

文章编号: 1006-9941(2002)01-0046-03

六硝基六氮杂异伍兹烷的热分解 反应动力学研究

陈松林, 刘家彬, 尉淑琼, 苏强

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在真空条件下,用高灵敏度布氏压力计研究了六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)的热分解过程。在110~140℃范围内,分解深度为0.1%时,所需分解温度与时间的关系式为: $\lg \tau = -24.3300 + 9.971.76/T$ 。从关系式得到表观活化能和表观指前因子,据此推出在70℃时,CL-20的有效储存寿命为43.8年。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20); 热分解; 布氏压力计法; 动力学参数

中图分类号: TQ564; O626.2; O643

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)是近几年来合成的新型高密度、高能量、高爆压、高爆速的笼形化合物。北京理工大学于永忠^[1]等人在国内率先合成出来,并报道了其合成方法。北京理工大学欧育湘^[2]对CL-20的晶型等做了研究。南京理工大学张骥^[3]等对CL-20气相热解引发反应的理论进行了研究,讨论了反应活化能和撞击感度的关系。北京理工大学贾会平^[4]对CL-20的合成方法进行了系统研究,得到了三步反应的合成方法。但对其热分解反应动力学研究,特别是在长期储存中的稳定性和储存寿命的研究未见报道。本研究利用一种经典的方法给出了CL-20分解动力学参数和某一温度下的储存寿命。

2 实验

2.1 方法

本实验所用的六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)购自北京理工大学。晶型为 ϵ 型,平均颗粒度为80 μm 。试验前将样品在50℃条件下真空干燥4 h。当样品装入压力计后在2.67 Pa压力下连续抽空4 h后,将压力计的出口封闭。把压力计插入恒温油浴即可开始试验。每隔一定时间记录玻璃薄膜压力计

的压力数值。

2.2 装置和条件^[5]

采用布氏压力计法(玻璃薄膜压力计法),在两种条件下进行:(1)90,100,110,120,130,140℃,装填密度为0.1 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; (2)220℃,装填密度为 $5 \times 10^{-4} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,进行真空等温热分解实验。

3 结果和讨论

CL-20在90,100,110,120,130,140℃的温度下不同时间(t)生成气体的标准体积(V_H)对应的 V_H-t 曲线示于图1。由图可见,100℃,48 h内CL-20热分解放出气体的标准体积仅0.210 $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$,它远小于安定性合格的推荐性等级^[6]: $V_H \leq 2.0 \text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$,表明CL-20具有优良的热安定性。

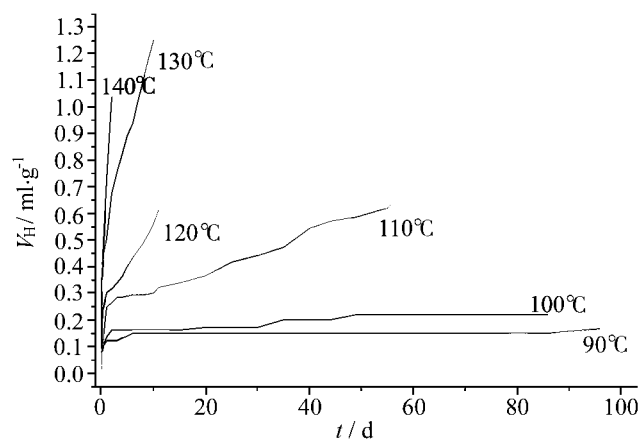


图1 CL-20在90~140℃时的 V_H-t 曲线
Fig. 1 V_H-t curves of CL-20 at 90~140℃

收稿日期: 2001-04-25; 修回日期: 2001-08-13

基金项目: 国防跨行业课题资助(12.6.4)

作者简介: 陈松林(1974-),男,从事炸药及相关物热分析。

为了测定 CL-20 全部分解后所产生的气体总量, 我们进行了高温(220 °C)和低装填密度($5 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)条件下的全分解试验, 其结果如表 1 所示。由表 1 可知, 1 g CL-20 完全分解后, 产生 625.73 ml 的气体(在标准状态下的气体体积)。

表 1 CL-20 在 220 °C 时的热分解数据

Table 1 Thermal decomposition data of CL-20 at 220 °C

t/min	$V_{\text{H}}/\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	t/min	$V_{\text{H}}/\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
20	49.23	40	505.25
25	168.42	45	549.29
27	221.53	50	579.09
28	275.94	55	599.82
29	340.72	60	614.06
32	405.49	90	619.25
35	441.77	120	623.14
37	471.56	180	625.73

因此, 若 CL-20 在分解过程中产生 6.26 ml 气体, 则表明已分解了 1%, 以此类推分解产生 0.626 ml 气体表明分解了 0.1%, 即分解深度 $\eta = 0.1\%$ 。

由图 1 所得不同温度下 CL-20 达到分解 0.1% 所需的时间 τ 列于表 8 中。

表 2 CL-20 在不同温度下分解 0.1% 时所需的时间 τ Table 2 τ of 0.1% decomposition depth of CL-20 at different temperature

$T/^\circ\text{C}$	90	100	110	120	130	140
τ/d	—	—	55.2	11.3	1.9	0.8

从图 1 中各温度曲线, 我们可以看到 CL-20 在 100 °C 时 96 天只分解了 0.038%, 90 °C 时 96 天分解了 0.027%, 而在表 2 中 110 °C、120 °C 和 130 °C 时分解 0.1% 的时间相对要短的多。根据 Arrhenius 定律温度升高 10 °C 反应加快 2~4 倍; 根据欧育湘^[2]的研究结果, CL-20 在 168 °C 时, ϵ 型 HNIW 发生了晶型的变化, 由此可以估计在时间较长, 温度相对低的情况下 CL-20 晶型可能发生部分变化, 造成其表面性质的变化, 从而导致放气量的变化。前苏联科学家 K. K. 安德列耶夫^[7]认为, 炸药热分解一般至少是两种反应的总和。其中之一是自动进行的一级反应; 另一种是按照自动催化和其它机理的自身加速催化反应, 而加速的原因往往是因为一级反应的产物成为加速的催化剂。从图 1 中我们可以看到在 100 °C 以下时基本处于一级反应阶段, 在试验过程中始终没有出现加速现象。

而在 110 °C 以上时, 自加速反应占主导因素, 反应速率明显加快。由于 CL-20 是具有笼型结构的化合物, 空间结构复杂, 具体的分解机理还需进一步研究。

将表 2 数据代入 Arrhenius 公式, $\tau \sim T$ 的关系式:

$$\lg \tau = -\lg A + \frac{E}{2.303RT}$$

将 $\lg \tau$ 对 $1/T$ 作图, 由直线的斜率求得各分解深度下的表观活化能 E_a 和表观指前因子 A , 并获得各分解深度时, 反应延迟期(即储存时间)与温度的关系式, 即不同温度下分解 0.1% 所需时间可按下式计算:

$$\lg \tau = -24.3300 + 9971.67/T \quad r = 0.9932$$

$$E_a = 190.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = 10^{19.4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{100^\circ\text{C}} = 1.84 \times 10^{-7.6} \text{ s}^{-1}$$

式中, E_a 为表观活化能, A 为表观指前因子, r 为相关系数, k 为分解速率常数。

上式表明了 CL-20 在不同温度下的分解规律, 至于炸药分解到什么程度不致影响爆轰性能, 尚需进行炸药的长期老化试验及加速老化试验, 并对老化后的炸药进行各种爆轰性能测定, 以确定 CL-20 允许分解的深度。JB-9159 炸药储存寿命年限的临界点定为分解 0.1%, 从唯象动力学参数来看, JB-9159 的 $k_{100^\circ\text{C}}$ 为 $5.08 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ^[8], 而 CL-20 要小一些, 表明了 CL-20 要安定一些。由 Arrhenius 公式从试验温度外推较低温度时, 会有较大的偏差, 从文献[9]中得到的 Berthelot 方程适合于在定温热分析中求 $\tau-T$ 的关系。为了得到较低温度下 CL-20 较合理的有效储存寿命, 我们将表 2 所列数据代入 Berthelot 方程:

$$\lg \tau = a + bT$$

由最小二乘法求得待定系数 a, b , 得到拟合方程:

$$\lg \tau = 25.7819 - 6.2909 \times 10^{-2}T \quad r = 0.9910$$

据此方程求得 70 °C 时 CL-20 的有效储存寿命为 43.8 年。

4 结 论

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)的热安定性非常好, 48 h 放气量远远低于国军标规定的安定性判据。通过在 110~140 °C 时对 CL-20 热分解放气量的测量, 计算出了分解活化能 E_a 为 $190.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、表观指前因子 A 为 $10^{19.4} \text{ s}^{-1}$ 。利用最小二乘法推导出 CL-20 分解 0.1% 的经验公式为 $\lg \tau = -24.3300 + 9971.67/T$ 。利用 Berthelot 方程外推出了在 70 °C 时 CL-20 的有效存储寿命为 43.8 年。

参考文献:

- [1] 于永忠,管晓培. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成研究[J]. 含能材料,1999,7(1): 1-4.
- [2] 欧育湘,贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3)[J]. 含能材料,1999,7(2): 49-52.
- [3] 张骥,肖鹤鸣. 六硝基六氮杂异伍兹烷气相热解引发反应的理论研究[J]. 含能材料,2000,8(4): 149-153.
- [4] 贾会平,欧育湘,陈博仁. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(1)[J]. 含能材料,1997,5(4): 145-152.
- [5] ZWB902-97 炸药试验方法 布氏压力计法试验[S].
- [6] GJB772A-97 炸药试验方法 方法 501.1 真空安定性试验 汞压力计法[S].
- [7] K. K. 安德列耶夫. 炸药的热分解[M]. 石秀发译. 北京: 国防工业出版社,1979.
- [8] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社,1989.
- [9] 刘继华. 火炸药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1994.

Study on Thermal Decomposition Kinetics of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

CHEN Song-lin, LIU Jia-bin, WEI Shu-qiong, SU Qiang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The thermal decomposition process of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20) under the conditions of vacuum was investigated by using a highly sensitive Bourdon manometer. The relationship between the time (τ) corresponding to the reacted fraction 0.1% and the temperature (T) of the thermal decomposition of CL-20 in the temperature range 110 ~ 140 °C can be expressed by the following equation: $\lg\tau = -24.3300 + 9971.76/T$. Therefore the formal kinetic parameters E_a and A , and available life at 70 °C were obtained, indicating that CL-20 has good thermal stability at higher temperature.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20); thermal decomposition; Bourdon method; kinetic parameter