

文章编号: 1006-9941 (2014)06-0767-07

DNGTz 的非等温热分解动力学及热安全性

胡拥鹏¹, 赵旭芳¹, 赵宁宁¹, 严彪¹, 高红旭², 赵凤起², 胡荣祖², 宋纪蓉^{1,3}, 马海霞¹

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065; 3. 故宫博物院文保科技部, 北京 100009)

摘要: 合成了 3,6-二硝基胍基-1,2,4,5-四嗪 (DNGTz), 运用差示扫描量热法 (DSC) 和热重法 (TG-DTG) 研究其热行为。以 DSC 曲线数据为基础, 采用 Kissinger 法、Ozawa 法和积分法研究了 DNGTz 的非等温热分解机理及动力学, 获得 DNGTz 的热分解表观活化能和指前因子分别为 $187.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $10^{15.01} \text{ s}^{-1}$, 其热分解机理为相边界反应, 热分解机理函数的微分形式为 $f(\alpha) = 1$ 。为了对 DNGTz 进行热安全性研究, 估算得到 DNGTz 的密度 ($\rho = 1.762 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和导热系数 ($\lambda = 0.1856 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 同时应用 Micro-DSC III 微热量仪对 DNGTz 进行了比热容 (c_p) 测定, 得到了 DNGTz 的比热容随温度变化的方程 $c_p (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -2.8805 + 2.1283 \times 10^{-2} T - 2.3132 \times 10^{-5} T^2 - 1.1689 \times 10^{-8} T^3$ ($287 \text{ K} < T < 352 \text{ K}$)。运用热分解动力学参数、机理函数及 DNGTz 的比热容方程 ρ 和 λ , 计算得到 DNGTz 的绝热至爆时间 ($t_{\text{tlad}} = 8.16 \text{ s}$)、自加速分解温度 ($T_{\text{SADT}} = 249.12 \text{ }^\circ\text{C}$)、热点火温度 ($T_{\text{be}} = 262.31 \text{ }^\circ\text{C}$) 和热爆炸临界温度 ($T_{\text{bp}} = 277.68 \text{ }^\circ\text{C}$), 进而计算获得半径为 1 m 的 DNGTz 几何体 (无限圆柱、球或无限平板) 在环境温度 300 K 时的热感度概率密度函数 $S(T)$ 与温度 (T) 的关系曲线、峰值温度 ($T_{S(T)\text{max}}$)、热安全度 (SD)、临界热爆炸环境温度 (T_{acr}) 和热爆炸概率 (P_{TE}), 结果表明球形样品的热安全性稍高于无限圆柱或平板状的样品。

关键词: 物理化学; 3,6-二硝基胍基-1,2,4,5-四嗪 (DNGTz); 非等温热分解动力学; 热安全性; 热爆炸

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.011

1 引言

3,6-二硝基胍基-1,2,4,5-四嗪 (DNGTz) 是一种高氮含能钝感炸药^[1], 其含氮量高达 58.7%, 密度和生成焓分别为 $1.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $+389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相较于原料硝基胍 ($-98.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[2], 四嗪环的引入能大大提高含能材料其生成焓。据文献[2]报道其撞击感度 (H_{50}) 为 65 cm, 摩擦感度大于 36 kg (BAM), 静电感度大于 0.36 J。

Chavez D E 等^[1] 用一个避免以二甲基甲酰胺 (DMF) 作为溶剂的优化方法制备出了 DNGTz, 产率达 85%。李军峰等^[3] 运用热重-红外联用技术分析研究了 DNGTz · 2H₂O 的热分解行为及热分解产物。

本研究合成了不含 H₂O 的 DNGTz 单质炸药, 利用 DSC 和 TG-DTG 研究了 DNGTz 的热分解行为, 并首次对其进行了非等温动力学研究, 得到其热分解动力学参数。运用 Micro-DSCIII 微热量仪测定其比热容, 计算获得绝热至爆时间和热感度概率密度分布函数, 评价其热安全性, 为其在火炸药中的应用奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 硝基胍, 化学纯, 上海晶纯试剂有限公司; 甲醇钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 3,6-双(3,5-二甲基吡唑基)-1,2,4,5-四嗪 (BT) 按照文献[4]合成。

仪器: X-5 型显微熔点仪, 北京泰克公司; NEX-US870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; VARI-EL-3 型元素分析仪, 德国 Exementar 公司; Micro-DSCIII 型微热量仪, 法国 SETARAM 公司; DSC-Q2000 型差示扫描量热仪、TGA/SDT-Q600 型热分析仪, 美国 TA 公司。

收稿日期: 2013-11-26; 修回日期: 2014-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(21073141, 21373161); 教育部新世纪优秀人才支持计划(12-1047)

作者简介: 胡拥鹏(1989-), 男, 硕士, 主要从事含能材料合成研究。

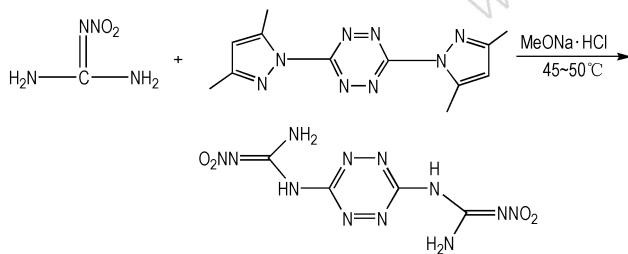
e-mail: 1065277835@qq.com

通信联系人: 马海霞(1974-), 女, 教授、博士生导师, 主要从事应用化学研究。e-mail: mahx@nwu.edu.cn

2.2 实验过程

2.2.1 DNGTz 的合成

参照文献[1],将 5.40 g 甲醇钠溶于甲醇中,加入 5.25 g 硝基胍,恒温 45~50 °C 搅拌,分批向上述溶液加入 6.50 g BT。逐滴加入稀 HCl 调节 pH=1,反应 1 h 后有沉淀生成,过滤洗涤,干燥后得粉红色粉末 2.30 g,产率 33.33%,m.p. 228 °C(文献值^[1]: 226 °C),合成路线见 Scheme 1。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3364.47, 3201.21, 3086.50, 1628.08, 1556.71, 1341.07, 1238.39, 1115.39, 1061.38, 943.58。Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_{12}$: C, 16.79; H, 2.11; N, 58.73; found: C, 16.51; H, 1.97; N, 57.91。



Scheme 1 Synthetic route of DNGTz

2.2.2 热分析

DSC 分析采用 Q2000,样品量约为 0.15 mg,升温速率分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30 °C·min⁻¹, N₂ 流速为 50 mL·min⁻¹。TG-DTG 分析采用 SDT-Q600,样品量约为 0.15 mg,升温速率为 10 °C·min⁻¹, N₂ 流速为 50 mL·min⁻¹。温度和热量用铟和锡的标准品校准。

2.2.3 量子化学计算

运用 Gaussian 09 程序包^[5], M06-2X/6-311++G** 方法,对 DNGTz 单分子体系进行了几何全优化,并进行了频率计算。振动分析表明所得的优化几何构型均对应势能面上的能量极小点(无虚频),得到 DNGTz 的稳定构型。DNGTz 的摩尔体积为 Gaussian 09 计算 100 次摩尔体积的平均值^[6]。计算基于 M06-2X/6-311++G** 优化的结果,采用 B3LYP/6-31G** 完成。密度由分子摩尔质量与摩尔体积相除得到,计算值为 1.762 g·cm⁻³,与文献[1]报道(1.760 g·cm⁻³)基本一致。

3 结果与讨论

3.1 DNGTz 的比热容 c_p 及导热系数 λ

设 $c_p=0.8c_v$,将 DNGTz 的摩尔质量 $M=286.2\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 及 a, b, c 和 d 代入方程(1)和(2)^[7],

$$\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d=\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_{12} \quad (1)$$

$$c_v = \left\{ \frac{3R(a+b+c+d)}{2M} \left[1 + \frac{2c^2}{(4a+b)(a+b+c+d)} - \frac{2ac^2}{(4a+b)(a+b+c+d)^2} \right] \right\} \quad (2)$$

式中, R 为摩尔气体常数(8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹), a, b, c 和 d 分别对应 DNGTz 分子式中 C, H, O 和 N 原子的数目,其值分别为 4, 6, 4 和 12, 计算得 $c_p=1.187\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

将 DNGTz 的比热容($c_p=1.187\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 密度($\rho=1.762\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 摩尔质量($M=286.2\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 以及熔点($T_m=501.15\text{ K}$), 代入方程(3)^[7],

$$\lambda = \frac{3.7287 \times 10^{-5} c_p^{3.0116} \rho^{0.9279}}{T_m^{-0.7652} M^{0.2158}} \quad (3)$$

得导热系数 $\lambda=0.1856\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

比热容的测定利用 Micro-DSCIII 微热量仪按照连续比热容模式得到, 温度范围 283~352 K, 样品量为 101.5 mg, 以 0.15 °C·min⁻¹ 的升温速率按照连续比热容的模式, DNGTz 在测定范围内比热容与温度成三次方关系。其方程式为:

$$c_p = -2.8805 + 2.1283 \times 10^{-2} T - 2.3132 \times 10^{-5} T^2 - 1.1689 \times 10^{-8} T^3 \quad (287\text{ K} < T < 352\text{ K}) \quad (4)$$

DNGTz 在 298.15 K 时的标准摩尔比热容为 305.48 J·mol⁻¹·K⁻¹。

3.2 DNGTz 的热分解动力学研究

DNGTz 热分解的 DSC 和 TG-DTG 曲线如图 1。由 DSC 曲线可知 DNGTz 的热分解过程包括一个放热峰, 放热峰温为 294.64 °C。TG-DTG 曲线显示热分解过程为一个急剧失重过程。始于 273.47 °C, 终于 299.43 °C, 失重 66.18%。在相同的实验条件下得到 DSC 和 TG-DTG 曲线各自重叠, 表明实验的重复性非常好。

利用 Kissinger 方程^[8](式(5)) 和 Flynn-Wall-Ozawa 方程^[9](式(6)) 得到 DNGTz 热分解动力学参数表观活化能(E) 和表观指前因子(A)。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (5)$$

$$\lg \beta + \frac{0.4567E}{RT} = C \quad (6)$$

式中, T 为绝对温度, K; E 为表观活化能, kJ·mol⁻¹; β 为加热速率, °C·min⁻¹; T_p 为 DSC 曲线峰顶温度, °C; A 为指前因子, s⁻¹。

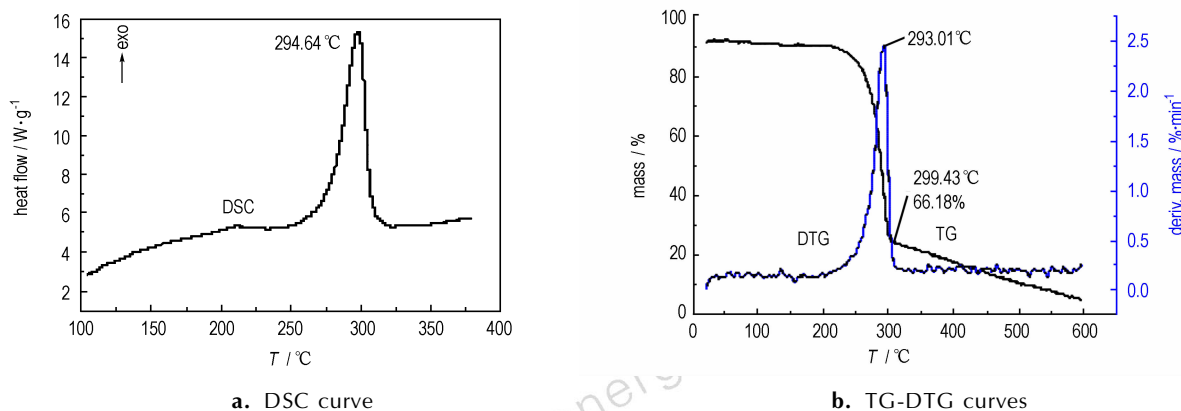


图 1 DNGTz 在 10 °C · min⁻¹ 升温速率下热分解的 DSC、TG-DTG 曲线

Fig. 1 DSC and TG-DTG curves for DNGTz at 10 °C · min⁻¹

表 1 为由不同升温速率(β)下的 DSC 曲线放热峰的峰温(T_p)得到的动力学参数, E_k 为在不同 T_p 下由 Kissinger 法计算的表观活化能; E_o 为在不同 T_p 下由 Ozawa 方程计算的表观活化能; 而 E_{oe} 为在不同 T_e (外推起始温度)下由 Ozawa 方程计算得到的表观活化能。对比 E_{oe} 和 E_k , 二者相差很小, 说明 DNGTz 的热分解机理在转化率 α 为 0 ~ 1 的范围内遵循同一个机理函数。

在 5, 10, 15, 20, 25, 30 °C · min⁻¹ 的升温速率下, 将由 DSC 曲线得到的 β_i, T_i 和 $\alpha_i, i=1, 2, \dots$ (表 2) 代入方程(6), 计算所得表观活化能 E_o 的值列入表 2 中。由方程(6)得到的活化能值通常用来验证用其它方法得到的值。由表 2, α 在 0.175 ~ 0.950 之间的表观活化能变化较小, 因此选取 α 在 0.175 ~ 0.950 范围内的数据进行 DNGTz 非等温热分解动力学研究。

将单一 DSC 的 $\alpha-T$ 数据代入到方程(7)-(11)^[10] 中得到 DNGTz 的 E, A 和最可几的动力学机理函数 $f(\alpha)$ 。

Mac Callum-Tanner 方程

表 1 由不同加热速率(β)下 DNGTz 放热峰温得到的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters from the exothermic decomposition reaction for DNGTz at various heating rates

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_e / ^\circ\text{C}$	$E_{Oe} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r_{Oe}	$T_p / ^\circ\text{C}$	$E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log(A_k / \text{s}^{-1})$	r_k	$E_o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r_o
5.0	265.93	180.644	0.9927	284.92	181.06	14.72	0.9984	181.204	0.9985
10.0	275.14			294.64					
15.0	281.94			299.87					
20.0	282.61			303.33					
25.0	286.67			307.74					
30.0	290.30			310.75					
Mean: $E_o = (180.644 + 181.06 + 181.20) / 2 = 180.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$									

Note: β , Heating-rate; T_e , onset temperature in the DSC curve; T_p , maximum peak temperature; E , apparent activation energy; A , pre-exponential constant; r , linear correlation coefficient. Subscript Oe, data obtained by Flynn Wall Ozawa's method from T_e ; subscript K and O data obtained by Kissinger's method and Flynn Wall Ozawa's method from T_p .

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 0.4828E^{0.4357} - \frac{0.449 + 0.217E}{0.001T} \quad (7)$$

Satava-Sestak 方程

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (8)$$

Agrawal 方程

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left\{\frac{AR}{\beta E} \left[\frac{1 - 2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1 - 5\left(\frac{RT}{E}\right)}\right]\right\} - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

The Universal Integral 方程

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T - T_0}\right] = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

The General Integral 方程

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

式中, $f(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 分别指微分机理函数和积分机理函数, $T(K)$ 指在 t 时刻的温度, α 为转化率, R 为摩尔气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

表 2 不同加热速率(β)下由 DSC 曲线得到的数据和运用非等温法由 Ozawa 方程得到的热分解的表观活化能(E_0)

Table 2 Data determined by DSC at different heating rates (β) and apparent activation energies (E_0) of thermal decomposition obtained using an isoconversional method

data point	α	T_5 /K	T_{10} /K	T_{15} /K	T_{20} /K	T_{25} /K	T_{30} /K	E_0 /kJ·mol ⁻¹
1	0.025	252.37	256.25	256.21	261.83	270.12	273.44	160.04
2	0.050	257.60	263.33	264.28	269.07	276.78	279.66	171.29
3	0.075	261.10	267.78	269.33	273.67	281.02	283.83	175.31
4	0.100	263.76	271.04	273.00	277.55	284.09	286.83	178.43
5	0.125	265.93	273.60	276.01	280.66	286.50	289.18	181.02
6	0.150	267.75	275.73	278.49	283.11	288.50	291.10	182.99
7	0.175	269.36	277.53	280.53	285.13	290.21	292.75	184.54
8	0.200	270.78	279.10	282.31	286.80	291.71	294.20	185.83
9	0.225	272.06	280.48	283.94	288.28	293.05	295.50	186.95
10	0.250	273.21	281.73	285.37	289.62	294.27	296.68	187.75
11	0.275	274.26	282.84	286.64	290.82	295.37	297.76	188.40
12	0.300	275.22	283.87	287.81	291.92	296.39	298.76	188.89
13	0.325	276.11	284.81	288.86	292.90	297.34	299.68	189.31
14	0.350	276.94	285.68	289.83	293.82	298.21	300.55	189.60
15	0.375	277.71	286.50	290.74	294.69	299.04	301.37	189.81
16	0.400	278.43	287.26	291.61	295.48	299.81	302.14	190.01
17	0.425	279.12	287.99	292.44	296.25	300.55	302.87	190.18
18	0.450	279.77	288.67	293.23	296.97	301.25	303.57	190.31
19	0.475	280.39	289.32	293.97	297.65	301.93	304.23	190.38
20	0.500	280.99	289.95	294.68	298.31	302.57	304.87	190.47
21	0.525	281.56	290.55	295.35	298.97	303.19	305.49	190.46
22	0.550	282.11	291.13	295.99	299.58	303.80	306.09	190.43
23	0.575	282.65	291.69	296.60	300.18	304.38	306.68	190.41
24	0.600	283.17	292.24	297.20	300.77	304.95	307.25	190.38
25	0.625	283.69	292.78	297.78	301.33	305.51	307.80	190.40
26	0.650	284.20	293.31	298.34	301.89	306.07	308.35	190.42
27	0.675	284.70	293.83	298.90	302.43	306.61	308.89	190.42
28	0.700	285.20	294.35	299.46	302.96	307.15	309.43	190.45
29	0.725	285.69	294.87	300.02	303.49	307.70	309.96	190.50
30	0.750	286.19	295.39	300.58	304.01	308.24	310.50	190.54
31	0.775	286.70	295.93	301.15	304.53	308.78	311.04	190.68
32	0.800	287.23	296.48	301.74	305.08	309.34	311.59	190.84
33	0.825	287.78	297.07	302.37	305.66	309.92	312.18	191.04
34	0.850	288.38	297.69	303.05	306.27	310.54	312.79	191.33
35	0.875	289.04	298.39	303.81	306.95	311.21	313.47	191.77
36	0.900	289.82	299.21	304.71	307.73	311.96	314.22	192.54
37	0.925	290.79	300.24	305.89	308.68	312.85	315.13	193.84
38	0.950	292.21	301.78	307.74	310.00	314.06	316.35	196.53
39	0.975	295.00	305.03	312.11	312.46	316.16	318.63	201.79
40	1.000	310.61	325.32	334.76	325.33	334.54	335.86	170.29

$\alpha=0.175 \sim 0.950$, Mean: $E_0=190.17$ kJ·mol⁻¹

Note: E_0 , Apparent activation energy obtained by Flynn Wall Ozawa's method. Subscript 5, 10, 15, 20, 25, 30 of T refer to the heating rate of 5, 10, 15, 20, 25, 30 °C·min⁻¹ respectively.

将常用的 41 种动力学机理函数^[7]和在不同升温速率下 α - T 数据代入到方程 (7)-(11) 中计算, 用线性回归处理和逻辑选择法确定的 DNGTz 放热分解反应的动力学参数列于表 3 中, 与表 1 的 E, A 值基本一致, 由此确定 DNGTz 放热分解的动力学机理函数为

幂函数法则: $f(\alpha) = 1$, 热分解机理为相边界反应^[7], 将 $E=187.23$ kJ·mol⁻¹, $A=10^{15.01}$ s⁻¹ 和 $f(\alpha)$ 代入方程 (12)^[11]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (12)$$

得到 DNGTz 热分解放热过程的动力学机理方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{15.01}}{\beta} \exp(-2.25 \times 10^4 / T)$$

表 3 DNGTz 放热分解过程的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters for the intense exothermic decomposition process of DNGTz

β /K · min ⁻¹	Eq.	E /kJ · mol ⁻¹	log A /s ⁻¹	r	Q	d
5.0	(7)	194.11	15.78	0.9938	1.96×10 ⁻²	1.05×10 ⁻⁴
	(8)	191.46	15.53	0.9938	1.69×10 ⁻²	1.05×10 ⁻⁴
	(9)	192.12	15.61	0.9932	9.01×10 ⁻²	6.17×10 ⁻⁴
	(10)	192.25	14.28	0.9932	8.97×10 ⁻²	6.12×10 ⁻⁴
	(11)	192.12	15.61	0.9932	9.01×10 ⁻²	6.17×10 ⁻⁴
10.0	(7)	189.80	15.37	0.9940	1.64×10 ⁻²	9.84×10 ⁻⁵
	(8)	187.39	15.15	0.9940	1.64×10 ⁻²	9.84×10 ⁻⁵
	(9)	187.70	15.19	0.9934	8.71×10 ⁻²	5.79×10 ⁻⁴
	(10)	187.96	13.88	0.9934	8.68×10 ⁻²	5.73×10 ⁻⁴
	(11)	187.70	15.19	0.9934	8.71×10 ⁻²	5.79×10 ⁻⁴
15.0	(7)	172.69	13.77	0.9950	1.42×10 ⁻²	7.46×10 ⁻⁵
	(8)	171.23	13.65	0.9950	1.42×10 ⁻²	7.46×10 ⁻⁵
	(9)	170.63	13.61	0.9941	7.60×10 ⁻²	4.45×10 ⁻⁴
	(10)	170.97	12.34	0.9942	7.56×10 ⁻²	4.38×10 ⁻⁴
	(11)	170.63	13.61	0.9941	7.60×10 ⁻²	4.45×10 ⁻⁴
20.0	(7)	188.20	15.25	0.9961	1.05×10 ⁻²	4.08×10 ⁻⁵
	(8)	185.87	15.04	0.9961	1.05×10 ⁻²	4.08×10 ⁻⁵
	(9)	185.97	15.06	0.9957	5.62×10 ⁻²	2.41×10 ⁻⁴
	(10)	186.36	13.77	0.9957	5.59×10 ⁻²	2.38×10 ⁻⁴
	(11)	185.97	15.07	0.9957	5.62×10 ⁻²	2.41×10 ⁻⁴
25.0	(7)	197.01	16.04	0.9950	1.35×10 ⁻²	6.73×10 ⁻⁵
	(8)	194.19	15.78	0.9950	1.35×10 ⁻²	6.73×10 ⁻⁵
	(9)	194.65	15.83	0.9945	7.22×10 ⁻²	3.97×10 ⁻⁴
	(10)	195.11	14.52	0.9946	7.18×10 ⁻²	3.91×10 ⁻⁴
	(11)	194.65	15.83	0.9945	7.22×10 ⁻²	3.97×10 ⁻⁴
30.0	(7)	200.66	16.39	0.9946	1.47×10 ⁻²	7.95×10 ⁻⁵
	(8)	197.64	16.10	0.9946	1.47×10 ⁻²	7.85×10 ⁻⁵
	(9)	198.23	16.17	0.9940	7.84×10 ⁻²	4.67×10 ⁻⁴
	(10)	198.72	14.85	0.9941	7.81×10 ⁻²	4.61×10 ⁻⁴
	(11)	200.66	16.39	0.9946	1.47×10 ⁻²	7.95×10 ⁻⁵
Mean		187.23	15.01			

Note: 1) β , Heating-rate; 2) E , apparent activation energy; 3) A , pre-exponential constant; 4) r , linear correlation coefficient; 5) Q , square error; 6) d , certainty factor.

3.3 自加速分解温度及热爆炸临界温度

由方程(13)^[10]计算获得 $\beta \rightarrow 0$ 时,外推起始分解温度 $T_{eo} = 249.12$ °C,峰顶温度 $T_{po} = 263.77$ °C,其中以 $\beta \rightarrow 0$ 的 T_e 值视为试样的自加速分解温度(T_{SADT})。

$$T_{e \text{ or } p} = T_{eo \text{ or } po} + a\beta_i + b\beta_i^2, i=1 \sim 4 \quad (13)$$

式中, a 和 b 为系数; β_i 为加热速率, °C · min⁻¹; T_e 为外推始点温度, K; T_p 为热分解峰温, K; T_{eo}, T_{po} 分别为

当 $\beta \rightarrow 0$ 时对应的 T_e 和 T_p 时的温度, K。

由方程(14)^[11],代入外推起始分解温度 $T_{eo} = 249.12$ °C,计算获得 DNGTz 热点火温度 $T_{be} = 262.31$ °C;代入峰顶温度 $T_{po} = 263.77$ °C,计算获得 DNGTz 热爆炸临界温度 $T_{bp} = 277.68$ °C。

$$T_{be \text{ or } bp} = \frac{E_{Oe \text{ or } Op} - \sqrt{E_{Oe \text{ or } Op}^2 - 4E_{Oe \text{ or } Op}RT_{e0 \text{ or } p0}}}{2R} \quad (14)$$

式中, E_{Oe}, E_{Op} 是由 Ozawa 法计算的表观活化能(表 1), kJ · mol⁻¹; T_{eo}, T_{po} 分别为外推起始分解温度和峰顶温度, K。

3.4 绝热至爆时间

绝热至爆时间(t_{tlad})是在绝热条件下,含能材料由开始分解过渡到爆炸所需要的时间,是一种评价含能材料热稳定性和安全性的重要参数,其值可由求解方程(16)^[12-13]获得,为 8.16 s。

$$c_p \frac{dT}{dt} = QA \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (15)$$

$$t = \frac{1}{Q_d A} \int_{T_0}^T \frac{c_p \exp(E/RT)}{f(\alpha)} dT \quad (16)$$

式中, c_p 为比热容; $f(\alpha) = 1$; $E = 187.23$ kJ · mol⁻¹; $A = 10^{15.01}$ s⁻¹; 反应热 $Q_d = 986.72$ J · g⁻¹; α 为转化率,且

$$\alpha = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{Q_d} dT \quad (17)$$

积分的温度上限为 $T = T_{bp} = 550.84$ K,下限为 $T_0 = T_{eo} = 522.27$ K。确定活化能时,积分函数的幂指数的微小改变会导致绝热至爆时间的结果变化很大,同时绝热至爆时间随活化能的微小增大而急剧增加。

3.5 热感度概率密度分布函数

为了阐明 DNGTz 对热的敏感程度,按文献[14-15],将反应物分别为无限圆柱、球和无限平板时的原始数据:特征尺寸 $r = 1$ m,反应热 $Q_d = 986.72$ J · g⁻¹,由 Kissinger 法计算的表观活化能 $E_k = 181.06$ kJ · mol⁻¹及指前因子 $A_k = 10^{14.72}$ s⁻¹(表 1),气体常数 $R = 8.314$ J · K⁻¹ · mol⁻¹,导热系数 $\lambda = 0.1856$ W · m⁻¹ · K⁻¹,密度 $\rho = 1.762$ g · cm⁻³,环境温度 $T = 300$ K,标准差 $\sigma_T = 10$ K,代入临界热爆炸环境温度表达式(18)^[16],得到 DNGTz 在不同样品形状下的临界热爆炸温度(T_{acr})列于表 4。

$$T_{acr} = \frac{-E_k}{2RLambertW_{-1} \left[-\frac{1}{2\sqrt{\frac{\lambda E_k \delta_{cr}}{r^2 Q_d \rho A_k R}}} \right]} \quad (18)$$

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。

热感度概率密度函数 $S(T)$ 表达式:

$$S(T) = \frac{W(E_k - 2RT)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta RT^4} \exp\left\{-\left[\frac{\exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right)}{T^2} - \delta_{cr}\right]^2 / 2\sigma_\delta^2 - \frac{E_k}{RT}\right\} \quad (19)$$

式中 $\frac{r^2 Q_d E_k \rho A_k}{\lambda R} = W$ (20)

$$SD = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{W(E_k - 2RT)}{2\pi\sigma_\delta\sigma_T RT^4} \exp\left\{-\left[\frac{\exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right)}{T^2} - \delta_{cr}\right]^2 / 2\sigma_\delta^2 - \frac{E_k}{RT} - \frac{(Y - T - \mu_T)^2}{2\sigma_T^2}\right\} dT dY \quad (23)$$

表 4 DNGTz 不同样品形状下的 $T_{S(T)max}$, T_{acr} , P_{TE} 和 SD

Table 4 Calculated values of $T_{S(T)max}$, T_{acr} , P_{TE} and SD for DNGTz

infinite cylinder				sphere				infinite plate			
$T_{S(T)max}$ /K	T_{acr} /K	P_{TE} /%	SD /%	$T_{S(T)max}$ /K	T_{acr} /K	P_{TE} /%	SD /%	$T_{S(T)max}$ /K	T_{acr} /K	P_{TE} /%	SD /%
407	402.13	22.04	77.96	411	406.08	21.58	78.42	401	395.88	22.76	77.24

Note: $T_{S(T)max}$, the peak temperature corresponding to the maximum value of $S(T)$ vs T relation curve; SD , safety degree; T_{acr} , critical thermal explosion ambient temperature; P_{TE} , thermal explosion probability.

热爆炸概率(P_{TE})表达式:

$$P_{TE} = 1 - SD \quad (24)$$

通过计算获得 DNGTz 在无限圆柱、球形和无限平板样品形状下的 $T_{S(T)max}$ ($S(T)$ 对 T 曲线上的最大温度值), T_{acr} , P_{TE} 和 SD 列于表 4。图 2 所示为 DNGTz 的热感度概率密度分布曲线, 可见, $S(T)$ - T 关系在很大程度上呈似正态分布, 相同实验条件下峰值温度 $T_{S(T)max, sphere} > T_{S(T)max, infinite cylinder} > T_{S(T)max, infinite plate}$, 可以看出相同特征尺寸下球状样品比圆柱状样品安全, 圆柱状样品比平板状样品安全。由表 4 可得当 DNGTz

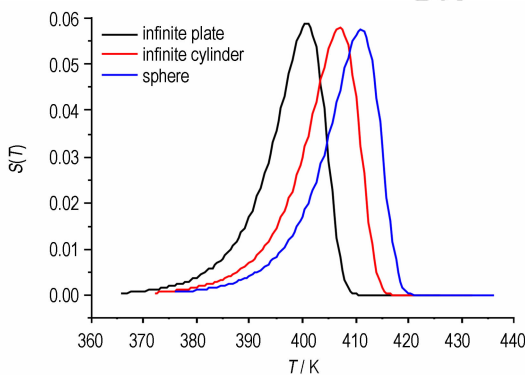


图 2 DNGTz 的 $S(T)$ - T 关系曲线

Fig. 2 Curves of $S(T)$ vs. T for DNGTz

$$\sigma_\delta = W\left(\frac{E_k - 2R\mu_T}{R\mu_T^4}\right) \exp\left(-\frac{E_k}{R\mu_T}\right) \sigma_T \quad (21)$$

$$\mu_T = \frac{-E_k}{2R \text{Lambert}W_{-1}\left(-\frac{1}{2\sqrt{\lambda E_k \delta_{cr}}} \sqrt{\frac{\lambda E_k \delta_{cr}}{r^2 Q_d \rho A_k R}}\right)} \quad (22)$$

在方程式 (19) ~ (22) [17-18] 中, σ_δ 为 Frank-Kamenetskii 参数 δ 的标准差; σ_T 为实测环境温度 T_0 的标准偏差; μ_T 为 T 的均值。

安全度 (SD) 计算表达式 [15]:

样品形状为球形时, 临界热爆炸环境温度和热安全度稍高, 热爆炸概率较低, 故球状样品相较于圆柱状样品和平板状样品的安全度最高。

4 结论

(1) DNGTz 热分解过程由 1 个放热过程组成, 利用热分解非等温热分解反应动力学研究, 获得 DNGTz 热分解反应的表现活化能和指前因子分别为 $187.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $10^{15.01} \text{ s}^{-1}$, 热分解机理为相边界反应, 热分解机理函数为 $f(\alpha) = 1$, 热分解反应放热过程的动力学机理函数方程为 $d\alpha/dT = (10^{15.01}/\beta) \exp(-2.25 \times 10^4/T)$ 。

(2) 将热分解动力学参数、机理函数及 DNGTz 的比热容方程 ρ 和 λ 结合得到评价 DNGTz 的热安全性参数: 绝热至爆时间 (t_{Tlad}) 为 8.16 s, 自加速分解温度 (T_{SADT}) 为 249.12 °C, 热点火温度 (T_{be}) 为 262.31 °C, 热爆炸临界温度 (T_{bp}) 为 277.68 °C。由热感度概率密度函数研究可知当半径为 1 m, 被 300 K 环境包围的 DNGTz 为无限圆柱、球形和无限平板时, 球形样品的热安全性稍高于无限圆柱或平板状的样品。

参考文献:

- [1] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. Novel high-nitrogen materials based on nitroguanyl-substituted tetrazines [J]. *Organic Letters*, 2004, 6(17): 2889–2891.
- [2] Chavez D E, Tappan B C, Hiskey M A, et al. New high-nitrogen materials based on nitroguanyl-tetrazines: explosive properties, thermal decomposition and combustion studies [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 412–417.
- [3] 李军锋, 马海霞, 严彪, 等. 基于热重-红外联用的3,6-二硝基胍基-s-四嗪二水合物的热分解行为[J]. *火炸药学报*, 2010, 30(6): 1–4.
- LI Jun-feng, MA Hai-xia, YAN Bao, et al. Thermal decomposition of 3,6-bis-nitroguanyl-s-tetrazin by the TG-FTIR [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 30(6): 1–4.
- [4] Coburn M D, Buntain G A, Harris B W, et al. An improved synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine. II: From triamino-guanidine and 2,4-pentanedione [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1991, 28(8): 2049–2050.
- [5] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [CP], Revision A. 02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc, 2009.
- [6] QIU Ling, XIAO He-ming, GONG Xue-dong, et al. Crystal density predictions for nitramines based on quantum chemistry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(1): 280–288.
- [7] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 127–131.
- HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2001: 127–131.
- [8] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [9] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [10] HU Rong-zu, YANG Zheng-quan, LIANG Yan-jun. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials by a [J]. *Thermochimica Acta*, 1988, 123(15): 135–151.
- [11] MA Hai-xia, YAN Bao, LI Zhao-na, et al. Preparation, non-isothermal decomposition kinetics, heat capacity and adiabatic time-to-explosion of NTO · DNAZ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169: 1068–1073.
- [12] ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, XIE Yi, et al. The estimation of critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244(2): 171–176.
- [13] Smith L C. An approximate solution of the adiabatic explosion problem [J]. *Thermochimica Acta*, 1975, 13(1): 1–6.
- [14] 高红旭, 赵凤起, 胡荣祖, 等. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃的比热容、热力学性质、绝热至爆时间及热感度概率密度分布 [J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29(5): 981–986.
- GAO Hong-xun, ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, et al. Specific heat capacity, thermodynamic properties, adiabatic time-to-explosion and thermal sensitivity probability density distribution of 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(5): 981–986.
- [15] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 2,2,2-三硝基乙基-N-硝基甲胺的热安全性 [J]. *物理化学学报*, 2013, 29(10): 2071–2078.
- HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Thermal safety of 2,2,2-trinitroethyl-N-nitromethyl amine [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(10): 2071–2078.
- [16] Frank-Kamenetskii D A. Temperature distribution in reaction vessel and stationary theory of thermal explosion [J]. *Journal of Physical Chemistry (USSR)*, 1939, 13(6): 738–741.
- [17] 王鹏. 放热系统热安全性和点火可靠性研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
- WANG Peng. Study on Thermal Safety and Ignition Reliability of Exothermic System [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.
- [18] WANG Peng, DU Zhi-ming. Probability distribution of thermal sensitivity of energetic materials [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(6): 633–636.

Non-isothermal Thermal Decomposition Kinetics and Thermal Safety of DNGTz

HU Yong-peng¹, ZHAO Xu-fang¹, ZHAO Ning-ning¹, YAN Biao¹, GAO Hong-xu², ZHAO Feng-qi², HU Rong-zu², SONG Ji-rong^{1,3}, MA Hai-xia¹

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. Conservation Technology Department, the Palace Museum, Beijing 100009, China)

Abstract: The compound 3,6-bis-nitroguanyl-1,2,4,5-tetrazin (DNGTz) was synthesized and its thermal behavior was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG-DTG). The data in DSC curve were used to analyze the thermal decomposition mechanism and kinetics using the methods of Kissinger, Ozawa and integral. Therefore, the thermal kinetic parameters of the activation energy and pre-exponential factor were obtained as $187.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $10^{15.01} \text{ s}^{-1}$, respectively. The thermal decomposition mechanism is phase boundary reaction and the differential function is $f(\alpha) = 1$. Then, the thermal safety of DNGTz, the density ($\rho = 1.762 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) and thermal conductivity ($\lambda = 0.1856 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) were estimated and the specific heat capacity (c_p) was measured to obtain the equation of c_p with T in a micro-calorimetry (Micro-DSCIII) which is $c_p (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -2.8805 + 2.1283 \times 10^{-2} T - 2.3132 \times 10^{-5} T^2 - 1.1689 \times 10^{-8} T^3 (287 \text{ K} < T < 352 \text{ K})$. Then, the thermal decomposition kinetic parameters, mechanism function and the equation of c_p , ρ and λ were combined to evaluate the adiabatic-time-to-explosion ($t_{\text{Tlad}} = 8.16 \text{ s}$), the self-accelerating decomposition temperature ($T_{\text{SADT}} = 249.12 \text{ }^\circ\text{C}$), the thermal ignition temperature ($T_{\text{be}} = 262.31 \text{ }^\circ\text{C}$) and the critical temperature of thermal explosion ($T_{\text{bp}} = 277.68 \text{ }^\circ\text{C}$), thermal sensitivity probability density function $S(T)$ vs T for DNGTz (infinite cylindrical, spheroidic or infinite platelike) with the radius of 1 m surrounded with 300K, the peak temperature ($T_{\text{S(T)max}}$), safety degree (SD), critical thermal explosion ambient temperature (T_{acr}) and thermal explosion probability (P_{TE}). The thermal safety of the spheroidic sample is found to be better than that of the infinite cylindrical or infinite platelike sample.

Key words: physical chemistry; 3,6-bis-nitroguanyl-s-tetrazin (DNGTz); non-isothermal thermal decomposition kinetics; thermal safety; thermal explosion

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.011