

文章编号: 1006-9941(2012)05-0614-04

双安定剂发射药化学安定性及安定剂作用机理

牛加新, 孙贵之, 张余清, 王波, 李勇, 孙海全

(72465 部队, 山东 济南 250022)

摘要: 采用热老化加速寿命实验和气相色谱法对同时含有二苯胺和二号中定剂两种安定剂成份的单樟-11A-8/1 发射药在不同温度(75、85、90 和 95 °C)下的化学安定性和安定剂作用机理进行了研究。结果表明,通过贝瑟洛特方程科学预测出发射药在常温(30 °C)下的安全贮存寿命高达 42 年,在发射药储存前期,二苯胺首先对发射药的化学安定性起主要作用,待其耗尽后,中定剂则发挥主要作用。双安定剂的存在使得单樟-11A-8/1 发射药的化学安定性明显优于其他普通单、双基药。

关键词: 物理化学; 单樟发射药; 化学安定性; 安定剂; 热加速老化; 气相色谱法

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.021

1 引言

单樟-11A-8/1 发射药是我国于 1998 年引进生产的一种新型发射药,主要用于某新型高射炮弹,具有高初速、低烧蚀、低温度系数、燃烧渐增性强等优点^[1-2]。单樟-11A-8/1 发射药与其它单双基药相比有一个显著特点:发射药中同时含有两种安定剂成分,即二苯胺和二号中定剂,而以前装配的发射药只含其中一种成分。此类发射药生产已十年,临近检测年限,而生产厂家在该药验收试验、老化试验过程中只对二苯胺含量进行测定,以此确定发射药的储存年限和化学安定性,而不考虑二号中定剂对发射药的影响,因此,评定结果有失偏颇。双安定剂发射药失效过程中,中定剂的变化规律以及二苯胺与中定剂发挥作用的竞争顺序正是我们急需解决的难点。

根据单樟-11A-8/1 发射药含有两种安定剂的特点,本课题组进行了 75, 80, 85, 95 °C 四个温度点的热老化加速寿命试验,得出其寿命变化规律,研究其化学安定性^[3-4]及两种安定剂含量变化规律;从试验和反应动力学的角度出发,探索了该发射药两种安定剂的作用机理,并与单、双基药的安全储存可靠性进行了对比分析,为制定科学的检测复试期判别标准提供依据,以确保单樟-11A-8/1 发射药的储存安全性。

2 试验

2.1 试样类型及组成

单樟-11A-8/1 发射药主要成份有硝化棉、樟脑、二苯胺、二号中定剂、石墨和硫酸钾等。与普通钝感枪药相比,除加入二号中定剂外,其它基本一致,其各组分含量见表 1。

表 1 单樟-11A-8/1 发射药各组分含量

Table 1 Composition of the propellant

number	composition	content/%
1	nitrocellulose	93.6 - 89.4
2	diphenylamine	0.5 - 1.2
3	centralite II	1.0 - 1.5
4	graphite	0.1 - 0.4
5	kalium sulfate	0.3 - 1.0
6	camphor	4.5 - 6.5

2.2 试验方法

目前判断发射药质量和安定性的主要试验方法有维也里试验、甲基紫试验、安定剂含量测定、加速寿命试验等方法。热老化加速寿命试验^[5]是评估无烟药储存安全期最常用的一种试验方法,一般情况下,都是以安定剂含量或热减量分数下降 50% 作为临界点。在关系图上,通过安定剂或热减量 50% 消耗量点作一水平线,求出发射药在各温度上老化时安定剂含量或热减量下降 50% 的时间 τ ,用线性最小二乘法按贝瑟洛特(Berthelot)方程式(1)进行线性回归,计算出

收稿日期: 2011-10-17; 修回日期: 2012-01-08

作者简介: 牛加新(1984-),男,硕士,助理工程师,主要从事弹药贮存可靠性研究。e-mail: njx0531@gmail.com

射药在 30 °C 储存时的安全储存时间 t 。

$$t = a + b \lg \tau \quad (1)$$

式中, a 、 b 为系数。

结合多年来对单基发射药和双基发射药成份含量测定经验,并考虑到试验效率,对三个批次的单樟发射药进行了 75、85、90 和 95 °C 四个温度点的热老化加速寿命试验,通过进行老化试验、热减量试验、对比试验、定量分析等试验方法,研究两种安定剂含量变化规律,并进行机理分析。

3 结果与讨论

3.1 热老化加速寿命试验结果

单樟-11A-8/1 发射药 95 °C 热老化加速寿命试验曲线如图 1 所示。由图 1 可看出单樟-11A-8/1 发射药 95 °C 老化 1~5 天时为发射药起始分解阶段,5~52 天时为匀速分解阶段,发射药质量分数减少较小,52 天以后发射药开始加速分解,药质量减少较快。匀速分解阶段,火药分解速度比较缓慢,生成的二氧化氮能及时被安定剂吸收,由二氧化氮引起的自催化作用较弱,这一阶段基本上以比较均匀的速度缓慢地进行分解。52 天后为加速分解阶段,此时,发射药中安定剂已经消耗完毕,二氧化氮聚集的量越来越多,反应的速度也越来越快,火药便进入加速分解阶段,52 天即为火药加速分解的起始点,即拐点。

热老化加速寿命试验中临界点的选取是以安定剂含量或热减量分数下降 50% 作为临界点,通过选取正确的临界点,利用贝瑟洛特(Berthelot)方程计算出发射药在 30 °C 储存时的安全储存时间。根据研究得出实验用 3 个批次单樟-11A-8/1 发射药不同老化温度下火药安全储存寿命临界点 τ ,见表 2。由表 2 加速分解时间,根据贝瑟洛特方程外推得出单樟-11A-8/1 发射药在 30 °C 下的安全储存寿命:批次一 42.08 年,批次二 42.21 年,批次三 42.54 年,最短为 42.08 年,取整数 42 年即为单樟-11A-8/1 发射药在 30 °C 下的安全储存寿命。

通过与其他普通单、双基药加速分解时间的对比也可看出单樟双安定剂发射药的安定性优劣。单樟-11A-8/1 发射药与 12/7 单基药和双芳-3 18/1 双基药 95 °C 热减量试验对比研究结果如图 2 所示。由图 2 可看出,在 95 °C 热减量老化试验过程中,单樟-11A-8/1 发射药随老化时间的延长加速分解阶段出现拐点的时间为 52 天,12/7 单基药出现拐点的时间为 45 天,双芳-3 18/1 双基发射药出现拐点的时间

为 40 天,表明单樟-11A-8/1 发射药的热安定性优于其他普通单基药和双基药。

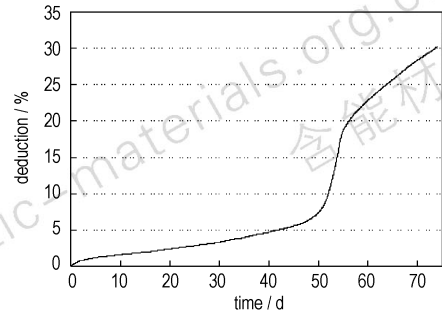


图 1 单樟-11A-8/1 发射药 95 °C 热老化加速寿命试验曲线
Fig. 1 Curve of thermal accelerated ageing at 95 °C for propellant 11A-8/1

表 2 单樟-11A-8/1 发射药不同老化温度安全储存寿命临界点
Table 2 Inflection of the safe storage at different temperature thermal ageing **d**

lot number	temperature / °C			
	75	85	90	95
1-05-25	250	82	79	35
2-05-25	244	81	70	35
3-03-25	243	81	68	35

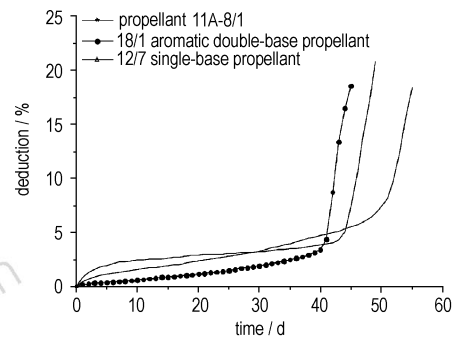


图 2 单樟-11A-8/1 发射药与 12/7 单基药和双芳-3 18/1 双基药 95 °C 热减量曲线对比
Fig. 2 The compared graph of thermal accelerated ageing at 95 °C between propellant 11A-8/1 with 12/7 single-based and 18/1 aromatic double-based propellant

3.2 气相色谱检测试验结果

将 95 °C 老化不同时间的 10 g 单樟-11A-8/1 发射药封装在不锈钢烧杯(40 mL)中在 90 °C 下加热 3 h,用气相色谱法^[6]对其气样中 CO₂、N₂O 含量进行测定;将各温度点老化不同时间的 2 g 单樟-11A-8/1 发射药用 V(丙酮):V(石油醚)=4:6 有机溶剂浸泡,浸取时间为 150 min,用标准单基发射药和双基发射药进行参照计算,测得单樟发射药中二苯胺、中定剂含量及

CO₂、N₂O 含量如图 3 所示。

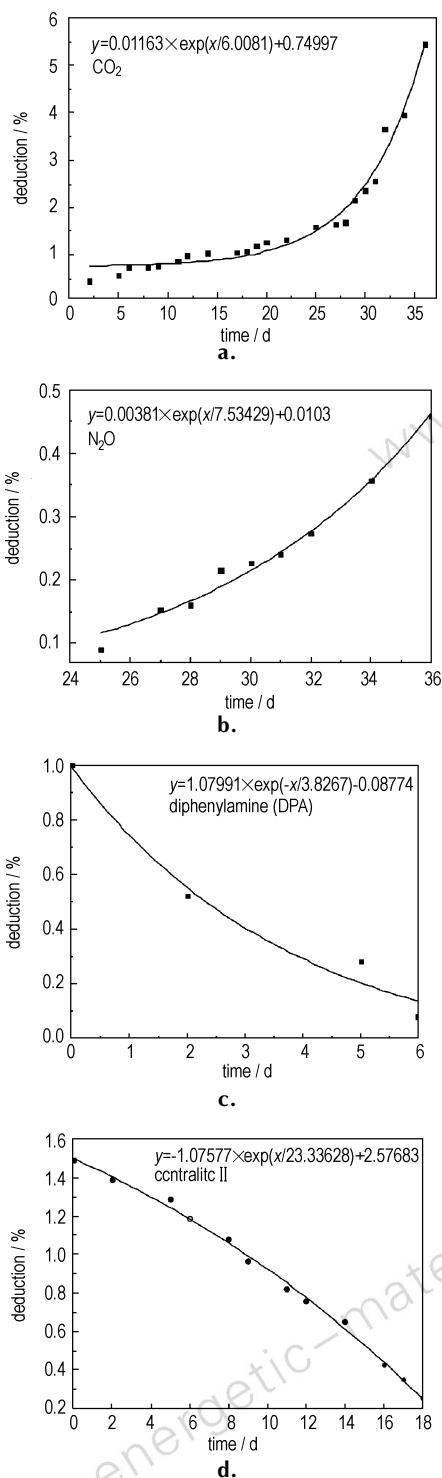


图 3 95 °C 不同老化时间的单樟-11A-8/1 发射药中各组分含量变化

Fig. 3 Graph of the ingredient contents with different thermal ageing time at 95 °C

由图 3 拟合曲线图可看出: 随着老化时间的增长, 单樟-11A-8/1 发射药中二苯胺和中定剂的含量不

断减少, 热分解气体 CO₂ 和 N₂O 的含量不断增大。图 3c 显示二苯胺减少速率明显, 消耗速率较快, 95 °C 老化第 6 天时二苯胺已消耗完, 而中定剂此时仅消耗 20%, 二苯胺消耗殆尽时, 中定剂消耗速率增大。

从图 3 安定剂变化规律可得出, 在单樟-11A-8/1 发射药储存过程中, 二苯胺首先起到主要安定剂的作用, 待其耗尽后, 中定剂则发挥主要作用。

3.3 热分解气体含量对比结果

在发射药热安定性判定中, 热分解气体 CO₂ 和 N₂O 含量是主要依据, 热分解气体含量越高表明热分解程度越强, 热安定性也就越差, 各类热老化发射药 90 °C 恒温炉中加热 3 h 后, 气相色谱检测热分解气体 CO₂ 和 N₂O 含量见表 3。由表 3 可得出, 95 °C 老化 30 天的单樟-11A-8/1 发射药 10 g 老化试样于 90 °C 加热 3 h 后的热分解气体 CO₂、N₂O 含量分别只有 2.59% 和 0.23%, 而同样条件老化 30 天的 4/1 单基药(1983 年) 只 1 g, 分解的 CO₂、N₂O 竟高达 20.41% 和 4.25%, 老化 10 天的双片 10 双基药(1985 年) 只有 0.5 g, 分解的 CO₂、N₂O 也高达 31.11% 和 4.94%, 表明单樟-11A-8/1 发射药的化学安定性比国产普通单、双基药都要好。

表 3 热老化单樟-11A-8/1 发射药与单、双基药恒温加热分解气体含量对比

Table 3 Contents of thermal ageing gas CO₂ and N₂O compared with other single or double-based propellants

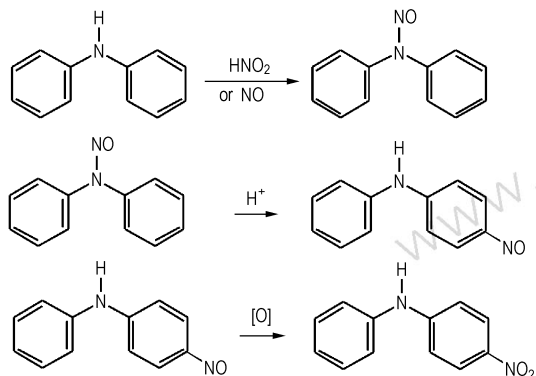
propellant	ageing time/d	mass /g	contents of gas/%	
			CO ₂	N ₂ O
single-based propellant 11A-8/1	30	10	2.59	0.23
with camphor 4/1	30	1	20.41	4.25
single-based propellant 9/7	33	2	15.32	3.64
propellant 12/7	29	2	12.18	2.40
double-based double sheet 10	10	0.5	31.11	4.94
propellant double 14	8	1	33.49	7.16

3.4 双安定剂作用机理分析

结合 95 °C 减量试验、热老化加速寿命试验和气相色谱检测可得出, 中定剂在单樟-11A-8/1 发射药中也起到了安定剂的作用, 并且效果比较明显, 发射药的安全储存寿命和加速分解时间都明显长于国产普通单、双基药, 化学安定性较好, 另外, 发射药气相色谱检测结果表明发射药储存前期二苯胺首先起到主要安定作用, 而后中定剂发挥主要作用, 试验结果与二苯胺的反应活性明显高于中定剂的化学性质相吻合, 在二苯胺和二号中定剂共存时, 二苯胺首先与 NO₂ 参加反

应,起到安定作用。

从化学性质上来说,二苯胺属于仲胺系列,仲胺上的一H 集团极易与亚硝酸或一氧化氮作用产生黄色的亚硝胺。二苯胺与亚硝酸或一氧化氮反应生成 *N*-亚硝基二苯胺,后经重排氧化生成 4-硝基二苯胺,又出现仲胺一H 集团,继续与一氧化氮作用,反应持续进行:



由于二号中定剂(二甲基二苯胺)为叔胺,二苯胺为仲胺,仲胺上的一H 极易与 NO 反应生成亚硝基化合物,而叔胺的一N 集团上由于不含一H,其反应活性与二苯胺相比,相对较低,因此,二苯胺首先起到安定作用,其次是中定剂。

随着单樟-11A-8/1 发射药储存时间的增长,硝化棉发生热分解反应,产生含 NO、NO₂、HNO₃、HNO₂ 在内的系列酸性物质,由于二苯胺碱性比中定剂强,反应活性比中定剂高,因此二苯胺首先与其发生反应,起到安定作用,当二苯胺含量降低至一定程度时,中定剂与酸性物质作用,继续发挥安定作用。

4 结 论

(1) 按照贝瑟洛特(Berthelot)方程外推得出:

30 °C 储存条件下单樟-11A-8/1 发射药的理论安全储存寿命为 42 年,储存时间较长。

(2) 单樟-11A-8/1 发射药的化学安定性比其他普通单、双基药的安定性都好。

(3) 单樟-11A-8/1 发射药在常温储存过程中,二苯胺首先主要起到安定性作用,待其耗尽后,中定剂则发挥主要作用。

参考文献:

- [1] Vogelsanger B, Ryf K. Ei technology – The key for high performance propulsion design[C] // 34th Annual Gun and Ammunition Symposium and Exhibition. Monterey: US Army Research Laboratory, 1999.
- [2] Vogelsanger B, Schadel U, Antenen D. Ecl – A new propellant family with improved safety and performance properties[C] // 38th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe. 2007: 15/1 – 15/12.
- [3] 预估安全贮存寿命热加速老化法[S]. GJB770AB – 2005, 火药试验方法, 方法 506.1. Thermal accelerated aging method on estimating the safe storage life of propellant[S]. GJB770AB – 2005, Propellant Test Method, 506.1.
- [4] 郑波, 宋新民, 姜志保, 等. 一种评估库存发射药安全贮存寿命的方法[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 29 – 31. ZHENG Bo, SONG Xin-min, JIANG Zhi-bao, et al. A kind of method on estimating the safe storage life of propellant in depot storage[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(2): 29 – 31.
- [5] 江劲勇, 路桂娥, 苏振中, 等. 新型固体推进剂改铵铜-3 安全贮存寿命研究[J]. 含能材料, 2004(增刊): 296 – 298. JIANG Jin-yong, LU Gui-e, SU Zhen-zhong, et al. Research on safe storage life of new solid propellant GATo-3[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2004(Supplement): 296 – 298.
- [6] 单基发射药二苯胺含量测定气相色谱法[S]. 火药分析试验方法, 1998. The content of diphenylamine in single base propellant gas chromatography[S]. The Analytical Method of Propellant, 1998.

Chemical Stability of Di-stabilizers Propellants and Corresponding Reaction Mechanism

NIU Jia-xin, SUN Gui-zhi, ZHANG Yu-qing, WANG Bo, LI Yong, SUN Hai-quan

(72465 Unit of the PLA, Ji'nan 250022, China)

Abstract: The chemical stability of di-stabilizers single-based propellant with diphenylamine(DPA) and centralite II used as stabilizer heated at 75 °C, 85 °C, 90 °C and 95 °C and the reaction mechanism of the two stabilizers were studied by a multi-temperature artificial accelerated ageing test and gas-chromatography (GC), respectively. Results show that the safe storage life at 30 °C obtained by Berthelot's equation is 42 years. In the initial stage of storage, the chemical stability of di-stabilizers single-based propellant DPA plays a major role in stabilizing the propellant. After DPA is consumed, centralite II starts to play. The chemical stability of di-stabilizers single-based propellant is better than that of other normal single-based and double-based propellants.

Key words: physical chemistry; single-based propellant with camphor; chemical stability; stabilizer; thermal accelerated ageing; gas-chromatography (GC) method

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.021