

以 ΔD 为判据评价炸药相容性的初步研究

王 耘 冯长根 曾庆轩 万兴中 郭新亚

(北京理工大学机电工程系,北京 100081)

李 文 松全才

(北京理工大学化工与材料学院,北京 100081)

摘要 用加速量热仪进行热分解试验,从理论和实验的角度验证了以 ΔD 为判据评价 RDX 及相关物相容性的可行性,给出了应用此判据时的实验条件及应注意的问题。

关键词 加速量热仪 判据 相容性

中图法分类号 O657

1 引 言

加速量热仪是研究放热化学反应的一种重要仪器,它能够将试样维持在绝热条件下,测得反应过程的温度变化及升温速率,为研究化学动力学参数及速率方程提供基础数据。加速量热仪的结构和工作原理在文献[1~5]中已进行了详细说明,在此仅作简要介绍。将试样容器置于加速量热仪炉体内加热,以引发化学反应。反应开始后,分别用与试样容器、炉体相连的热电偶检测反应过程中试样和炉体的温度,并根据反应容器与炉体的温度差调整炉体的加热功率,维持温度差基本为零,从而保证试样的绝热条件。

对 DTA、DSC 来说,反应过程要受升温速率的影响,而对加速量热仪来说,由于试样处于绝热状态,则不存在这种问题,它只与化学反应本身的特征有关。因而,用加速量热仪进行动力学研究,从原理上比 DTA、DSC 更能反映试样的真实情况。

利用加速量热仪可做样品的的反应性试验和加速贮存试验,不但能够非常近似地模拟药剂贮存的真实条件,而且能够对其反应机理进行一定程度的剖析。加速量热仪灵敏度高,能够检测微弱的放热反应,精确地测得反应的初始温度。因此,用加速量热仪进行安定性和相容性评价,能得到更准确的结果。再加上加速量热仪具有灵活的反应器,为安定性、相容性研究提供了良好的条件。用加速量热仪进行安定性、相容性评价将是众多评价方法中较有前途的方法之一。

用 DTA、DSC 等热分析方法研究相容性,国内外的研究论文较多^[6,7]。而用加速量热仪进行相容性评价的研究则进行得较少。这主要是因为加速量热仪数据的分析处理方法尚不完善,使它的应用受到一定的限制。尤其在用它进行相容性评价时,尚没有系统的判据与评价标准。因而,开展用加速量热仪评价判据的研究,对充分发挥加速量热仪的优点,推动药剂相容性研究都有重要意义。

2 ΔD 判据

单一物质体系在加速量热仪中进行的分解反应一般可表示为:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x)^n \quad (1)$$

其中, x 为已反应物质的分数; t 为反应时间; A 为指前因子; E 为活化能; R 为气体常数; T 为反应温度; n 为反应级数。

对于在加速量热仪中进行的放热反应,按文献[5]报道的 x 可表示为:

$$x = \left(\frac{T - T_0}{T_f - T_0}\right) \quad (2)$$

式中, T_0 为反应开始时的温度; T_f 为反应结束时的温度。将(2)式代入(1)式得:

$$\frac{dT}{dt} = (T_f - T_0) A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left(1 - \frac{T - T_0}{T_f - T_0}\right)^n \quad (3)$$

当 $T = T_0$ 时得: $\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_0$

$$\text{而} \left(\frac{dT}{dt}\right)_0 \approx (T_f - T_0) \exp\left(\frac{1}{T_0}\right) A \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \quad (4)$$

令 $D = (T_f - T_0) \exp\left(\frac{1}{T_0}\right)$ 。则(4)变为 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 \approx DA \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)$, 由此可见,在初始反应速率为特定值时, D 值只与 E 、 A 有关。

对于相同实验条件下的混合体系:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 = (D + \Delta D)(A + \Delta A) \exp\left(-\frac{E + \Delta E}{RT_0}\right) \quad (5)$$

如果选定 $\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 = \left(\frac{dT}{dt}\right)_0$, 则 ΔD 综合体现了 E 和 A 的变化,因此,可以用 ΔD 作为判别体系相容性的判据。

我们用加速量热仪对 RDX 及其与不同的添加剂所构成的体系进行实验,实验样品的成分及配比如表 1 所示,当 $(dT/dt)_0 = 0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的实验结果如表 2 所示。

表 1 实验样品

Table 1 RDX-based compositions

试样编号	成分	配比/%
1	RDX	100
2	RDX/PU	85/15
3	RDX/PU/TPM	85/7/8
4	RDX/PU/TPC	85/7/8

注:表中 PU 为聚胺酯,TPM 为三苯甲烷,TPC 为三苯甲醇。

由表 2 可以看出,当 D 值相对变小时,体系的最大升温速率相应减小,反应的活化能相应增大,体现了反应由易到难、由快到慢的变化趋势。虽然实验数据有限,但对表 2 中的数据作图分析(见图 1 和图 2),仍可表明 D 值与最大升温速率、活化能的近似线性关

系。这说明,如果用 ΔD 作相容性判据,不仅能够表明物质的相容程度,而且在 D 的不同数值范围内,相同的 ΔD 能够表示相同的相容性变化,从而为相容性评价标准的制定提供方便。

表2 不同试样的实验结果

Table 2 Experimental results of RDX-based samples

试样 编号	试样质量 m/g	初始温度 $T_0/^\circ\text{C}$	结束温度 $T_f/^\circ\text{C}$	最大升温速率 $(dT/dt)_m/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	活化能 ¹⁾ $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	判据 D
1	0.152	202.1	296.9	785.1	104.9	95.1
2	0.163	198.0	270.7	511.1	179.0	70.1
3	0.161	193.9	262.4	455.6	190.3	68.2
4	0.154	196.6	264.0	441.5	192.5	66.3

注: 1) 根据文献[2]和[5]提供的方法计算。

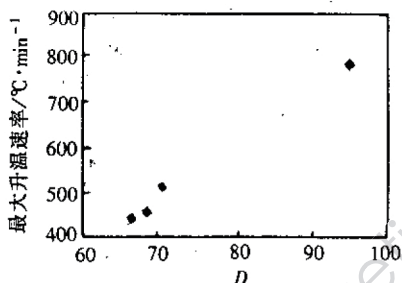


图1 $(dT/dt)_0 = 0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 D 与体系最大升温速率的关系

Fig.1 Relation between D and self-heating rate at $(dT/dt)_0 = 0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

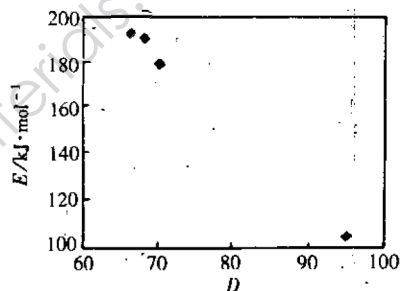


图2 $(dT/dt)_0 = 0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 D 与 E 的关系

Fig.2 Relation between D and activation energy at $(dT/dt)_0 = 0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

3 T_0 的选取与实验条件

从理论上讲,含能材料即使在常温时也发生着一定程度的非常缓慢的分解反应,分解反应的开始温度并不存在绝对意义。测试中的反应开始温度一般指仪器能够分辨出反应时的温度。因此,测试中的反应开始温度与仪器的分辨率有关。加速量热仪的测速精度一般为 $0.02^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 即当体系的自热升温速率等于或超过 $0.02^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,仪器才认为体系开始发生反应,此时的温度即为反应的开始温度。仪器的分辨率越高,越容易受偶然因素的干扰。对加速量热仪来说,体系内较小的升温速率有可能由体系内的杂质或其他偶然因素引起。为了避免这些偶然因素对相容性评价的影响,一般不采用仪器测试到的开始温度作为相容性评价的 T_0 , 而是采用稍高一些的升温速率作为反应开始的判断标准 $(dT/dt)_0$, 并将此时的温度作为 T_0 。如果实测开始温度作为 T_0' , 从方程(3)来看, $(dT/dt)_0$ 的选取应满足 $\frac{T_0 - T_0'}{T_f - T_0} \approx 0$ 的条件。如果 $\frac{T_0 - T_0'}{T_f - T_0} < 0.01$, 对评价结果将不会产生大的影响。

为了使数据具有可比性,实验应该在严格的条件下进行。用加速量热仪进行相容性评价,实验时应注意以下几个方面:

(1) 对不同的体系进行实验时,试样质量应尽可能相同,以消除由试样质量不同所造成的影响。

(2) 对不同体系进行实验时,应选取相同的实验参数。加速量热仪的实验参数是控制加速量热仪操作精度、加热方式的关键因素。如果选取的实验参数不同,则实验结果没有可比性。

(3) 进行实验时,应选择大小合适的试样容器。对不同的体系进行实验时,应采用相同的实验容器。

(4) 计算出 D 值后,应根据整个实验曲线分析其合理性,必要时,应在相同条件下多作几次实验,以避免偶然因素的影响。

4 结论

用加速量热仪能够获得炸药在绝热条件下热分解过程的有关信息,是一种可行的评价相容性的方法。由实验结果计算的 D 值与活化能、指前因子相关。 D 较大时,反应的活化能较小,反应的最大升温速率较大。不同体系的 D 值变化(ΔD)能够综合反映活化能和指前因子的变化,若选取适当的反应开始温度和开始速率,则 ΔD 可作为相容性评价的判据。

用 ΔD 作为相容性评价判据,利用了加速量热仪测试曲线中的开始温度、开始速率和结束温度三个特征参数。除此之外,加速量热仪测试曲线中的其他测试参数也能给出有关相容性方面的信息。如果将 ΔD 与其他信息一起分析,则可对药剂的相容性进行综合评价,使评价结果具有更高的可靠性。

参 考 文 献

- 1 万兴中,欧育湘,冯长根,曾庆轩. 含能材料在绝热条件下的热安定性. 弹药材料相容性,长贮性,安定性学术研讨会. 海口,1995.
- 2 万兴中,冯长根,曾庆轩,王耘,徐守彬. 应用加速度热量仪(ARC)研究4-硝基甲苯-2-磺酸在绝热条件下的热分解. 中国博士后,1993(3).
- 3 Xu Shoubin, Wan Xingzhong, Feng Changgen, et al. Determining the Thermal Stability of Starch by ARC and DSC. Proceedings of the International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Beijing Institute of Technology, 1996.
- 4 Wan Xingzhong, Ou Yuxiang, Chen Boren, Feng Changgen. Determination of Thermal Stabilities of CL-20 and HMX Using Accelerating Rate Calorimeter (ARC). Proceedings of the Third Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives, Beijing Institute of Technology, 1995.
- 5 Townsend D I, Tou J C. Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calorimeter. Thermochim. Acta, 1980, 37: 1~30
- 6 梁楷文,杨宗一. 火工品药剂相容性测试方法综评(待发表).

胡丽爱, 劳允亮, 孙艳峰. 相容性判据与动力学参数研究. 火工品, 1995(1): 25 ~ 29

A PRELIMINARY STUDY ON CRITERION ΔD FOR ASSESSING COMPATIBILITY OF COMPOSITE EXPLOSIVES

Wang Yun Feng Changgen Zeng Qingxuan Wan Xingzhong Guo Xinya

(Mechanics and Engineering Department, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Li Wen Song Quancai

(Material and Chemical Engineering School, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT A new criterion ΔD is proposed to assess the compatibility of composite explosives by analyzing the experimental data obtained from acceleration rate calorimeter (ARC). The experimental results of RDX-based compositions and the corresponding theory analysis indicate, if the experimental conditions are properly selected, ΔD is a valid criterion to assess the compatibility of explosives with the related materials therein. The proper data selection is suggested for ΔD calculation.

KEYWORDS accelerating rate calorimeter, compatibility, criterion.



作者简介 王耘(Wang Yun), 北京理工大学机电工程系研究生, 在冯长根教授指导下, 利用加速量热仪(Accelerating rate calorimeter)对含能材料的安全评价进行了研究, 现已完成相关论文八篇。