

文章编号: 1006-9941(2008)01-0001-04

GI-920 炸药的热分解动力学研究

高大元, 何松伟, 沈永兴, 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: 根据 PETN 和 GI-920 炸药在升温速率分别为 5, 10, 20 K·min⁻¹ 的 DSC-TG 曲线, 对 PETN 和 GI-920 炸药的热分解过程进行了研究, 用 Ozawa 法和非线性等转化率积分法获得 PETN 和 GI-920 炸药热分解动力学参数和机理函数。结果表明, PETN 与 GI-920 炸药的热分解机理属随机成核和随后生长。在不同升温速率的 TG 曲线上, GI-920 炸药热失重开始温度大致相同。GI-920 炸药 DSC 曲线呈现一个吸热熔化峰和一个放热分解峰, 130 °C 以下有良好的热稳定性。GI-920 炸药热分解的活化能、指前因子和机理函数分别为 156.02 kJ·mol⁻¹、1.934 × 10¹⁷ s⁻¹、 $f(\alpha) = 4/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$, 热分解动力学方程为: $da/dt = 2.579 \times 10^{17} \times (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/4} \exp(-\frac{1.876 \times 10^4}{T})$ 。

关键词: 物理化学; GI-920 炸药; DSC-TG 热分析; 动力学参数; 机理函数

中图分类号: TJ55; TQ560.72; O64

文献标识码: A

1 引言

PETN 炸药具有起爆感度高、临界直径小的爆轰特性, 主要用于雷管装药、传爆药和导爆索装药。有机硅橡胶 SD-33 预聚体是含硅的合成高分子材料, 具有良好的耐高温、耐油及耐多种化学药品侵蚀特性。固化后的有机硅橡胶耐水性、耐油性和化学稳定性比一般橡胶好, 在热固炸药中是重要的粘结剂之一。GI-920 炸药是由 PETN 和 SD-33 粘结剂组成的热固炸药, 具有小直径、大长径比的传爆特性, 广泛用于常规战斗部起爆、传爆系列^[1]。在 GI-920 炸药研制过程中, 用传统的真空安定性试验(VST)、恒温热失重试验、差热分析(DTA)和差示扫描量热分析(DSC)研究其热稳定性以及与炸药、金属和高分子材料的相容性, 但是, 至今未见研究 GI-920 炸药热分解动力学机理函数的相关文献报道。本实验用 DSC-TG 联用热分析技术研究 PETN 和 GI-920 炸药的热分解规律, 获得热分解动力学参数、机理函数和动力学方程, 为深入研究 GI-920 炸药在不同环境作用下的热降解规律, 评估热固炸药加速老化后性能变化奠定基础。

2 实验部分

2.1 试样和仪器

PETN 炸药样品为白色晶体颗粒, 直径为 40 ~

100 μm, 熔点 141 ~ 142 °C; 有机硅橡胶 SD-33 预聚体为无色透明粘稠液体, 密度为 0.98 ~ 0.99 g·cm⁻³, 加 3% 正硅酸乙酯固化剂混合均匀, 经温度 70 °C 固化 8 h 后制得无色半透明固化 SD-33 粘结剂, 密度为 1.10 ~ 1.20 g·cm⁻³, 用刀片切削成粉末实验样品; 将 PETN 炸药与 SD-33 粘结剂、固化剂在捏合机中混合成粘稠物料, 经过三辊研磨机压延至物料呈腻子状, 在温度 70 °C 固化 8 h 后制得白色固化 GI-920 炸药, 密度为 1.510 ~ 1.535 g·cm⁻³, 然后用刀片切削成粉末实验样品。

仪器为德国 NETZSCH STA 449C DSC-TG 联用热分析仪。样品质量为 (5.00 ± 0.50) mg, 实验温度范围为 20 ~ 600 °C, 气氛为氮气, 流动速度为 20 mL·min⁻¹。

2.2 DSC-TG 联用热分析

对 PETN 炸药、SD-33 粘结剂和 GI-920 炸药进行了升温速率分别为 5, 10, 20 K·min⁻¹ 的 DSC-TG 联用分析。PETN 和 GI-920 炸药在升温速率 5 K·min⁻¹ 的 DSC-TG 谱图分别见图 1、图 2。SD-33 粘结剂、PETN 和 GI-920 炸药在升温速率 5 K·min⁻¹ 的 TG 曲线见图 3。升温速率分别为 5, 10, 20 K·min⁻¹ 的 PETN 和 GI-920 炸药 TG 曲线分别见图 4、图 5。

从图 1 可知, 在 TG 曲线上, PETN 炸药热失重开始温度为 135.82 °C, 结束温度为 242.05 °C, 热失重率为 93.45%。同时, 在 DSC 曲线上, PETN 炸药先吸热熔化, 然后分解放热。从 134.42 °C 开始吸热, 峰温为 140.56 °C, 结束温度为 148.17 °C; 然后从 161.40 °C 开始放热, 峰温为 197.51 °C, 结束温度为 242.05 °C。

从图 2 可知, 在 TG 曲线上, GI-920 炸药热失重开

收稿日期: 2007-03-20; 修回日期: 2007-05-23

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。

始温度为 135.82 °C, 结束温度为 249.45 °C, 热失重率为 73.93%。同时, 在 DSC 曲线上, GI-920 炸药先吸热熔化, 然后分解放热。从 135.82 °C 开始吸热, 峰温为 141.86 °C, 结束温度为 153.10 °C, 吸热量为 $-103.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; 然后从 163.45 °C 开始放热, 峰温为 189.83 °C, 结束温度为 207.52 °C, 放热量为 $505.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由图 3 可知, PETN 与 GI-920 炸药的 TG 曲线趋势基本一致, 热分解机理属于同一类型。只是由于 GI-920 炸药含 20% 的 SD-33 粘结剂, 热分解深度小于 0.8, 在此温度范围的热失重主要是 GI-920 炸药中的 PETN 炸药。PETN 和 GI-920 炸药在 130 °C 以下均具有良好的热稳定性。

从图 4 可知, 升温速率分别为 5, 10, 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 PETN 炸药 TG 曲线趋势一致, 热失重开始温度均为 135.82 °C, 结束温度分别为 242.05 °C、269.70 °C 和 285.49 °C, 热失重率分别为 93.45%、95.80% 和 97.77%。

从图 5 可知, 升温速率分别为 5, 10, 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的

GI-920 炸药 TG 曲线趋势一致, 热失重开始温度均为 135.82 °C, 结束温度分别为 249.45 °C、303.83 °C 和 327.65 °C, 热失重率分别为 73.93%、76.73% 和 78.70%。

3 热分解动力学研究

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^[2-3]:

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{RF(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

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; 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 。如果选择相同的 α , $\lg \beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 由直线斜率计算活化能, 并用以求解热分解机理函数。由式(1)变换可得:

$$\lg F(\alpha) = \lg \left[\frac{AE}{R\beta} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

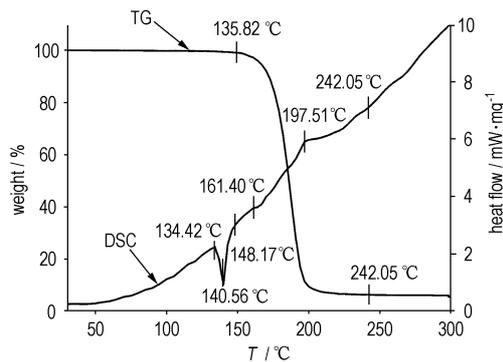


图 1 PETN 炸药在升温速率 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC-TG 曲线
Fig. 1 DSC-TG curves of PETN explosive at a heating rate of $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

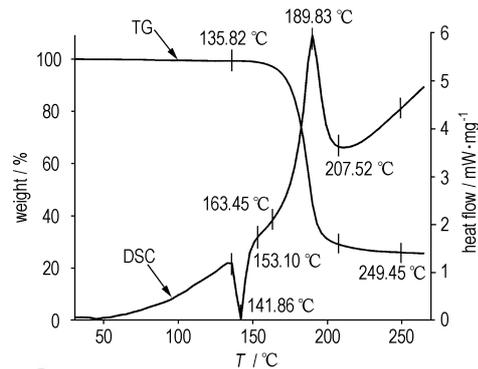


图 2 GI-920 炸药在升温速率 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC-TG 曲线
Fig. 2 DSC-TG curves of GI-920 explosive at a heating rate of $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

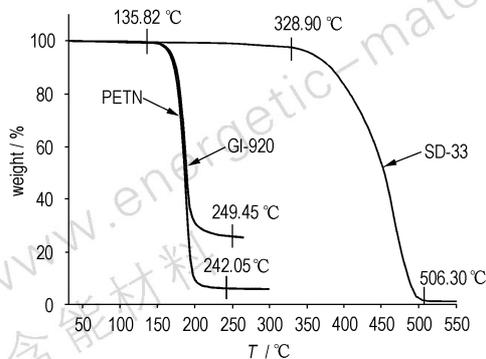


图 3 SD-33 粘结剂、PETN 和 GI-920 炸药在升温速率 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of SD-33 bonder, PETN and GI-920 explosive at a heating rate of $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

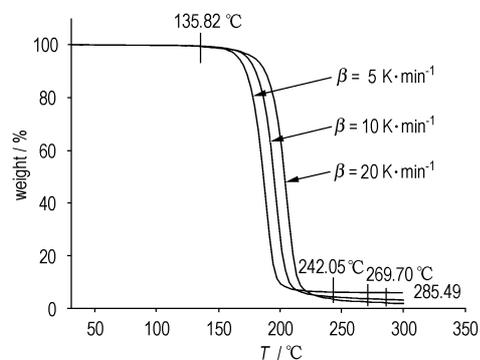


图 4 PETN 在不同升温速率的热失重曲线
Fig. 4 TG curves of PETN explosive at different heating rates

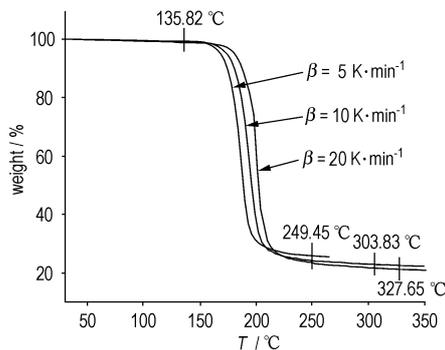


图 5 GI-920 在不同升温速率的热失重曲线

Fig. 5 TG curves of GI-920 explosive at different heating rates

式(2)中,对任何热分解机理函数, $\lg F(\alpha)$ 和 $1/T$ 呈线性关系。对某个假设的反应机理函数,若通过回归方法求得的分解活化能与式(1)求得的活化能接近,且线性相关系数好,即获得热分解的反应机理函数^[4]。

在升温速率分别为 5, 10, 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 PETN 炸药热失重曲线上,分别求取反应深度 $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ 时对应的反应温度 T , 再对假设的炸药热分解反应机理函数的相应 $\lg F(\alpha)$ 与 $1/T$ 进行线性回归分析。计算结果表明,对于 PETN 炸药的热分解, $\lg F(\alpha) = \lg[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$ 与 $1/T$ 回归所得的分解活化能与式(1)求得的活化能最接近。同时,在升温

速率分别为 $\beta = 5, 10, 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 GI-920 炸药热失重曲线上,分别求取反应深度 $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$ 时对应的反应温度 T , 再对假设的炸药热分解反应机理函数的相应 $\lg F(\alpha)$ 与 $1/T$ 进行线性回归分析。结果表明,对于 GI-920 炸药的热分解, $\lg F(\alpha) = \lg[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{3}{4}}$ 与 $1/T$ 回归所得的分解活化能与用式(1)求得的活化能最接近。计算结果分别见表 1~4。

线性回归分析结果表明, PETN 炸药的热分解属于 $n = 2/3$ 的成核和核生长机理, 反应机理函数的微分形式为: $f(\alpha) = \frac{1}{F'(\alpha)} = \frac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$, 故 PETN 炸药的热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{\frac{-E}{RT}}f(\alpha) = 6.410 \times 10^{15} \times (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}} \exp\left(-\frac{1.713 \times 10^4}{T}\right) \quad (3)$$

GI-920 炸药的热分解属于 $n = 3/4$ 的成核和核生长机理, 反应机理函数的微分形式为 $f(\alpha) = -\frac{4}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}}$, 故 GI-920 炸药的热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{\frac{-E}{RT}}f(\alpha) = 2.579 \times 10^{17} \times (1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1.876 \times 10^4}{T}\right) \quad (4)$$

表 1 PETN 炸药的热分解活化能计算数据

Table 1 Calculated data of thermal decomposition activation energy of PETN explosive

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

Note: 1) The value of E obtained by the integral isoconversional non-linear(NL-INT) method^[5].

表 2 GI-920 炸药的热分解活化能计算数据

Table 2 Calculated data of thermal decomposition activation energy of GI-920 explosive

α	T/K			$E/\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1}$	
	$\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	Ozawa's method	NL-INT ¹⁾
0.1	446.76	454.19	460.07	168.30	169.59
0.2	453.41	460.07	468.12	157.81	158.46
0.3	456.82	463.47	471.36	162.06	162.86
0.4	460.07	466.72	473.38	179.30	180.97
0.5	460.84	468.73	476.16	156.87	157.35
0.6	464.09	472.76	478.02	170.70	171.88
mean				165.84	166.85

Note: 1) The value of E obtained by NL-INT method.

表 3 PETN 的 $\lg F(\alpha)$ 对 $1/T$ 线性拟合结果
Table 3 Linear fitting results of $\lg F(\alpha)$ vs $1/T$ for PETN explosive

β /K · min ⁻¹	Eq. (2)				Eq. (1)	
	intercept	slope	r	E /kJ · min ⁻¹	A /s ⁻¹	E /kJ · min ⁻¹
5	16.7842	-7762	0.9986	141.30	3.697×10^{15}	
10	16.6516	-7845	0.9990	142.81	5.391×10^{15}	141.77
20	17.1258	-8212	0.9972	143.09	3.732×10^{15}	
mean				142.40	4.273×10^{15}	

表 4 GI-920 炸药的 $\lg F(\alpha)$ 对 $1/T$ 线性拟合结果
Table 4 Linear fitting results of $\lg F(\alpha)$ vs $1/T$ for GI-920 explosive

β /K · min ⁻¹	Eq. (2)				Eq. (1)	
	intercept	slope	r	E /kJ · min ⁻¹	A /s ⁻¹	E /kJ · min ⁻¹
5	18.5052	-8602	0.9951	156.60	1.755×10^{17}	
10	17.7363	-8383	0.9951	152.61	6.131×10^{16}	165.84
20	18.2011	-8726	0.9926	158.85	3.435×10^{17}	
mean				156.02	1.934×10^{17}	

4 结 论

(1) PETN 与 GI-920 炸药的 TG 曲线趋势基本一致,热分解机理属于同一类型。只是由于 GI-920 炸药含 20% 的 SD-33 粘结剂,热分解深度小于 0.8,在此温度范围的热失重主要是 GI-920 中的 PETN 炸药。PETN 和 GI-920 炸药在 130 °C 以下均具有良好的热稳定性。

(2) PETN 炸药的热分解属于 $n = 2/3$ 的成核和核生长机理,活化能为 $142.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子为 $4.273 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$,反应机理函数的微分形式为 $f(\alpha) = \frac{1}{F'(\alpha)} = \frac{3}{2}(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{3}}$,热分解动力学方

程为: $d\alpha/dt = 6.410 \times 10^{15} \times (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}} \exp(-\frac{1.713 \times 10^4}{T})$ 。

(3) GI-920 炸药的热分解属于 $n = 3/4$ 的成核和核生长机理,活化能为 $156.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子为 $1.934 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$,反应机理函数的微分形式为 $f(\alpha) = \frac{1}{F'(\alpha)} = \frac{4}{3}(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}}$,热分解动力学方程为: $d\alpha/dt = 2.579 \times 10^{17} \times (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}} \exp(-\frac{1.876 \times 10^4}{T})$ 。

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] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社,2001.
- [3] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of Chemical Society of Japan*,1965,38(11): 1881 - 1886.
- [4] 高大元,董海山,李波涛. 炸药热分解动力学研究及其应用[J]. 含能材料(增刊),2004. 307 - 310.
GAO Da-yuan,DONG Hai-shan,LI Bo-tao. Research and application of thermal decomposition kinetics for explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Supplement)*,2004. 307 - 310.
- [5] 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): 1 - 4.
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): 1 - 4.

Thermal Decomposition Kinetics of GI-920 Explosive

GAO Da-yuan, HE Song-wei, SHEN Yong-xing, ZHOU Jian-hua

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

Abstract: The thermal decomposition processes of PETN and GI-920 explosives were studied by DSC-TG at heating rates of 5,10 and 20 K · min⁻¹, respectively. The thermal decomposition kinetic parameters and the mechanism function of PETN and GI-920 explosives were obtained by Ozawa's method and the integral isoconversional non-linear method. The results show that the thermal decomposition mechanism of PETN and GI-920 explosives is classified as random nucleation and growth. The initial temperatures of the thermal decomposition of GI-920 explosive are approximately the same on TG curves with the different heating rates. DSC curve of the GI-920 explosive reveals an endothermic melting peak and an exothermic decomposition peak. The GI-920 explosive have good thermal stability below 130 °C. The activation energy, pre-exponential factor and mechanism function of the thermal decomposition process of GI-920 explosive are $156.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1.934 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ and $f(\alpha) = 4/3(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}}$, respectively. The thermal decomposition kinetic equation is $d\alpha/dt = 2.579 \times 10^{17} \times (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}} \exp(-\frac{1.876 \times 10^4}{T})$.

Key words: physical chemistry; GI-920 explosive; DSC-TG thermal analysis; kinetic parameter; mechanism function