

文章编号: 1003-1480 (2009) 05-0050-04

2, 6-二氨基-3, 5-二硝基-1-氧吡嗪的 热分解动力学研究

董军, 王晶禹, 梁磊, 安崇伟

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原, 030051)

摘要: 在升温速率分别为 $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, 用 DSC 研究了 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基-1-氧吡嗪(LLM-105)的热分解反应动力学参数, 并在此基础上考察了该炸药的热爆炸临界温度和 500d 自爆温度; 确定了该反应的微分形式的动力学模式函数 $f(\alpha)$ 、表观活化能(E_a)、指前因子(A)、热分解动力学方程和 120°C 时的分解速率常数 k 。研究表明, 反应的活化熵(ΔS^\ddagger)、活化焓(ΔH^\ddagger) 和活化自由能 (ΔG^\ddagger) 分别为 $176.05 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $305.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $198.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; LLM-105 炸药的热爆炸临界温度和 500d 自爆温度分别为 347.26°C 和 239.42°C 。

关键词: LLM-105; 热分析; 动力学参数; 机理函数; 热力学参数

中图分类号: TQ564 文献标识码: A

Study on Thermal Decomposition Kinetics of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide

DONG Jun, WANG Jing-yu, LIANG Lei, AN Chong-wei

(Chemical and Environment Institute of North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: At heating rates of $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ and $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ respectively, the thermal behavior, mechanism and kinetic parameters of the exothermic decomposition reaction of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine - 1- oxide (LLM-105) were investigated by the mean of DSC. On this basis, the critical temperature of thermal explosion and 500 day cookoff temperature were also calculated and studied. Results show that kinetic model functions in differential forms $f(\alpha)$, the apparent activation energy (E_a), the pre-exponential factor (A), thermal decomposition kinetic equation and decomposition rate constant at 120°C of LLM-105 are $\alpha(1-\alpha)^2$, $305.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $1.995 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$, $d\alpha/dt = 3.99 \times 10^{22} \times (1-\alpha)^{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{3.676 \times 10^4}{T})$ and $4.95 \times 10^{-19} \text{ s}^{-1}$, respectively. The values of ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger and ΔG^\ddagger of the reaction at 336.79°C are $176.05 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $305.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $198.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively. The critical temperature of thermal explosion and 500 day cookoff temperature for this explosive are 347.26°C and 239.42°C , respectively.

Key words: LLM-105; Thermal analysis; Kinetic parameter; Mechanism function; Thermodynamic parameter

2, 6-二氨基-3, 5-二硝基-1-氧吡嗪(LLM-105, 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_6$)是一种典型的高能钝感炸药^[1-3]。目前, LLM-105 用作高能钝感的传爆药和主装药在一些具有高抗过载能力的钻地武器中已经有逐步取代

TATB 的趋势^[4]。国外相继对 LLM-105 炸药的热分解动力学参数、热膨胀系数、热导率和比热容的研究进行了报道^[5-6]。但是, 有关 LLM-105 炸药热分解动力学机理函数、热力学参数以及动力学方程的相关研究

收稿日期: 2009-07-07

作者简介: 董军(1984-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事含能材料的制备及性能研究。

至今未见报道。本实验采用差示扫描量热法(DSC)对LLM-105炸药的热分解规律进行了研究,并在此基础上研究了LLM-105炸药的热分解动力学和热力学特性、机理函数、动力学方程、热爆炸临界温度和500d自爆温度。为深入研究LLM-105炸药在非等温条件下的热稳定性和高温下热变化奠定了基础。

1 实验部分

1.1 试样和仪器

LLM-105炸药样品为黄色颗粒,平均粒径为 $3\mu\text{m}$,由西安近代化学研究所合成。DSC-131型差示扫描量热仪,法国Setaram公司生产;DT-100A分析天平,北京光学设备有限责任公司生产。

1.2 DSC热分析

采用差示扫描量热法(DSC)对样品LLM-105进行了升温速率为 $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的测试和分析。测试条件为:样品质量(0.7 ± 0.1)mg;铝坩埚加盖打孔;工作气氛为氮气,流量为 $30\text{mL}/\text{min}$;参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2 结果与讨论

2.1 LLM-105炸药的热DSC曲线

LLM-105样品在升温速率为 $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的DSC谱图见图1。

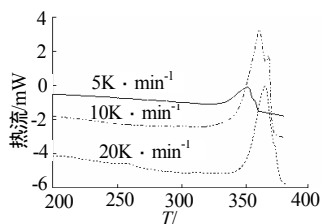


图1 LLM-105的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of LLM-105

从图1中可以看出,LLM-105的DSC放热峰均为单峰,随着升温速率的增大,其放热峰温逐渐增加,峰温分别为 350.86°C 、 360.16°C 、 364.46°C 。

2.2 热分解动力学研究

众所周知,含能材料的非等温DSC热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式(1)中: α 为分解深度,其值为 H_t 和 H_0 的比值, H_0 为热解反应的总热量,相当于DSC曲线下的总面积, H_t 为 t 时刻已反应物质所放出的部分热量,相当于DSC曲线下的部分面积; E_a 和 A 分别为热分解反应的表观活化能和指前因子; $f(\alpha)$ 为反应机理函数的微分形式。

$$\text{炸药的热分解方程为 } G(\alpha) = kt \quad (2)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

$$T - T_0 = \beta t \quad (4)$$

式(2)~(4)中: k 为热分解速率常数, s^{-1} ; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为反应表观活化能, J ; $G(\alpha)$ 为热分解机理函数。

联立方程(1)~(3)得到非等温反应动力学的积分方程: $G(\alpha) = \frac{A}{\beta}(T - T_0) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$

式(5)中 $G(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式,显然 $f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)}$

为了用积分方程逻辑选择出最可几机理函数,并求出相应的动力学参数 E_a 、 A ,为此将式(5)改写为下列对数形式: $\ln\left(\frac{G(\alpha)}{T - T_0}\right) = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$

张同来-胡荣祖-杨正权-李福平法^[7]定义了非等温DSC曲线的两个峰形指数:

$$H_w = \frac{H_{\max}}{W_{hp}} \quad (7)$$

$$\tau_m = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\max}}{(T_p - T_0) \cdot m} \quad (8)$$

式(7)~(8)中: H_{\max} 为DSC曲线上热效应峰顶处的高度,mm; W_{hp} 为相应于 $\frac{1}{2}H_{\max}$ 处的峰宽,mm; $\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\max}$ 为DSC曲线上对应于峰顶时的吸(或放)热速率, $\text{mJ}\cdot\text{s}^{-1}$; T_p 为热效应峰顶温度,K; T_0 为热效应峰开始偏离基线时的温度,K; m 为试验的质量,mg。

认定:同时满足 $0.1 < H_w < 1.0$ 和 $1.8 \times 10^{-2} < \tau_m < 9.8 \times 10^{-2}$ 时的峰,才是可动力学处理的。当升温速率为 $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时LLM-105的DSC曲线的两个峰形指数满足可动力学处理的要求,故采用升温速率为 $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的DSC曲线进行处理,其实验数据见表1。

根据表 1 中实验数据, 选择合适的 $G(\alpha)$, 对 $\ln(\frac{G(\alpha)}{T-T_0})$ 与 $\frac{1}{T}$ 进行线性拟合, 由斜率求得 E_a 值, 截距求出 A 值。根据 30 种不同 $G(\alpha)$ 函数的拟合结果发现, 同时满足线性相关系数 $R > 0.990$ 、标准偏差 $Q < 0.02$ 、表观活化能 (E_a) 值在 80 ~ 350 kJ/mol、指前因子 (A) 在 $10^7 \sim 10^{30} \text{s}^{-1}$ 之间的函数, 只有第 10、11、17、19、21 ~ 23 号函数, 通式为 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ 。其中第 17 号函数对应的 R 值 0.999 67 为最大; Q 值 0.008 43 为最小; E_a 值为 305.60 kJ·mol⁻¹, 最接近于 Kissinger 法和 Ozawa 法求得的活化能; A 值为 $10^{22.30}$, 在 $10^7 \sim 10^{30} \text{s}^{-1}$ 范围之内。因此, 逻辑上选择第 17 号函数最为合理, 其反应机理函数的微分形式为:

$$f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} = 2(1-\alpha)^{1/2}$$

表 1 用 DSC 测定 LLM-105 在升温速率 10K·min⁻¹ 时的热分解数据

Tab.1 Data of thermal decomposition for LLM-105 determined by DSC at heating rate of 10 K·min⁻¹

| 序号 | T_i | α_i | $(dH/dT)_i$ /(mJ·s ⁻¹) | $(d\alpha/dT)_i$ ×10 ⁻³ /K ⁻¹ |
|----|--------|------------|---------------------------------------|--|
| 1 | 623.35 | 0.230 7 | 0.091 8 | 0.815 1 |
| 2 | 624.45 | 0.261 3 | 0.433 6 | 3.850 |
| 3 | 625.47 | 0.291 8 | 0.758 3 | 6.733 |
| 4 | 626.50 | 0.320 2 | 1.080 6 | 9.594 |
| 5 | 627.52 | 0.361 6 | 1.397 8 | 12.41 |
| 6 | 628.54 | 0.399 7 | 1.728 6 | 15.35 |
| 7 | 629.55 | 0.442 2 | 2.075 2 | 18.43 |
| 8 | 630.58 | 0.483 8 | 2.443 6 | 21.70 |
| 9 | 631.59 | 0.531 6 | 2.833 0 | 25.15 |
| 10 | 632.61 | 0.593 2 | 3.168 7 | 28.13 |
| 11 | 633.29 | 0.618 9 | 3.259 0 | 28.94 |

注: $T_0=581.89\text{K}$; $H_0=675.63\text{mJ}$; $\beta=0.166 \text{7K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

根据不同升温速率下的放热峰峰温, 分别采用 Kissinger (式 9) 和 Ozawa (式 10), Rogers (式 11) 和 Arrhenius (式 12) 对样品的热分解表观活化能、指前因子和 120℃ 下的分解速率常数进行了计算, 结果见表 2。

表 2 LLM-105 的热分解动力学参数

Tab.2 Kinetic parameters of thermal decomposition of LLM-105

| 序号 | β (°C min ⁻¹) | T_p (°C) | Kissinger 法 | | Ozawa 法 | 普适积分法 | | |
|----|---------------------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| | | | E_a (kJ· mol ⁻¹) | A (s ⁻¹) | E_a (kJ· mol ⁻¹) | E_a (kJ· mol ⁻¹) | A (s ⁻¹) | k (120 °C) s ⁻¹ |
| 1 | 5 | 350.86 | | 9.55 | | | 1.995 | |
| 2 | 10 | 360.16 | 311.45 | × | 306.13 | 305.60 | × | 4.95× 10 ¹⁹ |
| 3 | 20 | 364.46 | | 10 ²³ | | | 10 ²² | |

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p} \quad (9)$$

$$\ln \beta = \lg [AE_a / RG(\alpha)] - 2.315 - 0.456 7E_a / RT \quad (10)$$

$$A = \frac{E_a \beta}{RT_p^2} \exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (11)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

式 (9) ~ (12) 中: T_p 为炸药的分解峰温, K; R 为气体常数, 8.314J·mol⁻¹·K⁻¹; β 为升温速率, K·min⁻¹; A 为指前因子, s⁻¹; E_a 为表观活化能, J·mol⁻¹; k 为分解速率常数, s⁻¹。

结果表明, LLM-105 炸药的热分解属于 $n=1/2$ 的成核和核生长机理, 表观活化能为 305.60kJ·mol⁻¹, 指前因子为 $1.995 \times 10^{22} \text{s}^{-1}$, 反应机理函数的微分形式为 $f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} = 2(1-\alpha)^{1/2}$, 故 LLM-105 的热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.99 \times 10^{22} \times (1-\alpha)^{1/2} \exp\left(-\frac{3.676 \times 10^4}{T}\right)$$

2.3 热力学参数

LLM-105 在 T_{p0} 为 336.79 时热力学参数反应的活化熵 (ΔS^\ddagger)、活化焓 (ΔH^\ddagger) 和活化自由能 (ΔG^\ddagger) 由式 (13) ~ (15) 求得^[7]:

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S^\ddagger / R) \quad (13)$$

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (14)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (15)$$

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 \quad (16)$$

式 (13) ~ (16) 中: k_B 为 Boltzmann 常数, $1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为 Planck 常数, $6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; R 为气体常数, $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; A 为指前因子, $1.995 \times 10^{22} \text{s}^{-1}$; E_a 为表观活化能, $305.60 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T_{p0} 为当 $\beta = 0$ 时的 T_p 值。

计算结果为: ΔS^\ddagger 为 $176.05 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ΔH^\ddagger 为 $305.60 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ΔG^\ddagger 为 $198.22 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.4 热爆炸临界温度

将普适积分法求得的表观活化能 (E_a) 和式 (16) 求得的 T_{p0} , 代入 Zhang-Hu-Xie-Li^[7] 热爆炸临界温度计算式 (17):

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_a T_{p0}}}{2R} \quad (17)$$

得试样 LLM-105 的热爆炸临界温度 (T_b) 为 347.26°C 。

2.5 500d 自爆温度

LLM-105炸药的500d自爆温度可以根据Pakulak的式(18)~(19)^[8-10]求得。

$$\ln(1-F) = -tk \quad (18)$$

式(18)中:

F ——等温自爆过程系数,一般在 0.06 ± 0.02 之间;

t ——自爆时间, 4.32×10^7 s (500d);

k ——恒温 Arrhenius 速率常数,解得 $k = 1.43 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ 。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (19)$$

式(19)中: A 为指前因子, E_a 为表观活化能, T 为500d自爆温度, R 为气体常数,解得500d自爆温度为 239.42°C 。

3 结论

(1) LLM-105炸药的热分解属于 $n=1/2$ 的成核和核生长机理,表观活化能为 $305.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子为 $1.995 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$, 120°C 时的分解速率常数 k 为 $4.95 \times 10^{-19} \text{ s}^{-1}$,反应机理函数的微分形式为:

$$f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} = 2(1-\alpha)^{1/2}$$

故LLM-105的热分解动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.99 \times 10^{22} \times (1-\alpha)^{1/2} \exp\left(-\frac{3.676 \times 10^4}{T}\right)$$

(2) 在 336.79°C 热力学参数反应的活化焓(ΔS^\ddagger)、活化焓(ΔH^\ddagger)和活化自由能(ΔG^\ddagger)分别为 $176.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $305.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $198.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 试样 LLM-105 的热爆炸临界温度(T_b)为 347.26°C 。

(4) 试样 LLM-105 的 500d 自爆温度为 239.42°C 。

参考文献:

- [1] Pagoria P F. Synthesis, scale-up and characterization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine - 1- oxide [R].UCRL-JC-135018, 1988.
- [2] Cutting J L, Chau H H, Hodgins R L, et al. A small-scale screening test for HE performance: application to the new explosive LLM-105 [R]. UCRL2JC2131623, 2000.
- [3] Pagoria P F. Synthesis of high explosive [R].UCID22062229 7, 1997.
- [4] 刘永刚,黄忠,余雪江.新型钝感含能材料 LLM-105 的研究进展[J].爆炸与冲击,2004,9(4):465-469.
- [5] Randall K. Weese, Alan K. Burnham, Heidi C. Turner, Tri D. Tran exploring the physical, chemical and thermal characteristics of a new potentially insensitive high explosive: RX-55-AE-5[C]//North American Thermal Analysis Society 34th Annual Conference. United State: North American Thermal Analysis Society, 2006.
- [6] R. K. Weese, A. K. Burnham, H. C. Turner, T. D. Tran physical characterization of RX-55-AE-5A formulation of 97.5% 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) and 2.5% viton A[C]//North American Thermal Analysis Society 33 rd Annual conference. Universal City, CA: North American Thermal Analysis Society, 2005.
- [7] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [8] Jack M. Pakulak, Jr., Carl M. Anderson. Standard methods for determination of the thermal properties of propellants and explosives[R].NWC TP6118, 1980.
- [9] Jack M. Pakulak, Jr., et al. Thermal analysis and cookoff studies of the cast explosive PBXC-121[R].NWC TP 6686, 1986.
- [10] Jack M. Pakulak, Jr. Thermal analysis and cookoff studies of the pressed explosive PBXN-3[R].NWC TP 6766, 1987.