

文章编号: 1006-9941(2001)03-0117-05

一定条件下炸药与相关物不相容原因的初步探索

左玉芬, 罗雪梅, 周建华, 王丽彦

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用变温(室温至 98 ℃) - 变湿循环处理方式对 JBO9013 和 JH9005 中的每一单组分以及这些组分同 CG47-2[#] 胶两两接触构成的体系进行湿热循环处理, 并用 VST、TG、DTA 和微热量热计对体系的相容性进行了测定, 对作用后的部分凝聚相和气相分别进行了 IR 和 GC-MS 分析。结果表明: (1) 在变温 - 变湿条件下, JBO9013 与 CG47-2[#] 胶不相容的原因主要是 HMX 与 CG47-2[#] 胶不相容所致; (2) 在变温 - 变湿条件下, JH9005 与 CG47-2[#] 胶不相容的原因主要是 PVB 与 CG47-2[#] 胶不相容所致。

关键词: 炸药; 相容性; 湿热循环

中图分类号: O65; TQ560.71

文献标识码: A

1 引言

炸药与相关物间的相容性, 除与各自的组分性质、温度等因素相关外, 还与作用物所含的水分及所处的环境湿度相关, 因此研究在不同湿度作用下或湿热循环处理后炸药与相关金属、高分子材料的相容性, 可为评价武器材料的老化性能及武器库存的可靠性提供数据。

在本项目的前期, 我们研究了在恒温 - 恒湿、变温 - 恒湿和变温 - 变湿等不同湿热作用方式下, JH9005、JBO9013 同 CG47-2[#] 胶、LY12 铝、1Cr18Ni9Ti 不锈钢的相容性, 发现湿热作用方式对相容性有影响^[1]。为了探索炸药与相关物在一定条件下不相容的原因, 我们将 JH9005 和 JBO9013 中的每一组分以及这些组分同 CG47-2[#] 胶两两组对的体系进行了变温 - 变湿处理, 对处理后的样品进行了相容性测试, 并对接触体系在作用后的气相和凝聚相产物进行了气相色谱/质谱(GC-MS)和红外光谱分析(IR), 获得解释不相容原因的实验依据。

2 实验

2.1 试样

TATB(粉末)、HMX(粉末)、RDX(球磨)、CG47-2[#]

胶(固化成片状)、F₂₃₁₁(氟橡胶 23 - 11, 片状)、PVB(聚乙烯醇缩丁醛, 粉末)、AS(聚乙烯丙烯氰共聚物, 粒状)为市购品。

2.2 实验仪器

所用真空安定性和热失重仪器均为中物院化材所自制装置, 微热量热计系法国 SETARAM 公司制造的 BT2.15 型, 差热分析仪系北京分析仪器厂制造, IR 系德国 NICOLET 800, GC-MS 系德国 Finnigan MAT95。

2.3 实验方法

将 JH9005 中的 RDX、PVB 组分和 JBO9013 中 TATB、HMX、F₂₃₁₁、AS 组分以及这些组分分别与 CG47-2[#] 胶组成的混合体系(所有接触体系试样均以 1:1(质量比)方式混合)。在室温至 98 ℃ 下进行变温 - 变湿循环处理, 并富集处理过程中各混合体系释出的气体, 对处理后的样品分别进行了真空安定性试验(VST)、热重(TG)、微热量热及差热分析(DTA)测试, 对作用后的部分凝聚相作了 IR 分析, 对收集的气体作了 GC-MS 定性测定。

2.3.1 变温 - 变湿实验

变温 - 变湿实验参照文献[1]方法进行。

2.3.2 富集气体实验

将 RDX、PVB、TATB、HMX、F₂₃₁₁、AS 分别与 CG47-2[#] 胶两两接触构成的混合体系分别置于气体采集器中, 在变温(室温至 98 ℃) - 变湿的循环条件下进行气体富集试验。

收稿日期: 2001-04-01; 修回日期: 2001-07-05

作者简介: 左玉芬(1965 -), 女, 助研, 主要从事热分析工作。

3 结果与讨论

3.1 湿热循环处理后样品的表现变化

样品在经过室温至 98 °C 的变温 - 变湿循环处理后, RDX、TATB、HMX、F₂₃₁₁、AS 无论是单组分还是混合体系均无明显变化, 而无论是单组分还是混合体系的 CG47-2[#] 胶和 PVB 的颜色均明显加深, CG47-2[#] 胶由浅黄变至褐色, PVB 由白色粉末变至褐色块状。

3.2 VST、TG、DTA 和微热量热实验结果

VST、TG 和微热量热实验时均需将试样在 50 °C 的真空烘箱中恒温处理 4 h 以上, VST 和 TG 的单组份试样量约 2.5 g, 接触体系试样量约 5.0 g, 微热量热单组份试样量约 0.5 g, 接触体系试样量约 1.0 g, 三种实验反应温度均为 100 °C, VST 反应时间为 40 h, TG 和微热量热反应时间均为 48 h。DTA 实验条件为: 加热速率 10 °C · min⁻¹, 量程 50 μV, 反应气氛为空气, 单组份样品量约 2 mg, 混合组分试样量约 4 mg。所得实验结果见表 1 所示。

表 1 湿热循环处理后试样的 VST、TG、DTA、微热量热测试结果

Table 1 VST, TG, DTA and microcalorimetry results of samples treated by temperature and moisture circulation

试样	VST	TG	微热量热法	T _p ¹⁾
	放气量/ml	失重/%	热焓/J · g ⁻¹	/°C
TATB	0.24	0.27	-42.60	382.3
HMX	0.08	0.07	2.84	275.1
RDX	0.07	0.08	-39.82	235.7
F ₂₃₁₁	0.28	0.03	-17.44	427.9
PVB	0.66	0.43	-99.58	431.1
AS	0.47	0.05	-19.50	410.8
CG47-2 [#] 胶	0.52	0.73	-109.90	388.3
TATB/CG47-2 [#] 胶	1.10	1.84	-53.72	383.1
HMX/CG47-2 [#] 胶	3.62	5.82	-156.75	247.2
RDX/CG47-2 [#] 胶	2.44	2.94	-75.88	236.7
F ₂₃₁₁ /CG47-2 [#] 胶	0.87	1.02	-26.23	426.7
AS/CG47-2 [#] 胶	0.99	1.25	-32.91	412.9
PVB/CG47-2 [#] 胶	4.54	6.49	-218.07	255.2

注: 1) T_p 为 DTA 峰顶温度。

3.3 气相色谱 - 质谱 (GC-MS) 及红外光谱 (IR) 分析实验结果

对富集到的每一混合体系的气体用载气带入气相色谱分离, 然后用质谱检测各分离组分的分子量, 所得实验结果如图 1 至图 4 所示:

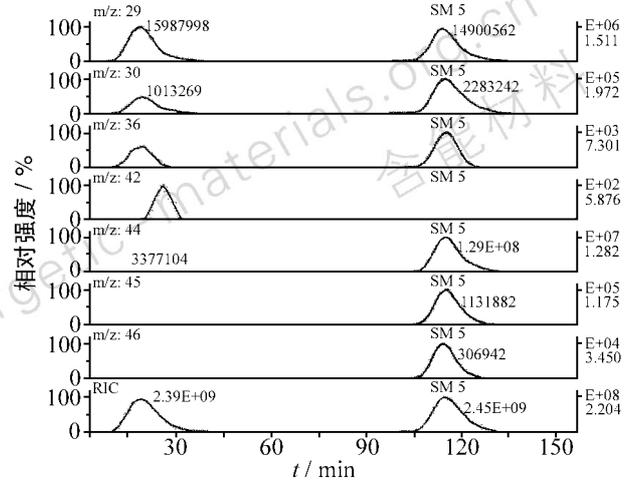


图 1 CG47-2[#] 胶与 HMX 作用后的气相产物 GC 谱图

Fig. 1 GC spectrum of the separate gas products from the reaction of CG47-2[#] binder and HMX

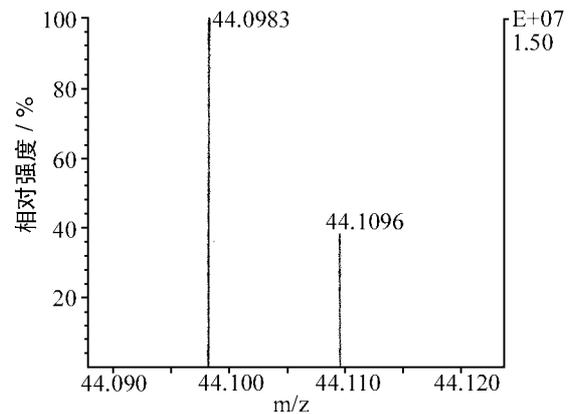


图 2 CG47-2[#] 胶与 HMX 作用后的气相产物物质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of the gas products from the reaction of CG47-2[#] binder and HMX

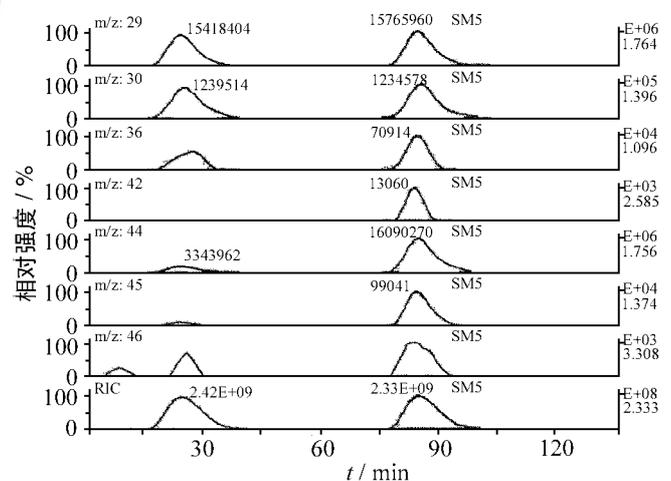


图 3 CG47-2[#] 胶与 PVB 作用后的气相产物 GC 谱图

Fig. 3 GC spectra of the separate gas products from the reaction of CG47-2[#] binder and PVB

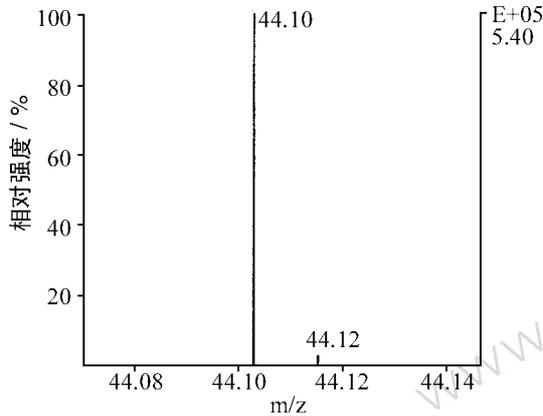


图 4 CG47-2[#]胶与 PVB 作用后的气相产物质谱图
Fig. 4 Mass spectrum of the gas products from the reaction of CG47-2[#] binder and PVB

将下列各种样品作 IR 分析：(1) 湿热循环前后的 CG47-2[#] 胶 和 PVB；(2) 相互发生作用后的 CG47-2[#] 胶 和 PVB；(3) 与 HMX 作用后的 CG47-2[#] 胶；所得实验结果如图 5 所示。

3.4 讨论

由表 1 可知：经历室温至 98 ℃ 的湿热循环处理后，TATB、RDX、F₂₃₁₁、AS 四种组分同 CG47-2[#] 胶之间均表现出较好的相容性，其混合体系 VST 的净增放气量远小于 3.0 ml，失重率小于 5%，放热峰温提前量 $\Delta T_p < 5\text{ }^\circ\text{C}$ ；由 VST、TG、DTA 及微热量热结果可看出 HMX/CG47-2[#] 胶及 PVB/CG47-2[#] 胶两个体系不相容，VST 的净增放气量分别为 3.02 ml 和 3.36 ml，属轻度不相容^[2]，失重率大于 5%，DTA 的放热峰温提前量 ΔT_p 远大于 5 ℃，净增放热量 ΔQ 分别为 $103.22\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $113.33\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[3]。

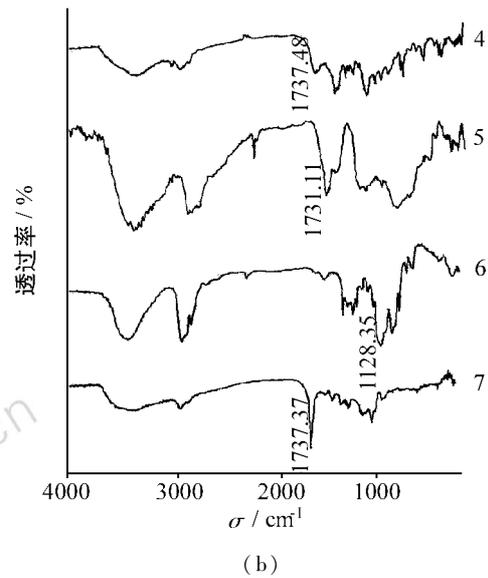
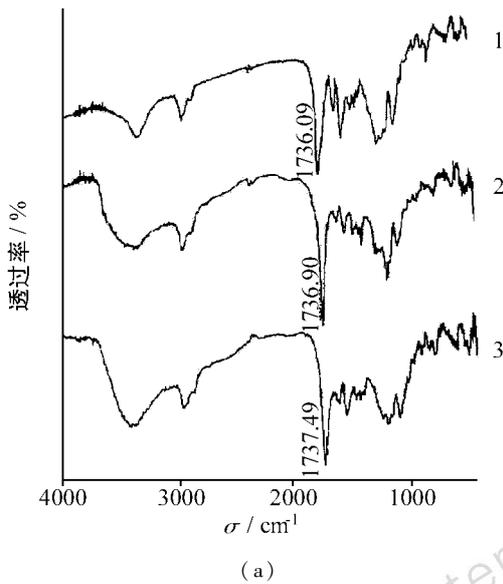


图 5 红外光谱图

1—未处理 CG47-2[#] 胶，2—处理后 CG47-2[#] 胶，3—与 PVB 作用后的 CG47-2[#] 胶，
4—与 HMX 作用后的 CG47-2[#] 胶，5—处理后 PVB，6—未处理 PVB，7—CG47-2[#] 胶作用后的 PVB

Fig. 6 IR spectra for samples

1—undisposed CG47-2[#] binder, 2—disposed CG47-2[#] binder, 3—CG47-2[#] binder reacted with PVB,
4—CG47-2[#] binder reacted with HMX, 5—disposed PVB, 6—undisposed PVB, 7—PVB reacted with CG47-2[#] binder

实验结果表明：经历室温至 98 ℃ 的变温 - 变湿循环处理后，JBO9013 同 CG47-2[#] 胶不相容可能是 JBO9013 中的 HMX 组分同 CG47-2[#] 胶发生了化学反应，其它组分同 CG47-2[#] 胶表现为较好的相容性；JH9005 同 CG47-2[#] 胶不相容可能是 JH9005 中的 PVB

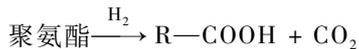
同 CG47-2[#] 胶发生了化学反应，炸药组分 RDX 同 CG47-2[#] 胶基本上具有较好的相容性。

图 1 至图 4 中左边的峰对应于空气中的组分，右边的峰对应于样品中的气体组分，从上到下按质荷比 (m/z) 由小到大排列。图 1 为 CG47-2[#] 胶与 HMX 作用

后气相产物的 GC 谱图,由图解样可知: m/z : 30 的 NO,在样品中的强度远高于空气本底,表明在气相产物中有 NO, m/z : 44 对应于两个分子量,一个是 44.098 3,另一个是 44.109 6(见图 2),表明该峰和两个分子量约为 44 的分子对应,根据混合体系的特征,推测其结构为 N_2O 和 CO_2 ,其中 CO_2 是主体, m/z : 45 是气相产物中出现的新物质(空气本底中无),推测为 $HCOO-$; m/z : 46 也是气相产物中出现的新物质(空气本底中无),推断为 $HCOOH$,即在 CG47-2[#] 胶与 HMX 作用后的气相产物中包含 NO、 N_2O 、 CO_2 、 $HCOOH$ 等气相产物,前三者来源于 HMX 的分解^[4],其反应如下:



$HCOOH$ 来源于 CG47-2[#] 胶的水解或其固化过程中产生的小分子物质的氧化(因 CG47-2[#] 胶属于聚氨酯类),其反应如下:

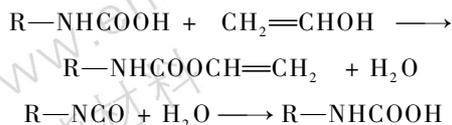


C—C 断裂就生成了 $HCOOH$;比较所有试样的 CO_2 峰的强度,发现在 HMX /CG47-2[#] 胶体系中, CO_2 峰的强度远高于其它几个体系,示意 HMX 与 CG47-2[#] 胶的作用促进了 CG47-2[#] 胶的水解,从而导致 CO_2 量增大,这是因为 HMX 分解产生的酸性气体与水作用形成酸,对 CG47-2[#] 胶的水解起了催化作用,其反应如下:



该反应导致 HMX 与 CG47-2[#] 胶之间的不相容。

图 3 为 CG47-2[#] 胶与 PVB 作用后产生的气相产物 GC 谱图, m/z : 44 处的峰对应于两个分子量(见图 4):44.10 和 44.12,根据体系中各反应物特征推断为 CO_2 和 $CH_2=CHOH$,而且 CO_2 为主体,同上 CO_2 是由于 CG47-2[#] 胶水解所产生,而 $CH_2=CHOH$ 则是由于 PVB 在循环过程中分解产生的单体,该单体与 CG47-2[#] 胶发生酯化缩合反应^[5],其反应如下:



该反应导致 PVB 与 CG47-2[#] 胶不相容。

循环处理后的 CG47-2[#] 胶因所处环境温度高、湿度大,发生了水解,从而使得酰氨基团减弱,进一步导致 $1459 \sim 1073 \text{ cm}^{-1}$ 处的 C—O 键的吸收峰增强(见图 5 中 2);把与 PVB 作用后的 CG47-2[#] 胶的红外光谱

图同处理后的单组分 CG47-2[#] 胶相比,发现无明显差异,仅在 $1601 \sim 1077 \text{ cm}^{-1}$ 之间有些十分微弱的变化(见图 5 中 3,这可能与制样有关,因 CG47-2[#] 胶与 PVB 混合作用后,其表面附着有许多 PVB,为了获得单一的 CG47-2[#] 胶,就人为地将其去掉,可能破坏了 CG47-2[#] 胶的表层,因而从谱图上无明显变化),表明 CG47-2[#] 胶与 PVB 的作用仅发生在表层,且作用量不大,不足以在红外光谱上引起显著变化。

由图 5 中 5~7 可知: PVB 在经过湿热循环处理后,其红外光谱图发生了十分显著的变化,在 1731 cm^{-1} 处出现了较强的羰基峰(见图 5 中 5),这是因为 PVB 所处的环境湿度大, PVB 中的缩醛发生水解所致。把与 CG47-2[#] 胶作用后的 PVB 的红外光谱图(见图 5 中 7)同处理后的单组分 PVB 相比,发现 3417 cm^{-1} 处的一OH 吸收峰减弱,表明 PVB 与 CG47-2[#] 胶发生了反应。

图 5 中 4 为与 HMX 作用后的 CG47-2[#] 胶谱图,发现 1737 cm^{-1} 处酯基的吸收峰明显减弱,表明 CG47-2[#] 胶与 HMX 发生了微弱反应。

从上面的结果可知:由于 CG47-2[#] 胶与 PVB 及 HMX 的相互作用发生在表层,且作用量不大,IR 分析凝聚相产物所能揭示的变化信息较弱,有时甚至因作用物的相互粘附而导致失败,因此使用该方法必须解决好作用物的分离问题。

4 结 论

(1) 在变温-变湿条件下, JBO9013 与 CG47-2[#] 胶不相容的原因主要是 HMX 与 CG47-2[#] 胶不相容所致;

(2) 在变温-变湿条件下, JH9005 与 CG47-2[#] 胶不相容的原因主要是 PVB 与 CG47-2[#] 胶不相容所致, RDX 也有一些影响。

参考文献:

- [1] 左玉芬,罗雪梅,周建华. 温湿度作用下炸药与相关物间相容性研究[J]. 含能材料,2000,8(4): 171-174.
- [2] JB772AG-97. 方法 501.1 真空安定性试验,汞压力计法[S].
- [3] GJB772A-97. 方法 502.1 差热分析和差示扫描热以及微热量热法[S].
- [4] E. Ю. 奥尔洛娃. 奥克托金[M]. 欧荣文译,欧育湘校. 北京:国防工业出版社,1978.
- [5] 欧育湘,王秀菊. 聚氨酯及其原材料分析[M]. 北京:兵器工业出版社,1991.

Research on Incompatibility of Explosives with Relative Materials under the Condition

ZUO Yu-fen, LUO Xue-mei, ZHOU Jian-hua, WANG Li-yan
(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The variable temperature (room temperature to 98 °C) -variable moisture circulation was used on every component in JH9005 and JBO9013 and binary systems of these components with CG47-2[#] binder. The compatibility of the binary system is studied by VST, TG, DTA and microcalorimetry, IR and GC-MS spectrum were used to analyse the parts of condensed phase and gas phase after interaction. The results show that under the conditions of variable temperature -variable moisture circulation, the incompatibility between JBO9013 and CG47-2[#] binder mainly results from the incompatibility of HMX with CG47-2[#] binder and that between JH9005 and CG47-2[#] binder mainly results from the incompatibility of PVB with CG47-2[#] binder.

Key words: explosive; compatibility; moisture-temperature circulation

本刊加入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,我刊现已入网“万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的文章,将一律由编辑部统一纳入万方数据资源系统 (ChinaInfo),进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群是国家“九五”重点科技攻关项目,截止 1999 年 7 月已有 600 种期刊全文上网 (网址: <http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>),将在年内增至 1000 余种科技期刊。本刊全文内容按照统一格式制作编入万方数据资源系统 (ChinaInfo),读者可上因特网进入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 免费 (一年后开始酌情收费) 查询浏览本刊内容,也欢迎各朋友通过万方数据资源系统 (ChinaInfo) 向我刊提出宝贵意见、建议或征订本刊。