

用差示扫描量热法研究含能材料与聚乙烯醇缩丁醛的相容性

张孝仪

(中国工程物理研究院化工材料研究所)

摘要 用差示扫描量热法(DSC)研究了PETN、RDX、Tetryl、BTF、HMX、NQ、GAP与聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的相容性,结果表明,NQ、GAP与PVB有着良好的相容性;RDX、HMX、Tetryl与PVB的相容性较差;而PETN和BTF与PVB严重不相容。

关键词 相容性 热安定性 热分解

1 前言

用DSC研究炸药与相关材料的相容性,各国学者已作了颇有成效的工作^[1~5]。但对如何从DSC曲线提取有用参量来评价相容性的问题文献报道甚少。本文试图在这方面作一尝试,并报道用本法确定PETN、RDX、Tetryl、BTF、HMX、NQ、GAP与PVB的相容性结果。

2 确定动力学参数 E_a 、 A 、 n 值的化学反应动力学方程和方法

根据反应动力学方程(1)、Arrhenius方程(2)、线性升温速率方程(3)和均相体系微分机理系数方程(4),可知方程(5)成立。

$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (1)$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

$$T = T_0 + \varphi t \quad (3)$$

$$f(a) = (1-a)^n \quad (4)$$

$$\ln\left[\frac{da}{dT}\right]_i = \ln(\varphi A) - \frac{E_a}{RT_i} + n \ln(1-a_i) \quad (5)$$

式中: a 、 t 、 k 、 E_a 、 R 、 T 、 T_0 、 $f(a)$ 和 n ,具有通常含义^[1,2]。

若式中变量 $\left[\frac{da}{dT}\right]_i$ 、 $1/T_i$ 、 $\ln(1-a_i)$ 由DSC曲线求得,则用于评价相容性的动力学参数 E_a 、 A 和 n 的值,就可在计算机上用线性回归法获得。

3 实验

试样: PETN、RDX、Tetryl、BTF、HMX、NQ 和 GAP 均系精制品, 纯度大于 99.5%, PVB 为市售工业品;

仪器: DSC-2C (P-E 公司, 美国);

样品池: 密封铝盘, 盖上一小孔;

样品量: 各个单一物质样品约 1mg, 混合物为 1:1 (如: PETN/PVB=1:1 表示);

加热速率: 5°C/min;

气氛: 氮气, 20ml/min.

4 实验结果

PETN、PETN/PVB、RDX、RDX/PVB、Tetryl、Tetryl/PVB、NQ、NQ/PVB、BTF、BTF/PVB、GAP、GAP/PVB、PVB 的典型的 DSC 曲线示于图 1~图 7, 按方程(5) 回归计算得动力学参数 E_a 、 A 、 n 值及由方程(2) 所得的速度系数 $k_{25^\circ\text{C}}$ 值列于表 1 中, 由 DSC 曲线得到的热分解数据列于表 2 中。

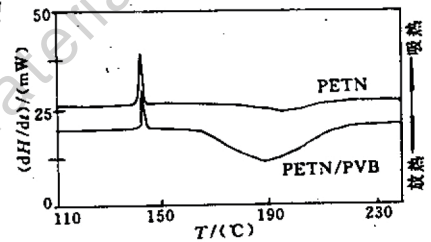


图 1 PETN 和 PETN/PVB 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of PETN and PETN/PVB

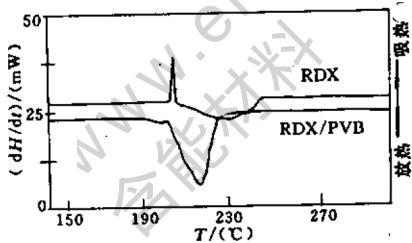


图 2 RDX 和 RDX/PVB 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of RDX and RDX/PVB

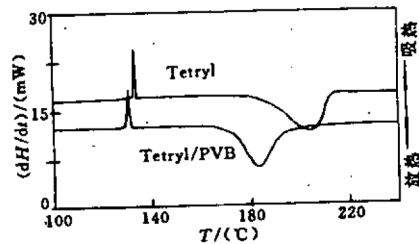


图 3 Tetryl 和 Tetryl/PVB 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of Tetryl and Tetryl/PVB

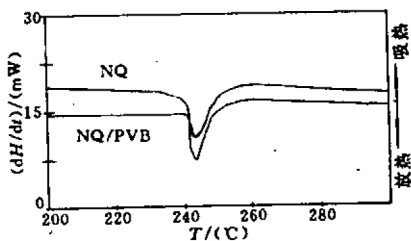


图 4 NQ 和 NQ/PVB 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of NQ and NQ/PVB

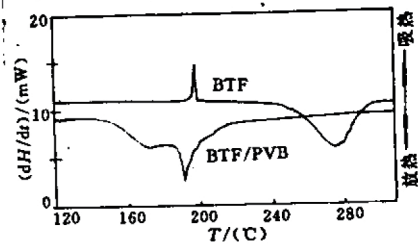


图 5 BTF 和 BTF/PVB 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of BTF and BTF/PVB

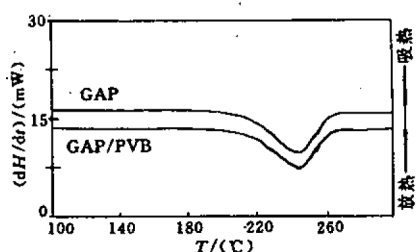


图6 GAP和GAP/PVB的DSC曲线

Fig. 6 DSC curves of GAP and GAP/PVB

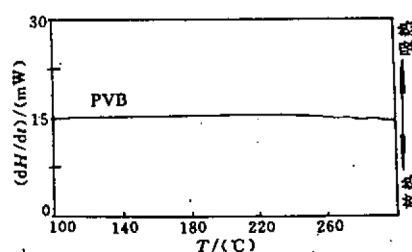


图7 PVB的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of PVB

表1 几种含能材料及其与PVB的混合物的热分解动力学参数

Table 1 The kinetic parameters of thermal decomposition of some energetic materials and their mixtures with PVB

样品代号	E_a /(kJ/mol)	A /(l/s)	反应级数 n	$k_{25^\circ\text{C}}$
PETN	214	2.1E22	1.1	4.5E-16
PETN/PVB	160	3.5E17	1.4	2.4E-11
RDX	407	5.9E42	1.1	1.4E-29
RDX/PVB	207	7.8E19	0.9	2.8E-17
BTF	258	1.1E23	1.1	4.2E-23
BTF/PVB	125	1.9E12	1.8	1.9E-10
GAP	158	1.3E14	0.9	2.0E-14
GAP/PVB	180	3.2E16	1.0	6.6E-16
Tetryl	602	1.1E69	3.4	1.1E-30
Tetryl/PVB	271	4.6E28	0.9	9.1E-20

5 讨论

为了考察不同类型的含能材料与PVB的相容性,我们选用以PETN为代表的硝酸酯类,以RDX、Tetryl、HMX、NQ为代表的硝胺类,无氢炸药BTF以及含叠氮基的GAP作实验。由图1~图6的单一物质和混合体系的热谱图及表1和表2结果可见GAP和NQ与PVB混合时,没有发生化学反应,其混合体系的相容性是好的。相容性较差的有两种情况:(1)如Tetryl与PVB混合时,它们的分解热几乎无变化($Q_{\text{Tetryl}} = 1200\text{J/g}$, $Q_{\text{Tetryl/PVB}} = 1250\text{J/g}$),而分解峰值温度降低较多($\Delta T = 18^\circ\text{C}$),其动力学参数也相差较大,说明混合体系的热力学性质虽没有多大变化,但动力学特征有明显的改变,证实醛类对Tetryl的分解有加速作用;(2)当RDX、HMX、PETN、BTF与PVB混合时,其混合体系的热力学特性和动力学特征均有明显的变化,属典型的不相容体系。

上述实验事实与含能材料分子中取代基的供电子能力密切相关。众所周知,PVB是具有一定还原能力的物质,与含有供电子能力取代基的GAP和NQ混合时,不易发生化学反应;当PVB与含有吸电子能力取代基的PETN、RDX、HMX、BTF混合时,在较高温

度下容易发生化学反应,导致体系不相容或严重不相容。

表2 用DSC法测得的几种含能材料以及它们与PVB的混合物的热分解结果

Table 2 Thermal decomposition results of some energetic materials and their mixtures with PVB from DSC

样品代号	起始分解温度 (°C)	分解峰值温度 (°C)	温变熵 ($\Delta T/T_m$)	热变熵 ($\Delta Q/Q_{DSC}$)	分解热 (J/g)
PETN	179	195	—	—	615
PETN/PVB	165	189	0.03	4.20	3200
RDX	206	231	—	—	1400
RDX/PVB	203	217	0.06	1.00	2800
HMX	280	282	—	—	1700
HMX/PVB	278	279	0.01	0.44	2450
NQ	241	244	—	—	495
NQ/PVB	241	244	0.00	-0.36	329
Tetryl	187	201	—	—	1200
Tetryl/PVB	173	183	0.09	0.04	1250
GAP	217	243	—	—	2500
GAP/PVB	216	244	0.004	-0.08	2300
BTF	255	277	—	—	1600
BTF/PVB	185	191	0.31	0.38	2200

综上所述,若混合体系与单一物质体系的DSC测量参数相比,起始温度 T_0 和峰值温度 T_m 大幅度地向低温方向移动,反应热效应 ΔH_d 明显增大,热温熵($\Delta H_d/\Delta T_m$)将会明显增大,化学反应容易在较低温度下发生,说明混合体系相容性不好或严重不相容。与单一物质体系相比,混合体系表观活化能 E_a 值明显地增加或降低,反应级数 n 也在变化,说明反应容易发生是由于反应机理有着明显的改变;与单一物质体系相比,指前因子 A 显著增加意味着分解反应速度加快,反应性增强。由于可能出现“动力学补偿效应”^[7,8],指前因子也有可能降低,但这并不意味着反应速度减慢,还要看活化能值的影响程度,综合衡量。上述 E_a 、 A 、 n 、 T_0 、 T_m 、 ΔH_d 的变化情况在一定程度上反映了含能材料在较高温度的热分解规律。

为了清楚地观察到上述含能材料与PVB混合时的相容性变化规律,作了 $\Delta Q/Q_{DSC}-\Delta T/T_m$ 关系图(图8),它完全反映了本研究体系的相容性优劣分组情况。

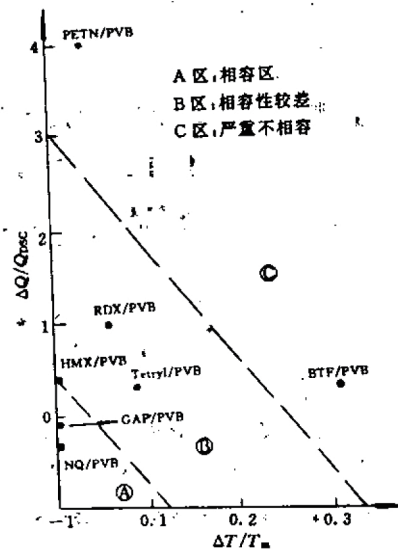


图8 $\Delta Q/Q_{DSC}-\Delta T/T_m$ 关系图

Fig. 8 The $\Delta Q/Q_{DSC}-\Delta T/T_m$ relationship

6 结 论

- 6.1 NQ 和 GAP 分别与 PVB 混合组成的混合体系是相容的。
 - 6.2 RDX、HMX 和 Tetryl 分别与 PVB 混合组成的混合体系的相容性较差。
 - 6.3 BTF 和 PETN 分别与 PVB 混合组成的混合体系是严重不相容的。
- 因此 DSC 实验技术能在一定程度上揭示较高温度条件下混合体系是否相容的问题。

参 考 文 献

- 1 Kissinger H E. *Anal. Chem.*, 1957,29:1702
- 2 Ozawa T. J. *Thermal. Anal.*, 1970(2):307
- 3 Beckmann J W, Wilkes J S, Mcguier R R. *Thermochim. Acta*, 1977,19:111~118
- 4 Behnisch J, Schaf E J. *Thermal. Anal.*, 1978(13):117
- 5 Perkin-Elmer. Corporation Instructions for the TADS DSC Kinetics Software. 4-2~4-3
- 6 胡荣祖, 杨正友, 王亚平. *兵工学报(火化工分册)*, 1983(1):1~15
- 7 Zsako J, Arz H E. J. *Thermal. Anal.*, 1974(6):651
- 8 Chornet E, Roy C. *Thermochim. Acta*, 1980,35(3):389

A STUDY ON COMPATIBILITY OF SOME ENERGETIC MATERIALS WITH PVB BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Zhang Xiaoyi

(*Institute of Chemical Materials, CAEP*)

ABSTRACT The compatibility of some energetic materials, PETN, RDX, HMX, BTF, Tetryl, NQ and GAP, with PVB was investigated by using a differential scanning calorimeter. The results show that NQ and GAP are well compatible with PVB, but the compatibility of HMX, RDX and Tetryl with PVB is poor, PETN/PVB and BTF/PVB are very incompatible.

KEY WORDS compatibility, thermal stability, thermal decomposition.