

文章编号: 1006-9941(2015)10-1020-04

动态真空安定性方法评估 LA 和 CMC-LA 热安定性

刘剑超, 姜雨彤, 张同来, 杨利

(北京理工大学爆炸与科学国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 采用动态真空安定性(DVST)方法研究了叠氮化铅(LA)和羧甲基纤维素叠氮化铅(CMC-LA)的热分解过程。利用微分法分析了测试数据。获得了 LA 和 CMC-LA 的反应机理函数和表观活化能, 剖析了羧甲基纤维素钠晶型控制剂对 LA 安定性和热分解反应动力学参数的影响。结果表明, 在非等温阶段, 60~100 °C, LA 热分解反应的机理函数为 Zhuralev-Lesokin-Tempelmann 方程, 表观活化能(E_a)分别是 86.53、42.26、39.43、38.09 kJ·mol⁻¹ 和 10.84 kJ·mol⁻¹。在 60~70 °C, CMC-LA 热分解反应的机理函数为 Avrami-Erofeev 方程, E_a 分别是 133.02 kJ·mol⁻¹ 和 41.87 kJ·mol⁻¹, 在 80~100 °C, CMC-LA 热分解反应的机理为减速型 α -t 曲线, E_a 分别是 43.07、34.34 kJ·mol⁻¹ 和 33.46 kJ·mol⁻¹。添加羧甲基纤维素钠改变了 LA 的反应机理函数, 使得 CMC-LA 在 60~70 °C 产气量更小, 热安定性更好。

关键词: 动态真空安定性实验(DVST); 叠氮化铅(LA); 羧甲基纤维素叠氮化铅(CMC-LA); 动力学参数; 机理函数; 表观活化能(E_a); 热安定性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.019

1 引言

叠氮化铅(LA)是重要的单质起爆药,其良好的起爆性能也是目前大多数起爆药所不具备的。目前所用的叠氮化铅晶型均为 α 型,但其不利于自动化装药,经常发生事故。为了便于装药,需改善 α -叠氮化铅的流散性,1946 年,英国开始研制羧甲基纤维叠氮化铅,发展了多种羧甲基纤维叠氮化铅(CMC-LA)品种,其中 RD-1333、RD-1343 和 RD-1352^[1-2] 最为著名。目前,在各国 CMC-LA、糊精叠氮化铅仍是应用最为广泛的起爆药^[1-2]。

热安定性是起爆药的一项重要指标,研究起爆药的热安定性对于起爆药的制造、存储和使用以及保证所装配火工品的安定性和可靠性都有着重要意义^[3]。2007 年,Chovancova 等^[4] 利用真空安定性(VST)法研究了一些高能炸药的热分解,得到了其动力学参数,并用 DTA 方法佐证了测量结果的准确性。2010 年,

尹艳丽等人^[5]首次采用动态真空安定性(DVST)方法研究了黑索今的热分解。2011 年,刘芮等人^[6]采用 DVST 法研究了奥克托今(HMX)的热分解。而对于起爆药热分解的研究还仍然停留在传统的 VST 方法,只能得到测试过程中的起始点和终点的参数,无法实时在线跟踪热分解全程,给起爆药的热安定性评价带来了一定的不准确性。因此,全面掌握 LA 和 CMC-LA 的热分解全程,并对其热安定性作出准确评估,具有十分重要的意义。

为了获得起爆药热分解全程数据变化,深入研究热分解机理,本研究运用 DVST 方法,研究 LA 和 CMC-LA 在真空和加热条件下测试起爆药的热分解过程。对药剂热分解过程进行了实时、在线、连续、直接的记录^[7],得到了 LA 和 CMC-LA 的产气量,获得了 LA 和 CMC-LA 的反应机理函数和表观活化能。同时还剖析了羧甲基纤维素钠(CMC-NA)晶型控制剂对叠氮化物安定性和热动力学参数(如表观活化能,产气量等)的影响规律,并评估了药剂的热安定性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用 LA、CMC-LA 均为实验室自制,乙酸铵水溶液作为溶剂,采用重结晶法对自制样品提纯 3 次。试

收稿日期: 2015-04-13; 修回日期: 2015-05-07

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金(QNKT12-02),应用物理化学重点实验室基金(9140C370303120C37142)

作者简介: 刘剑超(1989-),男,硕士研究生,主要从事火工药剂的研究。e-mail: 280651430@qq.com

通信联系人: 杨利(1972-),女,教授,主要从事含能材料制备、性能及应用研究。e-mail: yanglibit@bit.edu.cn

验前,将试样在 60 °C 真空烘箱中干燥 4h,然后保存于装有硅胶干燥剂的干燥器中备用。本实验采用的仪器为北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室研制的 DVST 测试系统。

2.2 实验过程

称取 LA 和 CMC-LA 各(0.5000±0.0002) g,放入玻璃反应测量管底部,对接密封测量管和封头。将每只装有试样的测量管上的传感器引线与测量系统上对应的连接线牢固对接,放到架台上,对接抽真空软管与测量管真空阀,启动压力和温度连续测量系统后,启动真空泵,当管内压力抽至小于 0.1 kPa 时,检查管内压力,5 min 内稳定不变化后方可进行加热测量。将控温程序 Proportional Integral Derivative (PID) 设定为从室温等速升温至 60 ~ 100 °C,并连续恒温 48 h。在接近真空的条件下,采用 DVST 测试系统对试样的热分解过程进行实时、在线、连续、直接跟踪测试,记录获得的压力及温度随时间的变化数据。

3 结果与讨论

3.1 分解压力与时间的关系

将试样在室温下分别升温至 60, 70, 80, 90, 100 °C,并在相应温度下恒温 48 h,测量试样热分解产生气体的压力,通过压强标准化程序处理减去初始值后,得到热分解气体的标准化压力(p)随时间(t)变化曲线,以 100 °C 下 LA 和 CMC-LA 为例,结果如图 1 和图 2 所示。

从图 1 和图 2 中可以看出,随着温度升高,压力上升明显。LA 和 CMC-LA 在同一温度下压力变化趋势大致相同,但产气量不同。将 $p-t$ 曲线进行微分处理,可以看出压力变化率较大的过程出现在升温阶段。随着温度升高,压力上升明显,压力变化率也较大。当温

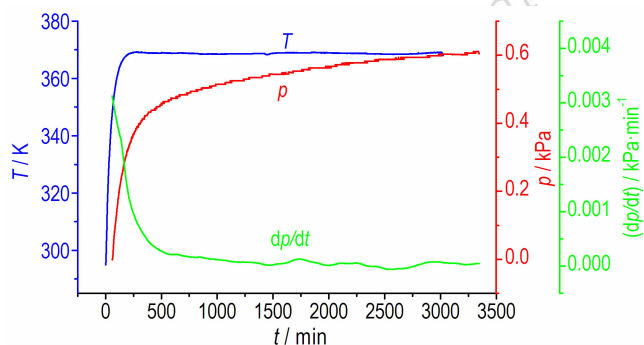


图 1 LA 在 100 °C 下的标准压力增量及其变化率曲线
Fig.1 A plot of T , p and dp/dt vs t for thermal decomposition of LA at 100 °C

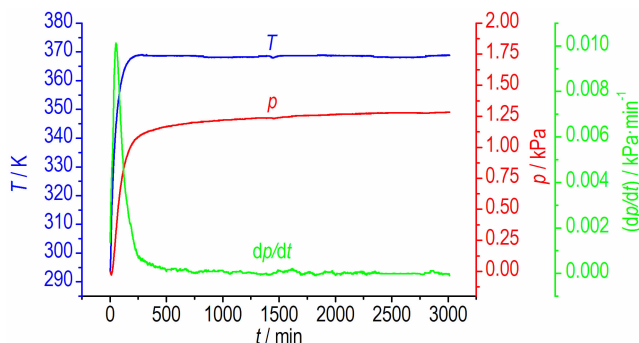


图 2 CMC-LA 在 100 °C 下的标准压力增量及其变化率曲线
Fig.2 A plot of T , p and dp/dt vs t for thermal decomposition of CMC-LA at 100 °C

度接近 100 °C 时压力变化率达到峰值。然后随着时间的推移,压力变化率逐渐下降。当反应进行到 2000 min 时变化率逐渐趋于稳定。通过此图可明显看出非等温阶段对整个动态真空安定性测试过程的研究具有重要的意义,因此必须对这个阶段进行单独分析。

3.2 热分解反应动力学

两种药剂 DVST 测试的全过程包括从室温以 0.5 °C · min⁻¹ 匀速升温到设定温度的升温阶段和在目标温度下恒温 48 h 的等温阶段,非等温阶段和等温阶段采用不同的计算方法进行研究。

3.2.1 非等温阶段反应动力学

将非等温阶段数据用微分方程法进行动力学处理^[8]:

$$\ln \left\{ \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha) \left[\frac{E(T-T_0)}{RT^2} \right]} \right\} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中, α 为转化率(或分解深度),%; $G(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 分别为各种不同机理函数的积分形式和微分形式; T_0 为起始温度, K; T 为试验温度, K; E_a 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; R 为普适气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

热分解动力学数据处理的具体方法是将压力(p)换算为转化率(α)和其变化率($d\alpha/dt$),以 100 °C 下两种药剂实验数据为例,如图 3、图 4 所示。依次代入到 1[#] ~ 41[#] 不同类型的机理函数中^[8],用最小二乘法拟合动力学方程,经计算程序的不断迭代与修正,分别得到非等温反应阶段的动力学数据,如表 1 和表 2 所示。

从表 1 可以看出,LA 在 60 ~ 100 °C 范围内的热动力学函数是相同的,都符合 9 号机理函数即 Zhuralev-Lesokin-Tempelmann 方程^[8],所描述的是三维扩散模型。

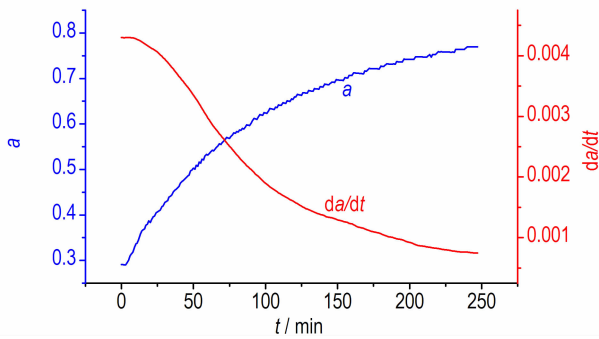


图3 LA在100℃下的转化率及其变化率曲线

Fig. 3 A plot of α and $d\alpha/dt$ vs t for partial thermal decomposition of LA at 100 °C

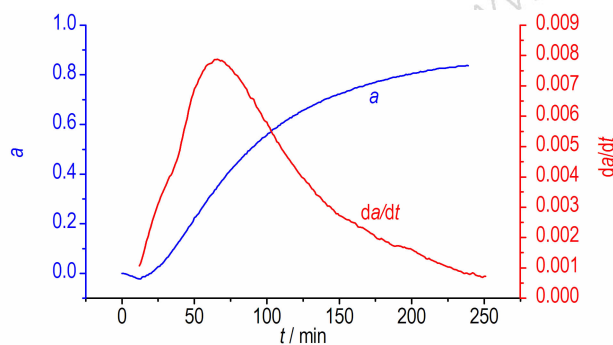


图4 CMC-LA在100℃下转化率及其变化率曲线

Fig. 4 A plot of α and $d\alpha/dt$ vs t for partial thermal decomposition of CMC-LA at 100 °C

表1 不同温度时LA非等温阶段反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of the partial thermal decomposition reaction of LA at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	function No.	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r
60	9	86.53	9.36	-0.9807
70	9	42.26	9.58	-0.9584
80	9	39.43	5.62	-0.9602
90	9	38.09	3.16	-0.9830
100	9	10.84	-2.25	-0.9903

表2 不同温度时CMC-LA非等温阶段反应动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of the partial thermal decomposition reaction of CMC-LA at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	function No.	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	r
60	17	133.02	17.6	-0.9936
70	17	41.87	3.23	-0.9871
80	36	43.07	3.54	-0.9931
90	36	34.34	2.65	-0.9741
100	36	33.46	1.90	-0.9850

从表2可以看出,CMC-LA在60~70℃范围内

的热力学函数是相同的,符合17号机理函数即Avrami-Erofeev($n=3/2$)方程^[8],在80~100℃都符合减速型 α - t 曲线($n=2$)。

3.2.2 等温阶段反应动力学研究

对等温阶段,根据非均相分解反应动力学方程用模型拟合法(Model-Fitting)进行处理。非均相分解反应动力学方程^[8]:

$$G(\alpha) = kt \quad (2)$$

式中, $G(\alpha)$ 为机理函数的积分形式; α 为转化率; k 为反应速率常数, s^{-1} ; t 为反应时间, s 。

在Matlab环境中用自主编写的程序分别采用1[#]~41[#]不同类型的机理函数,包括幂级数、反应级数、多为扩散、随机成核与随后生长以及收缩几何形状等多种类型,用最小二乘法关于 $G(\alpha)$ - t 的线性回归 $y=Ax+B$ 。以具有最大回归相关系数 r 和最小截距 B 作为综合判断选出合适的机理函数 $G(\alpha)$,如表3所示。

表3 不同温度下等温阶段热分解反应机理函数

Table 3 Mechanism functions for thermal decomposition in the isothermal stage at different temperatures

T $/^\circ\text{C}$	LA		CMC-LA	
	function No.	function name	function No.	function name
60	2	Valensi	7	Ginstling-Brounshtein
70	2	Valensi	7	Ginstling-Brounshtein
80	2	Valensi	2	Valensi
90	2	Valensi	2	Valensi
100	2	Valensi	4	Jander($n=2$)

3.3 安定性评价

通过DVST法获得了LA和CMC-LA热解反应经过等温阶段后的产气量,用来评判起爆药的安定性。不同温度下两种药剂的产气量见表4。从表4中可以看出LA和CMC-LA的产气量都随着温度的升高而增大。但在60℃时,CMC-LA产气量明显低于LA,当温度为80~100℃时,CMC-LA的产气量明显增大,并大于LA。

表4 LA和CMC-LA不同温度下热分解反应产气量

Table 4 Amount of releasing gases for thermal decomposition reaction at different temperatures for LA and CMC-LA

$T/^\circ\text{C}$	LA releasing gases/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	CMC-LA releasing gases/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$
60	0.5366	0.1729
70	0.5372	0.4456
80	0.5392	0.8475
90	0.5420	0.9872
100	0.5450	1.1570

由此可以看出,当温度低于 70 °C 时,CMC-LA 的热安定性相对较好,这是由于在制备 LA 时加入晶型控制剂 CMC-NA,改变了 LA 各晶面的表面张力,从而控制各晶面的成长速度,显著改变火工药剂动力学性能,提高了安定性;但当温度高于 80 °C 时,CMC-LA 的热分解明显加剧,其安定性低于 LA,这是由于 CMC-NA 在受到高温时会发生化学分解,直接影响 CMC-LA 的安定性。

4 结 论

(1) 应用 DVST 测试系统,对典型火工药剂 LA 和 CMC-LA 进行动态真空安定性研究。获得了这两种药剂在不同温度条件下分解气体产生的压力随受热时间变化的曲线、求得了热分解过程的转化率。

(2) 计算获得了 CMC-LA 在 60 ~ 70 °C 温度范围内的热动力学函数是相同的,符合 Avrami-Erofeev ($n = 3/2$) 方程,表观活化能 E_a 分别是 133.02 kJ · mol⁻¹、41.87 kJ · mol⁻¹,在 80 ~ 100 °C 都符合减速型 α -t 曲线 ($n=2$),表观活化能 E_a 分别是 43.07, 34.34 kJ · mol⁻¹ 和 33.46 kJ · mol⁻¹。LA 在 60 ~ 100 °C 温度范围内,都符合 Zhuralev-Lesokin-Tempelmann 方程,表观活化能 E_a 分别是 86.53, 42.26, 39.43, 38.09 kJ · mol⁻¹ 和 10.84 kJ · mol⁻¹。

(3) 对比分析了 LA 和 CMC-LA 两种火工药剂的产气量及热动力学参数,发现:当温度在 60 ~ 70 °C, CMC-LA 热安定性相对较好,当温度高于 80 °C 时, CMC-LA 的热安定性反而变差,这是由于晶型控制剂

CMC-NA 发生分解。

参考文献:

- [1] Bowden F P, Yoffe A D. Fast Reactions in solids, Butterworths [M]. London, 1958
- [2] Tarver C M. Structure/Property Correlations in Primary Explosives [R]. SRI Technical Progress Report 76-2 (Annual) Project PY 1-3692, Menlo Park, CA, 1976
- [3] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1997:30-31
LAO Run-liang. Initiating explosive chemistry and technology [M]. Beijing: Beijing university of science and technology press, 1997:30-31.
- [4] Martina C, Svatopluk Z. Study of initiation reactivity of some plastic explosives by vacuum stability test and non-isothermal differential thermal analysis[J]. *Thermochemica Acta*, 2007, 460: 67-76.
- [5] 尹艳丽,杨利,胡晓春,等. 动态真空安定性试验(DVST)方法研究(II):RDX的热分解[J]. 含能材料,2010,18(4):387-392.
YIN Yan-li, YANG Li, HU Xiao-chun, et al. Researches on dynamic vacuum stability test (DVST) method(II): thermal decomposition of RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 387-392.
- [6] 刘芮,尹艳丽,张同来,等. 动态真空安定性试验方法研究(IV): HMX的热分解[J]. 含能材料,2011,19(6):650-655.
LIU Rui, YIN Yan-li, ZHANG Tong-lai, et al. Researches on dynamic vacuum stability test (DVST) method(IV): thermal decomposition of HDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 650-655.
- [7] 张同来,胡晓春,杨利,等. 动态真空安定性试验(DVST)方法研究(I)[J]. 含能材料,2009,17(5):549-553.
ZHANG Tong-lai, HU Xiao-chun, YANG Li, et al. Researches on dynamic vacuum stability test method(I)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 549-553.
- [8] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学(第二版)[M]. 北京:科学出版社,2008:65-80.
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Dynamics of thermal analysis (the second edition) [M]. Beijing: Press of Science, 2008:65-80

Evaluation of the Thermal Stability of LA and CMC-LA by Dynamic Vacuum Stability Test Method

LIU Jian-chao, JIANG Yu-tong, ZHANG Tong-lai, YANG Li

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The thermal decomposition process of lead azide (LA) and carboxymethylcellulose lead azide (CMC-LA) was studied by dynamic vacuum stability test (DVST) method. The test data were analyzed by differential method. The reaction mechanism function and apparent activation energy of CMC-LA and LA were obtained. The influence rule of sodium carboxymethyl cellulose crystal control agent on the stability and kinetic parameters of the thermal decomposition reaction of LA was analyzed. Results show that in the non-isothermal stage, the mechanism function of the thermal decomposition reaction of LA in the temperature range from 60 °C to 100 °C is the Zhuralev-Lesokin-Tempelmann equation, the apparent activation energy (E_a) is 86.53, 42.26, 39.43, 38.09 kJ · mol⁻¹ and 10.84 kJ · mol⁻¹, while thermal decomposition mechanism function of CMC-LA in the temperature range from 60 °C to 70 °C is the Avrami-Erofeev equation with E_a of 133.02 kJ · mol⁻¹ and 41.87 kJ · mol⁻¹ and thermal decomposition reaction mechanism of CMC-LA in the temperature range from 80 °C to 100 °C is the deceleration type α -t curve with E_a of 43.07, 34.34 kJ · mol⁻¹ and 33.46 kJ · mol⁻¹. Adding sodium carboxymethylcellulose changes the reaction mechanism function of LA, leading the gas production of CMC-LA smaller at 60 °C to 70 °C, and with a better thermal stability.

Key words: dynamic vacuum stability test (DVST); lead azide (LA); carboxymethylcellulose lead azide (CMC-LA); kinetic parameters; mechanism function; apparent activation energy (E_a); thermal stability

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.019