

文章编号: 1006-9941(2003)03-0130-04

# 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

胡荣祖<sup>1</sup>, 张 海<sup>2</sup>, 夏志明<sup>2</sup>, 郭鹏江<sup>2</sup>, 高胜利<sup>1</sup>, 史启祯<sup>1</sup>, 路桂娥<sup>3</sup>, 江劲勇<sup>3</sup>

(1. 西北大学化学系/陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069;

2. 西北大学数学系, 陕西 西安 710069; 3. 军械工程研究所, 河北 石家庄 050003)

**摘要:** 从反应进度和反应体系能量变化的关系、热分解过渡到热爆炸的充分必要条件和非等温反应的动力学方程, 导出了绝热、近似绝热、一级自催化和表观经验级数自催化分解反应体系热爆炸的临界温升速率  $(dT/dt)_{T_b}$  估算式。提出了估算  $(dT/dt)_{T_b}$  值的相应方法。

**关键词:** 物理化学; 放热分解; 热爆炸; 临界温升速率; 含能材料

**中图分类号:** O381; O643.11; TQ564.2

**文献标识码:** A

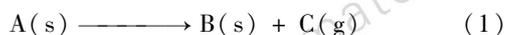
## 1 引 言

放热分解反应体系的温升速率  $(dT/dt)$  和临界温升速率  $[(dT/dt)_{T_b}]$  是评价含能材料安定性和安全性的两个重要参数。在估算、表达这两个参数方面, 王耘等人<sup>[1]</sup> 导出了绝热和近似绝热条件下反应体系的  $dT/dt$  估算式, 但对  $(dT/dt)_{T_b}$  估算式, 则未作研究。作为文献<sup>[1]</sup> 的一点注释、补充和拓展, 本工作报道绝热、近似绝热、一级自催化和表观经验级数自催化分解反应体系  $(dT/dt)_{T_b}$  估算式的导出途径。

## 2 理论和方法

### 2.1 绝热条件下 $(dT/dt)_{T_b}$ 估算式的导出途径

由绝热条件下进行的放热分解反应:



和边界条件:

$$\begin{cases} t = 0 & C_0 & \alpha_0 = 0, & T_0 & H_0 = 0 \\ t = t & C & \alpha & T & H \\ t = \infty & C_\infty = 0 & \alpha_\infty = 1, & T_f & H_\infty \end{cases} \quad (2)$$

知反应进度与反应能量变化的关系<sup>[2]</sup>:

收稿日期: 2002-11-21; 修回日期: 2003-02-20

基金项目: 陕西省物理无机化学重点实验室科技基金项目 (No. 29-3, 2001) 和火炸药燃烧重点实验室预研基金项目 (No. 514550101) 资助。

作者简介: 胡荣祖 (1938 -), 男, 教授, 从事热化学热分析研究。

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_\infty} = \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = \frac{T_0 - T}{T_0 - T_f} = \frac{H_0 - H}{H_0 - H_\infty} \quad (3)$$

将边界条件(2)用于(3)式得:

反应进度表达式:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} = \frac{H}{H_\infty} \quad (4)$$

反应速率表达式:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta T_{ad}} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{H_\infty} \frac{dH}{dt} \quad (5)$$

体系温升速率表达式:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta T_{ad}}{H_\infty} \frac{dH}{dt} = -\Delta T_{ad} \frac{dC}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{d\alpha}{dt} \quad (6)$$

式中,  $C$  为  $t$  时反应物的分数;  $C_0$  和  $C_\infty$  分别为反应开始和反应结束时反应物的分数;  $\alpha$  为  $t$  时已反应物的分数;  $\alpha_0$  和  $\alpha_\infty$  分别为反应开始和反应结束时已反应物的分数;  $T$  为  $t$  时反应体系的温度, K;  $T_0$  和  $T_f$  分别为反应开始和反应结束时反应体系的温度, K;  $H$  为  $t$  时反应体系的放热量, J;  $H_0$  和  $H_\infty$  分别为反应开始和反应结束时反应体系的放热量, J;  $\Delta T_{ad} = T_f - T_0$ , 系反应体系的温升, K。

若视试样为系统, 认为化学反应放出的热量只用来加热试样本身, 则将能量守恒方程(7), 等温反应速率方程(8) [认为该方程在非等温条件下亦适用(至少凭经验)]<sup>[3]</sup> 和非等温反应速率方程(9)<sup>[3]</sup>:

$$m_s C_s \frac{dT}{dt} = H_\infty \frac{dC}{dt} \quad (7)$$

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (8)$$

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) =$$

$$\left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp(-E_a/RT) \right\} f(\alpha) \quad (9)$$

分别代入(5)式和(6)式,可得反应体系的温升速率表达式:

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} A_a \exp(-E_a/RT) f(\alpha) = \frac{H_\infty}{m_s C_s} A_a \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (10)$$

$$\frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp(-E_a/RT) \right\} f(\alpha) = \frac{H_\infty}{m_s C_s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp(-E_a/RT) \right\} f(\alpha) \quad (11)$$

式中,  $m_s$  为反应物的质量, g;  $C_s$  为反应体系的平均比热容,  $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $E_a$  为分解反应的表观活化能,  $J \cdot mol^{-1}$ ;  $A_a$  为表观指前因子,  $s^{-1}$ ;  $R$  为普适气体常量,  $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $f(\alpha)$  为微分机理函数。

由(10)式或(11)式,知

$$\Delta T_{ad} = \frac{H_\infty}{m_s C_s} = \frac{Q}{MC_s} \quad (12)$$

式中,  $Q$  为每摩尔反应物的放热量,  $J \cdot mol^{-1}$ ;  $M$  为反应物的平均分子量,  $g \cdot mol^{-1}$ 。

热分解转热爆炸时, (10)和(11)式分别变为:

$$\left( \frac{dT}{dt} \right)_{T_b} = \Delta T_{ad} A_a \exp(-E_a/RT_b) f(\alpha_b) = \frac{H_\infty}{m_s C_s} A_a \exp(-E_a/RT_b) f(\alpha_b) = \frac{Q}{MC_s} A_a \exp(-E_a/RT_b) f(\alpha_b) \quad (13)$$

$$\left( \frac{dT}{dt} \right)_{T_b} = \Delta T_{ad} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT_b} \left( 1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \exp(-E_a/RT_b) \right\} f(\alpha_b) = \frac{H_\infty}{m_s C_s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT_b} \left( 1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \exp(-E_a/RT_b) \right\} f(\alpha_b) = \frac{Q}{MC_s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT_b} \left( 1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \exp(-E_a/RT_b) \right\} f(\alpha_b) \quad (14)$$

式中,  $(dT/dt)_{T_b}$  为热爆炸的临界温升速率,  $K \cdot s^{-1}$ ;  $T_b$  为热爆炸温度, K;  $\alpha$  为  $T_b$  时已反应物质的分数。

方程(13)和(14)称绝热条件下含能材料热分解过渡到热爆炸时的临界温升速率估算式。

一旦从实验条件知  $m_s$  或  $M$ , 从热流曲线解得  $H_\infty$  或  $Q$ 、 $C_s$ 、 $E_a$ 、 $A_a$ 、 $T_0$ 、 $T_b$ 、 $\alpha_b$  和  $f(\alpha_b)$ , 就可以从方程(13)和(14)得到  $(dT/dt)_{T_b}$  值。

## 2.2 近似绝热条件下 $(dT/dt)_{T_b}$ 估算式的导出途径

若视容器和试样为绝热系统, 则系统能量守恒方程有

$$(m_s C_s + m_b C_b) \frac{dT_s}{dt} = H_\infty \frac{dC}{dt} \quad (15)$$

式中,  $m_b$  为盛样容器的质量, g;  $C_b$  为盛样容器的比热容,  $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $T_s$  为反应体系的温度, K。

(15)式左右端分别在  $T_{0,s}$  到  $T_s$  和  $C_0$  到  $C$  间积分, 得

$$(m_s C_s + m_b C_b)(T_s - T_{0,s}) = H_\infty (C - C_0) \quad (16)$$

式中,  $T_{0,s}$  为反应开始时系统的温度, K。

(15)式左右端分别在  $T_{0,s}$  到  $T_{f,s}$  和  $C_0$  到  $C_\infty$  间积分, 得

$$(m_s C_s + m_b C_b)(T_{f,s} - T_{0,s}) = H_\infty (C_\infty - C_0) \quad (17)$$

式中,  $T_{f,s}$  为反应结束时系统的温度, K。

(16)式与(17)式相除, 得

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{T_s - T_{0,s}}{T_{f,s} - T_{0,s}} = \frac{T_s - T_{0,s}}{\Delta T_{ad,s}} \quad (18)$$

式中,  $\Delta T_{ad,s} = T_{f,s} - T_{0,s}$  系反应体系的温升, K。

类似地, 对(7)式作上述同样处理, 得

$$m_s C_s (T - T_0) = H_\infty (C - C_0) \quad (19)$$

$$m_s C_s (T_f - T_0) = H_\infty (C_\infty - C_0) \quad (20)$$

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{T - T_0}{T_f - T_0} = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \quad (21)$$

比较(18)式和(21)式, 得

$$\alpha = \frac{T_s - T_{0,s}}{\Delta T_{ad,s}} = \frac{T - T_0}{\Delta T_{ad}} \quad (22)$$

定义:

$$\Phi = \frac{T - T_0}{T_s - T_{0,s}} = \frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T_{ad,s}} \quad (23)$$

此处,  $\Phi$  称系统的热惯性系数,  $1/\Phi$  视为试样的绝热程度。据此, 由(17)式和(20)式相除得热力学平衡方程(24)。

$$\Phi = \frac{m_s C_s + m_b C_b}{m_s C_s} = \frac{T_f - T_0}{T_{f,s} - T_{0,s}} = \frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T_{ad,s}} \quad (24)$$

将式(8)、(12)、(24)式代入(15)式, 得

$$\frac{dT_s}{dt} = \Delta T_{ad,s} A_a \exp(-E_a/RT) f(\alpha) = \frac{H_\infty}{\Phi m_s C_s} A_a \exp(-E_a/RT) f(\alpha) = \frac{Q}{\Phi MC_s} A_a \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (25)$$

同理, 将(9)、(12)、(24)式代入(15)式, 得

$$\begin{aligned} \frac{dT_s}{dt} &= \Delta T_{ad,s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp(-E_a/RT) \right\} f(\alpha) = \\ & \frac{H_\infty}{\Phi m_s C_s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp(-E_a/RT) \right\} f(\alpha) = \\ & \frac{Q}{\Phi M C_s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp(-E_a/RT) \right\} f(\alpha) \quad (26) \end{aligned}$$

热分解转热爆炸时, (25) 式和 (26) 式分别变为:

$$\begin{aligned} \left( \frac{dT_s}{dt} \right)_{T_b} &= \Delta T_{ad,s} A_a \exp(-E_a/RT_b) f(\alpha_b) = \\ & \frac{H_\infty}{\Phi m_s C_s} A_a \exp(-E_a/RT_b) f(\alpha_b) = \\ & \frac{Q}{\Phi M C_s} A_a \exp(-E_a/RT_b) f(\alpha_b) \quad (27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{dT_s}{dt} \right)_{T_b} &= \Delta T_{ad,s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT_b} \left( 1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \exp(-E_a/RT_b) \right\} f(\alpha_b) = \\ & \frac{H_\infty}{\Phi m_s C_s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT_b} \left( 1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \exp(-E_a/RT_b) \right\} f(\alpha_b) = \\ & \frac{Q}{\Phi M C_s} \left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT_b} \left( 1 - \frac{T_0}{T_b} \right) \right] \exp(-E_a/RT_b) \right\} f(\alpha_b) \quad (28) \end{aligned}$$

方程(27)和(28)称近似绝热条件下含能材料热分解过渡到热爆炸时的临界温升速率估算式。

一旦从实验条件知  $m_s$  或  $M$ , 从热流曲线解得  $H_\infty$  或  $Q$ 、 $T_0$ 、 $T_b$ 、 $\alpha_b$ 、 $E_a$ 、 $A_a$ 、 $f(\alpha_b)$  和  $C_s$ , 就可从方程(27)和(28)得到  $(dT/dt)_{T_b}$  值。

将式(12)(18)和(23)分别代入式(25)和(26), 得:

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{Q}{\Phi M C_s} A_a \exp(-E_a/RT) f\left(\frac{T_s - T_{o,s}}{\frac{Q}{\Phi M C_s}}\right) \quad (29)$$

$$\left\{ A_a \left[ 1 + \frac{E_a}{RT} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp(-E_a/RT) \right\} f\left(\frac{T_s - T_{o,s}}{\frac{Q}{\Phi M C_s}}\right) \quad (30)$$

反应开始时,  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \approx 1$ ,  $T_0 \approx T_{o,s}$ , 于是方程(29)和(30)均变为:

$$\left( \frac{dT_s}{dt} \right)_0 = \frac{Q}{\Phi M C_s} A_a \exp(-E_a/RT_{o,s}) \quad (31)$$

由此可知, 反应开始时的温度为:

$$T_{o,s} = \frac{E_a}{R \ln \left[ \frac{A_a \frac{Q}{\Phi M C_s}}{\left( \frac{dT_s}{dt} \right)_0} \right]} \quad (32)$$

式中, 下标“0”表示反应开始时的物理量。

### 2.3 表观经验级数自催化放热体系 $(dT/dt)_{T_b}$ 估算式的导出途径

单位时间内由于含能材料热分解而放出的热量  $q_1$  为

$$q_1 = \frac{QVd}{M} \frac{d\alpha}{dt} \quad (33)$$

式中,  $Q$  为热分解反应焓,  $J \cdot mol^{-1}$ ;  $V$  为含能材料的装填体积,  $cm^3$ ;  $d$  为装填密度,  $g \cdot cm^{-3}$ ;  $M$  为含能材料的摩尔质量,  $g \cdot mol^{-1}$ ;  $d\alpha/dt$  为自催化反应速率。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^m + k_2\alpha^n(1 - \alpha)^p \quad (34)$$

式中,  $k_1 = A_1 \exp(-E_{a1}/RT)$ ,  $k_2 = A_2 \exp(-E_{a2}/RT)$

联立方程(33)和(34), 得

$$q_1 = \frac{QVd}{M} \times$$

$$\left[ A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) (1 - \alpha)^m + A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \alpha^n (1 - \alpha)^p \right] \quad (35)$$

与此同时, 单位时间内因传热由反应区通过器壁向四周环境散失的热量  $q_2$  为

$$q_2 = k'(T - T_c)S \quad (36)$$

式中,  $k'$  为传热系数,  $J \cdot cm^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$ ;  $S$  为药柱表面积,  $cm^2$ ;  $T_c$  为按照线性关系  $T_c = T_0 + \beta t$  确定的反应器壁和空间温度;  $\beta$  为线性加热速率,  $K \cdot min^{-1}$ ;  $T_0$  为热分析曲线离开基线的温度,  $K$ 。

热爆炸发生时, 方程(35)变为

$$q_1 |_{T_b} = \frac{QVd}{M} [k_{1b}(1 - \alpha_b)^m + k_{2b}\alpha_b^n(1 - \alpha_b)^p] \quad (37)$$

此处,  $\alpha_b$  是相应于  $T_b$  的  $\alpha$  值,  $k_{1b} = A_1 \exp(-E_{a1}/RT_b)$ ,  $k_{2b} = A_2 \exp(-E_{a2}/RT_b)$ ,  $T_b$  是含能材料的热爆炸温度,  $K$ 。

方程(36)变为

$$q_2 |_{T_b} = k'(T_b - T_{eo})S \quad (38)$$

此处,  $T_{eo}$  是  $\beta \rightarrow 0$  时的 onset 温度。

根据  $q_1-T$ 、 $q_2-T$  关系,热分解过渡到热爆炸的充分必要条件式为

$$q_1 |_{T_b} = q_2 |_{T_b} \quad (39)$$

$$\left. \frac{dq_1}{dT} \right|_{T_b} = \left. \frac{dq_2}{dT} \right|_{T_b} \quad (40)$$

方程(35)对  $t$  微分,得

$$\left. \frac{dq_1}{dT} \right|_{T=T_b, \alpha=\alpha_b} = QVd \left\{ \frac{(dT/dt)_{T_b}}{RT_b^2} [k_{1b}E_{a1}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}E_{a2}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] + [k_{1b}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] \right\} / M(dT/dt)_{T_b} \quad (41)$$

$$\left[ k_{2b}n(1-\alpha_b)^p\alpha_b^{n-1} - k_{2b}p(1-\alpha_b)^{p-1}\alpha_b^n - k_{1b}m(1-\alpha_b)^{m-1} \right]$$

此处  $(dT/dt)_{T_b}$  是热分解转向热爆炸时含能材料中的临界温升速率。

方程(36)对  $t$  微分,得

$$\left. \frac{dq_2}{dT} \right|_{T=T_b} = \frac{k'S}{(dT/dt)_{T_b}} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_{T_b} - \beta \right] \quad (42)$$

方程(39)、(38)和(37)联立,得

$$\frac{QVd}{M} [k_{1b}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] = k'S(T_b - T_{eo}) \quad (43)$$

方程(40)、(42)和(41)联立,得

$$QVd \left\{ \frac{(dT/dt)_{T_b}}{RT_b^2} [k_{1b}E_{a1}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}E_{a2}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] + [k_{1b}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] \right\} / M(dT/dt)_{T_b} = \frac{k'S}{(dT/dt)_{T_b}} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_{T_b} - \beta \right] \quad (44)$$

$$\left[ k_{2b}n(1-\alpha_b)^p\alpha_b^{n-1} - k_{2b}p(1-\alpha_b)^{p-1}\alpha_b^n - k_{1b}m(1-\alpha_b)^{m-1} \right]$$

热爆炸开始时,  $(dT/dt)_{T_b} \gg \beta$ , 方程(44)可简化为

$$QVd \left\{ \frac{(dT/dt)_{T_b}}{RT_b^2} [k_{1b}E_{a1}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}E_{a2}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] + [k_{1b}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] \right\} / M(dT/dt)_{T_b} = k'S \quad (45)$$

$$\left[ k_{2b}n(1-\alpha_b)^p\alpha_b^{n-1} - k_{2b}p(1-\alpha_b)^{p-1}\alpha_b^n - k_{1b}m(1-\alpha_b)^{m-1} \right]$$

方程(43)和(45)联立,得

$$\left( \frac{dT}{dt} \right)_{T_b} = \frac{(T_b - T_{eo}) [k_{1b}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] [k_{2b}n(1-\alpha_b)^p\alpha_b^{n-1} - k_{2b}p(1-\alpha_b)^{p-1}\alpha_b^n - k_{1b}m(1-\alpha_b)^{m-1}]}{[k_{1b}(1-\alpha_b)^m + k_{2b}\alpha_b^n(1-\alpha_b)^p] - (T_b - T_{eo}) \left[ k_{1b} \frac{E_{a1}}{RT_b^2} (1-\alpha_b)^m + k_{2b} \frac{E_{a2}}{RT_b^2} \alpha_b^n (1-\alpha_b)^p \right]} \quad (46)$$

方程(46)称表观经验级数自催化分解反应体系热爆炸的临界温升速率估算式。一旦从热流曲线解得  $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $T_{eo}$ 、 $T_b$ 、 $\alpha_b$ 、 $m$ 、 $n$  和  $p$ , 就可从方程(46)得到  $(dT/dt)_{T_b}$  值。

### 2.4 一级自催化放热体系估算式的导出途径

将  $m = n = p = 1$  代入方程(46), 得

$$\left( \frac{dT}{dt} \right)_{T_b} = \frac{RT_b^2(T_b - T_{eo}) [-k_{1b}^2 + \alpha_b(1-2\alpha_b)k_{2b}^2 + k_{1b}k_{2b}(1-3\alpha_b)]}{RT_b^2(k_{1b} + \alpha_b k_{2b}) - (T_b - T_{eo})(E_{a1}k_{1b} + \alpha_b E_{a2}k_{2b})} \quad (47)$$

方程(47)称一级自催化分解反应体系热爆炸的临界温升速率估算式。表明方程(47)是方程(46)的一个特例。一旦从热流曲线解得  $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $T_{eo}$ 、 $T_b$  和  $\alpha_b$ , 就可从方程(47)得到  $(dT/dt)_{T_b}$  值。

### 3 结束语

从反应进度和反应体系能量变化的关系、热分解过渡到热爆炸的充分必要条件和非等温反应的动力学方程, 可方便地导出绝热、近似绝热、表观经验级数自催化和一级自催化分解反应体系热爆炸的临界温升速率  $(dT/dt)_{T_b}$  估算式。

#### 参考文献:

- [1] 王耘, 冯长根, 郑尧. 含能材料热安定性的预测方法 [J]. 含能材料, 2000, 8(3): 119-121.
- [2] 邓郁. 热动力学的研究(1): 热动力学的理论和方法 [J]. 高等学校化学学报, 1985, 6(7): 621-626.
- [3] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 23.

(下转 137 页)

## Properties of Smokeless Cross-Linked Modified Double Base Propellant

FAN Xue-zhong, FAN Hong-jie, LIU Fang-li, LI Xiao-jiang, WEI Hong-jian, LI Xu-li  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The energy, combustion properties and mechanical properties for the new designed smokeless cross-linked modified double-base propellant were thoroughly studied. Compared with ordinary double base propellant, the specific impulse for new designed smokeless cross-linked modified double base propellant was shown to be higher. The burning rate pressure exponents for the propellant compositions are about 0.34 ~ 0.50 in the range of 3 ~ 15 MPa. The tensile strength of the propellant is 0.64 MPa at 60 °C and the elongation is 94% at -40 °C. The mechanical properties can meet the demands of case-bonded rocket motor.

**Key words:** material sciences; smokeless cross-linked modified double base propellant; combustion property; mechanical property

(上接 133 页)

## Estimation Formulae of the Critical Rate of Temperature Rise for Thermal Explosion of Exothermic Decomposition Reaction System of Energetic Materials

HU Rong-zu<sup>1</sup>, ZHANG Hai<sup>2</sup>, XIA Zhi-ming<sup>2</sup>, GUO Peng-jiang<sup>2</sup>,  
GAO Sheng-li<sup>1</sup>, SHI Qi-zhen<sup>1</sup>, LU Gui-e<sup>3</sup>, JIANG Jin-you<sup>3</sup>

- (1. Department of Chemistry/Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China;  
2. Department of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710069, China;  
3. Ordnance Engineering Institute, Shijiazhuang 05000, China)

**Abstract:** The calculation formulae of estimating the critical rate of temperature rise  $(dT/dt)_{T_b}$  for thermal explosion of exothermic decomposition reaction system under adiabatic, nearly adiabatic, apparent empiric-order autocatalytic and first-order autocatalytic conditions are derived from the relationship between the energy change of a reacting system and the extent of the reaction, and the sufficient and essential conditions from thermal decomposition to thermal explosion and the kinetic equation of non-isothermal reaction. The corresponding methods for estimating the values of  $(dT/dt)_{T_b}$  are presented.

**Key words:** physical chemistry; exothermic decomposition; thermal explosion; critical rate of temperature rise; energetic material