

文章编号: 1006-9941(2010)01-0037-05

量气法研究三种黏合剂与 CL-20 混合体系的热行为

何少蓉, 衡淑云, 张林军, 刘子如

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用 NBK 型“拉瓦”量气测试系统研究了较高温度(160 ~ 200 °C)下六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)与硝化棉和硝化甘油双基吸收药(NC + NG)、环氧乙烷与四氢呋喃共聚醚(PET)、3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚物(PBT)三种黏合剂的全分解过程,从放气规律和动力学的变化阐述了 CL-20 及其与三种黏合剂混合体系的热行为。结果表明: CL-20 及其与(NC + NG)、PET、PBT 三种黏合剂混合体系的热分解表观活化能分别为 176.68, 176.31, 136.12, 127.0 kJ · mol⁻¹。(NC + NG)黏合剂对 CL-20 的分解反应速度以及活化能几乎没有影响; CL-20 初期分解的气体产物与 PET 和 PBT 两种黏合剂发生“非均相的气相/凝聚相反应”,使得混合体系的分解表观活化能降低,分解速度显著加快。同时,(NC + NG)、PET 和 PBT 没有改变 CL-20 分解的机理函数。

关键词: 物理化学; 热分解; 量气法; 动力学参数; 混合体系热行为

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.010

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种具有笼型结构的多晶型硝酸化合物,作为新型高能量密度氧化剂,研究它与其他黏合剂的热行为对于新型火炸药的研制具有十分重要的意义。依据国军标测试方法^[1],CL-20 与双基吸收药等黏合剂的相容性实验早有结论,但是由于实验方法的局限性,实验只是停留在现象的描述水平,仅仅根据一定温度一定时间下间断测得的放气量得出 CL-20 与双基吸收药等黏合剂是否相容的实验结论,并没有对二者混合体系的热行为进行深入研究,而这是高能火炸药物化安定性研究的重要基础。目前有关含能材料混合体系热行为的研究手段仍然比较单一,以量热法见多^[2-5]。本文采用“拉瓦”量气测试系统,测量了 CL-20 与(NC + NG)、PET、PBT 三种黏合剂的混合体系在较高温度区间内的全分解过程,从反应动力学的角度阐述了 CL-20 与三种黏合剂混合体系的热行为,该方法可以作为真空安定性相容性试验方法的补充和延伸。

2 实验

2.1 试样

CL-20: 白色粉末; 双基吸收药(NC + NG): 压

延成试片后粉碎,60 目筛下,浅棕色颗粒; 环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PET): 透明溶液 BAMO-四氢呋喃共聚物(PBT): 黄色液体; CL-20 与(NC + NG)、PET 和 PBT 三种黏合剂分别等质量混合,制成试样: CL-20/(NC + NG)、CL-20/PET 和 CL-20/PBT。

2.2 实验条件

实验用俄罗斯 NBK 型“拉瓦”综合测试系统,密闭不锈钢反应室,容积 26 mL。CL-20 和三种黏合剂的单独体系装填密度为 $1.92 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, CL-20 和三种黏合剂的混合体系装填密度为 $3.85 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。进行抽真空处理,真空度 6.5 kPa; 试验温度范围在 160 ~ 200 °C 之间。控温精度 0.1 °C,测温精度 0.1 °C,测压精度 0.13 kPa。

3 结果及讨论

3.1 分解放气量与时间的关系

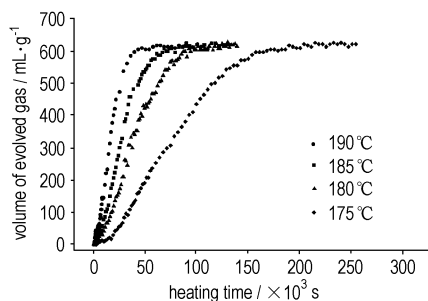
在 160 ~ 200 °C, CL-20 以及 CL-20 与(NC + NG)、PET 和 PBT 三种黏合剂的混合体系热分解放出的标准气体量(V_H)与时间(t)的关系,如图 1 所示。各温度下的最大放气量 V_{Hmax} 列于表 1。(NC + NG)、PET 和 PBT 三种黏合剂及 CL-20 本身在 180 °C 下放出气体压力的时间关系曲线如图 2 所示,其他温度的数据略。

从图 1 可以看出,CL-20 及其三种混合体系从一加热就开始分解,都不存在分解延滞期,随着温度的升高,反应加快; 同一温度下,除 CL-20/(NC + NG) 外,

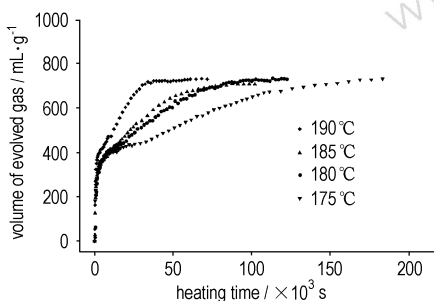
收稿日期: 2009-05-19; 修回日期: 2009-09-13

作者简介: 何少蓉(1980 -),女,工程师,主要从事含能材料的热分析和安定性研究。e-mail: hsr_0_0@126.com

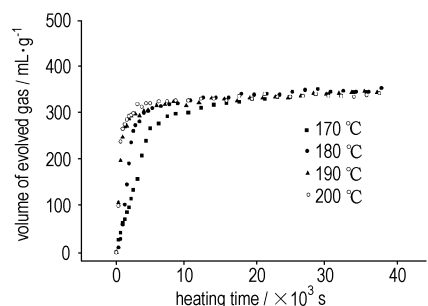
CL-20/PET和 CL-20/PBT 两种混合体系反应结束的时间比单质 CL-20 大大缩短,可以初步断定 PET 和 PBT 能在一定程度上促进 CL-20 的热分解。表 1 中列出了四个体系完全反应的最终放气量(标准状态体积)。



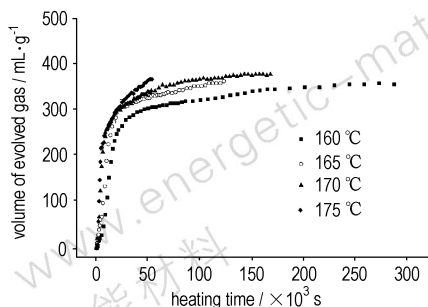
a. CL-20



b. CL-20/(NC + NG)



c. CL-20/PET



d. CL-20/PBT

图 1 CL-20 及其三种黏合剂混合体系的标准放气量与时间关系曲线

Fig. 1 $V_H - t$ curves of thermal decomposition of CL-20 and its mixed systems with three binders at 160 - 200 °C

表 1 CL-20 及其三种黏合剂体系的最大放气量

Table 1 The maximum volumes of evolved gas for decomposition of CL-20 and its mixed systems with three binders $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$

$T/^\circ\text{C}$	CL-20	CL-20/(NC + NG)	CL-20/PET	CL-20/PBT
160	-	-	-	368.8
165	-	-	-	362.5
170	-	-	362.6	373.2
175	625.4	733.8	-	366.9
180	626.8	734.0	364.9	-
185	624.0	711.7	-	-
190	625.3	732.2	355.0	-
200	-	-	347.5	-

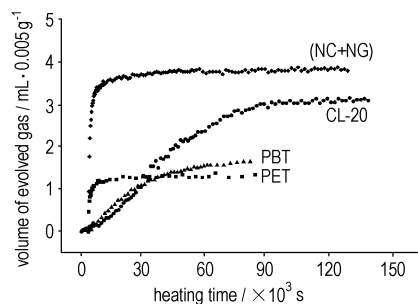


图 2 CL-20 及三种黏合剂在 180 °C 下放气量与时间的关系曲线
Fig. 2 $V-t$ curves of thermal decomposition of CL-20 and three binders at 180 °C

3.2 计算加合和实际混合放气量的对比

为了比较三种黏合剂分别对 CL-20 热分解的影响,将相应温度下的 CL-20 与(NC + NG)、PET 和 PBT 三种黏合剂在同一温度下单独组分分解的放气量(如图 2 的数据)加合(此处称为“计算加合放气量”),与各自混合体系的分解实测放气量比较,如图 3 所示。从图 3a 可以发现,CL-20 和(NC + NG)的计算加合放气量(曲线 1),与 CL-20/(NC + NG)混合体系的分解过程(曲线 2)基本相似,只是后者的放气量比前者略高,说明(NC + NG)对 CL-20 分解的影响不大;从图 3b 和 3c 可以看出,CL-20/PET 和 CL-20/PBT 混合体系(曲线 1)的气体释放速度都明显大于计算加合者(曲线 2),前者在 250 min 以后分解已经基本完成,后者在 500 min 以后反应深度已经比较大,反应速率比计算加合者有所衰减。这说明 PET 和 PBT 对 CL-20 的热分解都有较大的影响。

3.3 对热分解动力学的影响

用每一测量时刻放出的气体体积 V_H 与分解完全后放出的最终气体体积 $V_{H_{\max}}$ 之比表示该时刻的转化率 α ,即 $\alpha = V_H / V_{H_{\max}}$

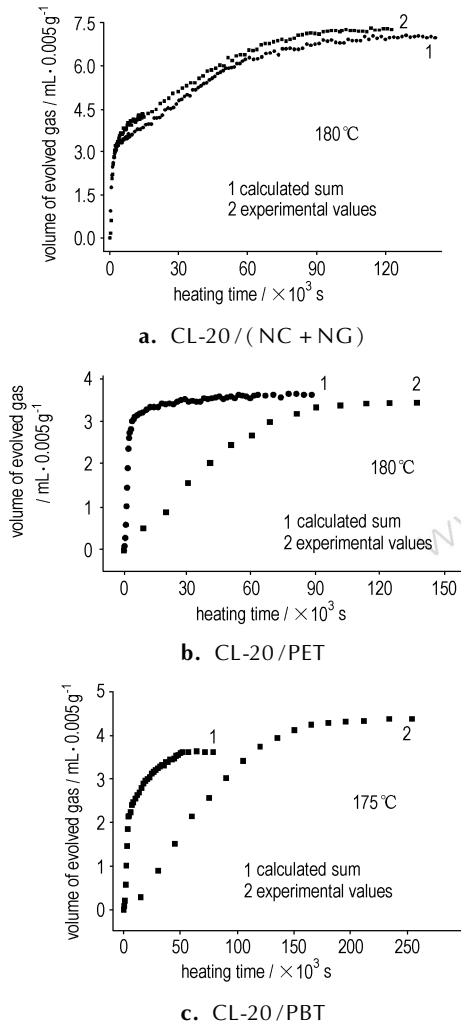


图3 CL-20 与三种黏合剂混合体系放气计算加含量与实测量的比较

Fig.3 Comparison of calculated and experimental values of evolved gas from the CL-20 systems mixed with three binders

表2 CL-20 及其三个混合体系热分解的反应速率常数

Table 2 Reaction rate constants of thermal decomposition for CL-20 and its mixed systems at different temperatures 10^{-5} s^{-1}

$T/^\circ\text{C}$	160	165	170	175	180	185	190	200
CL-20 ($\alpha=0 \sim 0.50$)	—	—	—	1.14	1.94	3.23	5.38	—
CL-20/(NG + NC) ($\alpha=0 \sim 0.50$)	—	—	—	1.33	1.98	2.95	4.32	—
CL-20/(NG + NC) ($\alpha=0.50 \sim 0.65$)	—	—	—	1.56	2.62	4.36	7.19	—
CL-20/PET ($\alpha=0 \sim 0.35$)	—	—	17.5	—	39.8	—	86.7	183.6
CL-20/PBT ($\alpha=0 \sim 0.50$)	6.6	10.0	14.8	21.6	—	—	—	—

表3 CL-20 及其三个混合体系热分解的动力学参数和机理函数

Table 3 Kinetic parameters and mechanism functions of thermal decomposition for CL-20 and its mixed systems

systems	CL-20	CL-20/(NC + NG)	CL-20/(NC + NG)	CL-20/PET	CL-20/PBT
α	0 ~ 0.50	0 ~ 0.50	0.50 ~ 0.65	0 ~ 0.35	0 ~ 0.50
$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	176.68	136.03	176.31	136.12	127.0
$\ln A/\text{s}^{-1}$	36.06	25.29	36.26	28.31	25.66
r	0.9956	0.9896	0.9904	0.9979	0.9981
$g(\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	$(1/(1-\alpha)^{1/3}-1)^2$	$-\ln(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$

CL-20 及其与三种黏合剂混合体系的 $V_{H_{\max}}$ 见表 1, 各时刻的 V_H 可从相应的 V_H-t 关系曲线获得。从反应动力学方程 $\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha)$, 经分离变量和积分可获得:

$$g(\alpha) = kt \quad (1)$$

式中, $g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 分别为机理函数的微分和积分形式; α 为转化率; k 为反应速率常数; t 为反应时间。

从多种反应的机理函数中选择合适的方程式, 该机理函数包括幂指数、反应级数、自加速、多维扩散、成核与生长和收缩几何形状等多种类型^[6]。为了获得更接近初始分解状态的动力学参数, 但也要考虑到能反映分解过程, 我们选择反应深度 α 不大于 65% 的范围作动力学处理。根据方程(1)作 $g(\alpha) \sim t$ 关系的线性回归, 以具有最大回归相关系数 r 和最小截距(即回归直线应通过零点)为合适的机理函数 $g(\alpha)$ 。计算表明, CL-20 及其与三种黏合剂混合体系的各温度下的反应速率常数 k 见表 2, 相应的机理函数 $g(\alpha)$ 见表 3, CL-20 及其三个混合体系各温度下能较好地符合同一种机理函数 $g(\alpha)$ 。

用表 2 中不同恒定温度下获得的反应速度常数 k , 由 Arrhenius 方程:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

式中, E_a 为表观活化能; A 为指前因子; T 为绝对温度; R 为气体常数。作 $\ln k \sim 1/T$ 线性回归, 如图 4 所示, 获得的表观活化能 E_a 列于表 3。获得的线性回归方程分别为:

对 CL-20: 当 $\alpha \leq 50\%$ 时, $\ln k = 36.06 - 21250/T$, $r=0.9956$;

对 CL-20/(NC + NG): 当 $\alpha \leq 50\%$ 时, $\ln k = 25.29 - 16360/T$, $r=0.9896$; 当 $50\% < \alpha \leq 65\%$ 时, $\ln k = 36.26 - 21210/T$, $r=0.9904$;

对 CL-20/PET: 当 $\alpha \leq 35\%$ 时, $\ln k = 28.31 - 16370/T$, $r=0.9979$;

对 CL-20/PBT: 当 $\alpha \leq 50\%$ 时, $\ln k = 25.66 - 15280/T$, $r=0.9981$ 。

从表 3 和图 4 可知, 虽然 CL-20 分解的机理函数不因黏合剂 PET 和 PBT 的参与而改变, 但两混合体系的表现活化能 E_a 因黏合剂 PET 和 PBT 的参与而降低, 同时在试验温度范围内也较大幅度提高了反应速率常数 k 。对于 CL-20/(NC + NG) 体系来说, $\alpha = 0 \sim 0.50$ 时的分解机理函数与单质 CL-20 不同, 活化能也较低, 而 $\alpha = 0.50 \sim 0.65$ 时与单质 CL-20 却有相同的机理函数, 并且有相近的 E_a 值。与 CL-20 比较, CL-20/(NC + NG) 混合体系在两 α 段的 k 值在试验温度范围内虽然也有些变化, 但与 PET 和 PBT 比较, 这种变化很小。从表 2 中同一温度下 k 值的变化也可以说明这一点, 如 175 °C 和 180 °C 时, CL-20/(NC + NG) 混合体系在两 α 段的 k 值与 CL-20 的同属于一个数量级, 而 PET 和 PBT 参与的混合体系的 k 值却要高出一个数量级。

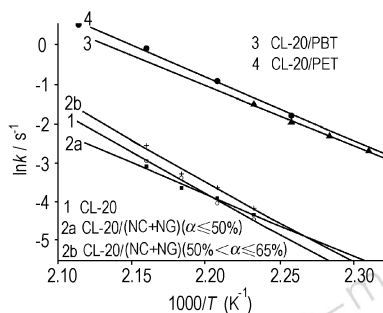


图 4 CL-20 及其三个混合体系热分解的 Arrhenius 曲线

Fig. 4 Arrhenius curves of thermal decomposition for CL-20 and its mixed systems

3.4 热分解相互作用的机理分析

上述三混合体系分解的机理函数, 并不因 PET 和 PBT 的存在而改变, CL-20/(NC + NG) 体系分解后期的 $g(\alpha)$ 也仍保持 CL-20 的一级反应函数形式 ($-\ln(1 - \alpha)$), 这都能说明在 CL-20/PET、CL-20/PBT 和 CL-20/(NC + NG) 后期的分解反应中, 反应的控制步骤仍为 CL-20 的热分解。

在 CL-20/(NC + NG) 的分解前期 ($\alpha \leq 0.5$) 由于 NG 挥发扩散是速度控制步骤, 因此该混合体系分解前期的机理函数为三维扩散型的 $(1/(1 - \alpha)^{1/3} - 1)^2$ 式, E_a 值也降到与这种物理过程相当的低值 ($136.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。已有许多资料证明 NG 或与其混合的体系在常压下的热行为是挥发或气化先于热分解^[6], 何况本工作是在减压或“亚真空”的条件下进行, 因此 NG 的挥发或气化控制了前期的气体释放过程是可信的。分解的后期 ($\alpha > 0.5$) 则因该挥发的物理过程已经或基本完成, 所以反应的控制过程仍为 CL-20 的分解。

上述气体放出量的提高, 以及表现活化能 E_a 的下降和试验温度范围内气体放出速率 (k 值) 都说明 CL-20/PET 和 CL-20/PBT 在分解中组分之间存在相互作用。由于本工作是量气法, 因此包括 E_a 值在内的这些变化都与分解过程的气体产物有关。所以可从放出气体量的变化来衡量或说明混合体系中存在的相互作用。我们已经知道, CL-20 分解是首先通过 N—NO₂ 键的断裂放出 NO₂^[6-8], 当这种高氧化性的氮氧化物经混合体系的凝聚相分解反应层进入“拉瓦”反应器的空间之前, 不但能与 CL-20 发生二次反应, 而且也能与 PET 或 PBT 发生氧化还原反应而生成大量的“永久性”气体如 CO 和 CO₂, 这就是所谓“非均相的气相/凝聚相反应”^[9]。虽然在减压或“亚真空”条件下可使气相产物扩散逸出反应层的速度加快, 但 PET 或 PBT 高聚物网络的存在延长了这些气体滞留在凝聚相反应层的时间, 仍能加深“气相/凝聚相反应”。该两体系中可能存在的气相产物加速凝聚相的反应过程, 也已为 PDSC 和 TG 所证实, 即常压或加压条件下可使 PET 或 PBT 产生明显的放热分解, 并使分解加速, 同时, 也加速了 CL-20 自身的分解, 有关文章将另文发表。

由于 NG 在自身和 NC 及 CL-20 分解之前, 已大部分挥发或气化, 因此在 CL-20/(NC + NG) 体系中几乎不存在 NG 或 NC 和 CL-20 的分解气相产物产生相互之间的“气相/凝聚相反应”。之后该体系的就按剩余组分 NC 和 CL-20 自身规律进行, 已有许多文献报道^[6,10], NC 的初期分解与 CL-20 一样也是按一级反应在凝聚相中进行, E_a 值 ($169.9 \sim 176.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 也与 CL-20 相当, 而且不受气相产物, 即使是高氧化性 NO₂ 的影响。

此外, 本文用量气法测定 CL-20/(NC + NG) 体系组分之间的作用不强烈, 还说明由于“拉瓦”的反应器容积较大, 而样品的装填密度又低, 即整个分解过程气

相中的产物浓度较低,气相产物之间的二次或三次反应并不十分重要,未在该量气法中得到反映。因此这也证明了上述分析的 CL-20/PET 和 CL-20/PBT 体系内组分之间的作用主要是通过“非均相的气相/凝聚相反应”而进行的。当然,也不排除 CL-20 的—NO₂基团与 PET 或 PBT 中的—OH 基团之间可能存在的“非均相凝聚相反应”。

4 结 论

(1) PET 和 PBT 黏合剂没有改变 CL-20 的热分解规律,CL-20/PET 和 CL-20/PBT 混合体系的反应控制步骤为 CL-20 的热分解,反应机理函数仍遵守 CL-20 的一级反应规律,即 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$; 在加热条件下由于 CL-20/(NC + NG) 体系中的 NG 先于其他组分而挥发或气化,因此 CL-20/(NC + NG) 体系分解前期是气相 NG 的扩散控制,反应机理函数为三维扩散方程, $g(\alpha) = (1/(1-\alpha)^{1/3} - 1)^2$, 该体系分解后期仍遵守 CL-20 的一级反应规律。

(2) 由于 PET 和 PBT 黏合剂的参与,使 CL-20/PET 和 CL-20/PBT 体系气体放出量提高,表观活化能 E_a 下降和试验温度范围内气体放出速率(k 值)提高,这是因为该两体系组分间存在相互作用,而且是通过 CL-20 分解的气相产物与 PET 和 PBT 之间的“非均相的气相/凝聚相反应”进行的。NG 在自身和 NC 及 CL-20 分解之前,已大部分挥发或气化,因此在 CL-20/(NC + NG) 体系中几乎不存在 NG 或 NC 和 CL-20 的分解气相产物产生相互之间的“气相/凝聚相反应”。因此该混合体系的放气量,放气速率和分解表观活化能 E_a 变化不大。

(3) “拉瓦”量气法用于测定热分解体系的反应动力学参数的同时,还能用于分析研究混合体系反应或组分相互作用的方式和作用的类型和作用的方式。

参考文献:

- [1] GJB 772A-97 方法 501.2 真空安定性试验 压力传感器法[S].
- [2] 田林祥. 用 DSC 测炸药与相关物的相容性[J]. 兵工学报,1998, 9(3): 281-283.
TIAN Lin-xiang. Evaluation of the compatibility of explosive with contiguous materials applying differential scanning calorimetry (DSC)[J]. *Acta Armamentarii*,1998,19(3): 281-283.
- [3] 赵孝彬,张小平,侯林法. GAP/AN 推进剂的热分解催化研究[J]. 固体火箭技术,1999,22(1): 46-49.
ZHAO Xiao-bin,ZHANG Xiao-ping,HOU Lin-fa. Study on thermal decomposition catalytic of GAP/AN propellant[J]. *Solid Rocket Technology*,1999,22(1): 46-49.
- [4] Hussain G,Rees G J. Thermal decomposition of HMX and mixtures[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*,1995,20(2): 74-78.
- [5] Yoshio Oyumin,Yoshioki Mijarai,Toshiyuki Anan. Mechanism of catalytic effects on ammo/hmx composite propellants combustion rates[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*,1993,18(4): 195-200.
- [6] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社,2008: 59-71; 247-252.
- [7] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 59. Characterization of the residue of hexanitrohexazaisowurtzitane[J]. *Combust Flame*,1993,92: 456-458.
- [8] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexazaisowurtzitane[J]. *Combust Flame*,1991,87: 145-151.
- [9] BRILL T B. Structure-thermolysis relationships for energetic materials [M]. S N Bulusu ed. In *Chemistry and Physics of Energetic Materials*. Kluwer Academic Publishers,Printed in the Netherlands. 1990: 277-326.
- [10] Brill T B,Gongwer P E. Thermal decomposition energetic materials 69. Analysis of the kinetics of nitrocellulose at 50-500 °C[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*,1997,22: 38-44.

Thermal Behaviors of CL-20 Systems Mixed with Three Binders by Gasometric Method

HE Shao-rong, HENG Shu-yun, ZHANG Lin-jun, LIU Zi-ru

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal behaviors of CL-20 mixed with three binders ((NC + NG), PET and PBT) at 160-200 °C were investigated by NBK LAWA gasometric measuring system. The thermal behaviors were described from the changes of evolved gases and decomposition kinetics. Results show that the apparent activation energies of CL-20 and its mixed systems with (NC + NG), PET and PBT are 176.68, 176.31, 136.12 and 127.0 kJ · mol⁻¹, respectively. There is less influence of (NC + NG) binder on the decomposition rate and the apparent activation energy of CL-20. The heterogeneous gas/condensed phase reactions between gas products from CL-20 initial decomposition and PET or PBT decrease appear activation energies and increase obviously decomposition rates for CL-20/PET and CL-20/PBT systems. While the mechanism functions of CL-20 decomposition in the three systems are not changed by (NC + NG), PET and PBT.

Key words: physical chemistry; thermal decomposition; gasometric method; kinetic parameter; thermal behavior

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.010