文章编号：1006-9941(2011)02-0126-06

1,1′-二甲基-5,5′-偶氮四唑一水合物和2,2′-二甲基-5,5′-偶氮四唑的热安全性

胡荣祖[1,2]，高红旭[1]，赵凤起[1]，赵宏安[3]，王喜军[3]，张　海[2]，马海霞[4]

(1. 西安近代化学研究所，陕西 西安 710065；2. 西北大学数学系/数据分析与计算化学研究所，陕西 西安 710069；3. 西北大学信息科学与技术学院，陕西 西安 710069；4. 西北大学化工学院，陕西 西安 710069)

摘　要：借助不同加热速率(β)的非等温DSC曲线离开基线的初始温度(T_0)、onset温度(T_e)和峰顶温度(T_p)，采用Kissinger法和Ozawa法求得热分解反应表观活化能(E_K 和 E_O)和指前因子(A_K)，Hu-Zhao-Gao方程求得 $b_{e0(\text{or } p0)}$，Zhao-Hu-Gao方程求得 $a_{e0(\text{or } p0)}$，微热量法确定的比热容(C_p)，以及密度(ρ)、热导率(λ)和分解热(Q_d，取爆热之半)数据；根据Zhang-Hu-Xie-Li公式、Hu-Yang-Liang-Xie公式、Hu-Zhao-Gao公式、Zhao-Hu-Gao公式、热力学关系式、Smith方程、Friedman公式、Bruckman-Guillet公式、Frank-Kamenetskii公式和Wang-Du公式和Yoshida公式，计算了1，1′-二甲基-5，5′-偶氮四唑一水合物(1，1′-DMATZ)和2，2′-二甲基-5，5′-偶氮四唑(2，2′-DMATZ)在 $\beta\to0$ 时的 T_0、T_e 和 T_p 值(T_{00}、T_{e0} 和 T_{p0})、分解反应的活化热力学参量($\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$)、热爆炸临界温度(T_{be} 和 T_{bp})、绝热至爆时间(t_{Tlad})、撞击感度50%落高(H_{50})、热点起爆临界温度($T_{\text{cr, hoto-spot}}$)、热爆炸临界环境温度(T_{acr})、热安全度(S_d)、热爆炸概率(P_{TE})、爆炸能力(E_p)和以间二硝基苯为基准的撞击敏感性(S_S)。结果表明，(1)1，1′-DMATZ对热是稳定的；(2)1，1′-DMATZ对热的抵抗能力好于2，2′-DMATZ；(3)影响二甲基-偶氮四唑热安全的主要因素是甲基在分子中所处的位置。

关键词：物理化学；1，1′-二甲基-5，5′-偶氮四唑一水合物；2，2′-二甲基-5，5′-偶氮四唑；热安全性

中图分类号：TJ55；O642　　**文献标识码：**A　　**DOI：**10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.002

1　引　言

1，1′-二甲基-5，5′-偶氮四唑一水合物(1，1′-DMATZ)和2，2′-二甲基-5，5′-偶氮四唑(2，2′-DMATZ)是两种有一定实用价值的含能材料，前者已用作发射药的主含能组分。对热抵抗能力是决定它们能否投入使用的关键指标之一。在这一方面，胡荣祖[1]报道了它的热行为和裂解过程，赵凤起[2]研究了其分解过程的动力学参数，但对热安全性研究甚少。本工作采集了非等温DSC曲线的初始分解温度(T_0)、onset温度(T_e)和放热峰顶温度(T_p)，用Kissinger法[3]、Ozawa法[4]、Hu-Zhao-Gao法[5]和Zhao-Hu-Gao法[6]计算了动力学参量，用所得的动力学参量结合炸药参量：密度 ρ、比热容 C_p、导热率 λ 和热化学参量(分解热 Q_d)，估算了1，1′-DMATZ和2，2′-DMATZ的自加速分解温度、热爆炸临界温度、绝热至爆时间、热点起爆临界温度、发生50%爆炸时的特性落高(H_{50})、安全度、热爆炸临界环境温度、热爆炸概率、爆炸能力(E_p)和以间二硝基苯为基准的撞击敏感性(S_S)，这对于考察、评估1，1′-DMATZ和2，2′-DMATZ的热安全性及深入了解热分解过渡到热自燃(热爆炸)的现象、机制和过程，无疑是有益的。

收稿日期：2010-05-19；**修回日期：**2010-06-10

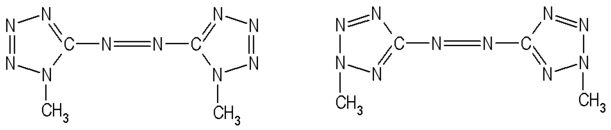
基金项目：国防科技重点实验室基金(No.9140c3501010601)

作者简介：胡荣祖(1938－)，男，研究员，从事热化学、热分析研究。e-mail：hurongzu@public.xa.sn.cn

2　实　验

2.1　试　样

1，1′-DMATZ和2，2′-DMATZ，西安近代化学研究所制备，纯度大于99.4%。结构式见Scheme 1。



a. 1，1′-DMATZ　　b. 2，2′-DMATZ

Scheme 1　Structure of 1，1′-DMATZ and 2，2′-DMATZ

2.2　仪器和实验条件

使用上海天平仪器厂制造的CDR-1型差动扫描量热仪，采用镍铬-镍硅平板热电偶和补偿加热丝组成的加热样杆，为了消除挥发组分或分解产物对DSC电

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

器系统的污染,避免热分解前和热分解过程中因挥发而引起的对热分解过程的干扰,并获得较好的放热峰,试验中采用不锈钢密封池进行 DSC 测定,如图1所示。

实验操作条件:气氛为静态空气,参比物为 α-Al_2O_3,DTA 为 ±100 μV,DSC 为 ±20.92 mJ·s^{-1},试样量为 0.5 mg,走纸速率 20 mm·min^{-1},升温速率 1,2,5,10,20 K·min^{-1},实际升温速率按照 50 ℃至反应终止温度范围内实际的升温速率计算。

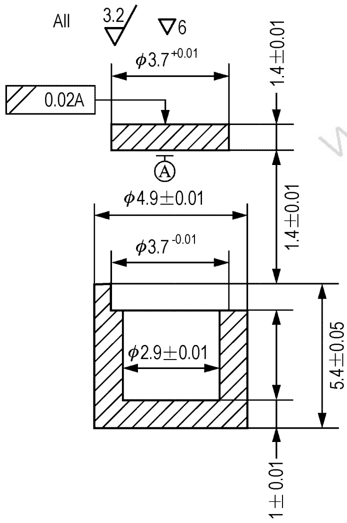


图1 密封池示意

Fig. 1 Sealed cell scheme

3 结果和讨论

3.1 自加速分解温度

以等速升温速率(β)条件下试样放热分解 DSC 曲线前缘上斜率最大点的切线与外延基线的交点所对应的温度(onset 温度,T_e),定为该实验条件下试样的分解温度,以 $\beta \to 0$ 的 T_e 值[T_{e0},由方程(1)算得],视为试样的自加速分解温度(self-accelerating decomposition temperature,$T_{SADT} = T_{e0}$)。

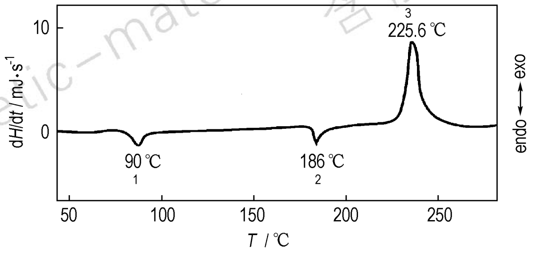
$$T_{0\ or\ e\ or\ p} = T_{00\ or\ e0\ or\ p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3,\ i = 1, 2, \cdots, L \quad (1)$$

式中,T_0 为 DSC 曲线离开基线的温度,T_P 为放热反应 DSC 曲线的峰顶温度,T_{00} 和 T_{p0} 分别为 $\beta \to 0$ 时的 T_0 和 T_p 值。

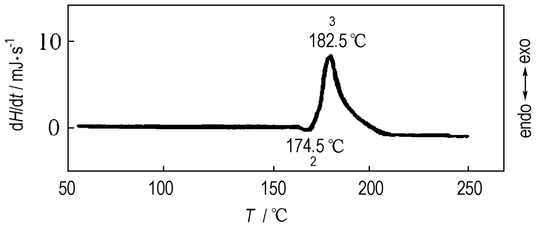
典型的1,1′-DMATZ 和2,2′-DMATZ 的 DSC 曲线如图2所示。将原始数据:β_i,T_{0i},T_{ei},T_{pi}($i=1,2,\cdots,5$)(见表1),代入方程(1),得:对1,1′-DMATZ,T_{00} = 466.16 K,T_{e0} = T_{SADT} = 468.92 K,T_{p0} = 473.25 K;对2,2′-DMATZ,T_{00} = 435.08 K,T_{e0} = T_{SADT} = 435.37 K,T_{p0} = 441.04 K(见表1)。

3.2 热分解反应动力学参数

由非等温 DSC 测得的1,1′-DMATZ 和2,2′-DMATZ 的原始数据列在表1中,由 Kissinger 法、Ozawa 法、Hu-Zhao-Gao 法和 Zhao-Hu-Gao 法算得的热分解反应的动力学参量示于表2中。



a. 1,1′-DMATZ



b. 2,2′-DMATZ

图2 升温速率 5 K·min^{-1} 时1,1′-DMATZ a. 和2,2′-DMATZ b. 的 DSC 曲线

1—脱水过程,2—熔化过程,3—放热分解过程

Fig. 2 DSC curves of 1,1′-DMATZ a. and 2,2′-DMATZ b. at a heating rate of 5 K·min^{-1}

1—dehydration process, 2—melting process, 3—exothermic decomposition process

表1 非等温 DSC 测得的1,1′-DMATZ 和2,2′-DMATZ 的原始数据和 T_{00}、T_{e0}、T_{p0} 的计算值

Table 1 The original data and calculated values of T_{00}, T_{e0} and T_{p0} of 1,1′-DMATZ and 2,2′-DMATZ determined by non-isothermal DSC

heating rate β /K·min^{-1}	initial data			calculated value[1)]		
	T_0/K	T_e/K	T_p/K	T_{00}/K	T_{e0}/K	T_{p0}/K
1,1′-DMATZ						
1.05	472.45	475.25	479.65	466.16	468.92	473.25
2.12	476.30	479.40	483.90			
5.41	491.15	494.15	498.75			
10.92	505.15	508.05	512.65			
21.98	515.85	519.05	523.40			
2,2′-DMATZ						
1.08	437.30	438.10	443.90	435.08	435.37	441.04
2.15	442.45	443.45	449.15			
5.29	448.15	449.65	455.65			
10.81	459.45	460.30	466.40			
22.34	468.30	469.75	475.65			

Note: 1) data calculated by Eq. (1).

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

表 2 用 Kissinger 法、Ozawa 法、Hu-Zhao-Gao 法和 Zhao-Hu-Gao 法算得的热分解反应的动力学参数

Table 2 The kinetic parameters of thermal decomposition reaction obtained by Kissinger's method, Ozawa's method Hu-Zhao-Gao's method and Zhao-Hu-Gao's method

compound	Kissinger's method			Ozawa's method				Hu-Zhao-Gao's method		Zhao-Hu-Gao's method	
	$E_K^{1)}$ /kJ·mol^{-1}	lg(A_k/s^{-1})	r_k	$E_{Op}^{1)}$ /kJ·mol^{-1}	r_{Op}	$E_{Oe}^{1)}$ /kJ·mol^{-1}	r_{Oe}	$\frac{b_{e0}^{2)}}{r_{e0}}$	$\frac{b_{p0}^{2)}}{r_{p0}}$	$\frac{a_{e0}^{3)}}{r_{e0}}$	$\frac{a_{p0}^{3)}}{r_{p0}}$
1, 1′-DMATZ	127.52	11.05	0.9904	129.18	0.9915	126.84	0.9912	$\frac{0.05992}{0.9985}$	$\frac{0.06511}{0.9898}$	$\frac{32.3201}{0.9903}$	$\frac{32.6288}{0.9907}$
2, 2′-DMATZ	156.19	15.69	0.9892	155.80	0.9902	152.81	0.9895	$\frac{0.09362}{0.9869}$	$\frac{0.09306}{0.9878}$	$\frac{42.5495}{0.9882}$	$\frac{42.8330}{0.9891}$

Note: 1) E: apparent activation energy; A: pre-exponential constant; Subscript K, data obtained by Kissinger's method[3]; Subscript O: data obtained by Ozawa's method[4].

2) The value of $b_{e0(\text{or } p0)}$ is from $\ln\beta_i$ vs. $T_{e(\text{or } p)i}$ relation in Hu-Zhao-Gao's equation [5] $\ln\beta_i=\ln\left[\frac{A_0}{b_{e0(\text{or } p0)}G(\alpha)}\right]+b_{e0(\text{or } p0)}T_{e(\text{or } p)i}$.

3) The value of $a_{e0(\text{or } p0)}$ is from $\ln\beta_i$ vs. $T_{e(\text{or } p)i}$ relation in Zhao-Hu-Gao's equation [6] $\ln\beta_i=\ln\left[\frac{A_0}{(a_{e0(\text{or } p0)}+1)G(\alpha)}\right]+(a_{e0(\text{or } p0)}+1)\ln T_{e(\text{or } p)i}$.

3.3 分解反应的热力学参量

将 1, 1′-DMATZ 的 $T=T_{p0}=473.25$ K, $E=E_K=127520$ J·mol^{-1}, $A=A_K=10^{11.05}$ s^{-1}，和 2, 2′-DMATZ 的 $T=T_{p0}=441.04$ K, $E=E_K=156190$ J·mol^{-1}, $A=A_K=10^{15.69}$ s^{-1}，分别代入方程(2)、(3)和(4)：

$$A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)=\frac{k_BT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) \tag{2}$$

$$\Delta H^{\neq}=E-RT \tag{3}$$

$$\Delta G^{\neq}=\Delta H^{\neq}-T\Delta S^{\neq} \tag{4}$$

式中，k_B 为 Boltzmann 常数（1.3807×10^{-23} J·K^{-1}）；h 为 plank 常数(6.626×10^{-34} J·s)。得分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 值：对 1, 1′-DMATZ, $\Delta G^{\neq}=145.13$ kJ·mol^{-1}, $\Delta H^{\neq}=123.58$ kJ·mol^{-1}, $\Delta S^{\neq}=-45.53$ J·K^{-1}·mol^{-1}；对 2, 2′-DMATZ, $\Delta G^{\neq}=133.17$ kJ·mol^{-1}, $\Delta H^{\neq}=152.52$ kJ·mol^{-1}, $\Delta S^{\neq}=43.88$ J·K^{-1}·mol^{-1}。

3.4 热爆炸临界温度

将 Ozawa 公式求得的列在表 2 中的表观活化能 E_{Op} 值和 T_{e0}（或 T_{p0}）值，代入 Zhang-Hu-Xie-Li 热爆炸临界温度计算式[7-9]

$$T_{be0(\text{or } bp0)}=\frac{E_{op}-\sqrt{E_{op}^2-4E_{op}RT_{e0\text{ or }p0}}}{2R} \tag{5}$$

得：对 1, 1′-DMATZ, $T_{be0}=484.00$ K, $T_{bp0}=488.62$ K；对 2, 2′-DMATZ, $T_{be0}=445.98$ K, $T_{bp0}=451.94$ K。

将表 1 中的 T_{00}, T_{e0}，及表 2 中的 E_{Op}（或 E_{Oe}）值，代入 Hu-Yang-Liang-Xie 热爆炸临界温度计算式[6-7]

$$\frac{E_{Oe(\text{or } Op)}(T_{be0(\text{or } bp0)}-T_{00})+2RT_{be0(\text{or } bp0)}T_{00}}{RT^2_{be0(\text{or } bp0)}+E_{Oe(\text{or } bp0)}(T_{be0(\text{or } bp0)}-T_{00})}\times\frac{E_{Oe(\text{or } Op)}}{RT^2_{be0(\text{or } bp0)}}(T_{be0(\text{or } bp0)}-T_{e0})=1 \tag{6}$$

得：对 1, 1′-DMATZ, $T_{be0}=478.85$ K, $T_{bp0}=483.81$ K；对 2, 2′-DMATZ, $T_{be0}=442.08$ K, $T_{bp0}=448.63$ K，负根和小于 T_{e0} 的根，不合理，被排除。

将表 2 中的 $b_{e0(0r\ p0)}$ 和 $T_{e0(\text{or } p0)}$ 代入 Hu-Zhao-Gao 的热爆炸临界温度估算式[11]

$$T_{be0(\text{or } bp0)}=T_{e0(\text{or } p0)}+\frac{1}{b_{e0(\text{or } p0)}} \tag{7}$$

得：对 1, 1′-DMATZ, $T_{be0}=485.61$ K, $T_{bp0}=488.61$ K；对 2, 2′-DMATZ, $T_{be0}=446.05$ K, $T_{bp0}=451.78$ K。

将表 2 中的 $a_{e0(0r\ p0)}$ 和 $T_{e0(\text{or } p0)}$ 代入 Zhao-Hu-Gao 的热爆炸临界温度估算式[12]

$$T_{beo(\text{or } bpo)}=\frac{a_{e0(\text{or } p0)}}{a_{e0(\text{or } p0)}-1}T_{e0(\text{or } p0)} \tag{8}$$

得：对 1, 1′-DMATZ, $T_{be0}=483.89$ K, $T_{bp0}=488.21$ K；对 2, 2′-DMATZ, $T_{be0}=445.85$ K, $T_{bp0}=451.58$ K。

上述结果彼此吻合，因此，对 1, 1′-DMATZ，取 $T_{be0}=483.09$ K, $T_{bp0}=487.31$ K，对 2, 2′-DMATZ，取 $T_{be0}=444.99$ K, $T_{bp0}=459.98$ K 是可以接受的。

3.5 绝热条件下至爆时间(t_{Tlad})的估算

其原理式[10]为：

$$C_p\frac{dT}{dt}=Q_dAf(\alpha)\exp(-E/RT) \tag{9}$$

$$t=\int_{T_0}^{T}\frac{C_p\exp(E/RT)}{Q_dAf(\alpha)}dT \tag{10}$$

式中，C_p 为比热容，J·g^{-1}·K^{-1}；T 为绝对温度，K；t 为绝热至爆时间，s；Q_d 为热分解放热量，J·g^{-1}；A 为指前因子，s^{-1}；E 为热分解反应的活化能，J·mol^{-1}；R 为气体常数，8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}；α 为反应深度，其表达式为

$$\alpha=\int_{T_0}^{T}\frac{C_p}{Q_d}dT \tag{11}$$

将1, 1′-DMATZ 的比热容 $C_p=1.16\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$，机理函数的微分式 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，热分解反应的表观活化能 $E=127520\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，指前因子 $A=10^{11.05}\ \mathrm{s^{-1}}$，分解热 $Q_d=3188\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$，积分上限 $T=T_b=484.00$ K（T_b 是线性升温条件下热爆炸临界温度），积分下限 $T_0=T_{e0}=468.92$ K（T_e 是线性升温速率 $\beta\to 0$ 时的DSC曲线的onset温度），代入式(10)中，得绝热至爆时间 $t_{Tlad}=4.90$ s($n=0$)，$t_{Tlad}=4.92$ s($n=1$)，$t_{Tlad}=4.95$ s($n=2$)。

同理，2, 2′-DMATZ 比热容 $C_p=1.08\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$，机理函数的微分式 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，热分解反应的表观活化能 $E=156190\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，指前因子 $A=10^{15.69}\ \mathrm{s^{-1}}$，分解热 $Q_d=3100\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$，积分上限 $T=T_b=445.980$ K，积分下限 $T_0=T_{e0}=435.37$ K，代入式(10)中，得绝热至爆时间 $t_{Tlad}=2.58$ s($n=0$)，$t_{Tlad}=2.59$ s($n=1$)，$t_{Tlad}=2.60$ s($n=2$)。

3.6 发生50%爆炸的特性落高

撞击感度是评价含能材料(EMs)使用安全性和作用可靠性，反映EMs在撞击能量作用下发生燃烧、爆炸化学反应难易程度的重要性能参数，常用发生50%爆炸的特性落高(H_{50})值来表征。对1, 1′-DMATZ，由其参量：$\lambda=32.44\times10^{-4}\ \mathrm{J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$，$\rho=1.62\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，热化学参量 $Q_d=3188\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$，由Kissinger法所得的列在表2中的动力学参量：$E=127520\ \mathrm{J\cdot cm^{-1}}$，$A=10^{11.05}\mathrm{s^{-1}}$，$T_1=300$ K代入估算 H_{50} 的Hu-Gao-Zhao-Zhang-Zhao经验方程(12)[11-12]：

$$0.282312\lg(H_{50})+\lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}}-0.347174+\frac{0.02612E}{T_1+33.8765H_{50}^{0.564623}}=0 \tag{12}$$

得：$H_{50}=24.49$ cm。

同理，由2, 2′-DMATZ的参量：$\lambda=2.56\times10^{-4}\ \mathrm{J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$，$\rho=1.62\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，热化学参量 $Q_d=3100\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$，$E=156190\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，$A=10^{15.69}\ \mathrm{s^{-1}}$，$T_1=300$ K，得：$H_{50}=14.38$ cm。

3.7 热点起爆临界温度

EMs受外界能量作用，内部产生热点，若热点温度达到起爆临界温度，则EMs会由分解转爆燃或爆炸。因此，热点起爆临界温度(T_{cr})是评价EMs热安全性的重要参数。对1, 1′-DMATZ，设定热点临界半径 $a=10^{-3}$ cm[12]，时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$ s[12-13]，将1, 1′-DMATZ参量 $\rho=1.62\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，$C_p=1.16\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$，$\lambda=32.44\times10^{-4}\ \mathrm{J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$，$Q_d=3188\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$，动力学参数：$E=127520\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，$A=10^{11.05}\ \mathrm{s^{-1}}$，$T_{room}=293.15$ K，普适气体常数 $R=8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，代入Bruckman-Guillet的一级分解反应热点起爆临界温度估算式[13-14]：

$$\left(\frac{4}{3}\pi a^3\right)\rho Q_d\{1-\exp[-(t-t_0)Ae^{-E/RT_{cr}}]\}$$
$$=\int_a^\infty 4\pi r^2\rho c_p\left[\frac{a\theta_0}{r}\mathrm{erfc}\left[\frac{r-a}{2\sqrt{Bt}}\right]\right]\mathrm{d}r$$
$$=\int_a^\infty 4\pi r^2\rho c_p\left[\frac{a(T_{cr,\ hot\ spot}-T_{room})}{r}\mathrm{erfc}\left[\frac{r-a}{2\sqrt{\frac{\lambda}{\rho c_p}t}}\right]\right]\mathrm{d}r \tag{13}$$

得：$T_{cr,hot\ spot}=640.02$ ℃。当 $T_{room}=300$ K时，$T_{cr,\ hot\ spot}=639.10$ ℃。

同理，由2, 2′-DMATZ的参量：$\rho=1.62\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，$C_p=1.08\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$，$\lambda=25.36\times10^{-4}\ \mathrm{J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$，$Q_d=3100\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$，$E=156190\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，$A=10^{15.69}\ \mathrm{s^{-1}}$，得：$T_{cr,\ hot\ spot}=390.77$ ℃。当 $T_{room}=300$ K时，$T_{cr,\ hot\ spot}=390.24$ ℃。

3.8 热爆炸临界环境温度、热安全度和热爆炸概率

若半径 $r=0.5$ m，密度 $p=1.62\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ 的1, 1′-DMATZ的平板、无限长圆柱和球被323K(标准差 $\sigma_T=10$ K)的气体环境包围热分解，其反应活化能 $E=127520\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，指前因子 $A=10^{11.05}\ \mathrm{s^{-1}}$，反应热 $Q_d=3.188\times10^6$，$\mathrm{J\cdot kg^{-1}}$ 导热率 $\lambda=0.3244\ \mathrm{W\cdot(m\cdot K^{-1})}$，则由热爆炸临界环境温度($T_{acr}$)式[方程(14)]，王鹏-杜志明[15]热安全度(S_d)式[方程(15)-(19)]和热爆炸概率(P_{TE})式[方程(20)]得：对平板，$T_{acr}=335.75$ K，$S_d=33.97\%$，$P_{TE}=26.04\%$；对无限长圆柱，$T_{acr}=342.20$ K，$S_d=73.7\%$，$P_{TE}=26.04\%$；对球，$T_{acr}=346.30$ K，$S_d=76.44\%$，$P_{TE}=23.56\%$。

同理，2, 2′-DMATZ由 $r=0.5$ m，$\rho=1.62\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，环境温度323 K，$\sigma_T=10$ K，$E=156190\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，$A=10^{15.69}\ \mathrm{s^{-1}}$，$Q_d=3.100\times10^6\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$，$\lambda=0.2536\ \mathrm{W\cdot(m\cdot K)^{-1}}$，知：对平板，$T_{acr}=330.64$ K，$S_d=57.42\%$，$P_{TE}=42.58\%$；对无限长圆柱，$T_{acr}=335.68$ K，$S_d=64.92\%$，$P_{TE}=35.08\%$；对球，$T_{acr}=338.86$ K，$S_d=68.19\%$，$P_{TE}=31.81\%$。

$$T_{acr}=\frac{-E_k}{2R\mathrm{Lambert}W_{-1}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E_K\delta_{cr}}{r^2 Q\rho A_K R}}\right)} \tag{14}$$

式中，r 为反应物的特征尺寸(如平板厚度之半，圆柱和球的半径)；δ_{cr} 为热爆炸的界限准数；-1 是Lambert函数的参量。

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

$$W = \frac{r^2 Q E_K \rho A_K}{\lambda R} \tag{15}$$

$$\mu_T = T_{acr} = \frac{-E_K}{2R\text{Lambert}W_{-1}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E_K \delta_{cr}}{r^2 Q\rho A_K R}}\right)} \tag{16}$$

$$\sigma_\delta = W\left(\frac{E_K - 2R\mu_T}{R\mu_T^4}\right)\exp\left(-\frac{E_K}{R\mu_T}\right)\sigma_T \tag{17}$$

式中，σ_δ 为 Frank-Kamenetskii 参数 δ 的标准差；σ_T 为环境温度的标准差。

$$S(T) = \frac{W(E_K - 2RT)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta RT^4}$$

$$\exp\left\{-\left[W\frac{\exp\left(-\frac{E_K}{RT}\right)}{T^2} - \delta_{cr}\right]^2 \Big/ 2\sigma_\delta^2 - \frac{E_K}{RT}\right\} \tag{18}$$

$$SD = \int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty} \frac{W(E_K - 2RT)}{2\pi\sigma_\delta\sigma_T RT^4}$$

$$\exp\left\{-\left[W\frac{\exp\left(-\frac{E_K}{RT}\right)}{T^2} - \delta_{cr}\right]^2 \Big/ 2\sigma_\delta^2 - \frac{E_K}{RT} - \frac{(Y - T + \mu_T)^2}{2\sigma_T^2}\right\}dTdy \tag{19}$$

$$P_{TE} = 1 - SD \tag{20}$$

其它符号有通常的含义[6-8]。

3.9 爆炸能力(E_p)值的估算

其估算式[16]为

$$E_p = \lg(Q_d) - 0.38\lg(T_{e,10\ K/min} - 298\ K) - 1.05 \tag{21}$$

式中，E_p 为爆炸能力，正值表示可爆炸，负值表示不可能爆炸，E_p 值愈大表明爆炸是与否愈可靠；Q_d 为分解热，$J \cdot g^{-1}$；$T_{e,10\ K/min}$ 为 $\beta = 10\ K \cdot min^{-1}$ 时 DSC 曲线的 onset 温度，K。

为求式中的 $T_{e,10\ K/min}$ 值，将表 1 中 1，1′-DMATZ 和 2，2′-DMATZ 的原始数据：β_i，T_{ei} $(i = 1, 2, \cdots, 5)$ 分别代入方程(1)，得

$$T_{ei} = 468.92 + 5.8101\beta - 0.2452\beta^2 + 0.00385\beta^3,$$
$$r^2 = 0.9993 \tag{22}$$

$$T_{ei} = 435.37 + 3.4126\beta - 0.1220\beta^2 + 0.00171\beta^3,$$
$$r^2 = 0.9958 \tag{23}$$

再将 $\beta = 10\ K/min^{-1}$ 分别代入方程(22)和(23)，得 $T_{e,10\ K/min}$(1,1′-DMATZ) = 500.05 K，$T_{e,10\ K/min}$(2,2′-DMATZ) = 459.01 K。

据此，由 1，1′-DMATZ 的 $Q_d = 3188\ J \cdot g^{-1}$，$T_{e,10\ K/min} = 500.05$ K 和 2，2′-DMATZ 的 $Q_d = 3100\ J \cdot g^{-1}$，$T_{e,10\ K/min} = 459.01$ K 分别代入式(21)，得 E_p(1,1′-DMATZ) = 1.58，E_p(2,2′-DMATZ) = 1.60。

3.10 以间二硝基苯为基准的撞击敏感性(S_S)

其估算式[16]为

$$S_S = \lg(Q_d) - 0.72\lg(T_{e,10\ K/min} - 298\ K) - 0.36 \tag{24}$$

S_S 为负值，表示撞击敏感性小于间二硝基苯，正值表示撞击敏感性大于间二硝基苯。

将 1，1′-DMATZ 的 $Q_d = 3188\ J \cdot g^{-1}$，$T_{e,10\ K/min} = 500.05$ K 和 2，2′-DMATZ 的 $Q_d = 3100\ J \cdot g^{-1}$，$T_{e,10\ K/min} = 459.01$ K 分别代入式(24)，得 S_S(1,1′-DMATZ) = 1.48，S_S(2,2′-DMATZ) = 1.54。

4 结 论

相同实验条件下，T_{SADT}(1，1′-DMATZ) = 468.92 K > T_{SADT}(2，2′-DMATZ) = 435.37 K，T_{b0}(1，1′-DMATZ) = 484.00 K > T_{b0}(2，2′-DMATZ) = 445.98 K，t_{Tlad}(1，1′-DMATZ) = 4.90 s($n = 0$) > t_{Tlad}(2，2′-DMATZ) = 2.58 s($n = 0$)，H_{50}(1，1′-DMATZ) = 24.49 cm > H_{50}(2，2′-DMATZ) = 14.38 cm，T_{cr}(1，1′-DMATZ) = 640.02 ℃ > T_{cr}(2，2′-DMATZ) = 390.77 ℃，$\Delta G^{\neq}$(1，1′-DMATZ) = 145.13 $kJ \cdot mol^{-1}$ > $\Delta G^{\neq}$(2，2′-DMATZ) = 133.17 $kJ \cdot mol^{-1}$，对球：T_{acr}(1，1′-DMATZ) = 346.30 K > T_{acr}(2，2′-DMATZ) = 338.86 K，S_d(1，1′-DMATZ) = 76.44% > S_d(2，2′-DMATZ) = 68.19%，P_{TE}(1，1′-DMATZ) = 23.56% > P_{TE}(2，2′-DMATZ) = 31.81%，E_p(1，1′-DMATZ) = 1.58 < E_p(2，2′-DMATZ) = 1.60，S_s(1，1′-DMATZ)) = 1.48 < S_s(2，2′-DMATZ) = 1.54 的事实，表明：(1) 1，1′-DMATZ 对热是稳定的，其对热抵抗能力好于 2，2′-DMATZ；(2) 影响二甲基-偶氮四唑热安全的主要因素是甲基在分子中所处的位置。

参考文献：

[1] 胡荣祖，卢兴森，孔扬辉，等. 1，1′-二甲基-5，5′-偶氮四唑一水合物的热行为和裂解过程研究[J]. 化学学报，1997，45：1119－1123.
HU Rong-zu, LU Xing-sen, KONG Yang-hui, et al. A study of the thermal behaviors and the degradation process of 1,1′-dimethyl-5,5′-azotetrazole monohydrate[J]. *Acta Chiminca Sinica*, 1987, 45: 1119－1123.

[2] ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, CHEN Pei, et al. Kinetics of the exothermic decomposition reaction for 1,1′-dimethyl-5,5′-azotetrazole monohydrate[J]. *Chin J Explos Propel*, 2004, 27(1): 68－73.

[3] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1975, 29(11): 1072－1706.

[4] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimatric data [J]. *Bull Chem Soc JPn*, 1965, 38(11): 1881－1886.

[5] HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Estimation

of critical temperature of thermal explosion for nitrosubstituted azetidines using non-isothermal DSC[J]. *Chin J Chem*, 2009, 27(11): 2145 – 2154.

[6] ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, GAO Hong-xu. A simple method based on Harcourt-Esson's equation to estimate the critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. *Chin J Chem*, 2009, 27(6): 1067 – 1072.

[7] 胡荣祖, 杨正权, 梁燕军, 等. 线性升温条件下炸药热爆炸临界温度的数值解[J]. 爆炸与冲击, 1987, 7(1): 348 – 351.
HU Rong-zu, YANG Zheng-quan, LIANG Yan-Jun, et al. Numerical solution of the critical temperature of thermal explosion of explosive under linearly increasing temperature conditions[J]. *Explos Shock Waves*, 1987, 7(1): 348 – 351.

[8] XIE Yi, HU Rong-zu, YANG Zheng-qi, et al. Studies on the critical temperature of thermal explosion for 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO) and its salts[J]. *Propel Explos Pyrot*, 1992, 17(6): 298 – 302.

[9] ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, Xie Yi, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. *Thermochim Acta*, 1994, 244(3): 171 – 176.

[10] Smith L C. An approximate solution of the adiabatic explosion problem[J]. *Thermochim Acta*, 1975, 13(1): 1 – 6.

[11] Friedman M H. Size of "hot-spots" in the impact explosion of exthermic materials[J]. *Trans Faraday Soc*, 1963, 59: 1865 – 1873.

[12] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 高聚物黏结炸药 JH-94 和 JO-96 撞击感度特性落高的估算[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 251 – 254.
HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. The estimation of characteristic drop heights of impact sensitivity for polymer bonded explosives JH-94 and JO-96[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2009, 17(3): 251 – 254.

[13] Bruckman H J, Guillet J E. Theroretical calculation of hot-spot initiation in explosives[J]. *Can J Chem*, 1968, 41: 3221 – 3228.

[14] 胡荣祖, 高红旭, 赵凤起, 等. 含能材料热点起爆临界温度的估算[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 127 – 130.
HU Rong-zu, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, et al. Estimation of critical temperarues hot-spots initiation in energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2009, 17(2): 127 – 130.

[15] 王鹏, 杜志明. 化学放热系统热爆炸临界值的随机性[J]. 环境与安全学报, 2007, 7(1): 115 – 118.
WANG Peng, DU Zhi-ming. The randomness of critical of thermal explosion for exthermic system[J]. *J Safety and Enviroment*, 2007, 7(1): 115 – 118.

[16] Yoshida T, Yoshizawa F, Itoh M, et al. Prediction of fire and explosion hazards of reaction chemicals(1). Estimation of explosive properties of self-reactive chemicals from SC-DSC data[J]. *Kogyo Kayaku*, 1987, 48(5): 311 – 316.

Thermal Safety of 1,1′-Dimethyl-5,5′-azotetrazole and 2, 2′- Dimethyl-5,5′-azotetrazole

HU Rong-zu[1,2], GAO Hong-xu[1], ZHAO Feng-qi[1], ZHAO Hong-an[3], WANG Xi-jun[3], ZHANG Hai[2], MA Hai-xia[4]

(1. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute*, *Xi'an* 710065, *China*; 2. *Department of Mathematics/Institute of data analysis and computation chemistry*, *Northwest University*, *Xi'an* 710069, *China*; 3. *College of Communication Science and Engineering*, *Northwest University*, *Xi'an* 710069, *China*; 4. *College of Chemical Engineering*, *Northwest University*, *Xi'an* 710069, *China*)

Abstract: With the help of the initial temperature(T_0), at which DSC curves deviate from the basline, the onset temperature(T_e) and maximum peak temperature(T_p) from the non-isothermal DSC curves at different heating rates(β), the thermal decomposition activation energy(E_K and E_O) and pre-exponential constant(A_K) obtained by Kissinger's method and Ozawa's method, the value of $b_{e0(\mathrm{or}\ p0)}$ from Hu-Zhao-Gao's equation and the value of $a_{e0(0r\ p0)}$ from Zhao-Hu-Gao's equation, the values of specific heat capacity(C_p) obtained by microcalorimetry, density(ρ) and thermal conductivity(λ), the decomposition heat(Q_d, taking half-explosion heat), Zhang-Hu-Xie-Li's formula, Hu-Yang-Liang-Xie's formula, Hu-Zhao-Gao's formula, Zhao-Hu-Gao's formula, thermodynamic relation formulae, Smith's equation, Friedman's formula, Bruckman-Guillet's formula, Frank-Kamenetskii's formula, Wang-Du's formulas and Yoshida's formulas, the values(T_{00}, T_{e0} and T_{p0}) of T_0, T_e and T_p corresponding to $\beta \to 0$, thermodynamic parameters of activation reaction($\Delta G^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$), thermal explosion temperature(T_{be0} and T_{bp0}), adiabatic time-to-explosion(t_{Tiad}), 50% drop height(H_{50}) of impact sensitivity, critical temperature of hot-spot initiation($T_{cr,\ hot\text{-}spot}$), critical ambient temperature of thermal explosion(T_{acr}), safety degree(S_d), thermal explosion probability(P_{TE}), explosion potential(E_p) and shock sensitivity relative to m-dinitrobenzene(S_S) of 1,1′-Dimethyl-5,5′-azotetrazole monohydrate(1, 1′-DMATZ) and 2,2′-Dimethyl-5,5′-azotetrazole(2, 2′-DMATZ) are calculated. The results show that(1) 1, 1′-DMATZ is thermally stable; (2) the heat-resistance ability of 1, 1′-DMATZ is better than that of 2, 2′-DMATZ; (3) the different positions of the methyl group in the molecules are the principal factor affecting the thermal safety.

Key words: physical chemistry; 1, 1′-DMATZ; 2, 2′-DMATZ; thermal safety

CLC number: TJ55; O642 **Document code**: A **DOI**: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.002

www.energetic-materials.org.cn 含能材料