

文章编号: 1006-9941(2009)04-0463-04

几种乳化炸药的热分解动力学行为

罗 宁¹, 李晓杰¹, 王小红¹, 崔 鑫²

(1. 大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室工程力学系, 辽宁 大连 116024;

2. 安徽省安全生产科学研究院, 安徽 合肥 230061)

摘要:采用 DSC-TG 联用热分析技术以升温速率分别为 2.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 K · min⁻¹ 对五种乳化炸药热分解特性进行了研究, 通过非模函数 Ozawa 法、Coats-Redfern 法和 Šatava-Šesták 法计算了动力学参数。计算结果表明, 三种动力学分析方法计算得到的活化能比较一致, 五种乳化炸药热分解动力学参数计算结果可靠, 推断出五种乳化炸药热分解反应的最概然机理函数。1[#] 样品对应随机成核和随后生长机理函数; 2[#] 和 5[#] 样品对应 $n = 2/3$ 的幂机理函数; 3[#] 和 4[#] 样品对应三维扩散机理函数。

关键词:物理化学; DSC-TG 热分析; 乳化炸药; 热分解特性; 动力学参数

中图分类号: TJ55; O643; TQ56

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.021

1 引 言

热分析动力学是应用热分析技术研究物质的物理变化或化学反应速率的一种方法, 可在等温和非等温两种测试条件下进行, 具有快速、简便、样品用量少等优点。热分析广泛应用在高分子^[1-3], 石油化工^[3-4], 含能材料^[5-6]等领域。随着热分析技术的逐渐成熟, 国内外已生产了一些可用于小样品、小药量模拟实验的先进热分析仪器, 例如热分析与质谱联用分析技术, 热重分析仪与差示扫描量热仪耦合联用, 通过这些热分析方法研究材料热分解过程中质量和能量变化, 推测材料的微观热反应机理和过程。

乳化炸药是一种油包水(W/O)型的抗水工业炸药, 是借助于乳化剂和特殊的乳化工艺形成的一种油包水型特殊浓乳状液, 具有高内相比、高粘度和特殊的化学组成。由于乳状液的乳化过程是一种热力学非自发过程, 因此, 乳状液为热力学不稳定体系, 讨论乳化炸药的热分解动力学机理对其制造和使用过程中的安全性具有重要意义。尹利等^[7]用 DSC 研究了二级煤矿许用乳化炸药热分解过程, 用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和非线性等转化率法研究了其热分解机理和热安全性。吴泽尧^[8]用 DSC 图谱, 通过动力学模型对测试结果进行分析, 对样品的热稳定性和体系反应释能特性进行了评价。高大元等^[9]采用 DSC-TG 曲

线对 PETN 和 GI-920 炸药热分解过程进行了研究, 计算了动力学三因子, 并得到了热分解动力学方程。本文则采用 DSC-TG 联用热分析技术研究几种乳化炸药的热分解反应特性, 并采用多种热分析动力学研究方法来计算它们的热分解反应动力学参数, 推断反应的最概然机理函数。

2 实验部分

2.1 乳化炸药样品组成

根据配方优化设计的要求, 实验选用乳化炸药的基本组成为: 硝酸铵、硝酸钠、尿素和水为水相; 蜡类、复合蜡、油类为油相; 山梨糖醇酐油酸酯(Span-80)、聚异丁烯丁二酸酐衍生物为乳化剂; 亚硝酸钠为敏化剂。根据乳化剂配比不同制备的 1[#]~5[#] 五种乳化炸药见表 1。表 1 中 T154A 为聚异丁烯二酰亚胺, 其运动粘度(100 °C)为 300~400 mm² · s⁻¹; T154 为聚异丁烯二酰亚胺, 其运动粘度(100 °C)为 185~225 mm² · s⁻¹; T155 为多烯基丁二酰亚胺。

表 1 不同比例乳化剂制备的乳化炸药样品

Table 1 The samples of emulsion explosives produced by different ratios of emulsifiers

sample No.	ratio of emulsifiers	molar ratio	density /g · cm ⁻³
1 [#]	T154A : Span80	1 : 1	1.17
2 [#]	T154 : Span80	1 : 1	1.29
3 [#]	T155 : Span80	1 : 1	1.24
4 [#]	T154 : Span80	1 : 2	1.23
5 [#]	T154 : Span80B	1 : 1	1.29

收稿日期: 2008-12-30; 修回日期: 2009-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(10602013, 10872044)

作者简介: 罗宁(1980-)男, 从事爆炸力学及合成材料研究。

e-mail: luoning8080@163.com

2.2 仪器及实验条件

TG-DSC 联用^[10]热分析仪(美国 TA 公司 Netzsch STA 409CD 型),该热分析仪可以同时测量被测样品的热流和质量变化。

每次取 10 mg 乳化炸药样品放在敞口(石英)坩埚中,分别以 2.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10 K · min⁻¹ 五种升温速率由 10 °C 升温至 500 °C。实验气氛为氮气,流动速度为 50 mL · min⁻¹。系统自动采集数据。

3 确定动力学参数方法

3.1 非模函数 Ozawa 法^[11]

对于炸药的热分解,用非等温法进行动力学研究时,常用的 Ozawa 公式为:

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{A E_0}{R G(\alpha)} \right) - 2.316 - 0.4567 \frac{E_0}{RT} \quad (1)$$

式中, A 为指前因子, s⁻¹; α 为炸药反应深度; β 为升温速率, K · min⁻¹; E_0 为活化能, J · mol⁻¹; R 为理想气体常数, J · min⁻¹ · K⁻¹; $G(\alpha)$ 为反应最可机理函数的积分形式。

在各反应深度 α 下,将相应的实验数据(β_i, T_i)代入式(1)中,用 $\lg \beta_i$ 对 $1/T_i$ 进行线性拟合得直线斜率,由此计算活化能 E_0 。

3.2 反应机理函数的推断

根据 DSC 测试结果推测某反应物质热分解反应的机理函数时,可以在各升温速率 β_i 下,分别将各种机理函数的积分形式 $G(\alpha)$ 以及由 TG 曲线上获得的实验数据($T, \alpha_1, \dots, i=1, 2, \dots, L$)代入式(2):

$$\ln \left(\frac{G(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{A_c R}{\beta E} \right) - \frac{E_c}{RT} \quad (2)$$

式中, E_c 为 Coats-Redfern^[12] 方程计算的活化能; 其余各参数含义与式(1)相同。用 $\ln \left(\frac{G(\alpha)}{T^2} \right)$ 对 $1/T_i$ 线性拟合得各机理函数对应的直线斜率和截距。

为验证上述方法确定机理函数的合理性,也可利用 Šatava-Šesták^[12] 积分法方程(3)对热分解动力学数据进行处理。

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{A_s E_s}{\beta R} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT} \quad (3)$$

式中,各参数含义与式(1)相同。由方程(3)可计算获得活化能 E_s 、指前因子 A_s 、相关系数 r 和剩余方差 Q 。

4 实验结果及分析

4.1 实验结果

众所周知,乳化炸药是具有高内外相比的特殊乳

状液体系,影响乳化炸药热安定性的因素主要有乳化炸药体系的微观结构特征、内外相的组成、界面膜的结构性状、复合乳化剂的种类和用量、添加剂的性能以及生产工艺条件等。在基本组成及工艺条件相同的条件下,乳化剂组成对乳化炸药热安定性成为主要影响因素。根据 TG 曲线获得五种乳化炸药在不同升温速率和反应深度对应的温度见表 2。

表 2 五种乳化炸药不同反应深度对应的温度
Table 2 Temperatures for five emulsion explosives with different reaction depth

No.	β /K · min ⁻¹	T/K						
		$\alpha=0.2$	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.5$	$\alpha=0.6$	$\alpha=0.7$	$\alpha=0.8$
1 [#]	2	471.2	483.1	492.2	500.2	507.4	514.1	520.6
	2.5	478.5	489.5	497.4	504.3	510.6	516.7	523.5
	5	498.6	510.4	519.3	526.8	533.5	539.6	544.8
	7.5	502.6	514.1	523.1	530.3	536.7	542.7	548.4
	10	509.5	521.0	529.6	536.9	543.5	549.6	555.5
2 [#]	2	475.3	486.7	495.7	503.4	510.4	517	523.4
	2.5	480.3	491.7	500.5	508.0	514.8	521	526.9
	5	501.35	513.5	522.8	530.6	537.2	542.6	545.2
	7.5	504.5	516.4	525.2	532.4	538.8	544.4	549.7
	10	510.9	523.7	533.3	541.3	547.8	553.6	556.3
3 [#]	2	474.9	485.9	494.2	501.1	507.4	513.3	519.3
	2.5	478.6	490.1	498.7	506.2	513	519.2	525.3
	5	492.7	503.9	512.6	519.8	526.4	532.6	538.8
	7.5	499.8	513.2	523.6	532.2	539.8	546.3	552
	10	504.1	514.3	522.0	528.6	534.8	541.0	549.1
4 [#]	2	478.7	489.7	497.9	504.9	511.3	517.1	522.4
	2.5	479.6	490.2	498.1	504.7	510.7	516.3	521.7
	5	488.9	500.1	508.4	515.0	520.9	526.3	531.4
	7.5	497.9	510.7	520.6	529.1	536.4	543.2	549.1
	10	507.6	518.4	526.7	533.7	540.2	546.4	552.3
5 [#]	2	475.9	487.6	496.2	503.5	509.8	515.7	521.3
	2.5	474.6	486.2	495.1	502.4	508.8	514.9	520.8
	5	486.6	497.9	506.6	514.1	520.9	527.4	533.9
	7.5	499.6	510.6	519.1	526.4	532.9	539.1	545.3
	10	512.1	523.7	532.7	539.9	546.0	551.4	555.8

4.2 Ozawa 法计算结果及分析

为了分析不同热分解反应深度对应的五种 E_0 , 计算结果见表 3。从表 3 可知, 五种乳化炸药样品在各热分解反应深度下的活化能接近, 活化能的变化趋势基本是增加的。其中 4[#]、3[#] 乳化炸药样品在不同分解深度的活化能比其它样品活化能变化幅度小, 平均活化能 E_0 比其它样品大。另外, 对同一样品, E_0 随分解深度 α 的增大而增加; 对不同样品, 在各种反应深度 α 下, 五种样品的平均活化能 E_0 基本符合 4[#] > 3[#] > 2[#] > 5[#] > 1[#] 的顺序。3[#]、4[#] 乳化炸药计算得到 $E_0 > 100$ kJ · mol⁻¹, 说明这两种复合乳化剂合成乳化炸药体系的热安定性良好。

为了进一步探讨计算结果的可靠性,针对五种乳化炸药,可采用多种热分析方法来获得它们的热分解反应动力学参数,推断其热分解反应动力学的最概然机理函数。

表3 用 Ozawa 法计算五种乳化炸药在不同热分解反应深度对应的活化能

Table 3 Activation energy of five emulsion explosives at different decomposition reaction depth by Ozawa method

No.	$E_0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$							mean
	$\alpha=0.2$	$\alpha=0.3$	$\alpha=0.4$	$\alpha=0.5$	$\alpha=0.6$	$\alpha=0.7$	$\alpha=0.8$	
1 [#]	78.80	82.46	84.78	87.87	90.73	94.12	99.67	88.35
2 [#]	82.96	84.245	86.22	88.34	91.78	96.49	109.09	91.30
3 [#]	101.71	104.10	104.10	104.12	103.97	104.87	106.62	104.21
4 [#]	105.27	107.60	107.61	106.71	105.92	104.86	104.23	106.03
5 [#]	79.94	83.98	86.62	89.49	92.40	96.18	101.37	89.99

4.3 Coats-Redfern 和 Šatava-Šesták 法计算结果及分析

对固相反应来说,合理的动力学参数一般 E_c 为 $80 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg A$ 为 $7 \sim 30^{[11]}$,且线性相关系数 $r \geq 0.98$,标准偏差 $Q \leq 0.3$ 。另外,若有多个机理函数的计算结果都满足上面两条原则,则选择与非模函数法计算得到的活化能 E_0 最接近的机理函数。确定了机理函数,就确定了相应的 E_c 、 A_c 。由于 Šatava-Šesták 法推导严密,判断有据,一般认为用此法求出的结果比较准确^[12],因此,可以将 Šatava-Šesták 法确定的机理函数与 Coats-Redfern 法确定的对应机理函数计算结果进行比较。

根据确定热分解动力学参数和最可机理函数的方法,用常用的 38 种机理函数积分式并结合 Coats-Redfern 法和 Šatava-Šesták 法对五种乳化炸药的 TG-DSC 分析结果进行计算,分别求得活化能 E (E_c 和 E_s),指前因子 A 的对数 $\lg A$,线性相关度 r ,剩余方差 Q 。计算结果见表 4。

从表 4 可知,由 Coats-Redfern 方程和 Šatava-Šesták 方程计算得到的活化能比较接近,且线性相关度均大于 0.99,标准偏差均小于 0.3,表明采用 Coats-Redfern 法和 Šatava-Šesták 法计算得到的活化能 E (E_c 和 E_s) 和指前因子 $\lg A$ 是可靠的。

综合三种计算方法,可得 Ozawa 法、Coats-Redfern 法和 Šatava-Šesták 法计算得到的活化能变化趋势一致,五种乳化炸药的活化能 E 大小符合 $4^{\#} > 3^{\#} > 2^{\#} > 5^{\#} > 1^{\#}$,进一步说明计算结果的可信度。

比较符合五种乳化炸药热分解反应的机理函数积分式分别为:

1[#] 样品对应的随机成核和随后生长机理函数

$G(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$; 2[#]、5[#] 样品对应的 $n = 2/3$ 的幂机理函数 $G(\alpha) = \alpha^n$; 3[#]、4[#] 样品对应的三维扩散机理函数 $G(\alpha) = [(1 + \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1]^2$ 。

表4 用 Coats-Redfern 与 Šatava-Šesták 法计算五种乳化炸药在不同升温速率下的热分解动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of thermal decomposition of five emulsion explosives calculated at different heating rates by Coats-Redfern and Šatava-Šesták methods

No.	β /K · min ⁻¹	Coats-Redfern method				Šatava-Šesták method			
		E_c /kJ · mol ⁻¹	$\lg A$	r	Q	E_s /kJ · mol ⁻¹	$\lg A$	r	Q
1 [#]	2.0	72.61	8.74	0.9988	0.0326	76.89	5.77	0.9990	0.0146
	2.5	83.63	10.83	0.9995	0.0209	87.44	7.27	0.9996	0.0095
	5.0	86.40	9.82	0.9972	0.0516	90.40	6.86	0.9976	0.0228
	7.5	89.31	9.90	0.9978	0.0459	93.23	6.91	0.9981	0.0203
	10	91.49	9.79	0.9984	0.0387	95.41	6.87	0.9989	0.0172
2 [#]	2.0	81.29	9.83	0.9974	0.0526	85.19	6.82	0.9980	0.0224
	2.5	85.61	10.39	0.9983	0.0434	89.36	7.08	0.9986	0.0184
	5.0	96.05	11.05	0.9991	0.0322	99.61	7.40	0.9992	0.0140
	7.5	97.80	10.90	0.9996	0.0218	101.33	7.35	0.9997	0.0091
	10	96.71	10.03	0.9991	0.0311	100.41	6.98	0.9993	0.0136
3 [#]	2.0	107.10	12.99	0.9967	0.0728	109.70	7.64	0.9972	0.0312
	2.5	102.98	11.56	0.9966	0.0737	105.86	7.11	0.9971	0.0316
	5.0	110.51	11.84	0.9964	0.0757	113.23	7.56	0.9970	0.0325
	7.5	99.711	8.49	0.9989	0.0418	103.13	6.30	0.9991	0.0177
	10	120.23	12.77	0.9902	0.0257	122.65	8.29	0.9916	0.0542
4 [#]	2.0	109.66	13.38	0.9974	0.0647	107.66	7.37	0.9984	0.0236
	2.5	114.93	14.37	0.9972	0.0675	105.42	7.16	0.9981	0.0258
	5.0	118.19	13.84	0.9987	0.0462	108.17	7.17	0.9963	0.0359
	7.5	101.12	8.93	0.9981	0.0551	117.26	7.82	0.9966	0.0347
	10	120.70	12.62	0.9958	0.0823	126.88	8.48	0.9995	0.0129
5 [#]	2.0	86.74	11.08	0.9990	0.0322	90.37	6.80	0.9992	0.0136
	2.5	84.80	10.46	0.9988	0.0364	88.50	6.62	0.9990	0.0153
	5.0	87.06	9.74	0.9971	0.0560	90.84	6.63	0.9977	0.0239
	7.5	94.87	10.52	0.9974	0.0534	98.47	7.17	0.9979	0.0228
	10	103.07	11.42	0.9999	0.0119	106.45	7.71	0.9999	0.0049

5 结 论

(1) 用三种计算方法得到的五种乳化炸药热分解动力学参数比较一致,说明在相同的工艺温度和贮存条件下,五种乳化炸药体系具有良好的热安定性,其中 4[#]、3[#] 配方优于其它配方。

(2) 采用三种热分解动力学参数计算方法,得到五种乳化炸药活化能大小基本符合 $4^{\#} > 3^{\#} > 2^{\#} > 5^{\#} > 1^{\#}$ 的顺序,其中 4[#]、3[#] 乳化炸药的 $E_0 > 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明这两种乳化炸药热分解反应速率温度系数较大,乳化炸药热安定性相对较好。

(3) 结合三种热分解动力学参数计算方法获得的结果和配方组成,根据含能材料热分析合理性判据规

则,最终确定五种乳化炸药热分解反应最概然机理分别为: 1[#]样品对应随机成核和随后生长机理函数 $G(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$; 2[#]、5[#]样品对应 $n = 2/3$ 的幂机理函数 $G(\alpha) = \alpha^n$; 3[#]、4[#]样品对应三维扩散机理函数 $G(\alpha) = [(1 + \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1]^2$ 。

参考文献:

- [1] WL N G, Rana D. Physicochemical behavior of mixed surfactant systems; Petroleum sulfonate and ligno sulfonate[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 88: 860 - 865.
- [2] 梁文学, 邱学青, 欧阳新平. 磺化麦草碱木质素热分析动力学研究[J]. 中国科学院研究生院学报, 2007, 24(2): 118 - 223.
LIANG Wen-xue, QIU Xue-qing, OUYANG Xin-ping. Study of thermal analysis technology of sulfonated wheat-strew soda lignin[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 2007, 24(2): 118 - 223.
- [3] Schiraldi A, Fessas D. Classical thermogravimetry and Knudsen thermogravimetry to check states and displacements of water in food systems[J]. *J Therm Anal Cal*, 2003, 71: 225 - 235.
- [4] Fessas D, Schiraldi A. Water properties in wheat flour dough II: Classical and Knudsen thermogravimetry approach[J]. *Food Chem*, 2005, 90: 61 - 68.
- [5] 云主惠. 热分析动力学数据处理[J]. 火炸药学报, 1983(02): 1 - 7.
YUN Zhu-hui. Thermal analysis kinetic data handling[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1983(02): 1 - 7.
- [6] 周新利, 刘祖亮, 吕春绪. 岩石乳化炸药绝热分解安全性的加速量热法分析[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2): 62 - 65.
ZHOU Xin-li, LIU Zu-liang, Lü Chun-xu. Analysis on adiabatic decomposition safety of rock emulsion explosive using accelerating rate calorimeter[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(2): 62 - 65.
- [7] 尹利, 郭子如. 二级煤矿许用乳化炸药热分解动力学研究[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 175 - 177.
YIN Li, GUO Zi-ru. Thermal decomposition kinetics of class2 coal mine permissible emulsion explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2007, 15(2): 175 - 177.
- [8] 吴泽尧. AE-HLC 型乳化炸药热分析研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(3): 19 - 21.
WU Ze-yao. Thermal analysis study for AE-HLC type emulsion explosive[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2008, 28(3): 19 - 21.
- [9] 高大元, 何松伟, 沈永兴, 等. GI-920 炸药的热分解动力学研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 1 - 4.
GAO Da-yuan, HE Song-wei, SHEN Yong-xing, et al. Thermal decomposition kinetics of GI-920 explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(1): 1 - 4.
- [10] Kaisersberger E, Kapsch E, Post E, et al. Coupling of Thermal Analysis and Gas Analysis Techniques and Applications[M]. 2001.
- [11] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(11): 1881 - 1886.
- [12] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermokinetic Analysis[M]. Beijing: Science Press, 2001.

Thermal Decomposition Kinetic Behavior of Emulsion Explosives

LUO Ning¹, LI Xiao-jie¹, WANG Xiao-hong¹, CUI Xin²

(1. The Department of Engineering Mechanics of State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment of Dalian University of Science, Dalian 116024, China;

2. Anhui Academy of Safety Science and Technology, Hefei 230061, China)

Abstract: Thermal decomposition characteristics of five emulsion explosives were studied by DSC-TG at the heating rates of 2.0, 2.5, 7.5, 10 K · min⁻¹, and the thermal decomposition mechanisms were deduced by means of model-free function of Ozawa method and Coats-Redfern method and Šatava-Šesták method. Results show that the activation energies calculated by the three methods are approximate, and the rationalities of thermal decomposition kinetic parameters of five emulsion explosives are verified so as to deduce the most possible mechanism functions of thermal decomposition characteristic of emulsion explosives. For sample 1, it is random nucleation and lateral overgrowth mechanism, for samples 2 or 5, it is Mampole Power principle $n = 2/3$ mechanism, for samples 3 or 4, it is three dimension diffuse, 3D mechanism.

Key words: physical chemistry; DSC-TG thermal analysis; emulsion explosive; characteristic of thermal decomposition; kinetic parameter