

文章编号: 1006-9941(2002)04-0165-03

从《含能材料热谱集》中的 DSC 谱采集数据和计算动力学参数的几个问题

胡荣祖¹, 董海山², 高胜利¹, 赵宏安¹, 史启祯¹

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

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 报道了从《含能材料热谱集》中的 DSC 谱采集数据和计算动力学参数的几个问题。

关键词: 热谱; DSC; 含能材料; 动力学参数

中图分类号: O643; TQ564.2

文献标识码: A

1 数据采集

用文献[1]中的 DSC 谱和实验条件: 线性加热速率 β ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)、仪器灵敏度 α ($\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$)、记录仪走纸速率 V ($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$) 和记录纸宽度 b (250 mm), 来量化热谱纵坐标, 获取热力学和动力学数据的要点是:

(1) 原谱制作: 将书中 DSC 谱整体放大至终止温度 T_f ($^{\circ}\text{C}$) 与起始温度 T_o ($^{\circ}\text{C}$) 间的距离为 L_o 。 L_o 值由 (1) 式计算确定:

$$L_o = \frac{(T_f - T_o) \cdot V}{\beta} \quad (\text{mm}) \quad (1)$$

(2) 数据采集: 用求积仪或剪纸称量法或数值积分法求原谱峰面积 S_o (mm^2) 和部分峰面积 S_i , 用体视比较仪测峰高 h_i (mm), 把 (1) - (11) 式算得的结果: $T_i, S_i, H_i, h_i, (dH/dt)_i, (d\alpha/dt)_i, (d\alpha/dT)_i, i = 1, 2, \dots, j, H_o$ 和特征温度 T_o, T_p, T_f 和 β , 视作热谱原始数据。

$$H_o = \frac{S_o \times 2a}{V \times b} = 0.48aS_o/V \quad (\text{mJ}) \quad (2)$$

$$H_i = 0.48aS_i/V \quad (\text{mJ}) \quad (3)$$

$$\frac{T_f - T_o}{T_i - T_o} = \frac{L_o}{L_i} \quad (4)$$

$$\frac{S_o}{S_i} = \frac{H_o}{H_i} \quad (5)$$

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_i = \frac{2a \times h_i}{b} = 0.008ah_i \quad (\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (6)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i = \frac{d(H_i/H_o)}{dt} = \frac{1}{H_o} \left(\frac{dH}{dt}\right)_i \quad (\text{s}^{-1}) \quad (7)$$

$$\alpha_i = \frac{H_i}{H_o} \quad (8)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i = \frac{1}{\beta} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i \quad (\text{K}^{-1}) \quad (9)$$

$$T = T_o + \beta t \quad (10)$$

$$dT = \beta dt \quad (11)$$

(3) 纵坐标量化: 纵坐标 (y) 量化由 (12) 式计算确定:

$$y = \frac{2a}{b} \quad (\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}) \quad (12)$$

2 动力学参数计算

将文献[2]127~131页前41种微分机理函数 $f(\alpha)$ 、积分机理函数 $G(\alpha)$ 和由上述数据采集法得到的2,2,4,7,9,9-六硝基-5-甲基-4,7-二氮杂十烷(HN-MDAD)的热分解原始数据(见表1)分别代入《热分析动力学》书中叙述的积分方程(13)~(19)和微分方程(20)~(22)。

收稿日期: 2002-04-05; 修回日期: 2002-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(20171036), 陕西省物理无机化学重点实验室项目(陕教研 2001, 29-3)。

作者简介: 胡荣祖(1938-), 男, 教授, 从事热化学和热分析研究, 已发表 230 多篇论文。

表1 用DSC测定的HNMDAD的热分解数据
Table 1 Data of the thermal decomposition reaction of HNMDAD determined by DSC

数据点	T_i/K	H_i/H_0	$\left(\frac{dH}{dt}\right)_i / \text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$	$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i \times 10^3 / \text{K}^{-1}$
1	459.85	0.03559	1.105	7.966
2	462.85	0.06566	1.695	12.22
3	465.95	0.1103	2.439	19.59
4	468.55	0.1628	3.205	23.11
5	471.15	0.2300	4.029	29.06
6	473.25	0.2984	4.745	34.22
7	475.45	0.3778	5.376	38.78
8	477.65	0.4662	5.920	42.70
9	480.45	0.5893	6.159	44.42

注: $T_0 = 448.85 \text{ K}$; $H_0 = 1\ 663.85 \text{ mJ}$; $\beta = 0.083\ 33 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) Phadnis 方程:

$$G(\alpha)f(\alpha) = \frac{RT^2}{E} \frac{d\alpha}{dT} \quad (13)$$

(2) Coats-Redfern 方程:

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

(3) Agrawal 方程:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2 \left[\frac{1 - 2\left(\frac{RT}{E}\right)}{1 - 5\left(\frac{RT}{E}\right)^2} \right]}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

(4) Mac Callum-Tanner 方程:

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 0.482\ 8E^{0.435\ 7} - \frac{0.449 + 0.217E}{0.001} \frac{1}{T} \quad (16)$$

(5) Satava-Sestak 方程:

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{A_s E_s}{\beta R}\right) - 2.315 - 0.456\ 7 \frac{E_s}{RT} \quad (17)$$

(6) 一般积分方程:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (18)$$

(7) 普适积分方程:

$$\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T - T_0}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (19)$$

(8) 微分方程:

$$\ln\left[\frac{\frac{d\alpha}{dT}}{f(\alpha) \left(\frac{E(T - T_0)}{RT^2} + 1\right)}\right] = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (20)$$

(9) Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 方程:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{f(\alpha)dT}\right] = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (21)$$

(10) 放热速率方程:

$$\ln\left(\frac{dH_t}{dt}\right) = \ln\left\{AH_0 f(\alpha) \left[1 + \frac{E}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\right\} - \frac{E}{RT} \quad (22)$$

计算结果经逻辑选择、确定的可几 $f(\alpha)$ 和动力学参数(活化能 E 和指前因子 A), 如表 2 所示。由表 2 结果知, 前 9 种方法确定的函数形成有 5 个, 通式为 $(1 - \alpha)^n$ 。因此, 要明确指出哪一个就是所求的 $f(\alpha)$ 是相当困难的。然而, 计算机提供的信息告诉我们, 第 16 号函数 $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ 是 5 个函数中线性相关系数 (r) 最大(达 0.999 7)、剩余方差 (Q) 和可信因子 (d) 最小(分别为 0.001 8 和 0.005×10^{-4}) 的一个。这表明: 第 16 号函数或 $n = 1$ 左右的经验机理函数 $(1 - \alpha)^n$ 很可能就是最可几的 $f(\alpha)$ 。为了求得确切的 n 值, 把 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 和表 1 数据代入(22)式, 解得结果如表 2 所示, 与多重扫描速率法(Kissinger 法和 Ozawa 法)结果(数据见表 3)相一致。因此, 我们认为: HNMDAD 的分解动力学规律在很大程度上服从经验机理函数 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1.12}$, 反应级数 $n = 1.12$, 动力学参数 $E = 181.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A = 10^{17.1} \text{ s}^{-1}$ 。该 E 值接近 C—NO₂ 键的断裂能。推测 HNMDAD 受热时, C—NO₂ 键先被拉长, 形成活化中间物, 进一步受热时, 该键断裂, 发生分解。由式(23)算得 $\beta \rightarrow 0$ 的峰温 T_{po} 为 195.5 $^\circ\text{C}$ 。由(24)式可算得热爆炸临界温度 T_b 为 205.8 $^\circ\text{C}$ 。由(25)、(26)、(27)式算得 T_{po} 时的活化熵 (ΔS^\ddagger)、活化焓 (ΔH^\ddagger) 和活化自由能 (ΔG^\ddagger) 值分别为 $93.84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $185.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $141.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$T_{pi} = T_{po} + b'\beta_i + c'\beta_i^2 + d'\beta_i^3, \quad i = 1, 2, \dots, 4 \quad (23)$$

$$T_b = \frac{E_k - \sqrt{E_k^2 - 4E_k RT_{po}}}{2R} \quad (24)$$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad (25)$$

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (26)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H - T\Delta S^\ddagger \quad (27)$$

式中: b' 、 c' 、 d' 为常数; k_B 为 Boltzmann 常数; h 为 Planck 常数; R 为通用气体常数。

上述分析表明, 《含能材料热谱集》中 DSC 谱的纵坐标是量化的, 用本叙述法可捕捉到丰富的热力学和动力学信息, 据此找到定量、正确描述 DSC 曲线的动

力学方程。对HNMDAD热分解而言,该方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{17.1}}{\beta} (1-\alpha)^{1.12} \left[1 + \frac{181200}{RT} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right] \exp\left(-\frac{181200}{RT}\right) \quad (28)$$

表2 由表1数据得到的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters obtained from the data in Table 1

No.	方法	$f(\alpha)$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r	Q	$d \cdot 10^4$
1	Phadins 法	$(1-\alpha)^2$	193.25	—	0.9906	0.0010	0.09
2	Coats-Redfern 法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	187.30	16.58	0.9713	0.2361	68
3	Agrawal 法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	187.30	16.60	0.9713	0.2361	68
4	Mac Callum-Tanner 法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	187.85	16.61	0.9735	0.044	12
5	Satava-Sestak 法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	185.54	16.40	0.9735	0.044	12
6	一般积分法	$\frac{1}{3}(1-\alpha)^{-2}$	187.30	16.59	0.9713	0.2361	68
7	普适积分法	$4(1-\alpha)^{3/4}$	180.87	14.63	0.9981	0.0138	0.3
8	微分方程法	$(1-\alpha)$	173.33	16.22	0.9997	0.0018	0.005
9	Achar-Brindley-sharp-wendworth 法	$2(1-\alpha)^{1/2}$	191.83	18.37	0.9935	0.0541	3.5
		$(1-\alpha)^{1/2}$	191.83	18.68	0.9935	0.0541	3.5
10	放热速率方程	$(1-\alpha)^{1.12}$	181.20	17.10	—	0.0006	—

注: r —线性相关系数; Q —标准偏差; $d = Q/r$, 可信因子。

表3 用多重扫描速率法得到的动力学和热力学参数

Table 3 Kinetic and thermodynamic parameters obtained by the multiple scan method

No.	β / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$	Kissinger 法			Ozawa 法		T_{po} / $^{\circ}\text{C}$	T_{po} 时的热力学参数		
			E_k / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A_k/\text{s}^{-1})$	r_k	E_o / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r_o		$\Delta S^{\#}$ / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H^{\#}$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^{\#}$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	2.09	202.0	185.0	17.9	0.9895	183.5	0.9904	195.5	93.84	185.0	141.0
2	5.25	209.0									
3	10.51	215.5									
4	21.10	225.5									

参考文献:

- [1] 董海山,胡荣祖,姚朴,等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国际工业出版社,2001. [2] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社,2001.

Some Problems of Collecting the Data and Calculating the Kinetic Parameters from DSC Curves of Energetic Materials Thermograms

HU Rong-zu¹, DONG Hai-shan², GAO Sheng-Li¹, ZHAO Hong-an¹, SHI Qi-zhen¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry/Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China;
2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Some problems of collecting the data and calculating the kinetic parameters from DSC curves of energetic materials thermograms is reported.

Key words: thermogram; DSC; energetic material; kinetic parameter