

文章编号: 1006-9941(2007)05-0515-04

量气法研究 CL-20 热分解动力学

何少蓉, 张林军, 衡淑云, 刘子如, 施震灏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用一种新型的热稳定性量气测试系统“拉瓦”装置, 在接近真空的密闭条件下对 CL-20 的全分解过程进行恒温实时监测。实验结果表明, CL-20 全分解放出的气体量为 $628.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 $170 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 分解深度为 $0\% \sim 50\%$ 范围内时, 其反应机理函数符合成核和生长 ($n = 1.5$) 的 Avrami-Erofev 方程; 表观活化能和指前因子分别为 $E_a = 174.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln(A/\text{s}^{-1}) = 42.34$ 。

关键词: 物理化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20, HNIW); 热分解; 量气法; 动力学参数

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

1 引言

量气法是火炸药热分解性能研究的重要手段之一。20 世纪中期国内曾普遍采用的布氏压力计法^[1]和目前国内外广泛采用的真空安定性试验^[2]均为量气法, 由于前者操作复杂, 后者不能跟踪分解全过程, 因此, 二者的应用都受到限制。

CL-20 是一种具有笼型结构的多晶型硝胺化合物, 是新型高能量密度氧化剂, 对于它的热分解性能的研究已有很多^[3-5], 但用量气法对其等温热分解动力学进行研究的报道较少^[6], 本文采用引进的“拉瓦”装置对 CL-20 的热分解动力学进行了研究。

2 实验

2.1 试样

六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20, HNIW): 白色粉末, 粒度 $160 \mu\text{m}$, 纯度 99% , 北京理工大学制备。

2.2 实验装置和条件

实验用俄罗斯 NBK 型“拉瓦”综合测试系统 (见图 1), 装填密度 $3.85 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 抽真空处理, 真空度 50 mmHg (6.5 kPa); 试验温度分别为 $170, 180, 190, 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。控温精度 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 测温精度 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 测压精度 1 mmHg (0.13 kPa)。

在接近真空的密闭条件下, 该装置对试样全分解过程进行恒温实时监测, 能够直接得到气体压力随时间变化的曲线, 其测压的原理和布氏压力计法相同, 都

是用薄膜探测反应器内压力的变化, 用压力补偿的方法记录反应器内的压力值, 不同的是, 该系统全部采用金属材料, 具有比玻璃更耐压, 更结实, 更耐高温, 更安全, 能够重复使用和自动化程度高等特点。

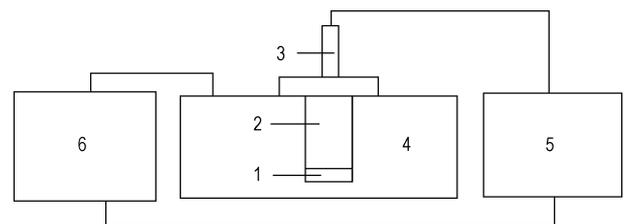


图 1 “拉瓦”实验装置示意图

1—样品池, 2—反应室, 3—压力传感器,

4—恒温炉, 5—压力补偿系统, 6—工作站

Fig. 1 Sketch of LAWA instrument

1—sample cell, 2—reactor, 3—pressure sensor, 4—isothermal stove,

5—system of pressure compensation, 6—work station

3 结果及讨论

3.1 分解放气量与时间的关系

在 $170, 180, 190, 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 等四个温度下得到 CL-20 热分解放出气体压力 p 与时间 t 的关系如图 2。根据气体状态方程从图 2 相应数据换算获得的标准状态的单位质量放气量 (V_H) 与时间关系如图 3 所示。

从图 2 和 3 中可以看出, 随着加热时间的延长, 试样逐渐开始分解, 反应器内压力或放气量逐渐增大, 直至分解完全, 最终压力或放气量不再变化, 恒定在某个值上。不同温度下放出气体的体积在标准状态下大致相同 (见表 1), 平均值为 $628.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 这与布氏压力计法测定的结果 $625.73 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7] 非常接近, 说明该测试系统能够有效地测定试样分解放出的气体体积。

收稿日期: 2006-12-06; 修回日期: 2007-01-31

作者简介: 何少蓉 (1980-), 女, 助理工程师, 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

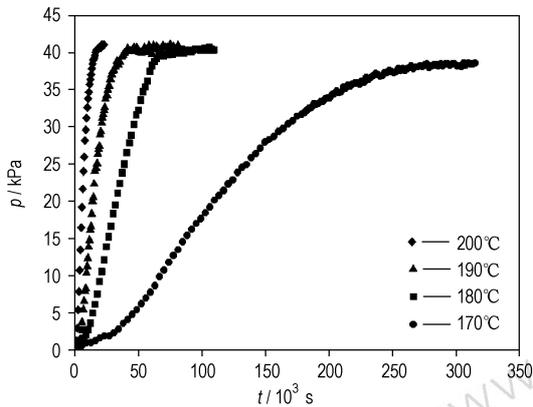


图 2 CL-20 在 170 ~ 200 °C 下分解压力与时间的关系图

Fig. 2 $p-t$ curves of thermal decomposition of CL-20 at 70 ~ 200 °C

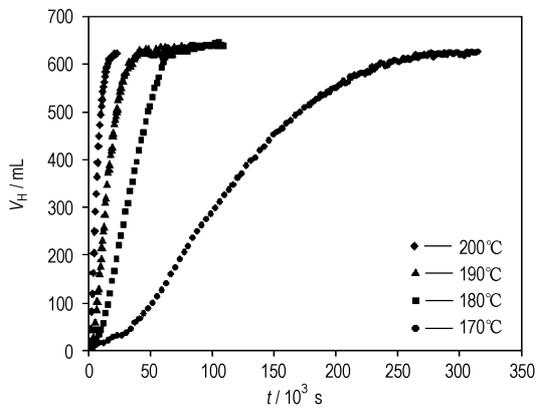


图 3 CL-20 在 170 ~ 200 °C 下单位放气量与时间的关系图

Fig. 3 V_H-t curves of thermal decomposition of CL-20 at 170 ~ 200 °C

表 1 CL-20 在四种温度下放出气体最终的压力 p_{max} 和放气量 V_{Hmax}
Table 1 The maxima of pressure (p) and volume (V_H) of gas product from CL-20 decomposition at 170 ~ 200 °C

$T/^\circ\text{C}$	p_{max}/kPa	$V_{Hmax}/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
170	38.61	626
180	39.91	633
190	40.56	629
200	41.21	626

将图 3 得到的气体体积与时间绘制成曲线并进行微分,可以得到 CL-20 在一定温度下达到最高分解速率时的反应时间和转化率,以 180 °C 为例(见图 4),当反应进行到 520 min 左右时,分解速率达到最大,此时 CL-20 的转化率约为 48%。

3.2 分解反应机理函数 $g(\alpha)$ 的确定

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_{Hmax} 之比表示该时刻的转化率或分解深度 α ,即

$$\alpha = V_H / V_{Hmax}$$

则有分解反应速率方程 $\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha)$ 或 $g(\alpha) = kt$

式中, $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 分别为机理函数的微分和积分形式; α 为转化率或分解深度; k 为反应速率常数; t 为反应时间。

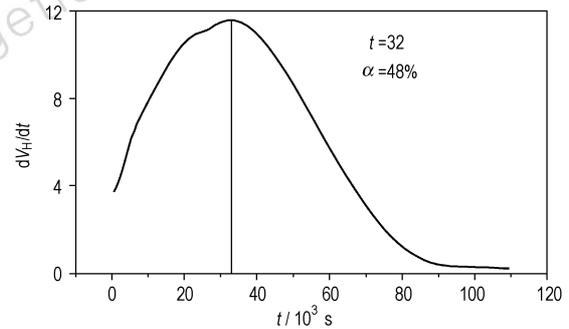
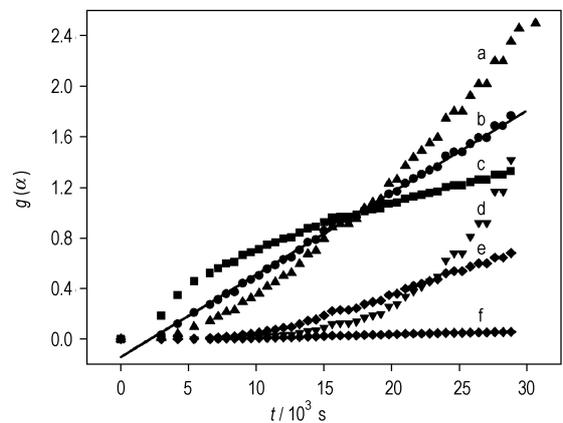


图 4 CL-20 热分解体系 180 °C 下的 $dV_H/dt-t$ 图

Fig. 4 $dV_H/dt-t$ curve of CL-20 thermal decomposition at 180 °C

从 21 种固态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^[7]。作 $g(\alpha)-t$ 关系的线性回归(反应深度取 0 ~ 50%),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 $g(\alpha)$ 。如图 5 是恒温 190 °C 下 CL-20 热分解经计算获得的六种机理函数 $g(\alpha)$ 与反应时间 t 的关系,线性回归的结果表明,曲线 b($g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$) 有最大的 r 值和最小截距,是几种不同机理函数类型中拟合最好的。



a- $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$; b- $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$;
c- $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$; d- $g(\alpha) = [1/(1-\alpha)^{1/3} - 1]^2$;
e- $g(\alpha) = \alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$; f- $g(\alpha) = ((1+\alpha)^{1/3} - 1)^2$
图 5 CL-20 190 °C 热分解体系六种机理函数的反应时间关系
Fig. 5 $g(\alpha)-t$ relation of CL-20 thermal decomposition at 190 °C

该曲线的回归方程式为： $g(\alpha) = 0.05797 t$ ； $r = 0.9983$ 。同一反应物体系不同恒定温度应该有同一种 $g(\alpha)$ ，计算表明，CL-20 在本文试验的四个温度下在 $\alpha = 0 \sim 50\%$ 的范围内都有同一种 $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$ 的机理函数，作 $g(\alpha)$ 与 t 的线性回归，相应的数据（点）和回归线（实线）见图 6，获得的斜率 k 值和回归相关系数 r 值列于表 2。

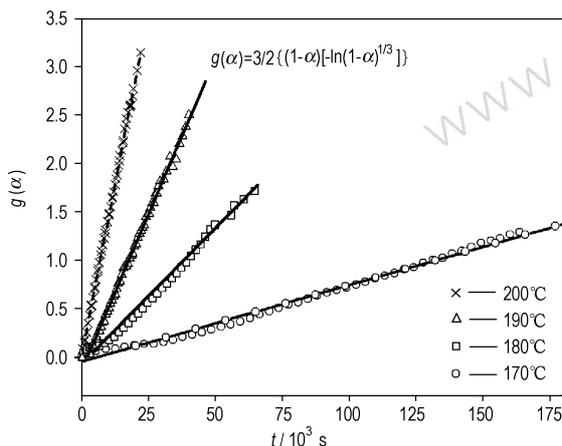


图 6 CL-20 热分解体系恒定温度分别为四种温度下的 $g(\alpha) \sim t$ 关系图

Fig. 6 $g(\alpha) - t$ relation of CL-20 thermal decomposition at different temperature

表 2 CL-20 等温反应速率常数 k 和回归相关系数 r

Table 2 Data of k and r for CL-20 thermal decomposition at different temperature

$T/^\circ\text{C}$	$k/10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	r
170	0.0069	0.9905
180	0.0222	0.9877
190	0.0580	0.9983
200	0.1396	0.9975

从图 6 和表 2 中的 r 值均可以看出在这四个温度下 CL-20 热分解体系的 $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$ 与 t 都有线性关系，其反应机理函数 $g(\alpha)$ 符合成核和生长 ($n = 1.5$) 的 Avrami-Erofeyev 方程。

3.3 热分解动力学参数

用表 2 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 7 所示。获得的线性回归方程为： $\ln k = 42.342 - 20.937/T$ ，回归相

关系数 $r = 0.9989$ ，由此计算得出 CL-20 分解深度在 $0 \sim 50\%$ 范围内的动力学参数 $E_a = 174.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\ln(A/\text{s}^{-1}) = 42.34$ 。

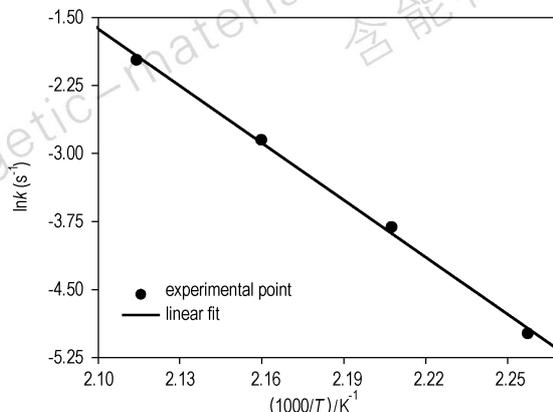
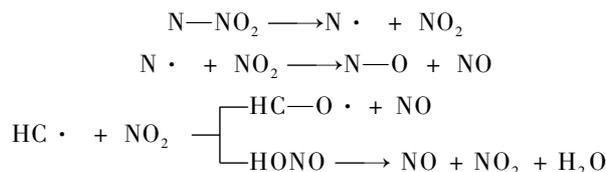


图 7 CL-20 等温热分解 Arrhenius 曲线

Fig. 7 Arrhenius curve of CL-20 isothermal decomposition

根据拟合的机理方程和计算得到的动力学参数，认为 CL-20 的固相分解符合 1.5 级反应的 Avrami-Erofeyev 方程。早期 Jacobs 和 Tompkins 以及 Avrami 和 Erofeyev 已对固相晶体这种分解的“成核和核生长”过程作了理论阐述，并进行了反应机理函数的推导，包括 1.5 级反应的 Avrami-Erofeyev 方程^[8]。因此，CL-20 晶体分解 ($\alpha \leq 50\%$ 的反应机理函数 $g(\alpha)$ 符合成核和生长 ($n = 1.5$) 的 Avrami-Erofeyev 方程是有可能的。将本方法求得的动力学参数与布氏压力计法（等温量气法）、等温 TG 和 DSC 的非等温动力学法（Kissinger 方程）求得的动力学参数列于表 3 中对比，可以看出，几种不同的实验方法所求得的动力学参数比较接近，可见本文用量气法（“拉瓦”装置）测定的 CL-20 的动力学参数是可信的。

结合 Patil^[6] 等人用 FTIR 法对 CL-20 在 200 °C 左右等温分解过程的研究和本实验得到的结果，认为 CL-20 分解初期，其反应主要是 N—NO₂ 的断裂，生成 NO₂，同时 CL-20 分子骨架的裂解和分解气体产物与凝聚相的“非均相凝聚相反应”也是极有可能存在的：



因此得到的分解表观活化能比 N—NO₂ 键断裂能范围^[9] 188.3 ~ 230.1 kJ · mol⁻¹ 低。

表3 CL-20 的动力学参数对比

Table 3 Comparison of kinetics parameters of CL-20 thermal decomposition for different methods

	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	$\ln(A/s^{-1})$
Lawa	174.1	42.34
Boardon manometer	190.9	44.67
isothermal TG	185 ± 7	41.42
DSC	182.1	41.51

4 结论

采用新型的材料热稳定性综合测试系统实现了对 CL-20 在恒温条件下受热分解放出气体过程的动态监测,根据压力的变化跟踪了反应的进程,得出了 CL-20 全分解放出的气体体积为 $628.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 获得了 CL-20 分解 0~50% 范围内的动力学参数 E_a 和 A , 结果表明,其反应机理符合成核和生长 ($n = 1.5$) 的 Avrami-Erofeyev 方程。

该测试系统取代传统的布氏压力计法,具有耐高温、操作简单、自动化程度高的显著特点,不仅能够拓展高能量密度炸药分解放气过程及放气量的测量和研究方法,在含能材料化学安定性研究和寿命预估方面也有很大的潜力。

参考文献:

- [1] ZWB902-97 炸药试验方法 布氏压力计法试验[S].
 [2] 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].

- [3] 徐容,陈松林,周建华,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的热性能研究[J]. 火炸药学报,2002,4: 25-26.
 XU Rong, CHEN Song-lin, ZHOU Jian-hua, et al. Study on thermal function of hexanitrohexaazaisowurtz itane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 4: 25-26.
 [4] Löbbecke S, Bohn M A, Pfeil A, et al. Thermal behavior and stability of HNIW (CL-20) [A]. 29th Int Annu Conf ICT [C], Karlsruhe, Germany, 1998, 145-1 ~ 145-15.
 [5] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitanine [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87: 145-151.
 [6] 陈松林,刘家彬,尉淑琼,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的热分解动力学研究[J]. 含能材料,2002,10(1): 46-48.
 CHEN Song-lin, LIU Jia-bin, WEI Shu-qiong, et al. Study on thermal decomposition kinetics of hexanitrohexaazaisowurtzitanine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(1): 46-48.
 [7] 刘艳. 热分析技术在研究含能材料热分解化学中的新应用[D]. 北京: 中国兵器科学研究院, 2003. 27.
 LIU Yan. New application of thermal analysis technique on investigation of energetic material decomposition chemistry [D]. Beijing: Chinese Arms Science Institute, 2003. 27.
 [8] Garner W E, R D Sc, C B E. Chemistry of The Solid State [M]. London: Butterworths Scientific Publications, 1955.
 [9] Oyumi Y, Rheingold A L, Brill T B. Thermal decomposition of energetic material. 19. Unusual condensed-phase and thermolysis properties of mixed azidomethyl nitramine: 1, 7-diazido-2, 4, 6-trinitro-2, 4, 6-triazasheptane [J]. *Physical Chemistry*, 1987, 91: 920-925.

Study on Thermal Decomposition Kinetics of Hexanitrohexaazaisowurtzitanine by Gasometric Method

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

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

Abstract: The thermal decomposition process of hexanitrohexaazaisowurtzitanine (HNIW, CL-20) under vacuum was investigated by a new gasometric instrument (LAWA) for testing material thermal stability. The experiment shows the V_{\max} is $628.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ and the decomposition reaction for the 0-50% range of conversion degree of CL-20 follows the Avrami-Erofeyev equation in the temperature range 170-200 °C; the activation energy E_a is $174.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $\ln(A/s^{-1})$ is 42.34. The results was compared with that by Bourdon manometer, isothermal thermogravimetry (TG) and DSC methods.

Key words: physical chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitanine (HNIW, CL-20); thermal decomposition; gasometric method; kinetic parameter