

文章编号: 1006-9941(2009)05-0578-05

非线性等转化率积分法在炸药热分析中的应用

高大元, 申春迎, 何松伟, 周建华

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:由非定温热分解的动力学积分方程,当反应深度 α 取相同数值时,通过评价函数推导出非线性等转化率积分(NL-INT)法求解热分解反应表观活化能的数学表达式。根据升温速率分别为 5、10、20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的热失重分析曲线,用 NL-INT 法计算了 HMX、HMX 基 PBX、TATB、PETN 炸药和 F_{2314} 、SD-33 黏结剂的热分解表观活化能,并分析和讨论了用 NL-INT 法和 Ozawa 法的计算结果。研究表明,用 NL-INT 法能克服因近似处理积分式和选择热分解机理函数带来的误差,获得的表观活化能比较准确。

关键词:物理化学; 炸药; 热分析; 非线性等转化率积分法; 表观活化能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.019

1 引言

炸药热分析反应动力学研究是火炸药工作者非常关注的研究领域,许多研究者曾作了大量工作,对于评价炸药的热行为,研究反应机理起着重要作用^[1-2]。对于含能材料的热分解,若升温速率恒定,反应速率常数与温度的关系用 Arrhenius 公式表示时,动力学方程中涉及一个无法得到精确解的积分式和确定机理函数。对积分式采用的不同近似处理方法衍生出求解动力学参数的各种数学方法,例如 Ozawa 法^[3]、Coats-Redfern 法^[4]、Flynn-Wall-Ozawa 法等,在热分析曲线的处理上也有多种方法,根据各种近似方法求得的动力学参数必然存在偏差。因此,不同研究者对同一实验样品获得的动力学参数相差较大。为避免这种差异,许多研究者开始寻求新的理论和数值方法。因此,本文根据升温速率分别为 5、10、20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的热失重分析曲线,分别用非线性等转化率积分(NL-INT)法^[5-6]和 Ozawa 法计算了部分炸药和黏结剂的热分解表观活化能,并分析和讨论了用 NL-INT 法和 Ozawa 法的计算结果。用 NL-INT 法能克服因近似处理积分式和选择热分解机理函数带来的误差,获得的表观活化能比较准确,便于正确评价含能材料的热安定性和相容性,为炸药部件贮存性能变化研究提供准确的动力学参数。

2 非线性等转化率积分法

对于含能材料的热分解,用非等温法进行动力学

研究时,若升温速率恒定,反应速率常数 k 与温度 T 的关系用 Arrhenius 公式表示时,非等温动力学方程的积分式为^[7]:

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dT \approx \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-E/RT) dT = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; α 为炸药反应深度; $F(\alpha)$ 为机理函数的积分形式; $f(\alpha)$ 为机理函数的微分形式; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为反应活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, K 。在相同分解深度下可得^[8]:

$$\frac{A}{\beta_1} I(E_\alpha, T_{\alpha,1}) = \frac{A}{\beta_2} I(E_\alpha, T_{\alpha,2}) = \dots = \frac{A}{\beta_n} I(E_\alpha, T_{\alpha,n}) \quad (2)$$

于是有

$$\begin{aligned} & \frac{\beta_2 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,1})}{\beta_1 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,2})} + \frac{\beta_3 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,1})}{\beta_1 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,3})} + \dots + \frac{\beta_n \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,1})}{\beta_1 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,n})} + \\ & \frac{\beta_1 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,2})}{\beta_2 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,1})} + \frac{\beta_3 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,2})}{\beta_2 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,3})} + \dots + \frac{\beta_n \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,2})}{\beta_2 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,n})} + \dots + \\ & \frac{\beta_1 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,m})}{\beta_m \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,1})} + \frac{\beta_2 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,m})}{\beta_m \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,2})} + \dots + \\ & \frac{\beta_{m-1} \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,m})}{\beta_m \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,m-1})} + \frac{\beta_{m+1} \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,m})}{\beta_m \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,m+1})} + \dots + \frac{\beta_n \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,m})}{\beta_m \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,n})} + \\ & \frac{\beta_1 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,n})}{\beta_n \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,1})} + \frac{\beta_2 \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,n})}{\beta_n \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,2})} + \dots + \\ & \frac{\beta_{n-1} \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,n})}{\beta_n \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,n-1})} = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,i})}{\beta_i \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,j})} - n(n-1) \quad (3) \end{aligned}$$

定义评价积分函数

$$\Omega(E_\alpha) = \min \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,i})}{\beta_i \cdot I(E_\alpha, T_{\alpha,j})} - n(n-1) \right| \quad (4)$$

此处, $I(E_\alpha, T_{\alpha,j})$ 积分取 Senum-Yang 近似计算^[8]:

二级近似时:

收稿日期: 2009-02-18; 修回日期: 2009-06-06

作者简介: 高大元(1962-), 男, 副研究员, 博士, 从事含能材料的热分析、爆轰和安全性能研究。e-mail: gdy6210@163.com

$$I_{SY-2}(E, T) = \left[Te^{-u} \left(\frac{u+4}{u^2+6u+6} \right) \right]$$

三级近似时：

$$I_{SY-3}(E, T) = \left[Te^{-u} \left(\frac{u^2+10u+18}{u^3+12u^2+36u+24} \right) \right]$$

四级近似时：

$$I_{SY-4}(E, T) = \left[Te^{-u} \left(\frac{u^3+18u^2+88u+96}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120} \right) \right]$$

式中, $u = \frac{E}{RT}$ 。将非等温 TG 曲线上测得的相同 α 处的

原始数据 $\beta_i, T_{\alpha,i}, i = 1, 2, \dots, n$ 代入式(4), 得到满足该方程最小值的 E_α 值, 然后求平均值获得含能材料热分解的表观活化能 $E^{[9]}$ 。这种求 E 的方法称为非线性等转化率积分法 [integral isoconversional non-linear (NL-INT) method]。

3 应用实例

3.1 试样和仪器

HMX 炸药样品为 β 型白色晶体颗粒, 直径 40 ~ 100 μm , 熔点 278 $^\circ\text{C}$; JOB-9003 炸药样品为黄绿色颗粒, 直径 0.18 ~ 1.40 mm; TATB 炸药样品为黄色晶体颗粒, 直径为 10 ~ 20 μm , 熔点大于 327.3 $^\circ\text{C}$; PETN 炸药样品为白色晶体颗粒, 直径为 40 ~ 100 μm , 熔点 141 ~ 142 $^\circ\text{C}$; F_{2314} 黏结剂样品为白色粉末状高聚物, 密度

2.04 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 固化 SD-33 黏结剂为无色半透明状, 密度 1.10 ~ 1.20 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 用刀片切削成粉末样品。

仪器为德国 NETZSCH STA 449C DSC-TG 联用热分析仪。样品质量 (5.00 \pm 0.50) mg, 实验温度范围 20 ~ 500 $^\circ\text{C}$, 升温速率分别为 5、10、20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, 工作气氛为氮气, 流动速度 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3.2 TG 热分析和表观活化能计算

对 HMX、HMX 基 PBX、TATB、PETN 炸药和 F_{2314} 、SD-33 黏结剂分别进行了升温速率分别为 5、10、20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC-TG 联用分析, TG 分析谱图见图 1。首先在不同升温速率的热失重曲线上, 获得各种反应深度 α 所对应的反应温度 T , 然后对 $I(E_\alpha, T_{\alpha,i})$ 积分取 Senum-Yang 二级近似计算, 用 NL-INT 法计算炸药和黏结剂热分解反应的表观活化能。西安近代化学研究所已经将 NL-INT 法的计算方法编制成程序^[7]。具体计算时, 只需代入一系列非等温 TG 曲线上测得相同 α 处的原始数据 $\beta_i, T_{\alpha,i}, i = 1, 2, \dots, n$, 就可以计算获得满足方程最小值的活化能 E_α 值。笔者根据不同升温速率的热失重曲线分别用 NL-INT 法和 Ozawa 法计算了 HMX、HMX 基 PBX、TATB、PETN 炸药和 F_{2314} 、SD-33 黏结剂的热分解反应的表观活化能, 计算结果分别见表 1 ~ 表 6。

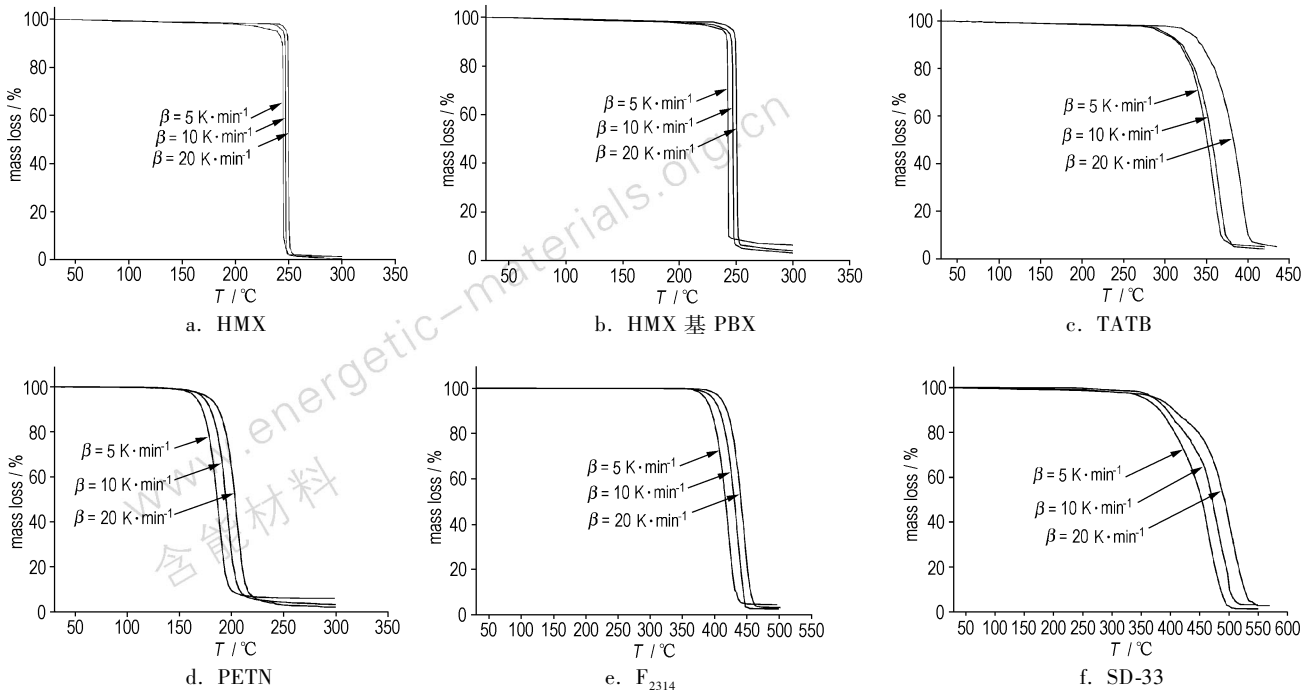


图 1 部分炸药和黏结剂在不同升温速率下的热失重曲线

Fig. 1 TG curves of some explosives and bonders at different heating rates

表1 HMX炸药的热分解活化能计算数据

Table 1 Calculated data of thermal decomposition activation energy of HMX

α	T/K			E/kJ · mol ⁻¹	
	$\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	NL-INT method	Ozawa's method
0.1	517.10	519.35	522.18	601.61	580.25
0.2	517.35	519.72	522.32	617.71	595.78
0.3	517.61	519.76	522.47	630.15	607.41
0.4	517.70	519.78	522.60	623.27	600.86
0.5	517.77	519.79	522.75	610.83	589.02
0.6	517.86	519.96	522.90	605.29	583.76
0.7	517.93	520.07	523.04	597.40	576.26
0.8	518.10	520.12	523.21	594.39	573.41
0.9	518.11	520.26	523.50	563.96	544.46
	mean			604.96	583.47

表2 HMX基PBX炸药的热分解活化能计算数据

Table 2 Calculated data of thermal decomposition activation energy of HMX based PBX

α	T/K			E/kJ · mol ⁻¹	
	$\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	NL-INT method	Ozawa's method
0.1	515.15	519.10	522.69	402.62	391.01
0.2	515.57	519.76	523.08	403.27	391.62
0.3	515.68	519.88	523.27	399.45	387.94
0.4	515.78	520.00	523.44	396.07	384.77
0.5	515.90	520.13	523.60	394.27	383.06
0.6	516.00	520.26	523.78	390.44	379.42
0.7	516.17	520.41	523.98	389.43	378.45
0.8	516.33	520.56	524.15	389.26	378.31
0.9	516.49	520.70	524.60	376.23	365.91
	mean			393.45	382.28

表3 TATB炸药的热分解活化能计算数据

Table 3 Calculated data of thermal decomposition activation energy of TATB

α	T/K			E/kJ · mol ⁻¹	
	$\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	NL-INT method	Ozawa's method
0.1	591.40	594.08	617.00	126.73	129.70
0.2	606.00	608.79	633.00	125.90	129.17
0.3	613.50	618.00	642.50	125.80	129.18
0.4	619.20	624.70	649.70	124.34	127.88
0.5	623.79	629.50	655.60	120.81	124.62
0.6	628.29	634.29	660.60	121.25	125.13
0.7	631.79	638.00	664.60	121.05	124.94
0.8	635.89	641.70	668.40	122.75	126.62
0.9	640.50	646.10	673.20	123.05	127.01
	mean			123.52	127.14

表4 PETN炸药的热分解活化能计算数据

Table 4 Calculated data of thermal decomposition activation energy of PETN

α	T/K			E/kJ · mol ⁻¹	
	$\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	NL-INT method	Ozawa's method
0.1	445.26	453.28	461.67	137.02	137.30
0.2	450.56	459.07	468.08	131.29	131.93
0.3	454.76	463.27	471.29	141.81	142.00
0.4	456.98	465.98	473.88	139.80	140.12
0.5	459.57	467.59	476.59	140.65	140.98
0.6	462.28	470.18	478.69	147.76	147.78
0.7	463.27	472.89	481.41	133.75	134.46
0.8	466.48	474.99	483.01	149.28	149.28
0.9	471.78	480.79	488.32	152.14	152.08
	mean			141.50	141.77

表5 F₂₃₁₄黏结剂的热分解活化能计算数据Table 5 Calculated data of thermal decomposition activation energy of F₂₃₁₄

α	T/K			E/kJ · mol ⁻¹	
	$\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	NL-INT method	Ozawa's method
0.1	668.81	680.11	692.29	216.20	216.11
0.2	676.42	689.47	700.77	212.60	212.79
0.3	682.07	695.99	706.43	214.79	214.96
0.4	685.77	699.69	711	210.34	210.77
0.5	690.34	703.6	713.82	228.79	228.41
0.6	694.25	707.3	717.52	233.71	233.15
0.7	697.08	710.13	721.22	227.76	227.54
0.8	700.77	713.82	724.05	238.07	237.39
	mean			222.78	222.64

表6 SD-33黏结剂的热分解活化能计算数据

Table 6 Calculated data of thermal decomposition activation energy of SD-33

α	T/K			E/kJ · mol ⁻¹	
	$\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	NL-INT method	Ozawa's method
0.2	681.57	696.83	722.57	124.87	129.42
0.3	699.93	721.62	743.08	127.36	132.06
0.4	716.38	735.92	756.43	144.16	148.29
0.5	725.67	745.22	764.53	152.55	156.43
0.6	735.92	752.37	773.83	160.35	164.00
0.7	743.08	760.48	782.17	158.73	162.58
0.8	750.23	768.82	789.32	162.21	166.00
	mean			147.18	151.25

4 讨论

含能材料的热分解活化能一般每摩尔为几十至几

百千焦,为便于比较,将两种炸药或黏结剂热分解活化能比较接近的表示在一幅图中。HMX 和 HMX 基 PBX 炸药、TATB 和 PETN 炸药、F₂₃₁₄ 和 SD-33 黏结剂的 E_a - α 关系曲线分别见图 2、图 3 和图 4。表观活化能 E_a 与计算方法有关,且随炸药热分解反应深度 α 而变化,可用方程组(5)计算表观活化能的平均值、极差和标准差。

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_{\alpha i} \\ P &= |E_{\max} - E_{\min}| \\ S &= \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (E_{\alpha i} - E)^2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中, $E_{\alpha i}$ 为反应深度 α 时的活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{\max} 为最大活化能值, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E_{\min} 为最小活化能值, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; E 为表观活化能的平均值, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; P 为极差, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; S 为标准差 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。用 NL-INT 法和 Ozawa 法计算六种样品表观活化能的平均值 E 、极差 P 、标准差 S 以及活化能的平均值之差 ΔE 见表 7。

从表 7 可知,对四种炸药样品,分别用 NL-INT 法和 Ozawa 法计算 HMX 炸药热分解活化能随反应深度变化的极差和标准差均为最大,其次分别为 HMX 基 PBX、

PETN 和 TATB 炸药,这在一定程度上反映了炸药热分解过程的剧烈和波动程度,即 HMX 炸药的热分解反应速率较大,变化也较大,其热稳定性较差,而 TATB 炸药的热分解反应速率较小,变化也较小,其热稳定性较好。对两种黏结剂样品,分别用 NL-INT 法和 Ozawa 法计算 SD-33 黏结剂热分解活化能随反应深度变化的极差和标准差均比 F₂₃₁₄ 黏结剂大,说明 SD-33 黏结剂热分解反应速率变化比 F₂₃₁₄ 黏结剂大。图 2、图 3 和图 4 表明,虽然用 NL-INT 法和 Ozawa 法计算六种样品热分解活化能随反应深度的变化与样品热分解过程的反应速率和变化有关,但是,曲线变化的趋势是一致的,两者之间存在因计算方法不同而产生的活化能差值。用两种方法计算 HMX 和 HMX 基 PBX 炸药热分解活化能的平均值相差较大,分别为 $21.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $11.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其余四种样品热分解活化能的平均值相差较小,均小于 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。许多含能材料热分析专家认为^[7-9],可以用基于 Arrhenius 方程的非线性等转化率的微、积分法来核实用其它方法获得的含能材料表观活化能值,但是,其相关研究和论证有待深入开展。

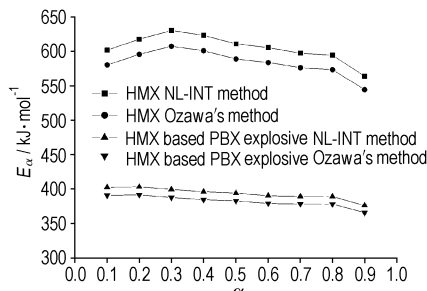


图 2 HMX 和 HMX 基 PBX 炸药的 E_a - α 关系曲线

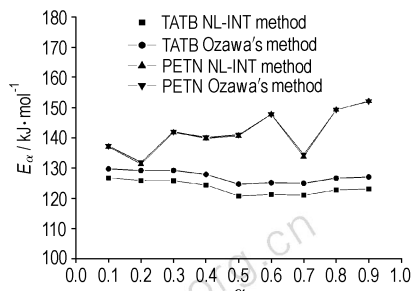


图 3 TATB 和 PETN 炸药的 E_a - α 关系曲线

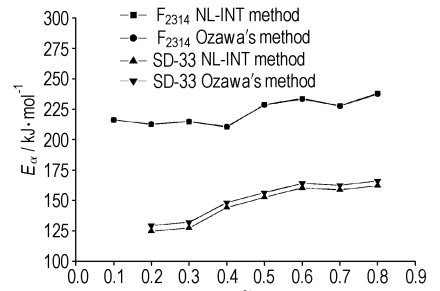


图 4 F₂₃₁₄ 和 SD-33 黏结剂的 E_a - α 关系曲线

Fig. 2 E_a - α curves of HMX and HMX based PBX

Fig. 3 E_a - α curves of TATB and PETN

Fig. 4 E_a - α curves of F₂₃₁₄ and SD-33

表 7 用两种方法计算活化能的平均值、极差和标准差

Table 7 Mean values, range deviations and standard deviations of activation energy calculated by two methods

sample	NL-INT method			Ozawa's method			$\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$P/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$P/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
HMX	604.96	66.19	18.34	583.47	62.95	17.46	21.49
HMX based PBX	393.45	27.04	7.91	382.28	25.71	7.52	11.17
TATB	123.52	5.92	2.14	127.14	5.08	1.85	3.62
PETN	141.50	20.85	6.68	141.77	20.15	6.43	0.27
F ₂₃₁₄	222.78	27.73	9.87	222.64	26.62	9.52	0.14
SD-33	147.18	37.34	14.45	151.25	36.58	14.09	4.07

5 结 论

(1) 由非定温热分解的动力学积分方程,当反应

深度 α 取相同数值时,通过对评价函数取最小值,推导出 NL-INT 法求解热分解反应表观活化能的数学表达式。

(2) 用 NL-INT 法计算获得 HMX、HMX 基 PBX、TATB、PETN 炸药和 F_{2314} 、SD-33 黏结剂的热分解表观活化能分别为 $604.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $393.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $123.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $141.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $222.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $147.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 对用 NL-INT 法和 Ozawa 法计算六种样品的表观活化能值进行了对比分析和讨论, HMX 和 HMX 基 PBX 炸药热分解活化能的平均值相差较大, 分别为 $21.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $11.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其余四种样品热分解活化能的平均值相差较小, 均小于 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及其相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [2] 楚士晋. 炸药热分析[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [4] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. II. *Journal of Polymer Science (Part B: Polymer Letter)*, 1965, 3: 917-920.
- [5] vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy[J]. *J Computational Chemistry*, 2001, 22(2): 178-183.
- [6] Budrugeac P. Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions[J]. *J Therm Anal Cal*, 2002, 68: 131-139.
- [7] 胡荣祖, 高胜利. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [8] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用-I. 理论和数值方法[J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 97-100.
- HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Differential and integral isoconversional non-linear methods and their application in physical chemistry study of energetic materials (I): Theory and method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 97-100.
- [9] 松全才, 胡荣祖, 赵凤起, 等. 非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用-II. TNMA、BTNEDA 和 TNETB 的热分解[J]. *含能材料*, 2007, 15(3): 193-195.
- SONG Quan-cai, HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, et al. Differential and integral isoconversional non-linear methods and their application in physical chemistry study of energetic materials (II): Thermal decomposition of TNMA, BTNEDA and TNETB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 193-195.

Application of Integral Isoconversional Non-Linear Method in Thermal Analysis of Explosives

GAO Da-yuan, SHEN Chun-ying, HE Song-wei, ZHOU Jian-hua

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The mathematics expression of apparent activation energy of thermal decomposition reaction calculated from integral isoconversional non-linear (NL-INT) method was derived from the evaluation function when decomposition extent α was the same value from non-isothermal decomposition kinetic equation. The thermal decomposition apparent activation energy of HMX, HMX based PBX, TATB, PETN explosives and F_{2314} , SD-33 bonders were calculated by NL-INT method based on the TG curves at heating rates of 5, 10 and 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively, and the results calculated by NL-INT method and Ozawa's method were analyzed and discussed. Results show that the method can conquer errors caused by approximation of temperature integral and choice of mechanism function, and the apparent activation energy obtained were more nicety.

Key words: physical chemistry; explosive; thermal analysis; integral isoconversional non-linear method; apparent activation energy