

УДК 536.46

## ВЗРЫВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. Гао, Ц. Ли, Ю. Ли, С.-Ц. Янь, Цз.-Л. Юй, С.-Я. Чжан

Даляньский технологический университет, 116024 Далянь, Ляонин, Китай, gaoweidlut@dlut.edu.cn

Экспериментально исследованы взрывчатые свойства порошков частиц полиметилметакрилата (ПММА) диаметром 100, 800 нм и 30 мкм. Установлено, что при низкой концентрации, благодаря высокой удельной поверхности, максимальная скорость роста давления взрыва и его значения для частиц размером 100 нм значительно больше, чем у частиц размером 800 нм и 30 мкм. При концентрации больше  $250 \text{ г/м}^3$  интенсивность взрыва частиц размером 100 нм становится меньше, чем у частиц размером 800 нм, но остается выше, чем у 30-микронных частиц, из-за склонности первых к агломерации. Наибольшие значения давления взрыва увеличиваются с ростом концентрации для всех типов частиц, достигая максимума при концентрации  $250 \text{ г/м}^3$ , но при концентрации больше  $500 \text{ г/м}^3$  они меняются незначительно. В соответствии с классификацией материалов на основе индекса дефлаграции наночастицы ПММА представляют большую опасность взрыва и дают большую его интенсивность, чем частицы микронного размера.

Ключевые слова: взрыв пыли, наночастицы ПММА, максимальное давление взрыва, индекс дефлаграции, эффект агломерации.

DOI 10.15372/FGV20160116

### ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы широко используются в различных областях: при производстве магнитных материалов для записи информации, материалов солнечных батарей, высокопрочной керамики и т. д. Однако по сравнению с микроматериалами они имеют большую удельную поверхность, большую поверхностную энергию и большее число атомов на поверхности частицы по отношению к числу атомов в объеме частицы, что ведет к потенциальной опасности возникновения взрыва.

Предыдущие исследования в основном были сосредоточены на определении избыточного давления и скорости его нарастания при взрыве металлических наночастиц. Авторы работы [1] пришли к заключению, что давление при взрыве пыли наночастиц алюминия безусловно выше, чем при взрыве частиц микронного размера. Кроме того, они предположили, что высокая удельная поверхность частиц прямо влияет на поступление кислорода к ним и, следовательно, определяет развитие взрыва. В работах [2, 3] установлено, что уменьшение размера частиц увеличивает риск воспламенения и

взрыва нанопыли. В [4] отмечалось, что во многих исследованиях воспламеняемости и взрывчатости металлической пыли отсутствует информация о размере частиц высокодисперсной фракции, между тем такие измерения необходимы, по крайней мере для частиц размером вплоть до 1 мкм. В [5] не обнаружено явного различия в максимальном давлении взрыва и скорости его нарастания при изменении диаметра наночастиц, в то время как для частиц микронного размера максимальное давление взрыва быстро уменьшается с ростом их размера. В [6] установлено, что интенсивность взрыва наночастиц не обязательно будет больше, чем взрыва микрочастиц, из-за сильного взаимодействия между частицами, которое приводит к их сильной агломерации. В работе [7] показано, что большинство наночастиц могут быть агрегированы и характерный размер агрегированных частиц может стать доминирующим фактором при взрыве пыли.

В настоящее время взрывные характеристики органических наночастиц изучены намного меньше по сравнению с металлическими наночастицами. В данной работе исследуется различие взрывных характеристик микро- и наночастиц полиметилметакрилата (ПММА) и, кроме того, влияние агломерации частиц размером 100 и 800 нм на эти характеристики.

© Gao Wei, Li Jian, Li Yue, Yan Xingqing, Yu Jianliang, Zhang Xinyan, 2016.

School of Chemical Machinery, Dalian University of Technology, 116024 Dalian, China.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Двухслойная взрывная камера объемом 20 л сконструирована согласно требованиям ASTM E1226 [8] и изготовлена из нержавеющей стали. Для установления начальной температуры в камере перед опытом ее оболочку заполняли водой или другой жидкостью. Подача пыли осуществлялась сжатым воздухом при давлении  $p = 15$  бар через быстродействующий клапан в нижней части камеры. Чтобы избежать эффектов пережатия, для инициирования взрыва использовали химический воспламенитель с энергией 0.5 кДж [9–12]. Эксперименты проводили при давлении 1.01 бар и температуре окружающей среды 25 °С следующим образом. После установки воспламенителя и заполнения камеры для порошка нужным количеством частиц ПММА 20-литровую камеру вакуумировали до давления 0.6 бар. Затем камеру для порошка заполняли воздухом под давлением 15 бар. После этого открывался быстродействующий клапан, и через 60 мс инициировался воспламени-

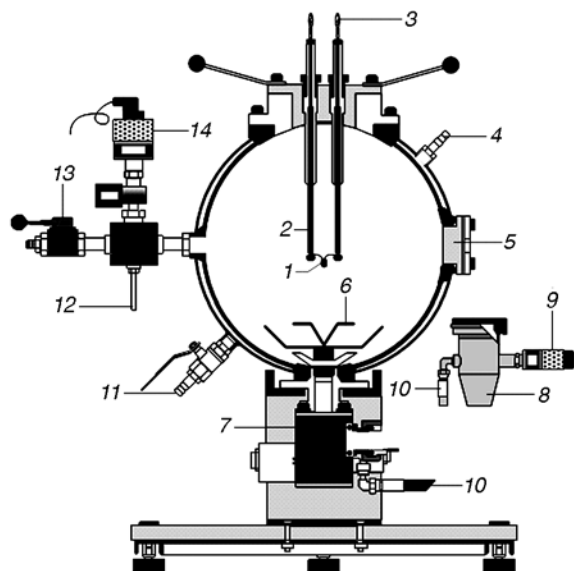


Рис. 1. Схема сферической взрывной камеры:

1 — химический воспламенитель, 2 — электроды, 3 — выводы воспламенителя, 4 — ввод воды, 5 — герметичное вентиляционное отверстие, 6 — отбойник, 7 — клапан для газа и порошка, 8 — камера для порошка, 9 — датчик давления, 10 — линия повышенного давления, 11 — выход воды, 12 — вакуумированная линия, 13 — выпускной клапан, 14 — датчик давления

Таблица 1

Характеристики частиц ПММА

Молекулярная структура	Марка образца	Заданный размер частиц
	MP-300	100 нм
	MX-80H3wT	800 нм
	MZ-30H	30 мкм

тель.

Для экспериментов использовали частицы ПММА, поставленные фирмой Soken Chemical Co., Ltd. Характеристики частиц представлены в табл. 1. Распределение частиц по размерам получено на Malvern Mastersizer 2000 и приведено на рис. 2, а также в табл. 2. Из гистограммы видно, что для частиц ПММА размерами  $d_p = 30$  мкм и 800 нм расхождение между измеренными и регламентированными фирмой величинами незначительное. Однако оно оказалось существенным для частиц размером 100 нм. Например (см. табл. 2), средние диаметры Саутера  $D_{3,2}$  для трех видов частиц ПММА равны 10.486, 0.870 и 24.080 мкм. На основании этих результатов сделан вывод, что сильное взаимодействие между 100-нанометровыми частицами приводит к их агломерации, в результате чего регистрируются большие диаметры, чем указаны в паспорте поставки. Регистрацию микроструктуры частиц и измерение их диаметров проводили с использованием сканирующего электронного микро-

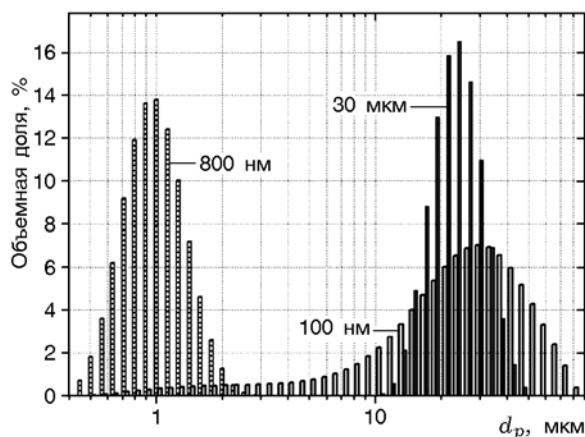


Рис. 2. Распределение частиц по размерам

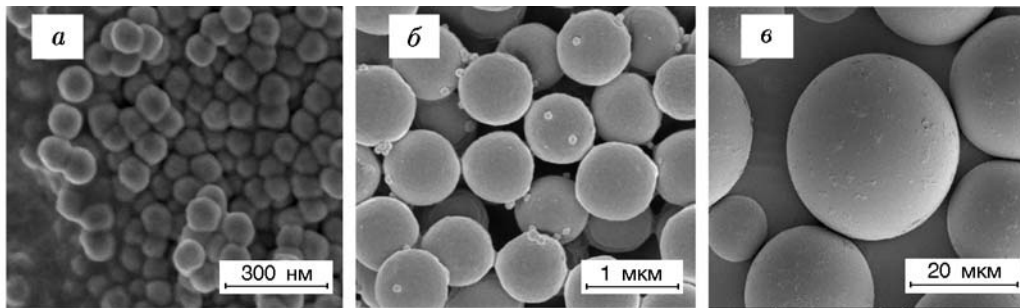


Рис. 3. Фотографии со сканирующего электронного микроскопа частиц ПММА различных диаметров

Таблица 2  
Измеренные гранулометрические характеристики частиц ПММА

Марка образца	Диаметр, мкм				
	$D_{4,3}$	$D_{3,2}$	$D[10]$	$D[50]$	$D[90]$
MP-300 (100 нм)	24.9	10.5	6.2	22.5	46.8
MX-80H3wT (800 нм)	0.97	0.9	0.6	0.9	1.4
MZ-30H (30 мкм)	28.974	24.1	16.5	24.5	43.2

Примечания.  $D_{4,3}$  и  $D_{3,2}$  — средние диаметры, вычисляемые по формуле

$$D_{m,n} = m^{-n} \sqrt[n]{\left( \sum_{i=1}^k D_i^m N_i \right) / \left( \sum_{i=1}^k D_i^n N_i \right)},$$

где  $m, n$  — целые числа, задающие порядок среднего диаметра,  $k$  — число размерных интервалов в гистограмме,  $N_i$  — число частиц в  $i$ -м интервале гистограммы,  $D_i$  — середина  $i$ -го интервала. Числовые параметры  $D[10]$ ,  $D[50]$ ,  $D[90]$  характеризуют кумулятивные функции распределения по размерам объемной (в процентах) доли частиц. Так, например, значение  $D[10] = 6.2$  мкм показывает, что суммарный объем частиц размером мельче 6.2 мкм составляет 10 % общего объема всех частиц, остальное — частицы крупнее этого размера.

скопа. Как видно из представленных на рис. 3 фотографий, частицы всех трех типов сферические.

Для определения термостабильности частиц ПММА рассматриваемых размеров проведен термогравиметрический анализ при скорости нагрева 10 К/мин (рис. 4). Видно, что частицы номинального размера 800 нм начинают разлагаться раньше, чем частицы двух других типов, при этом максимальная скорость потери массы лежит в диапазоне температуры  $T = 250 \div 300$  °С. В отличие от этого, скорость

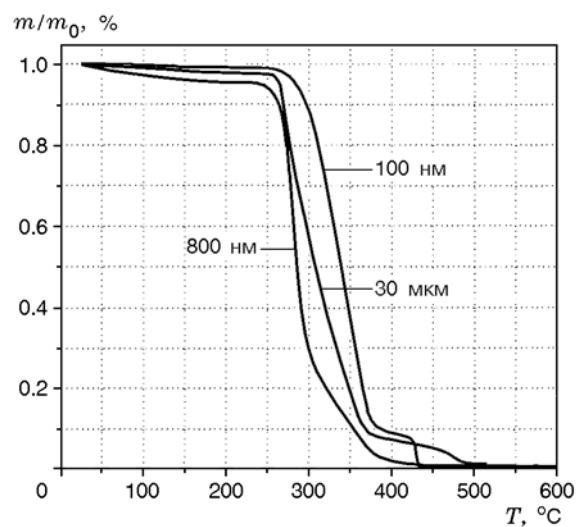


Рис. 4. Кривые ТГА (10 К/мин) для частиц ПММА различных диаметров

разложения частиц размером 100 нм оказалась наименьшей из-за сильной связи между частицами. При  $T > 500$  °С потеря массы частиц всех трех типов достигла  $m/m_0 = 100$  %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Характер изменения давления

Профили давления при взрыве пыли в камере при различных концентрациях частиц представлены на рис. 5. Каждый эксперимент повторялся по меньшей мере три раза.

Из рис. 5,а следует, что при концентрации  $C = 100$  г/м<sup>3</sup> раньше всего инициируется взрыв в смеси частиц размером 800 нм, но скорость роста давления и его максимум меньше, чем у 100-нанометровых частиц ( $p_{\max} = 6.6$  бар). Максимальное давление при взрыве

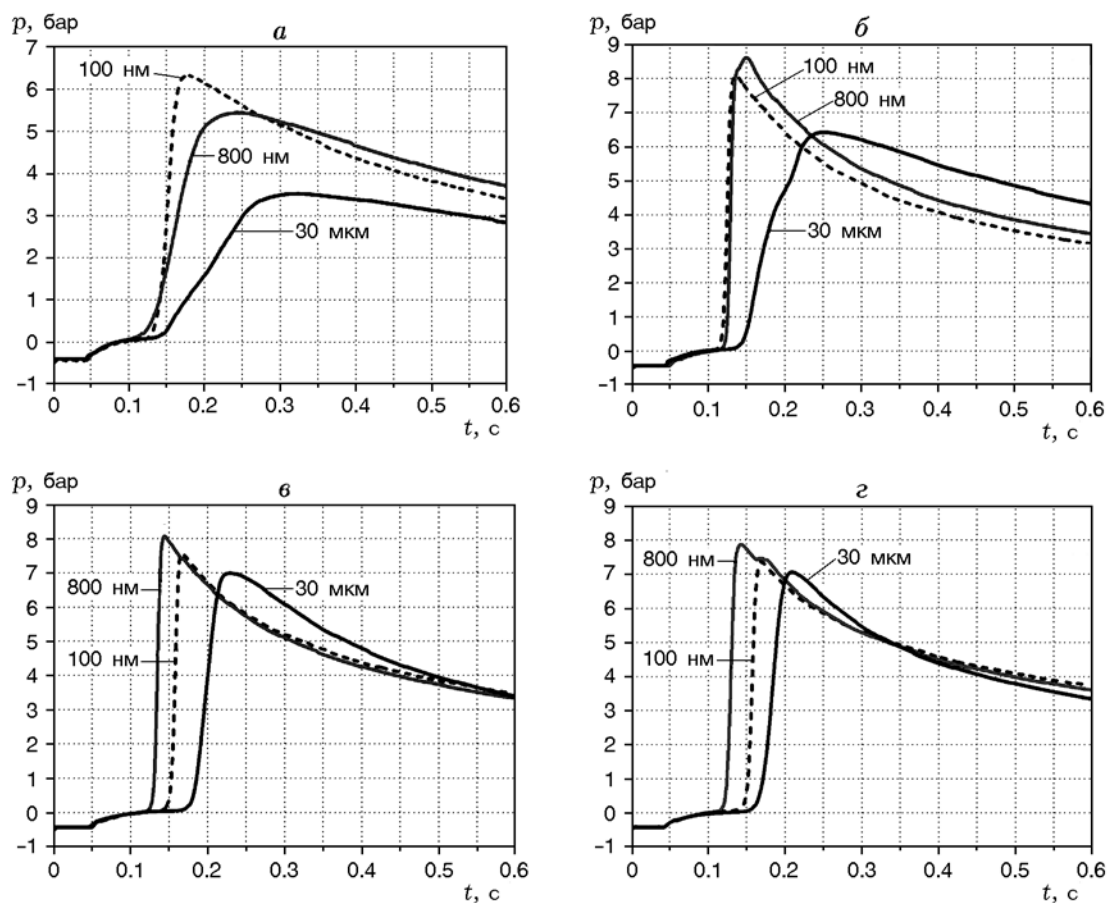


Рис. 5. Профили давления при концентрации пыли 100 (а), 250 (б), 500 (в) и 750 г/м<sup>3</sup> (г)

ве 30-микронных частиц ПММА оказалось минимальным среди всех типов частиц:  $p_{\max} = 3.5$  бар. С одной стороны, после того как частицы полностью диспергируются, влияние агломерации уменьшается из-за увеличения расстояния между взвешенными частицами при более низких концентрациях. С другой стороны, достаточное количество кислорода контактирует с большей площадью 100-нанометровых частиц, обеспечивая большую полноту сгорания частиц. Оба этих обстоятельства приводят к росту максимального давления взрыва и скорости повышения давления.

При увеличении концентрации до 250 г/м<sup>3</sup> развитие взрыва пыли 800-нанометровых частиц проходит практически так же, как у частиц размером 100 нм, но максимальное давление при этом больше, чем при взрыве 100-нанометровых частиц. Следует заметить, что хотя максимальное давление у всех трех типов частиц достигается при  $C = 250$  г/м<sup>3</sup>, оно, а также скорость роста давления остаются вы-

ше, чем при взрыве микрочастиц ПММА любой концентрации.

Ограниченное количество кислорода в камере приводит к неполному взрыву распыленных частиц при дальнейшем росте концентрации до 500 и 750 г/м<sup>3</sup>, что, в свою очередь, уменьшает время горения (от инициирования до достижения  $p_{\max}$ , см. рис. 5, в, г). При этом максимальное давление несколько уменьшается по сравнению со взрывом частиц с концентрацией 250 г/м<sup>3</sup>. Отметим, что развитие взрыва 800-нанометровых частиц происходит быстрее, чем частиц размером 100 нм и 30 мкм, из-за высокой скорости разложения, что находится в соответствии с результатами термогравиметрического анализа. Развитие взрыва при  $C > 500$  г/м<sup>3</sup> мало меняется, поэтому результаты при  $C = 1000$  г/м<sup>3</sup> в работе не приведены, хотя взрыв также происходил.

Наночастицы обладают большей удельной поверхностью и более высокой поверхностной энергией по сравнению с микрочастицами. При

низкой концентрации пыли между взвешенными частицами достаточно большое расстояние. В результате интенсивность взрыва наночастиц существенно зависит от их диаметра. В противоположность этому, при высокой концентрации частиц небольшое расстояние между ними и высокая поверхностная энергия оказывают благоприятное влияние на агломерацию наночастиц, что приводит к снижению скорости роста давления и его максимального значения. В целом интенсивность взрыва наночастиц ПММА больше, чем частиц микронного размера.

### Максимальное давление взрыва

Зависимость максимального давления взрыва от концентрации пыли показана на рис. 6. При  $C < 200 \text{ г/м}^3$  (зона I) максимальное давление взрыва возрастает с уменьшением размера частиц из-за меньшего влияния агломерации.

Максимальное давление взрыва частиц всех трех диаметров наблюдается в диапазоне  $C = 200 \div 500 \text{ г/м}^3$  (зона II), т. е. при меньшей концентрации, чем у металлических частиц. С увеличением концентрации пыли ограниченный запас кислорода в камере приводит к меньшей скорости горения и в результате к взрыву с меньшей интенсивностью. При дальнейшем росте концентрации частиц и, соответственно, уменьшении концентрации кислорода в камере до определенного предела исследуе-

мые параметры взрыва практически не меняются (зона III на рис. 6). На практике сгорание было устойчивым при концентрации кислорода в воздухе выше 10 %.

### Индекс дефлаграции

Максимальная скорость роста давления зависит от объема камеры. Произведение максимальной скорости роста давления на корень кубический из объема является постоянным (кубический закон) и называется индексом дефлаграции ( $K_{st}$ ) [13, 14]:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max} V^{1/3} = \text{const} \equiv K_{st}.$$

Здесь  $V$  — объем камеры. В действительности,  $K_{st}$  зависит от скорости горения и пикового давления и может использоваться для сравнения и оценки горения частиц разных диаметров.

На рис. 7 показана зависимость  $K_{st}$  от концентрации пыли ПММА. При любой концентрации частиц размером 30 мкм  $K_{st} < 100 \text{ бар} \cdot \text{м/с}$ , однако для частиц ПММА диаметром 100 и 800 нм  $K_{st} > 150 \text{ бар} \cdot \text{м/с}$  при всех экспериментальных концентрациях, за исключением  $C = 100 \text{ г/м}^3$ . Хотя значение  $K_{st}$  было самым большим для частиц размером 100 нм при  $C = 250 \text{ г/м}^3$ , интенсивность взрыва этих частиц ниже, чем 800-нанометровых при других концентрациях. На этом основании

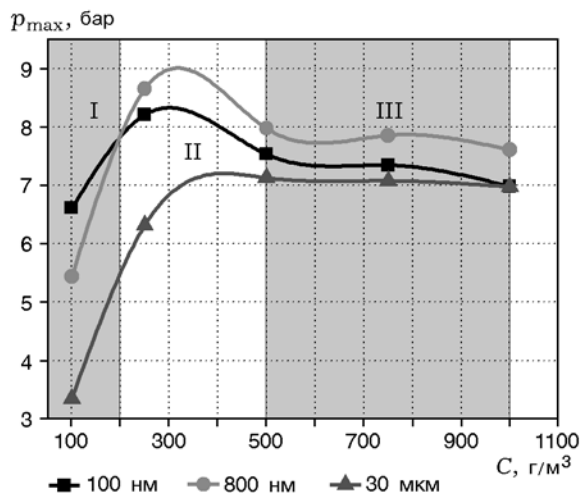


Рис. 6. Зависимость максимального давления от концентрации пыли

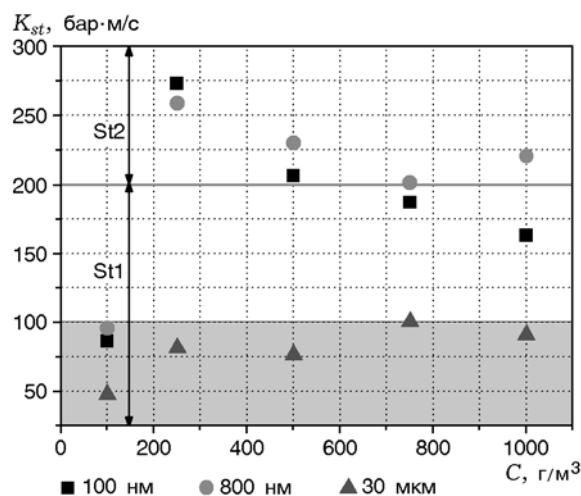


Рис. 7. Зависимость параметра  $K_{st}$  от концентрации пыли

Таблица 3

## Классификация взрывов пыли

$K_{st}$ , бар·м/с	Ранг	Интенсивность	Рост взрываемости
$0 < K_{st} < 200$	Группа St1	Слабая	↓
$200 \leq K_{st} < 300$	Группа St2	Сильная	
$K_{st} \geq 300$	Группа St3	Очень сильная	

сделан вывод, что поверхностная энергия связи и межатомные силы стимулируют агломерацию частиц пыли диаметром 100 нм, что влияет на интенсивность взрыва.

В соответствии с критерием интенсивности взрывов пыли  $K_{st}$ , в Испытательном центре Германии по исследованию взрыва пыли материалы были разделены на три группы по степени взрывоопасности (табл. 3). Несмотря на то, что частицы размером 800 и 100 нм отнесены к одной и той же группе, при низкой концентрации риск взрыва выше у 100-нанометровых частиц пыли, что, очевидно, отличается от результатов экспериментов с наночастицами металла.

В работе [2] установлено, что при взрыве алюминиевого порошка с размером частиц 200 нм максимальное давление намного больше, чем при взрыве порошка с размером частиц 100 нм (рис. 8). На интенсивность взрыва наночастиц органических веществ существенное влияние оказывает также степень агломерации. В [15] выдвинуто предположение, что порошки содержат определенное число связей между частицами и, за исключением тех слу-

чаев, когда агломераты частиц подвергаются воздействию очень больших сил сдвига, эти связи не могут быть разрушены. Именно поэтому агломерация в описанных выше экспериментах играла значительную роль при взрыве наночастиц ПММА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди всех типов исследованных частиц ПММА при низкой концентрации пыли скорость роста давления и пик давления достигают максимальных значений при взрыве частиц размером 100 нм из-за меньшего влияния агломерации. Наоборот, при высокой концентрации частиц усиление агломерации приводит к тому, что максимальное давление при взрыве 800-нанометровых частиц больше, чем 100-нанометровых. Эти результаты отличаются от наблюдаемых в экспериментах с металлическими наночастицами.

Максимальное давление взрыва всех трех типов частиц достигается при концентрации 250 г/м<sup>3</sup>. При концентрациях, больших 500 г/м<sup>3</sup>, давление становится постоянным. Согласно критерию  $K_{st}$  частицы размером 800 и 100 нм относятся к группе более опасных (St2 в табл. 3). Это означает, что при промышленном использовании следует уделять больше внимания предотвращению взрывов пыли из наночастиц.

Авторы выражают благодарность Фонду фундаментальных исследований ведущих университетов Китая (NO. DUT14RC (3)061) и Китайскому фонду поддержки докторских диссертаций (№ 201 4M560213) за финансовую помощь, а также компании «Soken Chemical Co., Ltd» за предоставленные образцы частиц ПММА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Li W. X., Wei W. J. Experimental study on the explosive characteristics of nano-aluminum pow-

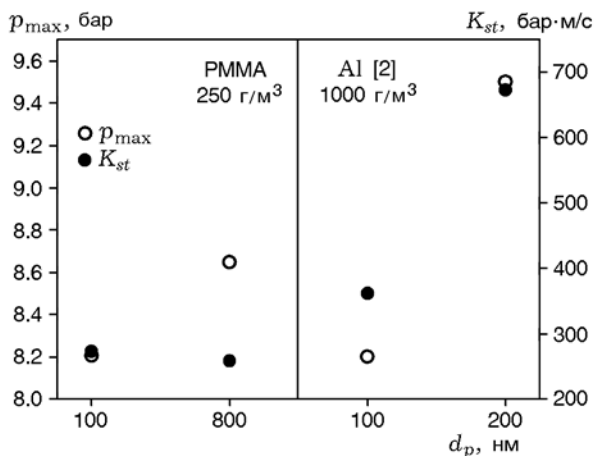


Рис. 8. Взрывные характеристики наночастиц ПММА и алюминия

- der // J. China Univ. Min. Technol. — 2010. — V. 39, N 4. — P. 475–479.
2. **Bouillard J., Vignes A., Dufaud O., Perrin L., Thomas D.** Ignition and explosion risks of nanopowders // J. Hazard. Mater. — 2010. — V. 181, N 1-3. — P. 873–880.
  3. **Dufaud O., Vignes A., Herry F., Perrin L., Bouillard J.** Ignition and explosion of nanopowders: something new under the dust // J. Phys.: Conf. Ser. — 2011. — V. 304. — 012076. — (Intern. Conf. on Safe Production and Use of Nanomaterials, 2011).
  4. **Eckhoff R. K.** Dust explosion hazards in the ferro-alloys industry // Proc. 52nd Electric Furnace Conf., November, 13–16 1994, Nashville, TN, USA. — Warrendale, PA, USA: The Iron and Steel Soc. Inc., ISBN 0-932897-97-5, 1995. — P. 283–302.
  5. **Li Q. Z., Lin B. Q., Li W. X., Zhai C., Zhu C.** Explosion characteristics of nano-aluminum powder–air mixtures in 20 L spherical vessels // Powder Technol. — 2011. — V. 212, N 2. — P. 303–309.
  6. **Eckhoff R. K.** Does the dust explosion risk increase when moving from  $\mu\text{m}$ -particle powders to powders of nm-particles // J. Loss Prev. Process Ind. — 2012. — V. 25, N 3. — P. 448–459.
  7. **Dobashi R.** Risk of dust explosions of combustible nanomaterials // J. Phys.: Conf. Ser. — 2009. — V. 170. — 012029. — (Intern. Conf. on Safe Production and Use of Nanomaterials, 2009).
  8. **E1226.** Standard Test Method for Explosibility of Dust Clouds / Amer. Soc. for Testing Materials. — West Conshohocken, USA, 2010.
  9. **Dastidar A. G., Amyotte P.** Explosibility boundaries for fly ash/pulverized fuel mixtures // J. Hazard. Mater. — 2002. — V. 92, N 2. — P. 115–126.
  10. **Meyers T. J.** Reducing aluminum dust explosion hazards: case study of dust inerting in an aluminum buffing operation // J. Hazard. Mater. — 2008. — V. 159, N 1. — P. 72–80.
  11. **Yan X. Q., Yu J. L.** Dust explosion venting of small vessels at the elevated static activation overpressure // Powder Technol. — 2014. — V. 261. — P. 250–256.
  12. **Gao W., Zhong S. J., Miao N., Liu H. Y.** Effect of ignition on the explosion behavior of 1-Octadecanol/air mixtures // Powder Technol. — 2013. — V. 241. — P. 105–114.
  13. **Bartknecht W.** Brenngas- und Staubexplosionen, Forschungsbericht F45.Koblenz Bundesinstitut für Arbeitsschutz. — Federal Republic of Germany, 1978.
  14. **Bartknecht W.** Explosionen, Ablauf und Schutzmaßnahmen. — Berlin: Springer Verlag, 1981.
  15. **Eckhoff R. K.** Understanding dust explosions. The role of powder science and technology // J. Loss Prev. Process Ind. — 2009. — V. 22. — P. 105–116.

*Поступила в редакцию 11/IX 2014 г.,  
в окончательном варианте — 9/III 2015 г.*

---