

文章编号: 1006-9941(2008)05-0525-02

环境湿度对某新型推进剂热分解动力学的影响

张军, 路桂娥, 江劲勇

(军械技术研究所, 河北石家庄 050000)

摘要:为了探求环境湿度对某新型推进剂热分解动力学的影响规律,利用 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHSO_4 , NaNO_2 , NH_4Cl , KBr , NaBrO_3 六种饱和盐溶液模拟了不同的环境湿度条件,并用微热量计对该推进剂进行不同升温速率(5,4,3,2 $^\circ\text{C}/\text{h}$)的等速升温实验,获得了不同湿度条件下的热谱数据。采用 Ozawa 法和 Kissinger 法计算了不同相对湿度条件下该型推进剂的表现活化能、指前因子等动力学参数,并得出其反应速率常数随着湿度增大而增大的规律。

关键词:物理化学; 动力学; 相对湿度(RH); 推进剂; 热分解

中图分类号:TJ55; V512.2

文献标识码:A

1 引言

发射药在长期贮存过程中,能够缓慢自行分解,并产生热量,如果气体产物和热量没有即时排出,它们反过来会加速发射药的分解,降低其贮存寿命^[1-2]。某新型推进剂是我国自行研制的新型改性双基推进剂,它以硝化纤维素和硝化甘油为主体、高氯酸铵为氧化剂、铝粉为燃烧剂以及其它硝胺类含能材料为添加剂,其库存条件下的热分解规律目前还未有人深入研究过,且环境湿度对其热分解动力学的影响研究也较少见文献报道。本工作初步研究了湿度对该型推进剂热分解动力学参数及反应速率常数的影响,对进一步研究其热解动力学的复杂机理具有重要意义。

2 实验

2.1 实验条件的选择

由于样品量过大实验危险性增加,而且有可能超过热量计的量程,而样品量过小,则样品的代表性受到限制,经过安全性实验和摸底实验,初步把样品量定在10 mg左右,为尽可能接近实际情况,在基本保持原药形的基础上切下约10 mg药粒。

2.2 仪器

RD496-III型微热量计:灵敏度为50~70 $\mu\text{V}/\text{mW}$,控温精度优于 ± 0.001 $^\circ\text{C}/\text{h}$,量热准确度优于1%,检出功率范围为2 μW ~1 W。玻璃试管:口径0.5 cm,体积为1.8 mL。酒精喷灯:自制。电热油浴恒温箱:DU65型,上海实验仪器厂有限公司。电子天平:BT2245,北

京赛多利斯仪器系统有限公司。

2.3 样品及湿度控制

该新型推进剂:粒状,新品。为了获得不同的环境湿度条件,将药粒放在温度为55 $^\circ\text{C}$ 的恒温箱中干燥2 h,此时测得推进剂的相对湿度(RH)为2%。取部分湿度为2%的药粒分别放在装有 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHSO_4 , NaNO_2 , NH_4Cl , KBr , NaBrO_3 饱和盐溶液的密闭容器空间内,利用不同饱和溶液在20 $^\circ\text{C}$ 时可保持相对稳定的相对湿度(见表1)。放置30多天后药粒具有不同的相对湿度。

表1 20 $^\circ\text{C}$ 时不同饱和盐溶液对应的相对湿度(RH)

Table 1 The relative humidities of different saturation salting liquids at 20 $^\circ\text{C}$

saturation salting liquid	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaHSO_4	NaNO_2	NH_4Cl	KBr	NaBrO_3
RH/%	32.3	52	66	79.5	84	92

2.4 方法

(1) 将约10 mg RH为2%的药粒装入体积为1.8 mL玻璃试管中,用酒精喷灯将玻璃试管密封。

(2) 将微热量计的起始温度设为80 $^\circ\text{C}$,升温速率 β 为5 $^\circ\text{C}/\text{h}$,将装有样品的密封玻璃管放入量热池,恒温预热1 h后,启动仪器进行热解过程测量并记录热流曲线。

(3) 依次在不同升温速率(4,3,2 $^\circ\text{C}/\text{h}$)下对相对湿度为32.3%,52%,66%,79.5%,84%,92%的实验样品重复上述实验步骤,进行热解过程测量。

3 结果及讨论

3.1 湿度对开始加速分解温度和分解峰温的影响

该新型推进剂在不同湿度条件下经不同升温速率热分解获得的热谱数据见表2, T_0 为开始加速分解温

收稿日期: 2008-04-07; 修回日期: 2008-07-28

作者简介:张军(1982-),男,硕士研究生,助理工程师,从事军用化学品安全技术研究。e-mail: yjszhangj8244@tom.com

度, T_m 为分解峰温。

表 2 不同湿度条件下不同升温速率的热谱数据

Table 2 The T_0 and T_m obtained from different heating rates under different relative humidities

RH /%	T_0 /°C				T_m /°C			
	5 °C/h	4 °C/h	3 °C/h	2 °C/h	5 °C/h	4 °C/h	3 °C/h	2 °C/h
2	139.4	137.1	134.4	130.3	142.4	139.1	136.5	133.5
32.3	137.3	135.2	133.5	129.6	139.9	137.2	135.4	132.1
52	135.5	134.4	133.2	128.1	137.0	135.8	135.3	131.2
66	134.8	133.3	132.8	127.8	136.7	135.6	135.1	128.6
79.5	133.8	131.9	131.9	127.2	134.6	134.0	133.2	127.8
84	132.6	131.1	130.6	127.1	133.8	132.7	132.1	127.5
92	131.8	130.4	129.1	126.0	131.9	131.6	131.3	126.8

从表 2 可以看出,同一升温速率的开始加速分解温度 T_0 和分解峰温 T_m 随着相对湿度的增大而降低,这意味着该推进剂的热分解进程随着相对湿度的增大而提前。原因主要是^[3-4]:该推进剂中硝化棉和硝化甘油的硝酸酯键 O—NO₂ 断裂后释放出的 NO₂ 被 H₂O 吸收生成 HNO₃ 和 HNO₂,使得 H⁺ 对整个反应起催化作用。因此,当湿度从 2% 增加到 92% 的过程中,随着水分的增多,H⁺ 催化作用越强烈,故加速了药粒的分解进程。

3.2 湿度对动力学参数的影响

由于不同 β 下开始加速分解温度 T_0 处各分解深度 (α) 值近似相等,因此可用 Ozawa 公式^[5]: $\log \beta = \log \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567E/RT$ 以 $\log \beta \sim 1/T$ 作图,经线性回归分析可获得不同湿度条件下 T_0 处的表观活化能 E_0 ,再运用 Kissinger 公式^[5] $\ln(\beta/T_m^2) = \ln(A_m R/E_m) - E_m/RT_m$ 以 $\ln \beta/T_m^2 \sim 1/T_m$ 作图,经线性回归分析可获得不同湿度条件下分解峰温 T_m 处的表观活化能 E_m 和 $\ln A_m$,所求动力学参数列于表 3。

表 3 不同湿度条件下新型推进剂的动力学参数

Table 3 Kinetics parameters of the propellant under different relative humidities

RH /%	E_0 /kJ·mol ⁻¹	E_m /kJ·mol ⁻¹	$\ln(A_m/s^{-1})$	relative coefficient	
				$ r_0 $	$ r_m $
2	181.9	158.8	38.83	0.98643	0.99397
32.3	176.5	153.5	37.29	0.99417	0.96688
52	172.9	147.1	36.67	0.95532	0.94422
66	171.0	141.3	34.95	0.99767	0.98072
79.5	169.2	137.4	32.20	0.92418	0.98573
84	168.3	132.8	31.46	0.98751	0.97694
92	167.4	130.5	30.67	0.99724	0.95360

从表 3 中可以看出:① T_0 处的表观活化能 E_0

值,正落在硝酸酯 O—NO₂ 键热分解首先断裂的反应表观活化能 163.0 ~ 188.1 kJ·mol⁻¹ 的范围内^[6]。因此认为该推进剂分解的初始步骤是 O—NO₂ 的断裂,与 3.1 中的分析一致。② 随着 RH 的增加,两处温度下的表观活化能和指前因子逐渐减小。

3.3 湿度对反应速率常数的影响

由于 E_m 和 $\ln A_m$ 都随着湿度的增加而减小,为了比较湿度对反应速率常数的影响,作不同湿度条件下的 Arrhenius 图线 ($\ln k \sim 1/T$ 图),如图 1 所示。

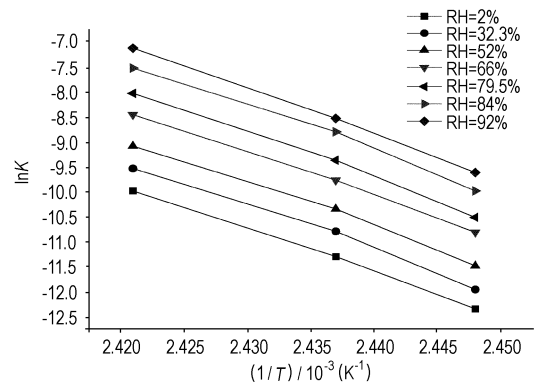


图 1 不同湿度条件下的 Arrhenius 曲线

Fig. 1 The Arrhenius curves under different relative humidities

从图 1 中可发现:虽然湿度的增大导致表观活化能 E_m 和频率因子 $\ln A_m$ 同时减小,但在同一温度下,该推进剂的反应速率常数仍随着湿度的增大而增大,表明湿度的增大确实促使反应速度升高。

4 结 论

用微热量计对新型推进剂进行了等速升温实验,采用动力学方法计算了其在不同相对湿度条件下的表观活化能 E 和指前因子 $\ln A$,且 E 与 $\ln A$ 都随着湿度的增大而减小,但反应速率常数随着湿度的增大而增大,其复杂的热分解机理还有待探求。

参考文献:

- [1] 路桂娥,江劲勇,陈明华,等. 发射药的热自燃研究[J]. 火炸药学报,2000,23(3): 48-49.
LU Gui-e, JIANG Jin-yong, CHEN Ming-hua, et. al. Study on the thermal self-ignition tests of gun propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 23(3): 48-49.
- [2] 陈明华,江劲勇,路桂娥,等. 湿度对发射药热自燃的影响[J]. 火炸药学报,2000,23(3): 45-47.
CHEN Ming-hua, JIANG Jin-yong, LU Gui-e, et. al. Influence of humidity on the thermal self-ignition of propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 23(3): 45-47.

(下转 534 页)

HMX Content in PBX Booster Measured by Visible Spectro-photometric Method

LIANG Yi-qun, ZHANG Jing-lin, JIANG Xia-bing

(*Chemical Industry and Ecology School of North University of China, Taiyuan 030051, China*)

Abstract: In order to overcome the defects in chemical analysis on determining the content of polyer bonded explosive(PBX), such as low testing rate, inefficiency, high-cost and so on, the composition contents of PBX booster explosive were analyzed by UV/Visible spectro-photometric method. The condition of color reaction of HMX was studied and selected in visible spectrum. The measuring wavelength ($\lambda = 550 \text{ nm}$) was also determined, and the absorbance of HMX solution with concentration of $0.0018 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ was given at this wavelength, and the recovery was determined to be 98.9% - 101.0%. The HMX content in PBX booster was calculated based on this method, and the analysis result (95.47%) was slightly higher than that of chemical analysis (94.99%).

Key words: analytical chemistry; polyer bonded explosive(PBX) booster; visible spectro-photometric method; HMX

(上接 526 页)

[3] 张人何, 路桂娥. 湿度对单基发射药热分解速度的影响[J]. 军械工程学院学报, 2007, 19(6): 34-36.

ZHANG Ren-he, LU Gui-e. Influence of Humidity on the heat decomposition speed of single-base propellant [J]. *Journal of Ordnance Engineering College*, 2007, 19(6): 34-36.

[4] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997. 8.

[5] 胡荣祖, 高胜利, 赵风起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[6] 董海山, 胡荣祖, 姚朴, 等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.

Effect of Environmental Humidity on the Thermal Decomposition Kinetics of One New-type Propellant

ZHANG Jun, LU Gui-e, JIANG Jin-yong

(*Ordrance Engineering Institute, Shijiazhuang 050000, China*)

Abstract: To explore the effect of environmental humidity on thermal decomposition kinetics of one new-type propellant, six kinds of saturation salting liquid such as $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHSO_4 , NaNO_2 , NH_4Cl , KBr , and NaBrO_3 in the experiment were used, and conditions of different environmental humidities were achieved. From the different heating rate experiment (5, 4, 3, 2 $^\circ\text{C}/\text{h}$) on this propellant by using microcalorimeter, some thermal data were obtained under the different relative humidity. According to the Ozawa and Kissinger method of calculating kinetics parameters, the apparent activation energy and frequency constant were obtained, and the results show that the reaction rate constant becomes bigger along with the increment of relative humidity.

Key words: physical chemistry; kinetics; relative humidity(RH); propellant; thermal decomposition