

含能材料的一种 非等温反应动力学处理方法

张同来

(北京科技大学理化系)

胡荣祖 李福平

(西安近代化学研究所)

摘要 提出了用非等温 DSC 曲线上的两个特征点的四个参数,求解含能材料的非等温反应动力学参数的两点法,定义了判别含能材料非等温 DSC 曲线的两个峰形指数 H_m 和 r ,发现只有峰形指数同时满足 $0.1 < H_m < 1.0$ 和 $1.8 \times 10^{-2} < r_m < 9.8 \times 10^{-2}$ 时,该峰才可用动力学处理;给出了选择合理动力学参数及最可几机理函数的六条判断,用本文提出的两点法与其它八种常用的动力学处理方法进行了对比,给出了典型计算实例。

关键词 含能材料 动力学 非等温 DSC

1 引言

含能材料热分解反应的活化能和指前因子是评价其热行为的两个重要参数,也是火炸药工作者非常关心的问题之一,有关工作者为此曾作了大量的工作^[1~3],对于评价新型含能材料和研究它们的相关性发挥了很大的作用。但是,传统的热分析大多是在等温条件下进行的,需用时间长和数据处理繁杂,并且试验误差也比较大。因此,以较快的试验速度、获得准确的试验数据是近年来非等温反应动力学研究的热点^[4~6],特别是借助于计算机,对试验数据进行大量的计算处理,并对各种反应模型进行模拟,以求解出合理的动力学参数,进而求解出火炸药的热性能数据和长贮性能数据。但是,以往类似的求解方法所采用的数据都比较多,数据的处理也都比较繁琐。因此,我们对多年来在这方面研究的结果进行了总结,建立了仅用一条非等温 DSC 曲线的两个特征点的四个参数和升温速率,就比较准确地计算出试样的非等温反应动力学参数和选择出最可几机理函数的两点法。

2 动力学公式的推导

2.1 动力学方程

对于下列类型的反应:



用等温法进行动力学研究时,其动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2)$$

式中： t ——时间，s； α —— t 时刻试样已反应物质的百分数，或称为变化率； $f(\alpha)$ ——反应机理函数的微分形式； k ——反应速率常数， s^{-1} 。

假设在无限小的时间间隔内，非等温反应可以近似为等温反应，于是，其反应速率也可表示成方程(2)的形式，反应速率常数 k 与温度的关系用 Arrhenius 方程表示：

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

式中： A ——指前因子， s^{-1} ； E ——反应的活化能， $J \cdot mol^{-1}$ ； R ——理想气体常数， $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ； T ——温度，K。

在程序升温条件下，下列方程成立：

$$T = T_0 + \varphi t \quad (4)$$

式中： t ——时间，s； T ——反应体系在 t 时刻的温度，K； T_0 ——反应体系开始反应时的温度，K； φ ——恒定升温速率， $K \cdot min^{-1}$ 。

联立方程(2)、(3)和(4)得非等温反应动力学方程(5)：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\varphi} f(\alpha) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

在热分析曲线的峰顶处，反应速率最大，边界条件可表示成方程(6)：

$$\left. \frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right|_{T=T_m, \alpha=\alpha_m} = 0 \quad (6)$$

式中： T_m ——峰顶处反应体系的温度，K； α_m ——到达峰顶时反应体系已分解物质的百分数。

方程(2)两边对 T 求导得：

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = Af(\alpha) e^{-\frac{E}{RT}} \left[\frac{A}{\varphi} f'(\alpha) e^{-\frac{E}{RT}} + \frac{E}{RT^2} \right] \quad (7)$$

将极值条件(6)代入方程(7)得：

$$\frac{A}{\varphi} f'(\alpha_m) e^{-\frac{E}{RT_m}} + \frac{E}{RT_m^2} = 0 \quad (8)$$

在曲线的拐点处，拐点条件为：

$$\left. \frac{d^2}{dT^2} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right|_{T=T_i, \alpha=\alpha_i} = 0 \quad (9)$$

式中： T_i ——拐点处反应体系的温度，K； α_i ——到达拐点时反应体系已分解物质的百分数。

方程(7)两边对 T 求导得：

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dT^2} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) &= Af(\alpha) e^{-\frac{E}{RT}} \left[\frac{A^2}{\varphi^2} f'^2(\alpha) e^{-\frac{2E}{RT}} + \frac{3AE}{\varphi RT^2} f'(\alpha) e^{-\frac{2E}{RT}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{A^2}{\varphi^2} f''(\alpha) f(\alpha) e^{-\frac{2E}{RT}} + \frac{E^2 - 2ERT}{R^2 T^4} \right] \quad (10) \end{aligned}$$

将拐点条件(9)代入方程(10)得：

$$\frac{A^2}{\varphi^2} f'^2(\alpha_i) e^{-\frac{2E}{RT_i}} + \frac{3AE}{\varphi RT_i^2} f'(\alpha_i) e^{-\frac{2E}{RT_i}} + \frac{A^2}{\varphi^2} f''(\alpha_i) f(\alpha_i) e^{-\frac{2E}{RT_i}} + \frac{E^2 - 2ERT_i}{R^2 T_i^4} \quad (11)$$

由方程(8)和(11)得:

$$Y[E; f(\alpha)] = BE^2e^{2EU} + CE^2e^{EU} + DE^2e^{2EU} + \frac{E^2 - 2ERT_i}{R^2T_i^2} = 0 \quad (12)$$

$$A = -\frac{\varphi E e^{-\frac{2E}{RT_i}}}{RT_m^2 f'(\alpha_m)} \quad (13)$$

$$\text{式中: } B = \left[\frac{f'(\alpha_i)}{f'(\alpha_m)} \cdot \frac{1}{RT_m^2} \right]^2; C = -\frac{f'(\alpha_i)}{f'(\alpha_m)} \cdot \frac{3}{R^2 T_m^2 T_i^2};$$

$$D = \frac{f''(\alpha_i) f(\alpha_i)}{f'^2(\alpha_m)} \cdot \frac{1}{R^2 T_m^2}; U = \frac{T_i - T_m}{RT_i T_m}$$

由此可见, 用一条升温速率为 φ 的 DSC 曲线上两个特征点(拐点和顶点)的四个参数: T_i 、 α_i 、 T_m 和 α_m , 就可对某一机理函数 $f(\alpha)$, 由方程(12)求解出反应的活化能 E 值, 再通过方程(13)求出指前因子 A 值。

2.2 动力学机理函数

利用上述动力学方程求解动力学参数时, 还需要确定反应机理函数, 动力学研究中常用的机理函数汇总于表 1。

3 峰形指数 H_w 和 τ_m

由于含能材料热分解行为的复杂性, 导致 DSC 峰形千差万别, 所以, 并非从所有 DSC 曲线取得的数据都可用于动力学处理, 欲从 DSC 曲线得到合理的动力学参数值, 对其峰形不加选择是不行的。为此, 我们构造了 DSC 曲线的两个峰形指数 H_w 和 τ_m , 定义如下:

$$H_w = \frac{H_{\max}}{W_{1/2}} \quad (14)$$

$$\tau_m = \frac{(dH/dt)_{\max}}{(T_m - T_0)m} \quad (15)$$

式中: H_{\max} ——DSC 曲线上热效应峰顶处的高度, mm; $W_{1/2}$ ——相应于二分之一 H_{\max} 处的峰宽, mm; $(dH/dt)_{\max}$ ——DSC 曲线上对应于峰顶时的吸(或放)热速率, $\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$; T_m ——热效应峰顶时的温度, K; T_0 ——热效应峰开始偏离基线时的温度, K; m ——试样的质量, mg。

由此可见, H_w 是由热效应峰的峰高和半峰高处的峰宽确定的, 而 τ_m 是由热效应峰实验参数确定的, 从这两个方面对 DSC 热效应峰进行考查, 就可判断能否对该热效应峰进行动力学处理了。通过对 27 种含能材料的 41 条 DSC 曲线及其非等温反应动力学的研究^[12](限于篇幅, 数据从略)发现, 对于含能材料的非等温 DSC 热效应峰, 只有当峰形指数在 $0.13 \leq H_w \leq 1.0, 1.8 \times 10^{-2} \leq \tau_m \leq 9.7 \times 10^{-2}$ 范围内时, 才可用两点法和文中述及的其它各种动力学方法对其进行处理, 并且所得的结果是一致的。

表1 常用的动力学机理函数

Table 1 Mechanism functions for non-isothermal reaction kinetics

序号	名称	机理			参考文献
1	抛物线法则	一维扩散, 1D	a^2	$\frac{1}{2}a^{-1}$	7
2	Valensi 方程	二维扩散, 2D	$a + (1-a)\ln(1-a)$	$[-\ln(1-a)]^{-1}$	7
3	Jander 方程	二维扩散, 2D $n = \frac{1}{2}, 2$	$[1 - (1-a)^{\frac{1}{n}}]^n$	$\frac{2}{n}(1-a)^{\frac{1}{n}}[1 - (1-a)^{\frac{1}{n}}]^{(1-n)}$	8
4	Jander 方程	三维扩散, 3D $n = \frac{1}{2}, 2$	$[1 - (1-a)^{\frac{1}{n}}]^n$	$\frac{3}{n}(1-a)^{\frac{1}{n}}[1 - (1-a)^{\frac{1}{n}}]^{(1-n)}$	9
5	G.-B. 方程 ¹⁾	三维扩散, 3D	$1 - \frac{2}{3}a - (1-a)^{\frac{2}{3}}$	$\frac{3}{2}[(1-a)^{-\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$	7
6	反 Jander 方程	三维扩散, 3D	$[(1+a)^{\frac{1}{3}} - 1]^2$	$\frac{3}{2}(1+a)^{\frac{2}{3}}[(1+a)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$	7
7	Z.-L.-T. 方程 ²⁾	三维扩散, 3D	$[(1-a)^{-\frac{1}{3}} - 1]^2$	$\frac{3}{2}(1-a)^{\frac{2}{3}}[(1-a)^{-\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$	7
8	A.-E. 方程 ³⁾	成核和生长 $n = \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}, 1, \frac{3}{2}, 2, 3, 4$	$[-\ln(1-a)]^n$	$\frac{1}{n}(1-a)[- \ln(1-a)]^{(1-n)}$	10, 11
9	P.-T. 方程 ⁴⁾	枝状成核	$\ln \frac{a}{1-a}$	$a(1-a)$	10
10	M.-P. 法则 ⁵⁾	$n = \frac{1}{4}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2$	a^n	$\frac{1}{n}a^{(1-n)}$	7
11	化学反应	$n = \frac{1}{4}, 2, 3, 4$	$1 - (1-a)^n$	$\frac{1}{n}(1-a)^{(1-n)}$	10, 14
12	化学反应	相界反应, $n = \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$	$1 - (1-a)^n$	$\frac{1}{n}(1-a)^{(1-n)}$	7
13	化学反应		$(1-a)^{-1}$	$(1-a)^2$	8
14	化学反应		$(1-a)^{-1} - 1$	$(1-a)^2$	7
15	化学反应		$(1-a)^{-\frac{1}{2}}$	$2(1-a)^{\frac{1}{2}}$	7
16	指数法则	$n = 1, 2$	$\ln a^n$	$\frac{1}{n}a$	10

注: 1) Ginstling-Brounstein 方程; 2) Zhuralev-Lesokin-Tempelmann 方程; 3) Avrami-Erofeev 方程; 4) Prout-Tompkins 方程; 5) Mampel Power 法则。

4 选择最可几机理函数和合理动力学参数的判据

由于动力学机理函数的相似性, 对其进行动力学计算时, 得到的相近数据较多, 要从中选择出最可几机理函数和合理动力学参数值还必须遵从下列经验判据:

(1) 所得动力学参数 E 和 A 值应在含能材料热分解反应动力学参数值的正常范围

内,即活化能 E 值在 $80 \sim 250 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,指前因子的对数 ($\lg A$) 值在 $7 \sim 30$ 之间;

(2) 用微分法和积分法计算结果的线性相关系数要大于 0.98;

(3) 用微分法和积分法计算结果的标准偏差应小于 0.3;

(4) 根据上述原则选择的机理函数 $f(\alpha)$ 应与研究对象的状态相符;

(5) 用两点法、Kissinger 法^[13]、Ozawa 法^[14]、微分法和积分法诸方程求得的动力学参数值应尽量一致。

5 计算实例

利用上述研究结果,我们用 CDR-1 型热分析仪对含能材料的 DSC 曲线进行了比较广泛的应用研究,其典型计算实例如下。

5.1 原始数据

NTO 钨盐 $[\text{Eu}(\text{NTO})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 的非等温 DSC 热分解过程中,第一个放热分解峰的原始数据: $\varphi = 10.31 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $H_w = 0.3586$, $\tau_m = 0.02 \text{mJ} \cdot (\text{k} \cdot \text{s} \cdot \text{mg})^{-1}$ 。

两点法数据: $\varphi = 10.31 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; $T_i = 511.9 \text{K}$, $\alpha_i = 0.1986$; $T_m = 543.7 \text{K}$, $\alpha_m = 0.5244$ 。

Kissinger 法和 Ozawa 法用数据: $\varphi = 2.028 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $T_m = 518.4 \text{K}$; $\varphi = 4.899 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $T_m = 529.7 \text{K}$; $\varphi = 10.31 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $T_m = 543.9 \text{K}$; $\varphi = 20.35 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, $T_m = 547.4 \text{K}$ 。

微分法和积分法诸方程用数据见表 2。

表 2 微分法和积分法用数据

Table 2 Data used for integral and differential methods

序号	T_i/K	α_i	$(dH_i/dt)_i$ $\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$	序号	T_i/K	α_i	$(dH_i/dt)_i$ $\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$
1	474.7	0.0118	0.688	12	517.8	0.2310	3.918
2	479.9	0.0231	1.039	13	519.7	0.2622	4.117
3	485.7	0.0386	1.381	14	522.4	0.2989	4.279
4	490.9	0.0577	1.757	15	524.9	0.3287	4.371
5	495.8	0.0801	2.176	16	527.9	0.3463	4.453
6	501.7	0.1072	2.492	17	529.9	0.3808	4.519
7	504.7	0.1454	2.996	18	532.7	0.4106	4.554
8	509.7	0.1682	3.277	19	535.4	0.4407	4.529
9	512.7	0.1880	3.486	20	538.2	0.4759	4.537
10	514.4	0.2038	3.642	21	540.9	0.4965	4.562
11	515.4	0.2075	3.722	22	543.7	0.5244	4.591

$\varphi = 10.31 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, $T_0 = 459.9 \text{ K}$, $H_0 = 2279 \text{mJ}$

5.2 计算结果

用本文提出的两点法,以及用 Kissinger 法、Ozawa 法、微分法中的 Phadnis 法^[10]和 Achar 法^[15]、积分法中的 MacCallum-Tanner 法^[16]、Satava 和 Sestak 法^[17]、Agrawal 法^[18]、普适方程^[9]求得的 NTO 钨盐第一个放热分解过程的动力学数见表 3。

由上述两点法的计算结果可知:该过程的反应机理函数为8号函数,属于成核和核生长机理,为 $n=3/2$ 的Avrami-Erofeev方程。所以,NTO钨盐 $[\text{Eu}(\text{NTO})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 第一个放热分解过程的动力学方程的动力学方程可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.159 \times 10^{14} \times (1 - \alpha)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{2.039 \times 10^4}{T}\right)$$

表3 动力学计算结果

Table 3 Calculated results of kinetics

计算方法	方程	反应机理函数	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	r	S
Two points		8	169.5	14.24		
Kissinger	Kissinger		163.9	13.91	-0.9828	0.2132
Ozawa	Ozawa		164.3		-0.9844	0.0926
Diff.	Achar	8	138.6	11.19	-0.9895	0.0831
	Phadnis	8	112.6		0.9794	0.0154
Inte.	MacCallum	8	174.9	14.86	-0.9892	0.1107
	Satava	8	173.4	14.72	-0.9892	0.1107
	Agrawal	8	173.8	18.34	-0.9881	0.2564
	Universal ^[9]	8	175.6	13.53	-0.9884	0.2554

6 结 论

6.1 与其它方法相比可见,用两点法求解非等温反应动力学参数和选择最可几机理函数时,需要的原始数据最少。

6.2 研究发现,上述各计算方法的使用范围和灵敏性是不相同的,两点法是最灵敏的,对于所给定的初始条件,得出的相近结论最少,易于选择和判断出最可几机理函数和动力学参数。

6.3 使用两点法时,只要热效应峰的拐点和极值点处的温度和分解百分数值测得准确,该法的计算结果与 Kissinger 法和 Ozawa 法以及其它常用方法所得到的结果一致。

参 考 文 献

- 1 Xie Yi, Hu Rongzu, Yang Chaoqing, Feng Guofu, Zhou Jihua. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17(6): 298~302
- 2 Sun Lixia, Hu Rongzu, Wu Shanxiang, Liang Yanjun. Proc. 17th Int. Pyrotech. Sem. Combined with 2nd Beijing Int. Symp. on Pyrotech. and Explosive. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1991: 499~502
- 3 Hu Rongzu, Xie Yi. Thermochim. Acta, 1993, 220: 271~275

- 4 Hu Rongzu, Zhang Housheng, Yang Zhengquan, Yang Desuo, Liang Yanjun, Kong Yanghui. *J. Thermal Anal.*, 1990, 36(3), 1161~1170
- 5 Yang Zhengquan, Hu Rongzu, Xie Yi. *Thermochim. Acta*, 1992, 195, 157~162
- 6 杨正权, 胡荣祖, 梁燕军, 李向东. *物理化学学报*, 1986, 2(1), 13~21
- 7 Bagchi T P, Sen P K. *Thermochim. Acta*, 1981, 51(2-3), 175~189
- 8 Crido J M, Gonzalez M. *Thermochim. Acta*, 1981, 46, 201~207
- 9 Hu Rongzu, Yang Zhengquan, Liang Yanjun. *Thermochim. Acta*, 1988, 123, 135~151
- 10 Phadnis A B, Deshpande V V. *Thermochim. Acta*, 1983, 62(2-3), 361~367
- 11 Skvara F, Sestak J. *J. Therm. Anal.*, 1975, 8(3), 477~489
- 12 张同来. NTO 金属盐的制备、结构表征、热分解机理和非等温反应动力学的研究(博士学位论文). 华东工学院, 1993, 3.
- 12 Kissinger H E. *Anal. Chem.*, 1957, 29(11), 1702~1706
- 14 Ozawa T. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1965, 38, 1881
- 15 Achar B N, Brindley G W, Sharp J H. *Proc. Int. Clay Conf.*, Jerusalem, 1966, 1, 67
- 16 MacCallum J R, Tanner J. *Eur. Polymer J.*, 1968, 4, 333
- 17 Satava V, Sestak J. *Thermochim. Acta*, 1971, 2, 423
- 18 Agrawal R K. *J. Therm. Anal.*, 1987, 32, 149

A TREATMENT METHOD OF NON-ISOTHERMAL REACTION KINETICS FOR ENERGETIC MATERIALS

Zhang Tonglai

(*University of Science and Technology Beijing*)

Hu Rongzu Li Fuping

(*Xi'an Modern Chemistry Research Institute*)

ABSTRACT Two-point method was established to determine the non-isothermal reaction kinetic parameters of energetic materials by using four parameters from two characteristic points on the non-isothermal DSC curve. Two peak indexes H_w and τ_w were defined to judge the non-isothermal DSC curve of energetic materials. It was found that only when these indexes coincided with the conditions of $0.1 \leq H_w \leq 1.0$ and $1.8 \times 10^{-2} \leq \tau_w \leq 9.8 \times 10^{-2}$, the peak could be treated with kinetics methods. Some empiric judgments were given for chosen the most probable mechanism function and the reasonable kinetics parameters. A typical computation example was listed to compare the two-point method with those commonly used in kinetics.

KEY WORDS energetic materials, kinetics, non-isothermal DSC.