

文章编号: 1003-1480 (2022) 05-0066-06

# 燃烧型催泪弹主装药热解特性及动力学研究

翟浩龙, 崔晓萍

(武警工程大学 装备管理与保障学院, 陕西 西安, 710086)

**摘 要:** 为研究某燃烧型催泪弹主装药的热解特性及相关动力学参数, 通过利用热重-差示扫描量热分析 (TG-DSC) 等分析测试手段, 对燃烧型催泪弹主装药的热解特性进行研究。运用 Starink 法、Flynn-Wall-Ozawa 法, 对各阶段的动力学参数进行计算, 确定了不同升温速率下的反应动力学参数。通过采用 Coats-Redfern 法计算对比各反应机理函数线性拟合的相关系数, 对各阶段的最可能的反应模型进行了预测。研究表明, 催泪弹主装药热解过程中各阶段发生的反应分别符合成核模型和反应级数模型, 热解的第 1 至 4 阶段分别对应的反应模型为 A3、F2、F3 和 F1。该模型为进一步探究该类催泪弹主装药剂的热解机理、深入研究改良配方奠定了一定的理论基础。

**关键词:** 催泪弹; 燃烧型; 主装药; 热解特性; 动力学

中图分类号: TJ55; TQ560.7 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.05.014

## Study on Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Main Charge of Combustion Tear Gas Bomb

ZHAI Hao-long, CUI Xiao-ping

(Equipment Management and Guarantee Institute, Engineering University of Armed  
Police Force of China, Xi'an, 710086)

**Abstract:** In order to study the pyrolysis characteristics and related kinetic parameters of the main charge of a combustion tear gas bomb, the pyrolysis characteristics of the main charge of a combustion tear gas bomb were studied by means of thermogravimetry differential scanning calorimetry (TG-DSC). Starink method and Flynn-Wall-Ozawa method were used to calculate the kinetic parameters of each stage, and the reaction kinetic parameters at different heating rates were determined. The most likely reaction model of each stage was predicted by calculating and comparing the correlation coefficients of linear fitting of reaction mechanism functions by Coats-Redfern method. The research shows that the reactions in each stage of the pyrolysis process of the main charge of tear gas bomb accord with the nucleation model and the reaction order model respectively. The reaction models corresponding to the first to fourth stages of pyrolysis are A3, F2, F3 and F1 respectively. This model lays a certain theoretical foundation for further exploring the pyrolysis mechanism of this kind of main charge of tear gas bomb and further studying the improved formula.

**Key words:** Tear bomb; Combustion type; Main charge; Pyrolysis characteristics; Dynamics

燃烧型催泪弹作为非致命武器家族中的重要成员, 因其具备的独特优点, 在防暴制暴等任务中发挥着重要的作用<sup>[1-3]</sup>。该类弹药主要以燃烧的方式, 将装填在弹体内的刺激剂装药释放出来, 并形成气溶胶烟

雾, 刺激有生目标的眼睛、皮肤及上呼吸道等器官, 使其短时间失去抵抗能力<sup>[4-5]</sup>。但是, 在实际使用过程中, 催泪弹主装药在燃烧分散催泪剂形成气溶胶的同时, 由于燃烧场的温度过高可能导致其发生热分解,

收稿日期: 2022-02-25

作者简介: 翟浩龙 (1989-), 男, 博士研究生, 主要从事非致命武器性能测试与优化技术研究。

通讯作者: 崔晓萍 (1975-), 女, 教授, 主要从事非致命武器及高性能材料研究。

进而影响催泪剂的有效利用率。目前,关于燃烧型发烟弹的研究主要涉及基础配方的热解性能以及提升安定性能方面等<sup>[6-9]</sup>。王红英等<sup>[10-11]</sup>将合成辣椒素(OC)作为刺激剂来调配该类主装药的配方组成,并对该类催泪弹主装药的辣椒素的有效利用率、感度、安定性、吸湿性等参数进行了测试,结果表明,该类混合药剂各项性能参数改善明显;薛田等<sup>[12]</sup>围绕催泪弹主装药中刺激剂主要成分邻氯苯亚甲基丙二腈(CS)的热分解性能进行了研究,并采用 TGA/DSC 研究了 CS 在不同升温速率时产生的热失重和热效应现象,结合傅里叶红外光谱联用对溢出气体进行分析,研究发现 CS 的热解产物与温度存在一定的关系,并指出 CS 应在不超过 450℃ 的环境中使用时为最佳。

上述文献均未直接对燃烧型催泪弹的主装药的热解性能及动力学参数展开研究,也未能对相关性能参数改善提升的影响机制进行深入全面的探究。因此,围绕燃烧型催泪弹主装药的热分解性能和动力学参数进行研究,对于研究改善主装药的燃烧温度环境,进而提升其所含催泪剂的有效利用率具有重要意义。本文利用同步热分析仪对燃烧型催泪弹主装药的燃烧和热解特性进行研究,确定不同升温速率下反应动力学参数,并进行动力学分析,深入了解反应过程及其机理,预测反应速率及难易程度,为该类主装药的优化设计和开发提供理论依据和必要的技术参数。

## 1 实验原材料和仪器

### 1.1 实验原材料

以调配好的某燃烧型 OC 催泪弹主装药为实验原料,其组成如表 1 所示。实验前,将主装药从药柱状态粉碎成粉末状态,并通过 40# 筛进行筛分,确保混合药剂具备较为均匀的粒径分布;而后称取一定质量的混合药剂放入 40℃ 的真空干燥箱中备用。

### 1.2 实验仪器

HS-STA-002 同步热分析仪(灵敏度 0.01mg),上海和晟仪器科技有限公司生产;分析天平(BSA224S-CW),德国赛多利斯仪器系统有限公司生产;智能

数显真空干燥箱(DHG-9140),上海东麓仪器设备公司生产。

表 1 某燃烧型 OC 催泪弹主装药的组成 (%)

Tab.1 Composition of main charge of a combustion OC tear gas bomb

| 组分 | W 催泪剂 OC | W 氯酸钾 | W 乳糖  | W 硝酸铵 | W 硝酸铵 |
|----|----------|-------|-------|-------|-------|
| 占比 | 25~30    | 22~28 | 27~35 | 5~10  | 5~10  |

### 1.3 热解特性实验的操作条件

测试开始前,首先对同步热分析仪进行差热分析基线和温度校准;而后将大约 8~10mg 的不同试样放入陶瓷坩埚中,分别以 5、10、15、20℃·min<sup>-1</sup> 加热速率将其从 30℃ 加热至 600℃。为避免环境影响,整个实验过程均在 N<sub>2</sub> 气氛下进行,通气速率为 40mL·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 主装药混合药剂热解特性分析

主装药混合药剂在不同升温速率下的实验结果如图 1 所示。

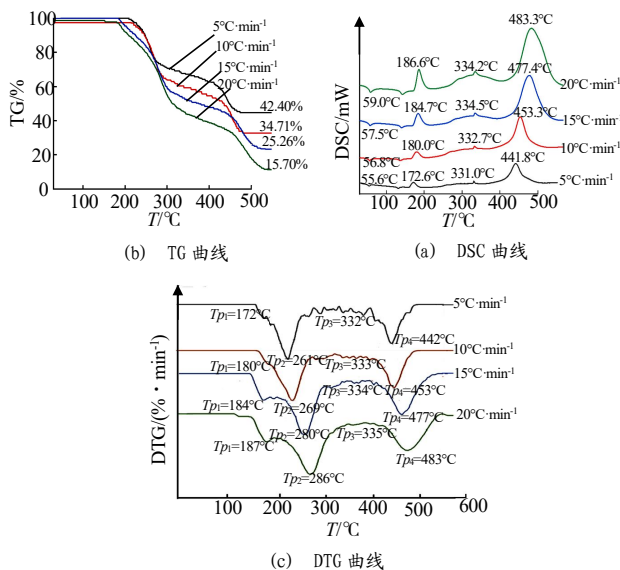


图 1 不同升温速率下主装药混合药剂的 TG-DSC-DTG 曲线

Fig.1 TG-DSC-DTG curve of main charge mixture at different heating rates

由图 1 可以看出,在温度为 150~550℃ 的温度区间内,混合药剂在不同升温速率条件下的热解曲线基本一致,其热解过程随温度升高大致可分为 4 个阶段:第 1 阶段与文献<sup>[6]</sup>中氯酸钾和乳糖反应的 TG-DSC 曲线中对应的放热峰温度基本一致,故判定此阶段为样品

中氧化剂氯酸钾和可燃剂乳糖的反应阶段, 温度为 160~240℃, 其失重率为样品总重的 7%~16%, 且该阶段的失重主要是反应放出气体引起的; 对比该阶段在不同升温速率下的失重比可以发现, 升温速率 $\beta=5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 该阶段的失重比相当, 约为 8% 左右, 但是之后随着升温速率的不断增大, 对应失重比不断增加,  $\beta=20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 对应失重比达到 15.2%。这可能是由于升温速率较慢时, 主装药中熔融状态下 OC 的存在, 导致该阶段反应产生的气体不能得到及时的释放。第 2 阶段为样品中刺激剂 OC 的热扩散和反应产生气体的释放阶段, 温度为 220~320℃, 其失重率在 20%~35% 之间, 且该阶段的失重率随着升温速率的增大而增加, 同时对应的 DTG 峰温也呈现增加的趋势。第 3 阶段为刺激剂 OC 开始发生热分解阶段, 温度为 290~430℃, 其失重率为 11%~13%, 该阶段的 DTG 曲线较为平缓, 没有比较明显的特征峰, 且该阶段内的 DSC 曲线对应 1 个较小的放热峰, 结合失重比, 考虑主要对应 OC 开始发生热分解<sup>[13]</sup>。第 4 阶段为样品中剩余组分的热分解阶段, 温度为 400~540℃, 且随着升温速率的增大, 该阶段对应的温度区间和特征峰的峰温均明显向高温方向偏移, 升温速率 $\beta=5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 样品约在 479℃ 开始出现失重平台,  $\beta=10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 样品约在 484℃ 开始出现失重平台, 而当 $\beta=15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 约在 530℃ 才出现失重平台,  $\beta=20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 约在 541℃ 开始出现失重平台期; 之所以出现较大的偏移主要是由于升温速率的增加不利于体系热量的累积, 使得混合药剂中物质晶格的变化产生一定的滞后, 进而导致混合药剂的热解温度区间出现了一定程度的延迟现象。

各阶段的起止温度及对应特征峰的峰温列于表 2, 对比发现, 不同升温速率下, 第 2 阶段和第 4 阶段随升温速率增大, 阶段内失重比增加明显。

此外, 对比终止温度发现, 随升温速率增大, 第 1 阶段终止温度相似, 而第 2、3、4 阶段终止温度则明显增加, 热解延迟现象明显; 对比失重比发现, 随着升温速率增大, 失重比增加明显,  $\beta=20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 样品残余量仅为 15.7%, 而 $\beta=5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 样品残余量为 42.4%, 相差较为明显。

表 2 主装药混合药剂各阶段的起止温度及对应特征值  
Tab.2 Starting and ending temperatures and corresponding characteristic values of each stage of main charge mixture

| $\beta(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$ | 阶段 1        |             |             |             | 阶段 2        |             |             |             |
|-----------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                               | $T_O$<br>/℃ | $T_P$<br>/℃ | $T_F$<br>/℃ | $M_L$<br>/% | $T_O$<br>/℃ | $T_P$<br>/℃ | $T_F$<br>/℃ | $M_L$<br>/% |
| 5                                             | 160         | 172         | 212         | 7.5         | 213         | 261         | 291         | 21.5        |
| 10                                            | 163         | 180         | 220         | 8.3%        | 221         | 269         | 298         | 25.4%       |
| 15                                            | 168         | 184         | 229         | 13.6%       | 230         | 280         | 313         | 28.4%       |
| 20                                            | 171         | 187         | 242         | 15.2%       | 243         | 286         | 326         | 34.7%       |

| $\beta(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$ | 阶段 3        |             |             |             | 阶段 4        |             |             |             |
|-----------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                               | $T_O$<br>/℃ | $T_P$<br>/℃ | $T_F$<br>/℃ | $M_L$<br>/% | $T_O$<br>/℃ | $T_P$<br>/℃ | $T_F$<br>/℃ | $M_L$<br>/% |
| 5                                             | 292         | 332         | 404         | 11.2        | 405         | 442         | 479         | 17.40       |
| 10                                            | 299         | 333         | 409         | 11.4        | 410         | 453         | 484         | 20.19       |
| 15                                            | 314         | 334         | 417         | 11.7        | 418         | 477         | 530         | 21.04       |
| 20                                            | 327         | 335         | 436         | 12.8        | 437         | 483         | 541         | 21.60       |

## 2.2 主装药混合药剂热解动力学分析

通过对该类主装药混合药剂热解数据的进一步处理, 可以得到相应阶段的热分解动力学数据, 以更深入地探究各阶段反应过程中的反应机理。

考虑本文采用的非等温条件下的热分析技术, 因此选用精度较高的 Starink 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法进行相应的热分解动力学参数计算<sup>[14]</sup>, 并采用 Coats-Redfern 方程对混合药剂每一阶段的热解反应模型进行预测, 进而确定每一阶段的反应类型, 为深入研究改善其燃烧环境提供一定的理论基础。

Starink 法的方程为:

$$\ln \frac{\beta}{T^{1.8}} = -1.008 \cdot \frac{E_a}{RT} + C \quad (1)$$

Flynn-Wall-Ozawa 法的方程为:

$$\ln \beta + 0.4567 \frac{E_a}{RT} = C \quad (2)$$

Coats-Redfern 法的方程可表示为:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E_a} \left( 1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式 (1)~(3) 中:  $\beta$  为升温速率;  $E_a$  为反应活化能;  $R$  为摩尔气体常数;  $A$  为反应指前因子。

通过将 17 种常见的  $g(\alpha)$  代入式 (3), 求解出  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  与  $1/T$  之间的线性相关系数。当求解出的线性相关系数达到最大时, 所选的  $g(\alpha)$  对应的反应模型即为样品在该阶段的反应模型。常用的 17 种反应模型详见表 3<sup>[15]</sup>。

Starink 法: 基于测得的不同升温速率主装药混合药剂的 TG-DTG 曲线, 得到混合药剂 4 个阶段的特征峰温度, 见表 2, 可求出样品在 4 个热解阶段下  $\ln(\beta/T_p^{1.8})$  与对应  $1/T_p$  的值, 并以  $1/T_p$  为自变量、 $\ln(\beta/T_p^{1.8})$  为因变量进行线性拟合, 进而得到拟合直线的斜率,

代入式 (1) 即可求得该阶段的活化能  $E_a$ 。  $\ln(\beta/T_p^{1.8})$  对  $1/T_p$  的线性拟合结果如图 2 所示, 各阶段的活化能  $E_a$  计算结果如表 4 所示, 相关系数  $R^2$  表示拟合结果的精确度, 越接近 1 表示可靠性越高。

表 3 17 种常见的固态物质热分解反应模型

Tab.3 17 common thermal decomposition reaction models of solid substances

| 反应模型                  | $g(\alpha)$                      | $f(\alpha)$                               | 简称   |
|-----------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|------|
| Power Law             | $\alpha$                         | 1                                         | P1   |
| Power Law             | $\alpha^{1/2}$                   | $2\alpha^{1/2}$                           | P2   |
| Power Law             | $\alpha^{1/3}$                   | $3\alpha^{2/3}$                           | P3   |
| Power Law             | $\alpha^{1/4}$                   | $4\alpha^{3/4}$                           | P4   |
| Power Law             | $\alpha^{3/2}$                   | $2/3\alpha^{1/2}$                         | P2/3 |
| Avrami-Erofeev        | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$         | $2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$       | A2   |
| Avrami-Erofeev        | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$         | $3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$       | A3   |
| Avrami-Erofeev        | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$         | $4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$       | A4   |
| One-Dimensional       | $\alpha^2$                       | $1/2\alpha$                               | D1   |
| Two-Dimensional       | $(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$                   | D2   |
| Three-Dimensional     | $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$         | $3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ | D3   |
| Ginstling-Brounshtein | $1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ | $3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$           | G-B  |
| First Order           | $-\ln(1-\alpha)$                 | $1-\alpha$                                | F1   |
| Second Order          | $(1-\alpha)^{-1}-1$              | $(1-\alpha)^2$                            | F2   |
| Third Order           | $[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$          | $(1-\alpha)^3$                            | F3   |
| Contracting area      | $1-(1-\alpha)^{1/2}$             | $2(1-\alpha)^{1/2}$                       | C2   |
| Contracting volume    | $1-(1-\alpha)^{1/3}$             | $3(1-\alpha)^{2/3}$                       | C3   |

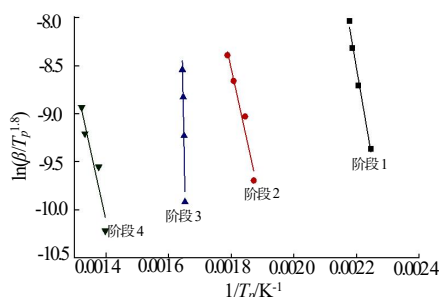


图 2 基于 Starink 法计算的主装药混合药剂热解各阶段活化能曲线

Fig.2 Activation energy curve of each stage of pyrolysis of main charge mixture calculated based on Starink method

表 4 基于 Starink 法计算的主装药混合药剂热解各阶段的活化能参数

Tab.4 Activation energy parameter of each stage of pyrolysis of main charge mixture calculated based on Starink method

| 阶段 | $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $R^2$   |
|----|---------------------------------------|---------|
| 1  | 156.06                                | 0.990 3 |
| 2  | 121.30                                | 0.980 8 |
| 3  | 137.69                                | 0.970 1 |
| 4  | 122.31                                | 0.956 2 |

由表 4 可以看出, 该类混合药剂样品在第 1 阶段活化能最大, 说明第 1 阶段内对应的反应需要外界给予一定的能量, 才能使其分子转变为活化分子, 这与阶段 1 所对应的化学反应相一致; 而第 2 阶段的活化能低于第 1 阶段, 同时又低于第 3 阶段, 表明混合药剂在第 1 阶段反应结束后能够自发地进行第 2 阶段的反应, 但是在第 2 阶段反应结束后难以自发地发生第 3 阶段的反应; 第 4 阶段的活化能低于第 3 阶段的活

化能, 则表明样品在第 3 阶段的反应结束后可自发地进行第 4 阶段的反应。

Flynn-Wall-Ozawa 法: 基于测得的 TG-DTG 曲线数据 (表 2), 以不同升温速率下的相同转化率  $\alpha$  对应的温度值  $T$  的倒数  $1/T$  为自变量,  $\ln\beta$  为因变量, 对所得数据点进行线性拟合, 进而得到直线斜率, 代入式 (2), 即可求得该阶段反应转化率  $\alpha$  对应的活化能  $E_a$ 。各阶段不同转化率  $\alpha$  对应的活化能  $E_a$  曲线如图 3 所示,  $E_a$  计算结果见表 5。

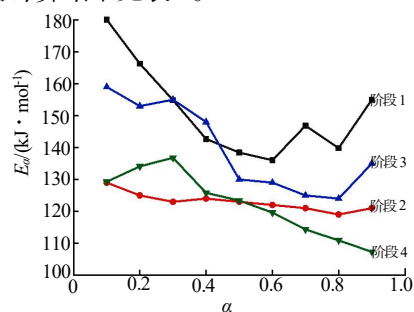


图 3 基于 Flynn-Wall-Ozawa 法求得的主装药混合药剂热解各阶段活化能曲线图

Fig.3 Activation energy curve of each stage of pyrolysis of main charge mixture obtained based on Flynn-Wall-Ozawa method

表 5 基于 Flynn-Wall-Ozawa 法求得的主装药混合药剂热解各阶段活化能参数

Tab.5 Activation energy parameters of each stage of pyrolysis of main charge mixture obtained based on Flynn-Wall-Ozawa method

| 转化率 | 阶段 1                                  |       | 阶段 2                                  |       | 阶段 3                                  |       | 阶段 4                                  |       |
|-----|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|
|     | $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $R^2$ | $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $R^2$ | $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $R^2$ | $E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $R^2$ |
| 0.1 | 180.06                                | 0.969 | 129.6                                 | 0.996 | 159.2                                 | 0.967 | 124.5                                 | 0.947 |
| 0.2 | 166.28                                | 0.984 | 124.5                                 | 0.989 | 152.8                                 | 0.978 | 129.7                                 | 0.955 |
| 0.3 | 151.86                                | 0.981 | 123.3                                 | 0.988 | 155.5                                 | 0.949 | 138.6                                 | 0.973 |
| 0.4 | 142.70                                | 0.973 | 124.1                                 | 0.993 | 147.2                                 | 0.958 | 137.4                                 | 0.967 |
| 0.5 | 138.44                                | 0.979 | 122.6                                 | 0.978 | 130.3                                 | 0.963 | 131.7                                 | 0.976 |
| 0.6 | 136.04                                | 0.971 | 122.3                                 | 0.988 | 129.1                                 | 0.944 | 126.6                                 | 0.954 |
| 0.7 | 145.87                                | 0.956 | 120.5                                 | 0.977 | 124.5                                 | 0.967 | 123.4                                 | 0.945 |
| 0.8 | 135.82                                | 0.978 | 119.2                                 | 0.965 | 123.7                                 | 0.964 | 112.7                                 | 0.978 |
| 0.9 | 170.06                                | 0.964 | 121.2                                 | 0.957 | 134.8                                 | 0.966 | 107.6                                 | 0.945 |
| 均值  | 151.90                                |       | 123.0                                 |       | 139.6                                 |       | 125.8                                 |       |

从表 5 可以看出, 基于 Flynn-Wall-Ozawa 法求得的混合药剂各阶段的活化能与表 4 中 Starink 法求得的各阶段的活化能基本一致, 这也进一步验证了基于以上方法求得动力学参数的可靠性。此外, 从图 3 可以看出, 样品热分解的第 1 阶段、第 3 阶段和第 4 阶段, 反应活化能都随  $\alpha$  的变化而变化, 表明这 3 个阶段反应过程为多步反应, 这与热解分析的结果基本一致; 在样品热分解的第 2 阶段,  $\alpha > 0.3$  时, 对应的反应活化能与转化率  $\alpha$  几乎呈独立的线性关系, 表明该阶段的范围内样品的热分解过程主要为单步的反应。

## 2.3 主装药混合药剂反应模型的预测

为了进一步探究主装药混合药剂热分解过程的反应机理,采用 Coasts-Redfern 法预测各阶段最可能的反应模型。依据表 3 常见的 17 种反应机理函数,不同阶段热解反应对应的  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  与  $1/T$  的线性拟合结果如图 4 所示,基于各反应机理函数线性拟合的相关系数见表 6。

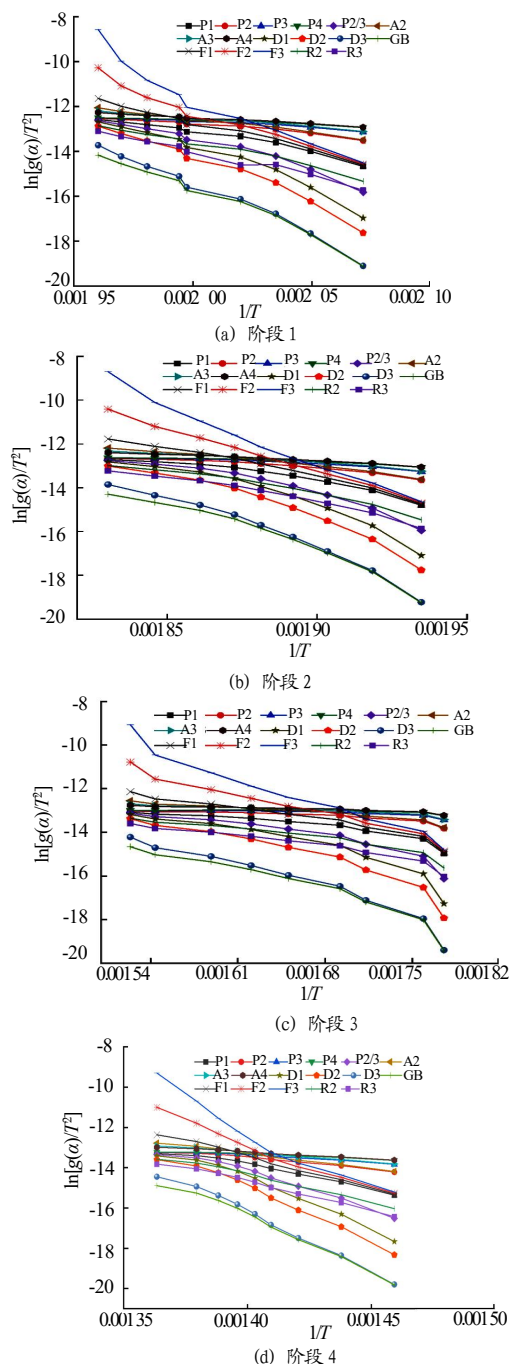


图4 基于 Coasts-Redfern 法求得的主装药混合药剂可能的反应机理模型拟合曲线

Fig.4 Fitting curve of possible reaction mechanism model of main charge mixture obtained based on Coasts-Redfern method

表6 基于 Coasts-Redfern 法求得主装药可能的反应机理模型的相关系数

Tab.6 The correlation coefficients of the possible reaction mechanism model of the main charge obtained based on the Coasts-Redfern method

| 模型   | 阶段 1    | 阶段 2    | 阶段 3    | 阶段 4    |
|------|---------|---------|---------|---------|
| P1   | 0.956 3 | 0.920 1 | 0.932 5 | 0.959 9 |
| P2   | 0.964 2 | 0.901 7 | 0.894 3 | 0.970 6 |
| P3   | 0.932 2 | 0.881 2 | 0.821 9 | 0.954 9 |
| P4   | 0.950 9 | 0.892 8 | 0.739 4 | 0.939 4 |
| P2/3 | 0.971 8 | 0.928 1 | 0.940 1 | 0.970 3 |
| A2   | 0.981 2 | 0.968 9 | 0.970 3 | 0.993 1 |
| A3   | 0.988 9 | 0.975 8 | 0.946 7 | 0.983 7 |
| A4   | 0.972 1 | 0.980 1 | 0.923 3 | 0.983 9 |
| D1   | 0.959 9 | 0.918 9 | 0.944 7 | 0.977 9 |
| D2   | 0.975 6 | 0.932 4 | 0.967 9 | 0.984 5 |
| D3   | 0.974 6 | 0.955 9 | 0.965 5 | 0.990 7 |
| G-B  | 0.981 3 | 0.961 0 | 0.956 7 | 0.985 3 |
| F1   | 0.985 6 | 0.979 6 | 0.972 7 | 0.992 3 |
| F2   | 0.976 5 | 0.991 3 | 0.986 2 | 0.981 9 |
| F3   | 0.944 3 | 0.980 6 | 0.986 9 | 0.953 2 |
| R2   | 0.969 4 | 0.946 9 | 0.953 7 | 0.986 3 |
| R3   | 0.981 5 | 0.967 5 | 0.964 2 | 0.989 7 |

由表 6 可以看出,主装药热解过程中各阶段发生的反应分别符合成核模型和反应级数模型,依次为 A3、F2、F3 和 F1。

## 3 结论

通过对燃烧型催泪弹主装药混合药剂进行热重分析,以及从动力学的角度对其热解过程进行分析,得出结论如下:

(1) 由该类型催泪弹主装药的热解 TG-DTG 曲线可知,其热解过程主要分为 4 个阶段:燃烧反应阶段、热扩散阶段、OC 开始热解阶段以及剩余乳糖和 OC 热解阶段。此外,对比各阶段终止温度发现,随升温速率增大,各阶段终止温度明显增加,热解延迟现象明显;对比失重比发现,随着升温速率增大,失重比增加明显。

(2) 基于 Starink 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法分别求得催泪弹主装药混合药剂各阶段的活化能,2 种方法所得结果基本一致。该类混合药剂样品在第 1 阶段反应活化能最高,其次是第 3 阶段、第 4 阶段和第 2 阶段,这表明样品在第 1 阶段反应结束后能够自发地进行第 2 阶段的反应,但是在第 2 阶段反应结束后难以自发地发生第 3 阶段的反应,而在第 3 阶段的反应

结束后可自发地进行第 4 阶段的反应。

此外,由 Flynn-Wall-Ozawa 法求得的混合药剂各阶段活化能曲线图表明,样品热分解的第 1 阶段、第 3 阶段和第 4 阶段的反应过程均为多步反应,这与热解分析的结果基本一致;在样品热分解的第 2 阶段, $\alpha > 0.3$  时,热分解过程主要为单步的反应。

(3) 基于 Coats-Redfern 法来预测各阶段最可能的反应模型,通过计算对比各反应机理函数线性拟合的相关系数,可以得出各阶段发生的反应分别符合成核模型和反应级数模型,热解的第 1 至 4 阶段分别对应的反应模型为 A3、F2、F3 和 F1。该模型虽然不能完全涵盖主装药的热解机理,但模型相对简单,可用于主装药混合药剂配方的优化设计和工艺优化。

#### 参考文献:

- [1] 王志刚,郭三学.催泪弹非致命效能分析计算[J].兵工学报,2017,38(1):59-63.
- [2] 曲鹏豪,王丽娜.国内外催泪弹发展历程及现状[J].化工管理,2014(35):33-34.
- [3] 杨建辉,王静波.我国防化部队非致命武器:爆炸/燃烧型催泪弹[J].轻兵器,2015(3):24-27.
- [4] 朱文坤,郭三学.爆炸式催泪弹非致命效应评估研究[J].火力与指挥控制,2015,40(9):65-67,76.
- [5] 崔晓萍,马永忠,杨健.某型枪射催泪弹的可靠性研究[J].爆破器材,2018,47(2):47-53.
- [6] Hosseini S G, Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S. Thermal decomposition of pyrotechnic mixtures containing sucrose with either potassium chlorate or potassium perchlorate [J]. Combustion and Flame, 2005, 141(3): 322-326.
- [7] Eslami A, Hosseini S G, Pourmortazavi S M. Thermo-analytical investigation on some boronfuelled binary pyrotechnic systems[J]. Fuel, 2008, 87(15-16): 3 339-3 343.
- [8] Tabacof A, Calado V M A. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry for investigating the stability of yellow smoke powders[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 128(1): 387-398.
- [9] Eslami A, Hosseini S G. Improving safety performance of lactose-fueled binary pyrotechnic systems of smoke dyes[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 104(2): 671-678.
- [10] 王红英,康凯.常用控暴剂及其分散技术[J].国防科技,2017,38(4):29-34.
- [11] 王红英,牟瑛琳,宿世春,等.一种刺激型发烟剂的性能研究[J].火工品,2013(1):36-38.
- [12] 薛田,崔庆忠,吕宁.邻氯苯亚甲基丙二腈的热分解性能研究[J].质谱学报,2016,037(01):23-30.
- [13] Haolong Z, Xiaoping C. Thermal behavior test and characterization of a capsicum oleoresin (OC) composite material used for burning tear bomb[C]//Journal of Physics:Conference Series. IOP Publishing, 2021.
- [14] Zhang X, Ziemer K S, Weeks B L. Combustion synthesis of N-doped three-dimensional graphene networks using graphene oxide-nitrocellulose composites[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2019, 2(3): 492-500.
- [15] Pouretedal H R, Loh Mousavi S. Study of the ratio of fuel to oxidant on the kinetic of ignition reaction of Mg/Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Mg/Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pyrotechnics by non-isothermal TG/DSC technique[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 132(2): 1 307-1 315.