

文章编号: 1006-9941(2008)02-0225-04

# 量气法研究 ADN 与 (NC + NG) 的相互作用

何少蓉, 张林军, 衡淑云, 刘子如

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 用 NBK 型“拉瓦”量气测试系统研究了较高温度下二硝酰胺铵 (ADN) 与双基吸收药 (NC + NG) 体系的相互作用, 从动力学角度阐述了二者的相互作用。结果表明: ADN 与 (NC + NG) 混合物加热分解的最终放气量在标准状态下为  $626.8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与 ADN 和 (NC + NG) 最大放气量之和相比并没有增加, 但分解速度显著提高, 活化能显著降低至  $82.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ADN 与 (NC + NG) 之间存在强烈的相互作用。

**关键词:** 物理化学; 二硝酰胺铵 (ADN); 双基吸收药 (NC + NG); 热分解; 量气法; 动力学参数

**中图分类号:** TJ55; TQ560.71; O64

**文献标识码:** A

## 1 引 言

二硝酰胺铵 (ADN) 作为高能氧化剂, 依据国军标测试方法<sup>[1]</sup>, 与双基吸收药的相容性实验早有结论, 但是由于实验方法的局限性, 实验仅根据一定温度、时间下间断测得的放气量得出二者不相容的实验结论, 未对二者的相互作用进行深入研究, 而这种相互作用的研究是高能火炸药物化安定性研究的重要基础。目前有关含能材料相互作用的研究方法以量热法见多, 田林祥等<sup>[2]</sup>用 DSC 方法通过分解峰温的移动来判定材料间的相容性; 赵孝彬等<sup>[3]</sup>用 DSC 研究了 GAP/AN 推进剂的催化热分解; Hussain 等<sup>[4]</sup>用 DSC 研究了  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  对 HMX 分解的影响; Yoshio Oyumin 等<sup>[5]</sup>发现 AMMO 分解产生的热引发和加速了 HMX 的分解。可见, 对含能材料间相互作用的研究手段仍然比较单一。为此, 本工作则采用“拉瓦”量气测试系统, 测量了 ADN、(NC + NG) 以及二者的混合体系在较高温度区间内的全分解过程, 从反应动力学的角度阐述了二者存在相互作用。

## 2 实 验

### 2.1 试 样

二硝酰胺铵 (ADN), 球形化处理, 淡黄色细颗粒; 双基吸收药 (NC + NG): 压延成试片后粉碎, 60 目筛下, 浅棕色颗粒; ADN/(NC + NG): ADN 与 (NC + NG) 等质量混合研磨。

### 2.2 实验条件

实验用俄罗斯 NBK 型“拉瓦”综合测试系统, 密闭不锈钢反应室, 容积 26 mL。ADN 体系和 (NC + NG) 体系装填密度均为  $1.92 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , ADN/(NC + NG) 体系装填密度  $3.85 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。进行抽真空处理, 真空度 50 mmHg (6.5 kPa); 试验温度分别为 130, 140, 150, 160 °C。控温精度 0.1 °C, 测温精度 0.1 °C, 测压精度 1 mmHg (0.13 kPa)。

## 3 结果及讨论

### 3.1 分解放气量与时间的关系

实验得到 130, 140, 150, 160 °C 四个温度下 ADN、(NC + NG) 以及二者的混合体系 ADN/(NC + NG) 热分解放出气体压力  $p$  与时间  $t$  的关系, 根据气体状态方程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 1 所示。

从图 1 可以看出, 三种体系从加热就开始分解, 不断放出气体, 随着温度的升高, 反应加快; 在相同温度下, ADN/(NC + NG) 体系反应结束的时间比 ADN 和 (NC + NG) 单独体系反应时间大大缩短, 可见 ADN 和 (NC + NG) 两者之间存在强烈的相互作用。表 1 中列出了三个体系完全反应的放气量 (标准状态体积)。

为比较 ADN 与 (NC + NG) 之间的相互作用过程, 将图 1 中 ADN 与 (NC + NG) 在 140 °C 各自分解的放气量加和, 与 ADN/(NC + NG) 混合体系的分解放气量相比较, 如图 2 所示。从图 2 可以发现, 在约 500 min 前, ADN/(NC + NG) 混合体系的气体释放速度要明显大于加和者, 而且分解开始后不久, 同一时刻混合体系的放气量就超过了加和者的值, 这也说明 ADN 与 (NC + NG) 之间的确有明显相互作用。500 min 以后

收稿日期: 2007-08-20; 修回日期: 2007-10-10

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

ADN/(NC + NG)混合体系反应深度已比较大,反应物浓度大大降低,反应速率比加和者有衰减。ADN/(NC + NG)混合体系的最终放气量与加和者相比略有减少,可能是因为二者气相产物的种类不同,也可能是因为混合体系的产物之间相互作用产生了体积变化。

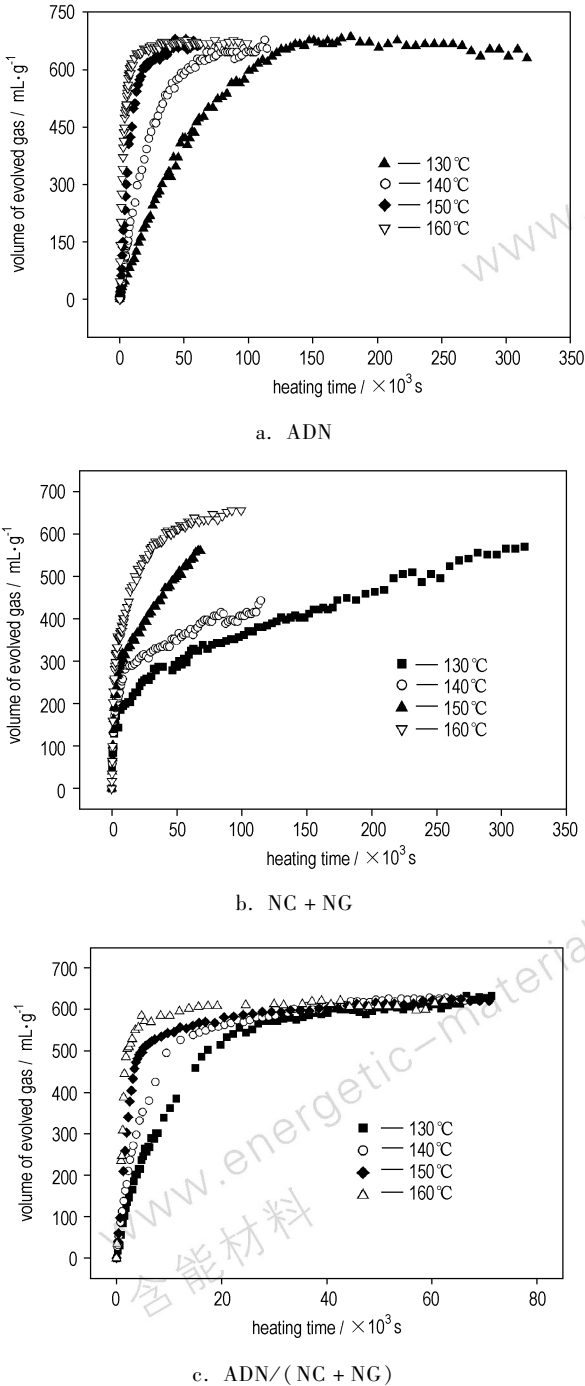


图 1 130 ~ 160 °C 下 ADN、(NC + NG)、ADN/(NC + NG) 热分解反应的  $V_H \sim t$  关系

Fig. 1  $V_H - t$  curves for thermal decomposition of ADN, (NC + NG), and ADN/(NC + NG) at 130 - 160 °C

表 1 四个温度下 ADN、(NC + NG)、ADN/(NC + NG) 的最终放气量

**Table 1 The maximum of evolved gas ( $V_{Hmax}$ ) for decomposition of ADN, (NC + NG), ADN/(NC + NG) at 130 - 160 °C**

system	T/°C				average
	130	140	150	160	
ADN	681.34	678.00	680.04	677.27	679.16
(NC + NG)	655.70	-	653.53	-	654.62
ADN/(NC + NG)	630.36	628.66	624.84	623.35	626.80

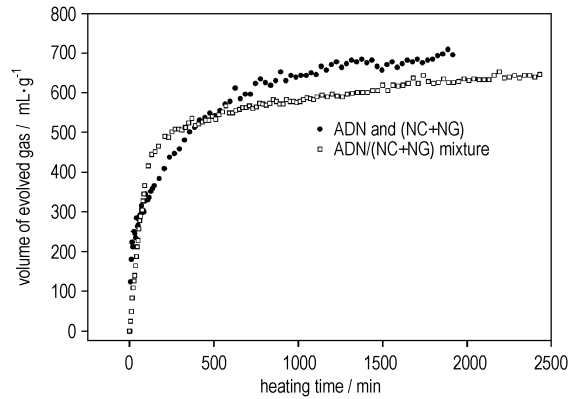


图 2 140 °C 下 ADN 和 (NC + NG) 放气量累加结果与 ADN/(NC + NG) 单位放气量与时间的关系

Fig. 2 Relationship between of the sum of evolved gas volume from ADN and (NC + NG) and the evolved gas volume from ADN/(NC + NG) mixture at 140 °C

### 3.2 分解的动力学参数和反应机理函数

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  $\alpha$ , 即

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

从反应动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha)$$

分离变量得  $\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kdt$

两边同时积分有  $\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int kdt$

设  $g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$

则有  $g(\alpha) = kt$

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

从多种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<sup>[6]</sup>。由于这些体系的分解反应是复杂过程,为了获得更接近初始分解状态的动力学参数,同时反映分解过程,我们选择反应深度  $\alpha$  为 0 ~ 45% 的反应阶段作动力学处理。作  $g(\alpha) \sim t$  关系的线性回归,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 3 是恒温 130 °C 下 ADN 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 d( $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ ) 有最大的  $r$  值,是几种不同类型中最好的。该曲线的回归方程式为:  $g(\alpha) = 0.0173 t$ ;  $r = 0.9954$ 。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,ADN 在本试验的四个温度下都有同一种  $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$  的机理函数,其斜率  $k$  值和回归相关系数  $r$  值见表 2。也就是说,在所研究温度、反应深度 0 ~ 45% 范围内,ADN 的分解为一级反应。

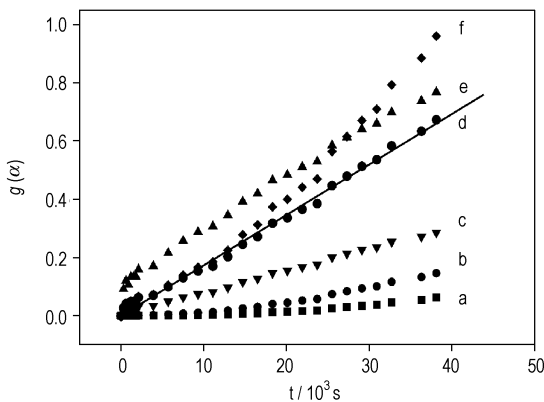


图 3 ADN 在 130 °C 热分解体系六种机理函数的反应时间关系  
ig.3  $g(\alpha) - t$  relationship of ADN thermal decomposition at 130 °C

- (a)  $g(\alpha) = (1/(1 - \alpha)^{1/3} - 1)^2$ , (b)  $g(\alpha) = \alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$ ,
- (c)  $g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ , (d)  $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ ,
- (e)  $g(\alpha) = (-\ln(1 - \alpha))^{1/1.5}$ , (f)  $g(\alpha) = -(1 - \alpha)^3/3$

表 2 AND 热分解反应速率常数  $k$  和回归相关系数  $r$

Table 2 Data of  $k$  and  $r$  for ADN thermal decomposition at different temperature

$T/^\circ\text{C}$	130	140	150	160
$k/10^{-8} \text{ s}^{-1}$	1.73	4.07	11.98	32.56
$r$	0.9954	0.9979	0.9956	0.9966

Note:  $k$  is decomposition rate,  $r$  is relation coefficient.

同样的方法对 (NC + NG), ADN/(NC + NG) 体系的机理函数进行确定。对于 (NC + NG), 实验发现,由

于 NG 在较高温度下非常容易挥发与气化,在达到实验给定的恒定温度之前,大约 30% 已气化,加热初期的压力变化变得非常复杂。为了能够真实反映分解反应的情况,本研究从 30% 的分解深度起计算。结果发现,(NC + NG) 在分解深度为 30% ~ 45% 阶段,其分解过程较好地符合一级反应的规律。

对于 ADN/(NC + NG) 的混合体系,在分解深度 0 ~ 45% 阶段,其分解过程也很好符合一级反应的规律。将获得的  $k$  值和  $r$  值分别列于表 3 和表 4。

表 3 (NC + NG) 热分解反应的速率常数  $k$  和回归相关系数  $r$   
Table 3 Data of  $k$  and  $r$  for (NC + NG) thermal decomposition at different temperature

$T/^\circ\text{C}$	130	140	150	160
$k/10^{-9} \text{ s}^{-1}$	8.20	26.1	57.10	128.2
$r$	0.9884	0.9823	0.9816	0.9829

Note:  $k$  is decomposition rate,  $r$  is relation coefficient.

表 4 ADN/(NC + NG) 热分解反应的速率常数  $k$  和回归相关系数  $r$

Table 4 Data of  $k$  and  $r$  for ADN/(NC + NG) thermal decomposition at different temperature

$T/^\circ\text{C}$	130	140	150	160
$k/10^{-8} \text{ s}^{-1}$	9.65	17.26	34.94	50.74
$r$	0.9949	0.9989	0.9942	0.9987

Note:  $k$  is decomposition rate,  $r$  is relation coefficient.

用表 2、3 和 4 不同恒定温度下获得的反应速度常数  $k$ , 由 Arrhenius 方程:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

作  $\ln k \sim 1/T$  线性回归(见图 4)。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。

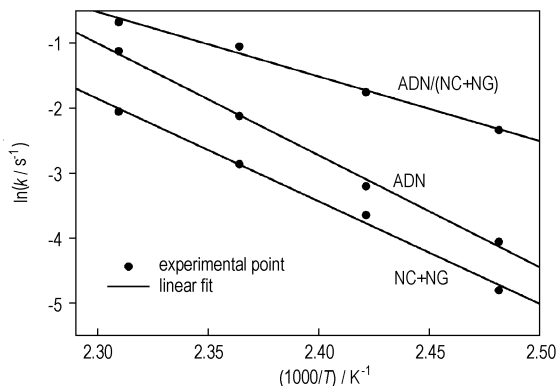


图 4 ADN、(NC + NG)、ADN/(NC + NG) 体系等温热分解 Arrhenius 曲线

Fig.4 Arrhenius curves for isothermal decomposition of ADN, (NC + NG), ADN/(NC + NG)

获得的线性回归方程分别为:

对 ADN:  $\ln k = 31.72 - 143300/T, r = 0.9980,$

对 (NC + NG):  $\ln k = 27.54 - 131250/T, r = 0.9969,$

对 ADN/(NC + NG):  $\ln k = 15.42 - 82580/T, r = 0.9950.$

将计算得出的动力学参数列于表 5。

表 5 三种体系的动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of three systems

system	ADN	(NC + NG)	ADN/(NC + NG)
$\alpha$	0 - 45%	30% - 45%	0 - 45%
$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	143.25	131.22	82.58
$\ln A$	31.72	27.54	15.42

## 4 结论

采用“拉瓦”量气测试系统对 ADN、(NC + NG) 单独体系以及二者的混合体系 ADN/(NC + NG) 在恒温条件下受热分解放出气体的过程进行动态监测, 实现量气法对含能材料相互作用的研究, 从放气量和动力学参数说明了 ADN 与 (NC + NG) 的相互作用。实验得到以下结论:

(1) ADN 和 (NC + NG) 单独体系最终放气量的加和与 ADN/(NC + NG) 体系相比, 后者略有减少。

(2) 在所研究的温度 (130 ~ 160 °C) 和深度 (0 ~ 45%) 范围内, ADN 和 (NC + NG) 单独体系的分解过程及二者混合后的分解初期过程均符合一级反应的机理函数  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ 。

(3) 在研究的温度范围内, 三种体系的反应速率常数大小关系为  $k_{\text{ADN}/(\text{NC} + \text{NG})} > k_{\text{ADN}} > k_{\text{ADN}(\text{NC} + \text{NG})}$ , 混合

体系的分解速率明显大于单独体系的分解速率, 二者存在明显的相互促进作用。

(4) 在研究的温度和深度范围内, ADN 和 (NC + NG) 体系单独分解时活化能分别为  $143.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $133.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 二者混合体系分解反应的活化能为  $82.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 即混合后反应的活化能明显降低, 反应更易进行, 说明二者间有强烈的相互作用。

## 参考文献:

- [1] GJB 772A - 97 方法 501.2 真空安定性试验 压力传感器法[S]. GJB 772A - 97 Method 501.2 Vacuum stability test and manometer method test[S].
- [2] 田林祥. 用 DSC 测炸药与相关物的相容性[J]. 兵工学报, 1998, 19(3): 281 - 283.  
TIAN Lin-xiang. Evaluation of the compatibility of explosive with contiguous materials applying differential scanning calorimetry (DSC) [J]. *Acta Armamentarii*, 1998, 19(3): 281 - 283.
- [3] 赵孝彬, 张小平, 侯林法. GAP/AN 推进剂的热分解催化研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(1): 46 - 49.  
ZHAO Xiao-bing, ZHANG Xiao-ping, HOU Lin-fa. Study on thermal decomposition catalytic of GAP/AN propellant [J]. *Solid Rocket Technology*, 1999, 22(1): 46 - 49.
- [4] Hussain G, Rees G J. Thermal decomposition of HMX and mixtures [J]. *Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 1995, 20(2): 74 - 78.
- [5] Yoshio Oyumin, Yoshioki Mijarai, Toshiyuki Anan. Mechanism of catalytic effects on AMMO/HMX composite propellants combustion rates [J]. *Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 1993, 18(4): 195 - 200.
- [6] 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]. 西安: 中国兵器科学研究院, 2003.  
LIU Yan. New application of thermal analysis in studying thermal decomposition chemistry[D]. Xi'an: The Science Research Institute of China Ordnance, 2003.

## Study on Interaction of ADN and (NC + NG) by Gasometric Method

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

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

**Abstract:** The interaction of ammonium dinitramide (ADN) and mixture of nitroglycerin and nitrocellulose (NC + NG) systems under the higher temperature was investigated by NBK LAWA gasometric measuring system. Results show that compared with the sum of maximum standard volume of evolved gas from systems ADN and (NC + NG), maximum standard volume of evolved gas from the ADN/(NC + NG) mixture ( $626.8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ) decreases, but the decomposition rate increases evidently, and the activation energy decreases to  $82.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which shows that there is a strong interaction between ADN and (NC + NG).

**Key words:** physical chemistry; ammonium dinitramide (ADN); mixture of nitroglycerin and nitrocellulose (NC + NG); thermal decomposition; gasometric method; kinetic parameter