

文章编号:1006-9941(2005)02-0110-03

HMX 与 RDX 对 TEX 热安定性能的影响

左玉芬, 徐容, 常昆, 彭强, 刘家彬

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用真空安定性试验(VST)、布氏压力计法、5秒爆点等实验方法对 TEX 以及 TEX 分别与 HMX、RDX 的混合物的热安定性进行了表征,并对其半衰期进行了理论推算,结果表明:TEX 具有很好的热安定性能;RDX、HMX 对 TEX 的热安定性能几乎无影响,彼此之间具有良好的相容性。

关键词:分析化学;热分析;VST;布氏压力法;5秒爆点;TEX;热安定性

中图分类号:TJ55

文献标识码:A

1 引言

TEX(4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0.^{5,9}0^{3,11}十二烷)是一种综合性能非常优良的单质炸药,笼形结构决定其密度大($1.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),可作为高爆轰性能炸药,亦可作为含能成分或氧化剂应用于含能材料^[1]。TEX 首先是作为 CL-20 合成中的一种杂质被发现的。1979年,于永忠教授率先合成出 TEX^[1],1990年再次被美国人 Ramakrishnan、Boyer 等人合成,但最初因合成成本太高,所需反应时间较长,且产物纯度低、后处理工艺复杂而一直没有引起人们的重视。直到1995年 Thiokol 公司的化学家 Braithwaite 发现一种采用低廉原材料的两步合成法,TEX 才又引起人们的注意,世界各国都非常重视这种潜力极大的炸药合成^[2,3]。曾经有人通过卡片隔板试验发现 TEX 具有比传统高能硝胺类炸药(如 RDX、HMX、CL-20等)更高的热稳定性和更低的感度;通过真空安定性实验(VST)发现其具有很好的热安定性能,但单从一个 VST 数据来判定样品的热安定性能好与否,并不完全具有说服力。为了进一步验证 TEX 的热安定性能以及考证 HMX、RDX 对其热安定性能的影响,我们采取了几种经典的方法对相关样品进行了分析测试。

2 实验部分

2.1 样品

TEX(纯度 98.3%,平均粒径 53.17 μm),HMX(80目),RDX(100目),将 RDX、HMX 分别与 TEX 按

不同比例混合制成各种待测混合物(混合百分比分别为 70:30,50:50,30:70)。

2.2 测试设备

布氏压力计法、真空安定性试验(VST)、恒温热失重法、固体小药量临界温度测试系统,所用设备为自制。

3 实验结果与讨论

3.1 VST、热失重及布氏压力计法的实验结果

VST、热失重及布氏压力计法实验前均需将试样在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中恒温处理 4 h;测试安定性:VST、热失重样品量分别为 2.5 g,0.6 g;布氏压力计法的装填密度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;实验温度均为 120 $^{\circ}\text{C}$,加热时间均为 48 h,所得结果如表 1、表 2 所示,放气量为标准状态下的值。

测试相容性:VST、热失重单组分样品量分别为 2.5 g,0.3 g;混合组分样品量分别为 5.0 g,0.6 g,均按 1:1 混合,实验温度均为 100 $^{\circ}\text{C}$,加热时间均为 40 h,所得结果如表 3 所示。

表 1 VST、恒温热失重法及布氏法安定性测试结果(120 $^{\circ}\text{C}$,48 h)
Table 1 Stability results of samples by VST, constant temperature thermogravimetry and Bourdon manometer method

sample	VST	constant temperature	Bourdon manometer
	gas volumes /ml \cdot (2.5 g) ⁻¹	thermogravimetry /%	method gas volumes /ml \cdot g ⁻¹
TEX	0.45	0.02	0.32
RDX	0.33	0.11	0.16
HMX	0.25	0.04	0.14
TEX/RDX(30:70)	0.35	0.09	0.97
TEX/RDX(50:50)	0.61	0.13	0.85
TEX/RDX(70:30)	0.36	0.09	0.55
TEX/HMX(30:70)	0.17	0.04	0.20
TEX/HMX(50:50)	0.23	0.08	0.10
TEX/HMX(70:30)	0.34	0.02	0.25

收稿日期:2004-06-12;修回日期:2004-09-23

基金项目:中国工程物理研究院化工材料研究所基金(42105080307)

作者简介:左玉芬(1965-),女,副研究员,主要从事炸药与相关物的热安定性及相容性研究。

表 2 不同时间的压力测试结果 (120 °C)

Table 2 The test results of pressure at different time kPa

sample	time/h				
	1	2	8	24	48
TEX	0.2	0.3	1.1	2.3	3.3
TEX/RDX(30 : 70)	2.5	3.2	6.4	11.4	15.0
TEX/RDX(50 : 50)	1.9	2.7	5.3	9.6	13.2
TEX/RDX(70 : 30)	1.6	2.0	3.7	6.2	8.4
TEX/HMX(30 : 70)	1.1	1.1	1.3	1.7	3.2
TEX/HMX(50 : 50)	0.5	0.7	1.1	2.0	2.9
TEX/HMX(70 : 30)	1.2	1.2	1.5	2.0	3.8

表 3 VST、热失重相容性测试结果 (100 °C, 40 h)

Table 3 Compatibility results of samples by VST, constant temperature thermogravimetry

sample	VST	constant temperature
	gas volume/ml	thermogravimetry/%
TEX	0.41	0.02
RDX	0.28	0.09
HMX	0.15	0.03
TEX/RDX	0.73	0.12
TEX/HMX	0.51	0.06

从表 1 可以看出: TEX 的 VST、布氏压力法的放气量都很小,远小于安定性推荐的合格等级,每克试样量的放气量小于 2.0 ml,说明 TEX 具有很好的热安定性能。虽然其放气量比 RDX、HMX 的大,但也接近于 RDX 和 HMX 的放气量,说明其热安定性能与 RDX、HMX 相近。而 TEX 的恒温失重量则小于 RDX 与 HMX,这进一步证实了 TEX 具有很好的热稳定性。

根据安定性的判别标准,RDX、HMX 分别与 TEX 按不同比例制成的混合物,安定性都很好。将 TEX 单组分与各种混合组分相比,发现 HMX、RDX 二者对 TEX 的热安定性和热稳定性几乎没有多大影响。因为 TEX 与 RDX 及 HMX 混合组分的 VST 放气量除了 TEX/RDX(50 : 50)外(在允许变化之内),其余的均小于 TEX 的放气量;而 TEX 与 HMX 所有混合体系的布氏法放气量均小于 TEX,虽然 TEX 与 RDX 所有混合体系的布氏法放气量均大于 TEX 的放气量,但都在允许变化之内;热失重数据也是如此。

表 3 为 100 °C 下 VST、热失重相容性测试的结果。从表 3 可以看出: TEX/RDX 与 TEX/HMX 的净增放气量远小于 3.0 ml · (5 g)⁻¹,净增失重远小于 0.2%,根据 VST 及恒温热失重的相容性判别标准^[4],可以判定 TEX 与 RDX、HMX 之间具有很好的相容性。

根据表 2 中样品的时间-压力数据可以推算出样品的理论反应速度常数 k_1 以及半衰期 $t_{1/2}$ 。假定表中的每个样品的分解均为一级反应。

由于是气相反应,且总压不大,所以可把每个反应体系都看作是理想气体混合物,可应用分压定律:

$$p_i V = n_i RT \quad p_i = n_i RT/V = C_i RT \quad (1)$$

及一级反应方程:

$$\ln C_A = -k_1 t + \ln C_{A0} \quad (2)$$

推导出动力学方程

$$\log(p_{48} - p_{total}) = -k_1 t / 2.303 + \log(n - 1)p_{A0} \quad (3)$$

以 $\log(p_{48} - p_{total})$ 为纵坐标,时间 t 为横坐标作图,结果如图 1 所示。

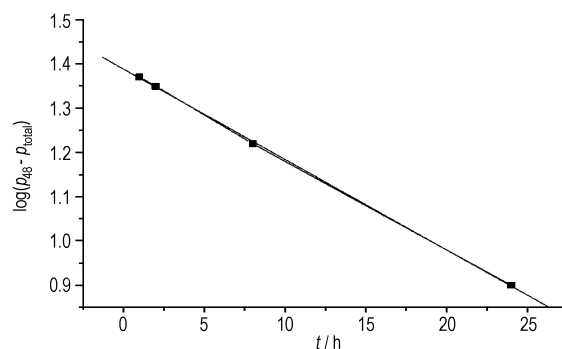


图 1 TEX 的 $\log(p_{48} - p_{total})$ 对时间(t)图

Fig. 1 $\log(p_{48} - p_{total}) \sim t$ of TEX

由图求得该直线的斜率为 0.0204,则反应速度常数为 $k_1 = 2.303 \times 0.0204 = 4.69 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。根据一级反应半衰期公式 $t_{1/2} = 0.693/k_1$ (半衰期是指反应物的起始浓度消耗了一半所需的时间),可以求出 TEX 的半衰期 $t_{1/2} = 14.7 \text{ h}^{[5]}$ 。

按照上述方法分别推算其它几种样品的半衰期,结果如表 4 所示。

表 4 样品的半衰期 (120 °C)

Table 4 The half-life of sample

sample	half life /h	sample	half life /h
TEX	14.7	TEX/HMX(30 : 70)	42.5
TEX/RDX(30 : 70)	12.63	TEX/HMX(50 : 50)	18.3
TEX/RDX(50 : 50)	13.8	TEX/HMX(70 : 30)	41.1
TEX/RDX(70 : 30)	13.9		

表 4 中各个样品的半衰期虽然只是理论推算值,但也能看出 TEX 与 HMX 以不同比例混合后,混合体系的半衰期均比 TEX 的半衰期长,这进一步说明了

HMX 对 TEX 的热安定性能没有影响,这与 VST、布氏法所得结论一致;与 RDX 混合后的半衰期虽然比 TEX 的半衰期要短些,但相差不大,说明 RDX 对 TEX 的热安定性能有一点影响,但影响不大,影响值在允许范围之内。

3.2 5 秒爆发点和 1000 秒热爆炸临界温度测试结果
 将待测样品均按 GJB772A-97,方法 607.1 进行测试,结果见表 5。

表 5 5 秒爆发点及 1000 秒临界温度测试结果

Table 5 5 s delayed explosion temperature and 1000 s critical temperatures

sample	5 s explosive delayed time temperature/°C	1000 s critical temperature/°C
TEX	343	245
RDX	281	206
HMX	325	226
TEX/RDX(30 : 70)	277	216
TEX/RDX(50 : 50)	280	216
TEX/RDX(70 : 30)	288	216
TEX/HMX(30 : 70)	276	226
TEX/HMX(50 : 50)	279	226
TEX/HMX(70 : 30)	284	226

从表 5 可以看出:TEX 的 5 秒爆发点和 1000 秒临界温度都比 RDX、HMX 的高,说明 TEX 的热感度比 RDX、HMX 都低,进一步说明了 TEX 具有很好的热安定性能。TEX 与 RDX 构成的三个体系的 1000 秒临界温度均比与 HMX 构成的三个体系的 1000 秒临界温度低 10 °C,说明 TEX 与 HMX 混合后的热感度比 TEX 与 RDX 混合后的热感度要低。TEX 与 RDX、HMX 以

不同比例混合后,所有混合体系的 5 秒爆发点都非常接近,但都低于 TEX,1000 秒临界温度也如此,说明 RDX、HMX 均使 TEX 的热感度有所提高;这时我们可能会认为,既然 RDX、HMX 对 TEX 的热感度有影响,那么也定会影响到其安定性(在发生爆炸反应和即将发生爆炸反应的温度下有可能降低 TEX 的热安定性),但这与 VST、布氏法测试结果并不矛盾,因为 VST、布氏法测试温度为 120 °C,所得安定性结论只限于该温度或该温度以下。

4 结 论

(1) TEX 具有很好的热安定性能;

(2) RDX、HMX 对 TEX 的热安定性能几乎无影响,它们之间具有良好的相容性。

致谢:感谢尉淑琼、艾进、李建军、罗毅坚、王丽彦等人在本项目中所做的工作。

参考文献:

- [1] 陈福波,段宝如,于永忠. 兵器工业部第二一四研究所研究报告汇编(1978-1980),1983. 29.
- [2] 李战雄,欧育湘,陈博仁. 由不同取代哌嗪合成 TEX[J]. 含能材料,2001,9(3): 104-106.
 LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis of TEX from six kinds of different substituted piperazine. *Hanneng Cailiao*, 2001, 9(3): 104-106.
- [3] Ramakrishnan VT, vedachalam m, Boyer J H. 4,10-Dinitro-2,6,8,20-tetraoxa-4,10-diazatetra cyclo [5. 5. 0. 0^{5,9} 0^{3,11}] dodecare [J]. *Heterocycles*, 1990, 30(3): 478-480.
- [4] GJB772A-97 炸药试验方法. 方法 501.2 真空安定性试验压力传感器法[S].
- [5] 傅献彩. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社,1988.

Influence of RDX and HMX on the Thermal Stability of TEX

ZUO Yu-fen, XU Rong, CHANG Kun, PENG Qiang, LIU Jia-bin

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The thermal stability of TEX and its mixtures respectively with HMX and RDX was characterized by VST, Bourdon type glass manometer test and critical temperature determination, and their theoretical half lives were calculated. The results show that TEX has a good thermal stability, and RDX and HMX have little influence on the thermal stability of TEX. Both of them have good compatibility with TEX.

Key words: analysis chemistry; thermal analysis; VST; Bourdon type glass manometer test; critical temperature determination; TEX; stability