

文章编号: 1006-9941(2011)06-0650-06

动态真空安定性试验方法研究(IV): HMX 的热分解

刘芮¹, 尹艳丽², 张同来¹, 杨利¹, 张建国¹, 周遵宁¹, 乔小晶¹, 王文杰¹, 王丽琼¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 装甲兵工程学院再制造系国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 采用动态真空安定性试验(DVST)方法研究了奥克托今(HMX)的热分解过程, 利用普适积分法和微分方程法得到了HMX热分解反应的活化能和指前因子。结果表明, 不同恒温温度下HMX的热分解机理函数不同。在100~110℃范围内, HMX的热分解过程遵循三维扩散机理的Ginstling-Brounstein方程; 在120~140℃范围内, 遵循一维扩散机理的抛物线方程; 150℃时遵循二维扩散机理的Valensi方程。HMX热分解反应速率常数 k 随温度的升高而增大, 但不符合Van't Hoff规则。HMX在150℃以下放气量均小于 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明HMX具有良好的热安定性。对HMX进行高温加速老化试验, 以分解深度为0.1%所需时间(t_T)与温度(T)的关系数据拟合Semenov方程为: $\ln t_T = 12157.95/T - 19.0052$, 据此预估25℃下HMX的储存寿命为90.6 a。

关键词: 物理化学; 动态真空安定性试验(DVST); 奥克托今(HMX); 动力学参数; 机理函数; 安定性; 储存寿命

中图分类号: TJ55; O643.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.012

1 引言

奥克托今(HMX)具有八元环的硝胺结构, 其密度大, 能量、爆速高, 且热安定性好, 是迄今为止综合性能最好的高能炸药, 通常用于高威力的导弹战斗部, 也用作核武器的起爆装药和固体火箭推进剂的组分^{[1] 219}。因此, 研究HMX热分解性能具有十分重要的理论意义和应用价值。1993年, 贾会平等^[2]用差示扫描量热法(DSC)-库仑池联用仪和飞行时间质谱仪对HMX热分解进行了研究, 结果表明HMX的热分解具有自催化的特点。2004年, Burnham等^[3]用热重分析法(TG)和DSC法研究了HMX的热分解, 证实了其热分解先后经历诱导期、升华期、一级固相反应期和高放热液相反应期四个阶段。刘子如等^[4-6]利用高压差示扫描量热法(PDSC)和TG-DTG技术研究了HMX的热动力学参数, 探讨了试样量、升温速率和动静态高压等因素对其热分解性能的影响, 还用DSC-FTIR和热裂解原位池/FTIR联用技术分析了气相和凝聚相分解

产物中主要官能团的变化, 得到了其热分解的机理。2007年, Chovancova等^[7]利用VST STABIL法得到了HMX在271~314℃范围内、恒温20h的放气量, 据此计算出 $E_a = 220.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\lg A = 19.50$ 。虽然国内外对HMX的热分解研究未曾中断, 但由于HMX热分解过程复杂, 各种测试方法原理和试验条件的不同, 获得的结果有很大的差别。因此, 利用不同研究方法和测试条件对HMX热分解过程进行广泛深入的研究具有重要的现实意义。

动态真空安定性试验(DVST)方法是在真空安定性试验(VST)法的原理上发展起来的一种热分解分析方法^[8], 已经在三硝基均苯三酚(TNPG)系列含能化合物^[9]、黑索今(RDX)^[10]等药剂的研究中得到了应用, 获得了合理的研究结果。本研究利用DVST法对HMX在一定真空条件下48h热分解过程进行了实时连续跟踪, 获得了压力随时间变化曲线, 计算出热分解放气量、动力学参数等, 并据此评价了其热安定性和储存寿命。

2 实验部分

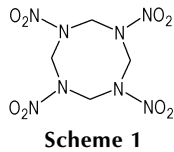
2.1 试剂与仪器

奥克托今(HMX), 纯度达99%, 过筛取样, 平均粒度为 $80 \mu\text{m}$ 。结构式见Scheme 1。

收稿日期: 2010-11-25; 修回日期: 2010-12-15

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金资助(批准号: ZDKT08-5-4, ZDKT10-01b)

作者简介: 刘芮(1986-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料热分析研究。
通讯联系人: 张同来(1960-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事含能材料制备与性能研究。e-mail: ztlbit@bit.edu.cn



实验前,将试样在 60 °C 真空烘箱中干燥 4 h,然后保存于装有硅胶干燥剂的干燥器中备用。

本实验采用仪器有 DVST 测试系统^[8], Oministar™ 型号的气体质谱仪, 2XQ-2 型真空泵。

2.2 实验过程

称取 HMX(1.0000 ± 0.0010) g, 装入测量管底部、密封、抽真空至小于 0.1 kPa; 试验温度为 100 ~ 150 °C, 步长为 10 °C; 采用从室温匀速升温到试验温度, 再恒温 48 h 的加热方式; 用 DVST 测试系统实时在线连续记录热分解气体压力随时间、温度变化的数据; 用压强标准化程序、热分析动力学计算程序^[8]对原始数据进行处理, 每组数据都是重复多次测试结果的平均值。对 HMX 在试验温度下、经过 48 h 恒温后分解产生的气体采用 Oministar™ 型气体质谱仪进行测定, 检测器为 Faraday, HSTON + 2 次电子倍增管, 真空度为 10⁻⁵ Pa, 气体直接进样, 分析气体产物的种类。

3 结果与讨论

3.1 热分解压力与时间的关系

将试样在室温、初始压力小于 0.1 kPa 下分别匀速升温至 100, 110, 120, 130, 140, 150 °C 六个温度, 并在该温度下恒温 48 h, 得到 HMX 热分解产生气体的压力测量值, 通过压强标准化程序处理减去初始值后, 得到热分解气体的标准压力(p)随加热时间(t)变化的 $p-t$ 曲线, 如图 1 所示。在相同实验条件下, $p-t$ 曲线有较好的重复性。

从图 1 可以看出, 在某一试验温度下, HMX 的热分解气体压力随加热时间的延长而增大。综合比较不同试验温度下的各条热分解曲线, HMX 在 DVST 试验过程中热分解气体的总压力随温度的升高而明显增大。比较 120 °C 和 130 °C 下 HMX 的热分解曲线, 发现在前 958 min 时间内, HMX 在 130 °C 下的分解气体压力小于 120 °C 下的分解气体压力, 这可能是由于 HMX 在 120 °C 和 130 °C 的热分解历程不同, 从而使放气量发生变化。

将 $p-t$ 曲线进行微分, 得到 HMX 热分解压力的变化率 (dp/dt) 随加热时间变化的 $dp/dt-t$ 曲线。以 120 °C 条件下的试验数据为例, 结果如图 2 所示。

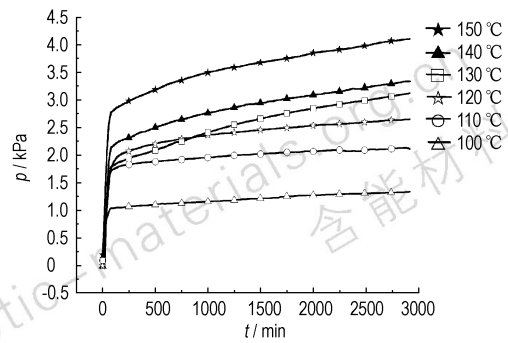


图 1 HMX 在 100 ~ 150 °C 下标准压力曲线

Fig. 1 Standard pressure (p) vs time (t) curves in the temperature of 100 ~ 150 °C for thermal decomposition reaction of HMX

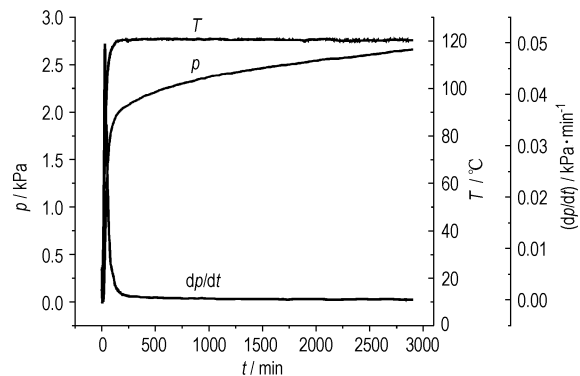


图 2 HMX 在 120 °C 下的标准压力增量及其变化率曲线

Fig. 2 A plot of T , p and dp/dt vs. t for thermal decomposition of HMX at 120 °C

从图 2 可以看出, 在试验的非等温阶段中, 随温度的升高, HMX 热分解压力逐渐增大。当温度上升到 67.3 °C 时压力变化率达到最大, 表明此温度附近 HMX 的热分解反应放气量变化率达到最大; 随着温度继续升高至 120 °C, 热分解压力依旧增大, 但压力变化率逐渐降低。因此升温阶段是评价 HMX 热安定性不可忽略的阶段。145 min 后试验进入 120 °C 等温阶段, 压力变化率降至最低, 且不再随时间的延长而明显地变化, 但热分解气体压力仍逐渐增大, 表明试样仍进行着缓慢的热分解。

3.2 热分解动力学研究

HMX 的 DVST 测试全过程包括从室温加热到设定温度的非等温阶段和在设定温度连续加热 48 h 的等温阶段, 要对这两阶段的分解过程进行不同的动力学分析处理。

3.2.1 非等温阶段的动力学研究

HMX 非等温阶段的动力学处理采用普适积分法和微分方程法^[11]。

普适积分法:

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T-T_0}\right] = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

微分方程法:

$$\ln\left\{\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)\left[\frac{E(T-T_0)}{RT^2}\right]}\right\} = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中, α 为转化率(或分解深度); $G(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 分别为各种不同机理函数的积分形式和微分形式; T_0 为起始温度, K; T 为试验温度, K; E_a 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

在动力学计算过程中引入转化率 α , 即每一测量时刻放出的气体量与 DVST 测试终点气体量之比, 绘制转化率对温度的 α - T 曲线, 再对其求导得到转化率的变化率随温度变化的 $d\alpha/dT$ - T 曲线, 以 HMX 在 120°C 下的试验数据为例, 如图 3 所示。

将得到的 α - T 和 $d\alpha/dT$ - T 曲线数据输入到热分解动力学计算程序, 该程序依次对 1 号~41 号不同类型的机理函数^[11] 用最小二乘法拟合积分和微分方程, 经多次迭代与修正, 优选出最合适的机理函数及相应的 E_a 和 A 。研究获得 HMX 在 $100, 110, 130, 140, 150^\circ\text{C}$ 下 DVST 非等温阶段的动力学参数如表 1 所示。

表 1 HMX 非等温分解反应的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for non-isothermal decomposition reaction of HMX

$T/^\circ\text{C}$	function No.	integral method			differential method			average	
		$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$
100	9	147.4	40.28	-0.9990	159.0	45.48	-0.9997	153.2	42.88
110	9	105.5	25.10	-0.9992	107.4	27.01	-0.9979	106.4	26.06
120	9	101.6	23.23	-0.9994	93.6	21.98	-0.9994	97.6	22.61
130	20	80.6	13.95	-0.9974	92.5	19.52	0.9943	85.6	16.74
140	20	204.4	56.56	-0.9994	219.5	63.54	-0.9978	212.0	60.05
150	20	235.5	89.68	-0.9986	253.7	73.57	-0.9951	244.6	81.63

3.2.2 等温阶段动力学研究

采用固相分解反应动力学方程^[11] 对 HMX 等温阶段的 DVST 测试数据进行动力学分析处理, 可确定最可几机理函数 $G(\alpha)$ 和反应速率常数 k 。

固相分解反应动力学方程:

$$G(\alpha) = kt \quad (3)$$

式中, $G(\alpha)$ 为机理函数的积分形式; α 为转化率; k 为反应速率常数, s^{-1} ; t 为反应时间, s 。

将 HMX 在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 六个等温阶段的热分解气体压力 p 转换为转化率 α , 绘制转化率随时间变化

的 α - t 曲线, 并求导得到转化率的变化率随时间变化的 $d\alpha/dt$ - t 曲线, 以 HMX 在 120°C 条件下的试验数据为例, 结果如图 4 所示。

从表 1 可以看出, 采用普适积分法和微分方程法, 计算得出 HMX 在 $100, 110, 120^\circ\text{C}$ 为升温终点的非等温阶段的热分解过程符合 9 号机理函数, 即 Zhuravlev-Lesokin-Tempelmann 方程, 所描述的是三维扩散模型; 在 $130, 140, 150^\circ\text{C}$ 为升温终点的非等温阶段的热分解过程符合 20 号机理函数, 即 Avrami-Erofeev 方程 ($n=4$), 所描述的是随机成核和随后生长模型。因此, 在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 下 HMX 的热分解曲线有相同的反应历程, 而 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ 下是另一种反应历程, 这在图 1 中也直观地表现出来。

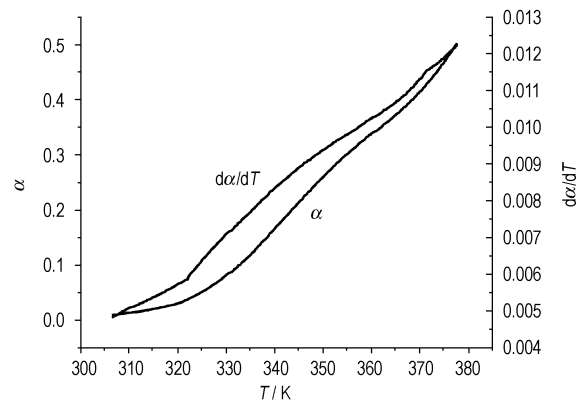


图 3 120°C 下 HMX 热分解反应的 $\alpha, d\alpha/dT$ 对 T 的关系曲线
Fig. 3 A plot of α and $d\alpha/dT$ vs. T for non-isothermal decomposition of HMX at 120°C

的 α - t 曲线, 并求导得到转化率的变化率随时间变化的 $d\alpha/dt$ - t 曲线, 以 HMX 在 120°C 条件下的试验数据为例, 结果如图 4 所示。

将得到的 α - t 曲线数据输入到动力学处理程序^[8], 该程序对 1 号~41 号不同类型的机理函数用最小二乘法依据式(3)做 $G(\alpha)$ - t 关系的线性回归, 以具有最大回归相关系数和最小截距作为综合判据选出最合适的机理函数 $G(\alpha)$ 。将选出的机理函数作为反应机理函数, 再次用最小二乘法对其线性回归, 拟合后的直线斜率即为该温度下的反应速率常数 k 值。HMX

在 100 ~ 150 °C 六个试验温度下的 DVST 测试等温阶段的反应机理函数 $G(\alpha)$ 和反应速率常数 k 见表 2。

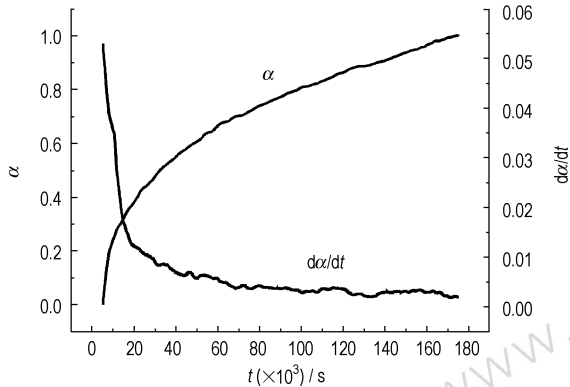


图 4 120 °C 下 HMX 热分解反应的 $\alpha, d\alpha/dt$ 对 T 的关系曲线
 Fig. 4 A plot of α and $d\alpha/dt$ vs. T for isothermal decomposition reaction of HMX at 120 °C

表 2 不同温度时 HMX 等温分解反应的速率常数和机理函数
 Table 2 Reaction rate constants and mechanism functions for isothermal decomposition reaction of HMX at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	function No.	function name	$G(\alpha)$	$k \times (10^{-6}) / \text{s}^{-1}$
100	7	Ginstling-Brounstein equation	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	1.53
110	7	Ginstling-Brounstein equation	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	1.73
120	1	Parabola equation	α^2	5.68
130	1	Parabola equation	α^2	8.04
140	1	Parabola equation	α^2	17.11
150	2	Valensi equation	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	46.28

从表 2 可以看出,不同温度范围内的 HMX 等温阶段的反应机理函数不同,当试验温度为 100 ~ 110 °C 时,其热分解过程符合 7 号机理函数,即 Ginstling-Brounstein 方程,为三维扩散模型;在 120 ~ 140 °C 下,热分解过程符合 1 号机理函数,即抛物线方程,为一维扩散模型;150 °C 时的最可几机理函数为 2 号,即 Valensi 方程,为二维扩散模型。这是由于 HMX 在不同温度下的热分解反应过程比较复杂,是由多个简单反应组成的总包反应^[3]。此外,表 1 显示出反应速率常数(k)随温度(T)的变化不符合 Van't Hoff 规则^[12]。研究表明,炸药的热分解过程分为三个阶段:诱导期、加速期和减速期^[1],加速期可能会发生自加热反应和自催化反应。HMX 在 110 °C 以下基本处于自发进行的一级反应阶段,在该阶段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。用“温度每增加 10 °C 反应速率

增加 2 ~ 4 倍”的规律来推算某一温度下的反应速率会产生较大误差。因此, Van't Hoff 规则评价 HMX 等含能材料的热分解反应速率的方法值得商榷。

3.3 安定性的评价

DVST 法可以通过等温阶段热分解的放气量 (V_m) 判定单质炸药的安定性,测得 HMX 在各试验温度下等温阶段的放气量结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,随着温度的升高, HMX 的热分解放气量增大。依据 GJB 772A-97 所述的评价安定性推荐“100 °C、48 h 测试条件下,每克试样的放气量小于 2.0 mL”标准^[13],判定 HMX 具有很好的热安定性能,这与文献^[1]²¹⁶⁻²¹⁷报道是一致的。

表 3 不同温度下 HMX 热分解反应的放气量

Table 3 Amount of releasing gases for thermal decomposition reaction of HMX at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	100	110	120	130	140	150
$V_m / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.518	0.793	1.00	1.48	1.61	2.51

3.4 储存寿命的预估

DVST 法可实时、连续、直接地检测不同温度、不同时间下试样受热分解的气体量,因此可用 DVST 法对炸药进行热老化寿命评估。采用 Semenov 方程^[11]进行线性回归预估储存寿命, Semenov 方程为:

$$\ln t_T = a + \frac{b}{T} \quad (4)$$

式中, T 为试验温度, K; t_T 为试验温度为 T 时某一分解深度下的反应时间, s; a, b 为待定系数。

炸药储存寿命的终点定为分解深度为 0.1%^[14], 此处的分解深度 (α') 定义为 DVST 测试过程中每一测量时刻放出的气体体积与一定量的试样完全分解后放出的气体体积之比, 用气相产物的压力数据来表示完全分解深度:

$$p/P = \alpha' \quad (5)$$

式中, p 为 DVST 测试过程中每一测量时刻试样热分解放出气体的标准压力, kPa; P 为试样完全分解放出气体的理论压力, kPa。

由于 DVST 测试装置最高测量温度只能达到 200 °C, HMX 在该温度下不能完全分解, 因此本文通过化学方程式法估算一定量的试样全分解气体的理论标准压力。为了确定 HMX 在试验条件下的分解反应方程, 利用气体质谱仪直接测量 HMX 在 DVST 48 h 恒温试验后测试管内气体产物的种类。首先, 对反应

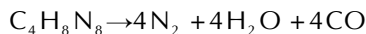
测试管接口处的空气作为背景进行扫描, 获得比较稳定的背景质谱数据, 再扫描 DVST 反应管内的气体, 得到 HMX 热分解气体产物的质谱数据。所得主要分子离子峰的质谱数据见表 4。

表 4 HMX 热分解与背景气体质谱数据

Table 4 Mass spectrum of decomposition and background gas of HMX

m/z	ion current/A	
	background gas	decomposition gas
18	$10^{-9.7}$	$10^{-8.5}$
28	$10^{-10.2}$	$10^{-9.5}$
44	$10^{-10.9}$	$10^{-11.0}$

从表 4 可以看出, m/z 18 (H_2O)、 m/z 28 (N_2 和 CO) 的分子离子的电流强度显著增强, 而 m/z 44 (N_2O) 峰强变化较小, 可以忽略不计。由此可知 HMX 在 DVST 测试条件下热分解产生的气体产物主要为 H_2O 、 N_2 、 CO 。由此得到 HMX 的热分解方程式如下:



根据物质的量守恒原则和理想气体状态方程计算得到 0.2 g 的 HMX 全分解气体在 273.15 K、25 mL 反应试管中产生的理论标准压力 P 为 735.79 kPa。将 HMX 在 100~150 °C 温度范围内每一测量时刻的标准化压力 p 换算为全分解深度 α' , 绘制 α' 随时间 t 变化的 α' - t 曲线, 如图 5 所示。

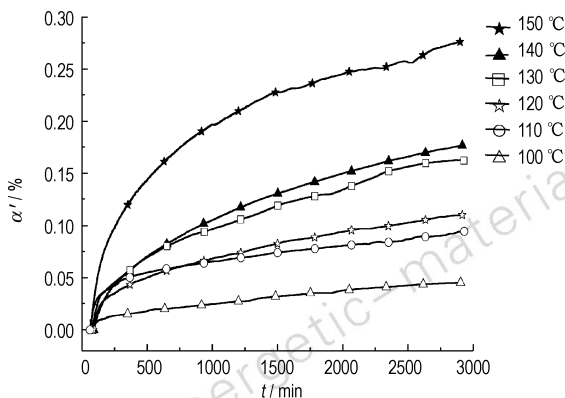


图 5 HMX 在试验温度下反应深度随时间的变化曲线

Fig. 5 α' - t curves for thermal decomposition of HMX at different temperatures

根据 α' - t 关系计算得到不同温度下 HMX 分解深度达到 0.1% 所需的时间 t_r 列于表 5 中。由于在 373.15, 383.15 K 下 48 h 试验时间内分解深度仍未

达 0.1%, 故无该温度下的数据。把表 5 中所列有效数据代入 Semenov 方程(4)式中, 拟合 $\ln t_r$ 对 $1/T$ 的线性方程: $\ln t_r = \frac{12157.95}{T} - 19.0052$, $r = 0.9956$ 。外推得到 25 °C 时 HMX 的有效储存寿命为 90.6 a。

表 5 不同温度下分解 0.1% HMX 时所需的时间

Table 5 Time required to decompose 0.1% HMX at different temperatures

T/K	373.15	383.15	393.13	403.15	413.15	423.15
t_r/s	-	-	141980	71979	37526	15370

4 结 论

对 HMX 炸药的 DVST 法研究结果表明:

(1) HMX 在 100, 110, 120 °C 为升温终点的非等温阶段的热分解过程符合 9 号机理函数, 即 Zhuravlev-Lesokin-Tempelmann 方程, 所描述的是三维扩散模型; 在 130, 140, 150 °C 为升温终点的非等温阶段的热分解过程符合 20 号机理函数, 即 Avrami-Erofeev 方程 ($n=4$), 所描述的是随机成核和随后生长模型。

(2) HMX 在不同温度下的等温热分解过程分为三个阶段: 100~110 °C 时, HMX 热分解机理为 Ginstling-Brounstein 方程, 为三维扩散模型; 在 120~140 °C 范围内符合抛物线方程, 为一维扩散模型; 150 °C 时的最可几机理函数为 Valensi 方程, 为二维扩散模型。

(3) HMX 热分解反应速率常数随温度的升高而增大, 但相邻温度间反应速率的温度系数不符合 Van't Hoff 规则。

(4) HMX 在 150 °C 以下 DVST 测得的放气量均低于国军标评定合格安定性的上限 (2.0 mL), 说明 HMX 具有良好的热安定性。

(5) 拟合分解温度与时间的关系式为: $\ln t_r = 12157.95/T - 19.0052$, 预估得 25 °C 下 HMX 的储存寿命为 90.6 a。

参考文献:

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2006.
OU Yu-xiang. The Explosives[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.
- [2] 贾会平, 白木兰. HMX 的热分解及自催化作用[J]. 兵工学报, 1993, (4): 53-57.
JIA Hui-ping, BAI Mu-lan. The thermal decomposition and self-catalysis effect of HMX[J]. Acta Armamentarii, 1993, (4): 53-

- 57.
- [3] Burnham A K, Weese R K, Weeks B L. A distribution activation energy model of thermodynamically inhibited nucleation and growth reaction and its application to the beta-delta phase transition of HMX [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2004, 108 (50):19432-19441.
- [4] 刘子如,刘艳,范夕萍,等. RDX 和 HMX 的热分解(I):热分解特征量[J]. *火炸药学报*,2004,27(2):63-67.
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal Decomposition of RDX and HMX (I): the characteristic quantity of thermal decomposition[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004,27(2):63-67.
- [5] 刘子如,阴翠梅,刘艳,等. RDX 和 HMX 的热分解(II):动力学参数和动力学补偿效应[J]. *火炸药学报*,2004,27(4):72-76.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, LIU Yan, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX (II): kinetic parameters and kinetic compensation effect [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004,27(4):72-76.
- [6] 刘子如,刘艳,范夕萍,等. RDX 和 HMX 的热分解(III):分解机理[J]. *火炸药学报*,2006,29(4):14-18.
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX (III): mechanism of thermal decomposition [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004,27(2):63-67.
- [7] Martina C, Svatopluk Z. Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 460:67-76.
- [8] 张同来,胡晓春,杨利,等. 动态真空安定性试验方法研究(I)[J]. *含能材料*,2009,17(5):549-553.
ZHANG Tong-lai, HU Xiao-chun, YANG Li, et al. Researches on dynamic vacuum stability test (DVST) method (I)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, 17(5):549-553.
- [9] 胡晓春. TNPG 化合物的制备、表征及 DVST 研究[D]. 北京理工大学. 2008.
HU Xiao-chun. Synthesis, Characterization and DVST researches on trinitrophenylglucinate compounds[D]. Beijing Institute of Technology, 2008.
- [10] 尹艳丽,杨利,胡晓春,等. 动态真空安定性试验(DVST)方法研究(II):RDX 的热分解[J]. *含能材料*,2010,18(4):387-392.
YIN Yan-li, YANG Li, HU Xiao-chun, et al. Researches on dynamic vacuum stability test (DVST) method (II): thermal decomposition of RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2010,18(4):387-392.
- [11] 胡荣祖,高胜利,赵风起,等. 热分析动力学(第二版)[M]. 北京:科学出版社,2008:65,80.
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Dynamics of thermal analysis (the second edition)[M]. Beijing: Press of Science, 2008:65,80.
- [12] 傅献彩. 物理化学(下册)[M]. 北京:高等教育出版社,2008:191.
FU Xian-cai. Physical chemistry (the last volume)[M]. Beijing: Press of High Education, 2008:191.
- [13] GJB 770A-97. 真空安定性试验 压力传感器法[S]. 北京:国防科工委军标出版发行部.1997.
GJB 772A-97. Vacuum stability test-mercury column gauge method[S]. Beijing: Defense Department Military Publishing, 1997.
- [14] 楚士晋. 炸药热分析[M]. 北京:科学出版社,1994:226-230.
CHU Shi-jin. Thermal analysis of explosives[M]. Beijing: Science Press, 1994:226-230.

Dynamic Vacuum Stability Test (DVST) Method (IV): Thermal Decomposition of HMX

LIU Rui¹, YIN Yan-li², ZHANG Tong-lai¹, YANG Li¹, ZHANG Jian-guo¹, ZHOU Zun-ning¹, QIAO Xiao-jing¹, WANG Wen-jie¹, WANG Li-qiong¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Key Laboratory of Defense-related Science and Technology, Remanufacturing Department of Armored Force Engineering Institute, Beijing 100072, China)

Abstract: The thermal decomposition process of HMX was studied by dynamic vacuum stability test (DVST) method. The activation energy and pre-exponential constant of thermal decomposition reaction of HMX were obtained by universal integral method and differential method. The results show that the mechanism functions of thermal decomposition reaction of HMX at different isothermal temperatures are different. The thermal decomposition process of HMX obeys Ginstling-Brounshtein equation with 3D mechanism in the temperature range of 100 – 110 °C, parabola rule with 1D mechanism in the temperature range of 120 – 140 °C and Valensi equation with 2D mechanism at 150 °C. Reaction rate constant (k) of the thermal decomposition reaction of HMX increases with temperature, but it does not accord with the Van't Hoff rule. The amount of decomposition gases of HMX below 150 °C obtained by DVST are less than 2.0 mL · g⁻¹, showing that HMX has a good thermal stability. The Semenov equation obtained by the time (t) required to decompose 0.1% HMX at different temperature (T) is $\ln t_r = 12157.95/T - 19.0052$. The effective storage life needed to consume 0.1% HMX at 25 °C deduced by this equation is 90.6 a.

Key words: physical chemistry; dynamic vacuum stability test (DVST); HMX; kinetic parameter; mechanism function; thermal stability; storage life

CLC number: TJ55; O643.1

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.012