

文章编号: 1006-9941(2010)06-0694-05

聚 5-乙炔基四唑的热行为、比热容和绝热至爆时间研究

庞维强,樊学忠,刘庆,李吉祯,石小兵,封利民

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用热重-微商热重法(TG-DTG)研究了聚 5-乙炔基四唑的热行为,利用微量热法和理论计算方法研究了聚 5-乙炔基四唑的比热容,并计算了其绝热至爆时间。结果表明,聚 5-乙炔基四唑的热分解过程主要发生在第二阶段,热分解反应动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{10^{21.03}}{\beta} \frac{3}{2} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} \exp(-2.292 \times 10^5 / RT),$$

热爆炸临界温度为 588.63 K,计算获得了聚 5-乙炔基四唑的绝热至爆时间为 251.4 s。

关键词: 物理化学; 聚 5-乙炔基四唑; 非等温热分解动力学; 比热容; 绝热至爆时间

中图分类号: TJ55;O643

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.019

1 引言

含能热塑性弹性体作为固体推进剂的黏合剂,可大幅提高推进剂中高能固体组分的含量,从而提高推进剂的能量。聚 5-乙炔基四唑是一种富氮含能热塑性化合物,它具有氮含量高(质量分数 58.3%)、生成焓高(约 2000 kJ/kg)、密度高(约 1.45 g/cm³)、分解温度高(约 200℃)、机械感度低、燃温低等特点^[1-3],可以作为水填充型复合炸药和推进剂的反应性含能材料,聚 5-乙炔基四唑被认为是具有应用前景的高能推进剂用黏合剂。国外对四唑类化合物在火炸药中的应用进行了大量研究^[4-8],而国内的研究报道较少,因此,本研究对聚 5-乙炔基四唑的主要反应阶段的热分解反应动力学、比热容和绝热至爆时间进行了研究,为其在推进剂中的应用提供实验数据和理论依据。

2 实验部分

2.1 原材料

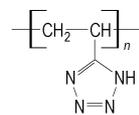
聚 5-乙炔基四唑由西安近代化学研究所制备,液相色谱测定其纯度为 99.5%,分子结构见 Scheme 1。

2.2 仪器及实验条件

热重-微商热重(TG-DTG)分析使用 SDT-Q600(TA, USA)仪器,氮气气流为 100 mL·min⁻¹,升温速

率分别为 5, 10, 15, 20 K·min⁻¹,样品量约 1 mg,测试在 0.1 MPa 下进行。

比热容测定采用 Micro-DSCIII 微量热仪(法国 SETARAM),温度范围为 283 ~ 353 K (10 ~ 80℃),升温速率为 0.15 K·min⁻¹,样品量为 29.00 mg。



Scheme 1

3 结果与讨论

3.1 聚 5-乙炔基四唑的热行为

聚 5-乙炔基四唑在在升温速率 10 K·min⁻¹下的 TG-DTG 曲线如图 1 所示。由图 1 可知,聚 5-乙炔基四唑的热失重过程在测试温度范围内主要存在三个阶段,其中第一阶段从 337.82 K 开始到 530.70 K 结束,失重约 13.84%,在 DTG 曲线上表现为在 453.70 K 有一放热肩峰,这可能是聚 5-乙炔基四唑中的水分子被除去;然后是化学转变,随温度的升高,聚 5-乙炔基四唑的热失重更加剧烈,第二阶段是聚 5-乙炔基四唑的主要热失重阶段,在 530.70 K 到 607.85 K 之间失重约 30.6%,此为四唑环的热分解发生了化学转变,在 DTG 曲线上表现为在 579.52 K 处有一强烈的放热峰;第三阶段发生在 607.85 K 到 851.58 K,失重约 20.12%,这可能是聚 5-乙炔基四唑分解之后残余的碳骨架继续分解。

收稿日期: 2010-07-01; 修回日期: 2010-09-16

作者简介: 庞维强 (1977-), 男, 博士, 主要从事含能材料研究。e-mail: nwpu_pwq@163.com

3.2 聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 非 等 温 热 分 解 动 力 学

为了研究聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 非 等 温 热 分 解 反 应 动 力 学, 测 试 了 聚 5-乙 烯 基 四 唑 分 别 在 升 温 速 率 5, 10, 15, 20 K · min⁻¹ 条 件 下 的 TG-DTG 曲 线, 结 果 分 别 见 图 2 和 图 3。

由 方 程 (1) 以 β→0 时 得 到 T₀₀、T_{eo} 和 T_{po}。表 1 为 由 不 同 升 温 速 率 下 DTG 曲 线 得 到 的 相 应 参 数 值。

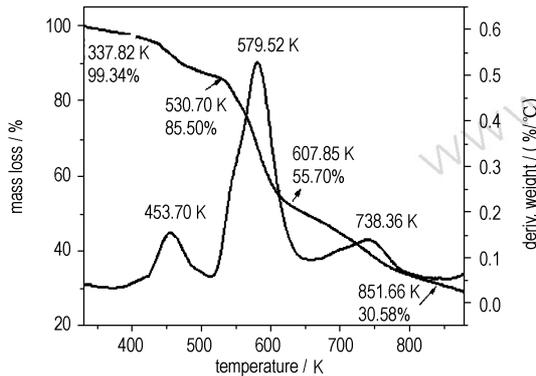


图 1 聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 TG-DTG 曲 线 (升 温 速 率 为 10 K · min⁻¹)
Fig.1 TG-DTG curves of poly 5-vinyltetrazole at heating rate of 10 K · min⁻¹

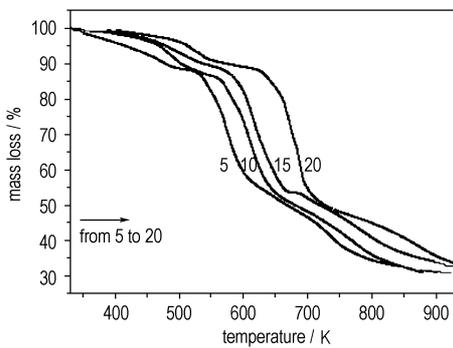


图 2 聚 5-乙 烯 基 四 唑 在 不 同 升 温 速 率 下 的 TG 曲 线
Fig.2 TG curves for poly 5-vinyltetrazole at different heating rates

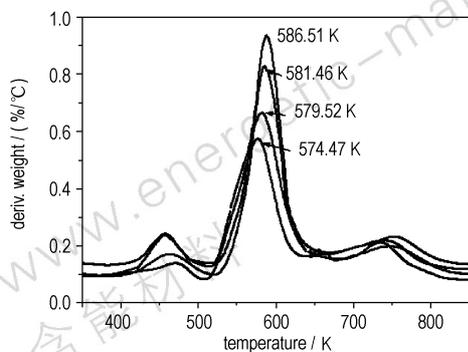


图 3 聚 5-乙 烯 基 四 唑 在 不 同 升 温 速 率 下 DTG 曲 线
Fig.3 DTG curves for poly 5-vinyltetrazole at different heating rates

$$T_{(0,e \text{ or } p)} = T_{00, eo \text{ or } po} + b \beta_i + c \beta_i^2 \quad i=1 \sim 4 \quad (1)$$

式 中, T₀ 为 热 分 析 曲 线 开 始 偏 离 基 线 时 的 温 度, K; T_e 为 外 推 始 点 温 度, K; T_p 为 热 分 解 峰 温, K; T₀₀、T_{eo} 和 T_{po} 分 别 为 当 β→0 时 对 应 的 T₀、T_e 和 T_p 时 的 温 度, K; β 为 升 温 速 率, K · min⁻¹; b 和 c 分 别 为 系 数。

Kissinger 方 程^[9] 和 Ozawa 方 程^[10] 分 别 如 下:

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

$$\lg \beta = \lg \{ A E_a / [R G(\alpha)] \} - 2.315 - 0.4567 E_a / RT \quad (3)$$

式 中, β 为 升 温 速 率, K · min⁻¹; T_p 为 热 分 解 峰 温, K; A 为 指 前 因 子, s; R 为 气 体 常 数, J · mol⁻¹ · K⁻¹; E 为 表 观 活 化 能, J · mol⁻¹。利 用 Kissinger 法 和 Ozawa 法 求 得 热 分 解 反 应 动 力 学 参 数 表 观 活 化 能 和 指 前 因 子 列 于 表 2。

从 表 2 结 果 可 知, 由 Kissinger 方 法 计 算 的 表 观 活 化 能 293.75 kJ · mol⁻¹ 和 由 Ozawa 方 法 计 算 的 表 观 活 化 能 288.13 kJ · mol⁻¹ 非 常 接 近, 且 线 性 相 关 系 数 都 大 于 0.990, 接 近 于 1, 因 此, 计 算 结 果 比 较 准 确。

对 热 失 重 的 第 二 阶 段, 将 不 同 升 温 速 率 下 的 TG 数 据 T_i 和 α_i (i=1, 2, 3, ...) 列 于 表 3, 然 后 分 别 代 入 Ozawa 方 程, 得 到 不 同 转 化 率 的 活 化 能 变 化 曲 线 图 4。由 图 4 结 果 可 知, 当 α=0.15~0.85 时, 表 观 活 化 能 变 化 很 小, 所 以, 选 用 此 阶 段 值 计 算 聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 非 等 温 反 应 动 力 学 参 数。

表 1 不 同 升 温 速 率 下 DTG 曲 线 得 到 的 参 数 值

Table 1 Parameters obtained from DTG curves at different heating rates

β / K · min ⁻¹	T ₀ / K	T _e / K	T _p / K	T ₀₀ / K	T _{eo} / K	T _{po} / K
5	481.10	490.80	574.47			
10	490.61	496.84	579.52	466.83	480.48	542.47
15	499.78	508.75	581.46			
20	502.71	512.72	586.51			

Note: T₀ is temperature of departure the baseline; T_e is onset temperature; T_p is peak temperature.

表 2 由 两 种 方 法 计 算 的 动 力 学 参 数

Table 2 Kinetic parameter calculated from two methods

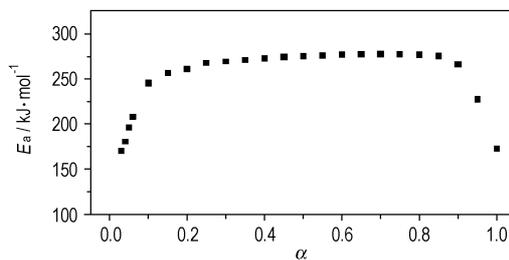
sample	Kissinger method			Ozawa method		
	E _k / kJ · mol ⁻¹	lg(A _k /s ⁻¹)	r _k	E ₀ / kJ · mol ⁻¹	r _o	Ē / kJ · mol ⁻¹
poly 5-vinyltetrazole	293.75	25.94	0.991	288.13	0.997	290.94

Note: E_k, E₀ represents active energy obtained by kissinger and ozawa method respectively.

表 3 由 TG-DTG 曲线得到的热力学数据

Table 3 Thermodynamics results from TG-DTG curves

data point	α	T_i / K			
		$\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$
1	0.05	509.094	512.564	521.146	524.131
2	0.10	516.277	519.914	528.859	532.209
3	0.15	521.760	525.661	534.223	537.870
4	0.20	526.469	530.568	538.286	542.375
5	0.25	530.486	534.958	541.979	546.227
6	0.30	534.122	538.950	545.481	549.630
7	0.35	537.400	542.543	548.550	552.628
8	0.40	540.495	545.827	551.260	555.245
9	0.45	543.383	548.756	553.609	557.779
10	0.50	546.145	551.800	555.864	560.190
11	0.55	548.870	554.863	558.054	562.502
12	0.60	551.639	557.969	560.150	564.869
13	0.65	554.417	561.117	562.073	567.305
14	0.70	557.317	564.436	564.102	569.871
15	0.75	560.410	567.986	566.189	572.632
16	0.80	563.819	571.908	568.455	575.743
17	0.85	567.817	576.550	570.96	579.381
18	0.90	572.718	582.450	573.870	583.970
19	0.95	579.872	591.250	577.696	592.075
20	1.00	606.150	628.900	592.398	629.900

图 4 聚 5-乙烯基四唑在不同分解深度的 E_a - α 曲线Fig. 4 E_a - α curve of poly 5-vinyltetrazole at different decomposition extents

将表 3 中 α 在 0.15 ~ 0.85 之间的数据分别代入积分方程式 (4) ~ (7), 从而获得热分解的最概然机理函数^[11]。

MacCallum-Tanner 方程:

$$\lg [G(\alpha)] = \lg (4.2 A E_a / \beta R) - 0.9 E_a^{0.4357} - (0.449 + 0.911 E_a) / (0.001 T) \quad (4)$$

(E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Satava-Sestak 方程:

$$\lg [G(\alpha)] = \lg (A_e E_a / \beta R) - 2.315 - 0.456 E_a / RT \quad (5)$$

Agrawal 方程:

$$\ln [G(\alpha) / T^2] = \ln \{ (AR / \beta E_a) [1 - 2(RT / E_a)] / [1 - 5(RT / E_a)^2] \} - E_a / RT \quad (6)$$

The General Integral 方程:

$$\ln [G(\alpha) / T^2] = \ln [(AR / \beta E_a) (1 - 2(RT / E_a))] - E_a / RT \quad (7)$$

式中, $G(\alpha)$ 为积分模型机理函数; α 为反应深度; T 为时间 t 时的绝对温度, K 。

将文献 [11, 12] 中的 41 种机理函数分别代入到方程 (4) - (7) 进行计算, 用 14 号最概然机理函数 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ 计算所得到的 E 、 A 、线性相关系数 r 以及标准平均方差 Q 列于表 4。

表 4 聚 5-乙烯基四唑的热分解反应动力学参数计算结果

Table 4 Kinetic parameters of thermal decomposition reaction for poly 5-vinyltetrazole

methods	$G(a)$	β / $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	E_a / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q
ordinary-integral	$[-\ln(1 - a)]^{2/3}$	5	299.28	27.28	0.9974	0.1424
		10	304.28	27.42	0.9965	0.1287
		15	297.31	26.87	0.9912	0.0628
		20	303.28	27.29	0.9908	0.0194
MacCallum-Tanner	$[-\ln(1 - a)]^{2/3}$	5	299.92	27.61	0.9922	0.0283
		10	305.11	27.45	0.9900	0.1182
		15	298.23	26.64	0.9876	0.0545
		20	304.27	27.34	0.9849	0.0236
Šatava-Šesták	$[-\ln(1 - a)]^{2/3}$	5	300.19	26.96	0.9890	0.0297
		10	305.09	27.49	0.9879	0.1184
		15	298.59	26.72	0.9864	0.0492
		20	304.30	27.38	0.9798	0.0136
Agrawal	$[-\ln(1 - a)]^{2/3}$	5	299.28	26.87	0.9932	0.1320
		10	304.28	27.42	0.9919	0.1095
		15	297.31	26.59	0.9879	0.1224
		20	303.28	27.19	0.9867	0.0287
Mean			301.50	27.08		
Flynn-Wall-Ozawa			288.13		0.997	0.0017
Kissinger			293.75	25.94	0.991	0.0039

从表 4 结果可知, 不同升温速率下的 E 和 $\lg A$ 值呈现一定的偏差, 其平均值与 Kissinger 法和 Ozawa 法所得结果基本一致。聚 5-乙烯基四唑最可能的热分解机理函数为: $f(\alpha) = \frac{3}{2} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ 。

将 $E_a = 229.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 10^{21.03} \text{ s}^{-1}$ 代入方程式 (8) 中, 得到聚 5-乙烯基四唑的热分解反应的动力学方程为式 (9) 所示。

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{10^{21.03}}{\beta} \frac{3}{2} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} \exp(-2.292 \times 10^5 / RT) \quad (9)$$

利用方程 (10) 计算得出了聚 5-乙烯基四唑的临界爆炸温度为 290.48 $^{\circ}\text{C}$ 。

$$T_{be \text{ or } bp} = \frac{E_0 - \sqrt{E_0^2 - 4E_0RT_{e_0 \text{ or } p_0}}}{2R} \quad (10)$$

当 $T = T_{p_0}$, $E_a = E_k$, $A = A_k$ 时, 可由式 (11) ~ (13) 可以得到峰温处热分解反应的活化熵、活化焓、活化自由能分别为 $252.66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $282.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 和 $145.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad (11)$$

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (12)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (13)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

3.3 聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 比 热 容

根据实验程序进行聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 连 续 比 热 容 测 定 分 析, 结 果 如 图 5 所 示, 在 测 定 的 温 度 范 围, 比 热 容 随 温 度 呈 稳 定 的 二 次 线 性 变 化, 比 热 容 方 程 为:

$$C_p (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -12.567 + 0.0792T - 0.0001T^2 \quad (283 \text{ K} < T < 353 \text{ K}) \quad r^2 = 0.9959 \quad (14)$$

式中, C_p 为比热容, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝热温度, K 。

根据聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 结 构 数 据, 选 取 单 个 分 子 作 为 初 始 构 型, 运 用 Gaussian 03W 程 序^[13], 采 用 B3LYP/6-311 + + G* 方 法 对 其 进 行 了 几 何 全 优 化 和 频 率 计 算, 用 统 计 热 力 学 的 方 法 计 算 了 聚 5-乙 烯 基 四 唑 在 283 - 353 K 之 间 的 比 热 容, 其 结 果 和 相 应 的 实 验 测 定 值 见 表 5。由 表 5 结 果 可 知, 聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 理 论 计 算 值 均 低 于 实 验 测 定 值, 且 两 者 偏 差 较 大。在 给 定 温 度 范 围 内, 偏 差 基 本 介 于 14.88% ~ 17.28% 之 间, 其 原 因 可 能 是 在 理 论 计 算 中, 选 用 了 单 个 气 相 分 子, 未 考 虑 分 子 间 的 相 互 作 用 所 致。

3.4 绝热至爆时间的估算

含能材料的热安定性^[14-17]通常用放热分解体系的升温速率 (dT/dt) 和临界升温速率 (dT/dt)_{Tb} 来评价。绝热至爆时间是在绝热条件下, 加热速率趋向于 0 时, 含能材料由开始分解过渡到爆炸所需要的时间。在获得一系列实验值和推导数据的前提下, 可以直接求取绝热爆炸时间, 从而更直观地表明含能材料的热安定性。其原理如下:

$$C_p \frac{dT}{dt} = QA \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (15)$$

$$\alpha = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{Q} dT \quad (16)$$

式中, t 为绝热至爆时间, s ; Q 为主要的第二分解阶段

的放热量, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 通过 DSC 曲线数据处理得出 Q 值为 $1231 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

绝热至爆时间的计算式为:

$$t = \frac{1}{QA} \int_{T_{00}}^{T_b} \frac{C_p \exp(E/RT)}{f(\alpha)} dT \quad (17)$$

式中, 积分的上、下限分别为 T_b 和 T_{00} 。

根据前面获得动力学方程及测得的比热容方程及相应数据, 可以直接计算得出聚 5-乙 烯 基 四 唑 的 绝 热 至 爆 时 间 为 251.4 s, 表 明 聚 5-乙 烯 基 四 唑 具 有 较 高 的 热 稳 定 性。

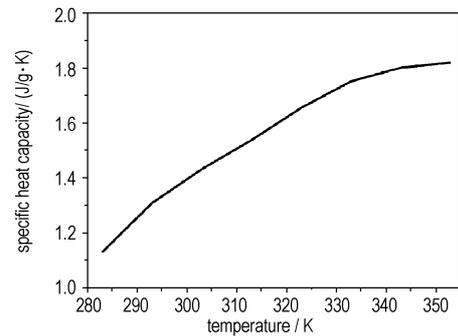


图 5 聚 5-乙 烯 基 四 唑 连 续 比 热 容 的 测 定 结 果

Fig. 5 Measured results of continuous specific heat capacity of poly 5-vinyltetrazole

表 5 不同温度下聚 5-乙 烯 基 四 唑 比 热 容 的 理 论 计 算 值 和 实 测 值

Table 5 Theoretical calculation and experimental determination of specific heat capacity values for poly 5-vinyltetrazole at various temperatures

temperature /K	$C_p / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		relative deviation/%
	theoretical calculation value	experimental value	
283.0	0.934	1.129	17.28
293.0	1.086	1.308	16.98
303.0	1.194	1.432	16.62
313.0	1.288	1.538	16.24
323.0	1.392	1.655	15.87
333.0	1.496	1.770	15.49
343.0	1.529	1.801	15.11
353.0	1.548	1.819	14.88

4 结 论

(1) 采用 TG-DTG 方法对聚 5-乙 烯 基 四 唑 进 行 了 热 行 为 和 非 等 温 热 分 解 动 力 学 研 究, 得 到 了 其 主 要 分 解 阶 段 热 分 解 反 应 的 动 力 学 方 程 为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{10^{21.03}}{\beta} \times$$

$$\frac{3}{2} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} \exp(-2.292 \times 10^5 / RT)。$$

(2)利用微量热法和理论计算方法对聚5-乙炔基四唑的比热容进行了研究,其比热容温度方程为:
 $C_p = -12.567 + 0.0792T - 0.0001T^2$ ($283\text{ K} < T < 353\text{ K}$),同时计算得到聚5-乙炔基四唑的绝热至爆时间为251.4 s。

致谢:感谢火炸药燃烧国家重点实验室同志给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] 刘庆,甘宁,韩涛,等.聚5-乙炔基四唑的合成及表征[J].火炸药学报,2009,32(1):29-31.
 LIU Qing, GAN Ning, HAN Tao, et al. Synthesis and characterization of poly 5-vinyltetrazole[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009,32(1):29-31.
- [2] 哈恒欣,曹一林,孙忠祥.聚5-乙炔基四唑的研究进展[C]//火炸药新技术研讨会论文集.西安:火炸药燃烧国家重点实验室,2006:224-228.
 HA Heng-xin, CAO Yi-lin, SUN Zhong-xiang. Investigation evolvement of Poly-poly 5-vinyltetrazole [C]//New Technology proseminar on Explosive and Propellant. Xi'an: Propellant and Explosive Combustion Key laboratory of Science and Technology for National Defense,2006:224-228.
- [3] 哈恒欣,曹一林,孙忠祥.聚5-乙炔基四唑的合成与性能研究[J].含能材料,2007,15(5):492-495.
 HA Heng-xin, CAO Yi-lin, SUN Zhong-xiang. Synthesis and Properties of Poly-poly 5-vinyltetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007,15(5):492-495.
- [4] 徐松林,阳世清,岳守体.偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J].火炸药学报,2005,28(3):52-55.
 XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005,28(3):52-55.
- [5] 王义惠,杜志明,何春林,等.偶氮四唑二胍的合成优化与性能表征[J].含能材料,2008,16(5):581-584. WANG Yi-hui, DU Zhi-ming, HE Chun-lin, et al. Synthesis and characterization of GZT [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008,16(5):581-584.

- [6] 肖鹤鸣,陈兆旭.四唑化学的现代理论[M].北京:科学出版社,2000.
- [7] Gerhard Holl, Manfred Kaiser, Kaiser, et al. $[\text{N}_2\text{H}_5]_2^+ [\text{N}_4\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{CN}_4]^{2-}$: A New High-Nitrogen High Energetic Materials[J]. *Inorg Chem*, 2001,(40):3570-3575.
- [8] Graylon K. Williams. Gas Generation Composition [P]. US2005/0230017 A1,2005.
- [9] Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957,29:1702-1706.
- [10] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965,38:1881-1886.
- [11] 刘子如.含能材料的热分析[M].北京:国防工业出版社,2009.
- [12] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2001.
- [13] 胡荣祖,张海,夏志明,等.含能材料放热分解反应体系热爆炸的临界温升速率估算式[J].含能材料,2003,11(3):130-134.
 HU Rong-zu, ZHANG HAI, XIA Zhi-ming, et al. Estimation formulas of the critical rate of temperature rise for thermal explosion of exothermic decomposition reaction system of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003,11(3):130-134.
- [14] 金朋刚,常海,陈智群. FOX-7 热分解动力学和机理研究[J].爆炸与冲击,2006,26(6):528-531.
 JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun. Studies on kinetics and mechanism of thermal decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2006,26(6):528-531.
- [15] XU Kang-zhen, SONG Ji-rong, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal behavior, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of G(FOX-7) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158:333-339.
- [16] 徐抗震,赵凤起,杨冉,等. GNT0 的热分解动力学和比热容及绝热至爆时间研究[J].固体火箭技术,2009,32(1):74-78.
 XU Kang-zhen, ZHAO Feng-qi, YANG Ran, et al. Non-isothermal decomposition kinetics, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of GNT0 [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009,32(1):74-78.
- [17] 周霖.爆炸化学基础[M].北京:北京理工大学出版社,2005.

Thermal Behavior, Specific Heat Capacity and Adiabatic Time-to-Explosion of Poly 5-vinyltetrazole

PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, LIU Qing, LI Ji-zhen, SHI Xiao-bing, FENG Li-min

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Thermal behavior of poly 5-vinyltetrazole was studied by thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG). The specific heat capacity of poly 5-vinyltetrazole was determined by the micro-thermal method and theoretical calculation. The results show that the thermal decomposition reaction kinetic equation of the second (main) decomposition stage is: $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{10^{21.03}}{\beta} \frac{3}{2}(1-\alpha) \times [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} \exp(-2.292 \times 10^5 / RT)$, the critical temperature of thermal explosion is 588.63 K, the adiabatic time-to-explosion of poly 5-vinyltetrazole was calculated to be 251.4 s.

Key words: physical chemistry; poly 5-vinyltetrazole; non-isothermal decomposition kinetics; specific heat capacity; adiabatic time-to-explosion

CLC number: TJ55;O643

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.019