.
- [11] 彭蕾, 李玉川, 杨雨璋, 等. 双环和多环四唑含能化合物的合成研究进展 [J]. 有机化学, 2012, 32(04): 667-676.  
PENG Lei, LI Yu-chuan, YANG Yu-zhang, et al. Research progress in synthesis of energetic compounds of bicyclo- and multicyclo-tetrazoles [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(04): 667-676.
- [12] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D L. Low-smoke pyrotechnic compositions: USP 6214139[P], 2001.
- [13] GUO Yong, GAO Hai-xiang, Twamley B, et al. Energetic nitrogen rich salts of *N,N*-bis(1(2) *H*-tetrazol-5-yl) amine [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(19): 2884-2888.
- [14] 高福磊, 陈斌, 范红杰, 等. *N,N*-二(1(2) 氢-5-四唑基) 胺及其衍生物的研究进展 [J]. 含能材料, 2014, 22(5): 709-715.  
GAO Fu-lei, CHEN Bin, FAN Hong-jie, et al. Progress of *N,N'*-bis(1(2) *H*-tetrazol-5-yl) amine and its derivations [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 709-715.
- [15] Thomas M K, Michael G, Jörg S. High-nitrogen and high-oxygen explosives as possible replacements for RDX [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2011, 10(1): 45-54.
- [16] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. *Nature*, 1964, 201(4914): 68-69.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.

- [18] 罗渝然. 化学键能数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 257.
- [19] Stoner C E, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 46. The formation of melamine-like cyclicazines as a mechanism for ballistic modification of composite propellants by DCD, DAG, and DAF[J]. *Combustion and Flame*, 1991, 83(3-4): 302-308.
- [20] Shimanouchi T. Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1977, 6(3): 993-1102.
- [21] Fischer G, Holl G, Klapötke T M, et al. A study on the thermal decomposition behavior of derivatives of 1, 5-diamino-1H-tetrazole (DAT): A new family of energetic heterocyclic-based salts[J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 437(1): 168-178.

## Thermal Decomposition Behavior of Dihydrazinium Salt of Bis(5-amino-1,2,3,4-tetrazolium)

WANG Liang-liang, LIU Yan, ZHAO Shou-tian

(Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

**Abstract:** In order to understand comprehensively the thermal decomposition behavior of dihydrazinium salts of bis(5-amino-1,2,3,4-tetrazolium) ( $\text{Hy}_2\text{BTA}$ ), thermal decomposition curves at different heating rates and the types of decomposition gas products and their content change of the compound were measured by combined method of thermogravimetry-differential scanning calorimetry-Fourier transform infrared spectroscopy-mass spectrometry (TG-DSC-FTIR-MS). Results show that the thermal decomposition of  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  includes two endothermic processes and two successive exothermic processes with temperature increasing, corresponding to the broken of first ionic bond in  $\text{Hy}_2\text{BTA}$  with the expulsion of  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , the tetrazole rings began to release  $\text{N}_2$  with the rupture of  $-\text{N}-\text{N}-$  during the break of the second ionic bond in  $\text{Hy}_2\text{BTA}$ , gas products  $\text{N}_2$ ,  $\text{HN}_3$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{HCN}$  were generated by the cleavage of tetrazole rings and the further decomposition of residual skeleton, in addition, the polymerization of decomposition products and pyrolysis of residual skeleton can be occurred which produce polymer containing nitrogen and  $\text{HN}_3$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{NH}_3$ , respectively. The apparent activation energies of four processes calculated by Kissinger's method are  $115.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $193.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $334.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $243.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectively.

**Key words:** dihydrazinium salt of bis(5-amino-1,2,3,4-tetrazolium); TG-DSC-FTIR-MS coupled technique; thermal decomposition; gas products

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.006



## 《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部