

文章编号: 1006-9941(2007)05-0537-03

混合硝酸酯安定性试验温度的一致性研究

樊娟^{1,2}, 黄英¹, 贾晓峰²

(1. 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072;

2. 中国航天科技集团公司四院 7416 厂, 陕西 西安 710026)

摘要: 为了缩短阿贝尔安定性试验周期,降低硝酸酯生产线上危险品的在制品量,以硝化甘油基的混合硝酸酯及其相应的含能粘合剂为试样,通过试验温度对比实验,研究了试验温度对安定性测试结果的影响,结果表明:对于硝化甘油基混合硝酸酯及含能粘合剂,30 min/72 °C、15 min/80 °C及12 min/82 °C三个安定性测试方法是一致的。而且15 min/80 °C、12 min/82 °C的试验方法相对于30 min/72 °C的试验方法可以大大缩短试验周期,提高分析速度。

关键词: 分析化学;硝化甘油(丙三醇三硝酸酯);硝酸酯;含能粘合剂;安定性试验

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

1 引言

硝酸酯的安定性测试过程,其实是其自催化的热分解过程,在较高温度下尤为如此,安定性试验测试的结果就是硝酸酯在规定温度下分解放出氮氧化物与碘化钾试纸反应游离出碘的时间,温度越高,反应游离出碘的时间就越短,试验周期就越短。硝酸酯的安定性对高能原材料的生产、使用及其长期贮存关系重大,硝酸酯阿贝尔安定性试验周期长是造成其生产线上危险品存量大的症结^[1],所以研究阿贝尔试验温度对产品测试结果的影响对安定性分析具有指导意义。从提高阿贝尔试验温度,缩短安定性耐热时间出发,对不同的硝酸酯品种而言,出现了30 min/72 °C、15 min/80 °C、12 min/82 °C三种安定性测试标准。国内硝化甘油安定性试验均采用30 min/72 °C的标准,在试验过程中,试验时间持续到40~60 min^[2],存在着试纸易干、试验周期太长的问題,定时定批采样分析,不能满足生产要求。国外一般采用12 min/82 °C或15 min/80 °C试验为标准^[3,4],这两种试验方法相对72 °C来说提高了试验温度,其安定性合格耐热时间缩短,试验变色时间缩短,试纸不会太干,也缩短了安定性试验周期。鉴于不同试验温度的安定性试验,其测试原理都是基于硝酸酯分解形成氧化氮气体的浓度,结果有一致性。为了验证提高试验温度可以缩短变色时间,开展了上述三种试验方法的对比试验研究。

2 试验部分

2.1 试样

混合硝酸酯(硝化甘油 NG/1,2,4-丁三醇三硝酸酯 BTTN),含能粘合剂(混合硝酸酯增塑的聚乙二醇粘合剂)。

2.2 仪器和设备

专用恒温水浴;专用试管、带玻璃钩的橡皮塞;专用漏斗;秒表,分度值1/10 s;专用温度计;镊子、带孔玻璃板等。

2.3 试验条件及试验程序

执行国军标 GJB 770A-97 火药试验方法(503.2 安定性阿贝尔法),相对湿度 65% ± 8%,室温 17~25 °C。

3 结果与讨论

3.1 混合硝酸酯试验温度对结果的影响

15 min/80 °C、12 min/82 °C与30 min/72 °C三种安定性试验的方法、原理是相同的,只是试验温度不同,安定性合格耐热时间不同,由于温度升高,硝酸酯的分解速度加快,试纸的变色时间随之而缩短。混合硝酸酯安定性试验温度对比结果见图1、图2。

比较图1和图2可以看出,随着阿贝尔安定性试验温度的提高,其出现终点的时间缩短,80 °C与72 °C、82 °C与72 °C曲线的趋势是相同的,每个样品结果差值基本相符,曲线之间的间距是基本相等的,对同一样品而言,提高加热温度可以缩短试验时间,而且试验结果反映样品的安定性结果是一致的,因此,80 °C、82 °C的安定性试验可代替72 °C的安定性试验。

收稿日期: 2006-08-27; 修回日期: 2007-08-09

作者简介: 樊娟(1973-),女,工程硕士,工程师,研究方向为高能原材料工艺及分析技术。e-mail: fjuan_n15@hotmail.com

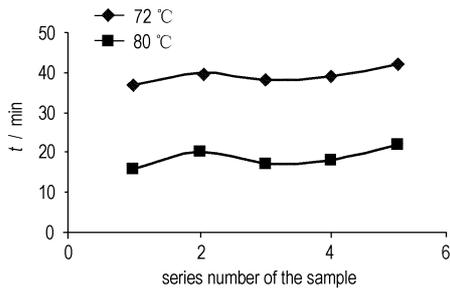


图1 72 °C与80 °C阿贝尔对比试验曲线

Fig. 1 Abel stability test curves under different temperatures of 72 °C and 80 °C

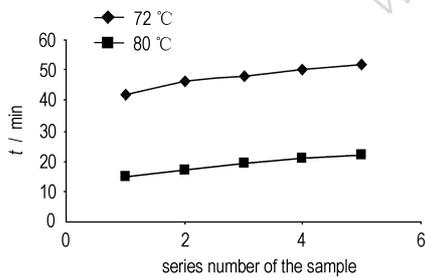


图2 72 °C与82 °C阿贝尔对比试验曲线

Fig. 2 Abel stability test curves under different temperatures of 72 °C and 82 °C

为了观察研究安定性试验后期的试验现象,抽取了对比试验中一批阿贝尔值在60 min以上无终点的高安定性混合酯样品的对比试验进行比较,结果见表1。

表1 混合酯72 °C与80 °C对比试验数据

Table 1 Abel stability data of the mixed nitric ester at 72 °C and 80 °C

No.	alkalinity (Na ₂ CO ₃ %)	Abel (min)/72 °C	Abel (min)/80 °C
1	0.002	>60	29
2	0.002	>60	32
3	0.002	>60	30
4	0.002	>60	32
5	0.003	>60	28

从表1可知,硝酸酯的碱度基本稳定,72 °C的安定性试验阿贝尔值均大于60 min,依试验惯例及多年的分析经验,表1中5个样品的阿贝尔值均大于65 min,而对相同的样品,80 °C安定性试验的阿贝尔值大约30 min就出现终点,说明安定性试验的温度提高,会明显缩短试验时间,对硝酸酯而言,80 °C的试验持续大约30 min,72 °C的试验持续到60 min,80 °C的试验方法应该比72 °C的试验方法更为严格。

3.2 含能粘合剂试验温度对结果的影响

开展了含能粘合剂(上述混合硝酸酯相应的高能

粘合剂)80 °C、82 °C与72 °C的试验对比,结果见表2和表3。

表2 含能粘合剂72 °C与80 °C对比试验数据

Table 2 Abel stability data of the relevant energetic binder at 72 °C and 80 °C

No.	CH ₂ Cl ₂ % ≤0.5%	H ₂ O% ≤0.05%	Abel (min)/72 °C	Abel (min)/80 °C
1	0.35	0.0151	>60	>60
2	0.34	0.0132	>60	>60
3	0.40	0.0151	>60	>60
4	0.32	0.0142	>60	>60
5	0.31	0.0174	>60	>60
6	0.34	0.0190	>60	>60
7	0.32	0.0134	>60	>60
8	0.31	0.0107	>60	>60
9	0.40	0.0144	>60	>60

表3 含能粘合剂72 °C与82 °C对比试验数据

Table 3 Abel stability data of the relevant energetic binder at 72 °C and 82 °C

No.	CH ₂ Cl ₂ % ≤0.5%	H ₂ O% ≤0.05%	Abel (min)/72 °C	Abel (min)/82 °C
1	0.31	0.0131	>60	>60
2	0.34	0.0124	>60	>60

从表2和表3可得知,含能粘合剂样品72 °C、80 °C以及82 °C的安定性试验在60 min试验过程中都没有终点,将安定性试验温度提高到80 °C或82 °C更有利于含能粘合剂的安定性检测,提高阿贝尔安定性试验的温度可以对产品进行从严控制,也可得知对含能粘合剂而言,80 °C及82 °C的试验温度比72 °C更合适。

4 80 °C、82 °C与72 °C阿贝尔试验显线条的一致性分析

(1) 有关专家用试验已经验证了现用国军标72 °C试验方法和82 °C的阿贝尔试验显线条的氧化氮浓度没有显著差异,证明82 °C与72 °C阿贝尔试验是一致的^[5,6]。

(2) 对于15 min/80 °C的试验方法,德国硝化甘油以此为标准,该方法与72 °C的试验方法也有一致性,以安定性试验温度为横轴,安定性合格耐热时间为纵轴,作出安定性试验加热温度-时间曲线(见图3)。

从图3可以看出,15 min/80 °C的点在30 min/72 °C和12 min/82 °C的连线上,说明15 min/80 °C与30 min/72 °C和12 min/82 °C试验方法有一致性。

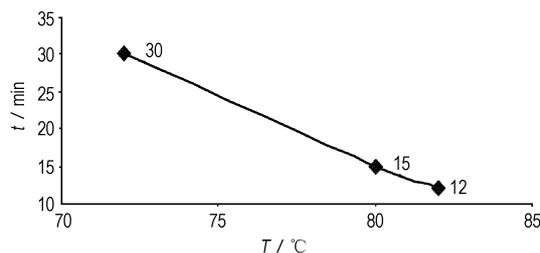


图3 安定性试验加热温度-时间曲线

Fig. 3 Heating temperature curve vs time of stability test

5 结论

试验结果表明: 15 min/80 °C 以及 12 min/82 °C 的阿贝尔试验方法与 30 min/72 °C 的方法是一致的, 提

高阿贝尔试验的温度, 试验的变色时间缩短, 在含能材料生产过程中可以缩短试验时间, 提高分析速度。

参考文献:

- [1] 硝化甘油的安全运输. CA, 1977, 86(6): 31651.
- [2] 方维吾, 夏正演, 等编. 硝化甘油[M]. 北京: 国防工业出版社出版, 1984.
- [3] 汪炳麟, 尹瑞康, 张小平, 等译. 化学火箭和推进剂的危险性[M]. 1999. 422 - 423.
- [4] 50 kg/h 硝酸酯连续生产中试线(译文)[M]. 德国克隆梅森纳公司, 2003.
- [5] 黎留鑫. 论硝化甘油生产安全技术[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1996. 147 - 148.
- [6] 赵特伟. 试验数据的整理与分析[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1981.

Abel Stability Test of Mixed Nitric Ester at Different Temperatures

FAN Juan^{1,2}, HUANG Ying¹, JIA Xiao-feng²

(1. College of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. The Institute of the Fourth Academy of CASC, Xi'an 710026, China)

Abstract: In order to shorten the test cycle of Abel stability and reduce amounts of the nitric ester in production line, the influence of temperature on the stability test result was studied using the NG-based mixed nitric ester and the relevant energetic binder as samples. The results of three stability test methods, i. e. 30 min/72 °C, 15 min/80 °C, 12 min/82 °C, are unanimous, and that the test methods at higher temperature can shorten the test cycle significantly and improve the analysis speed.

Key words: analytical chemistry; nitroglycerine; nitric ester; energetic binder; stability experiment

※ 读者·作者·编者 ※

欢迎订阅 2008 年《化学推进剂与高分子材料》

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究院主办, 中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊, 是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊, 《万方数据-数字化期刊群》全文收录期刊, 《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊, 《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊。

本刊主要报道聚氨酯、胶黏剂、涂料、工程塑料等高分子材料, 化学推进剂原材料以及精细化工等相应专业研究论文、专论与综述、生产实践经验总结、新产品和新知识介绍、国内外科技信息及市场动态等。

本刊内容新颖, 信息量大, 印刷质量好, 在全国化工系统中有一定影响。在 1993, 1996, 2002 年全国石化系统化工期刊评比中连获优秀期刊奖。2006 年荣获第六届全国石油和化工行业优秀期刊(专业技术类)二等奖。

本刊为双月刊。国内刊号为 CN 41-1354/TQ, 国际刊号为 ISSN 1672-2191, 广告经营许可证号为 4103004000006。采用国际标准大 16 开, 由专业印刷厂精心承作。彩色封面印刷, 设计装潢精美, 正文内容及插页广告均用铜版纸。内地: 每期定价 10 元, 全年定价 60 元; 港澳台: 50 美元/年(400 港元/年); 国外: 60 美元/年。皆含邮资。本刊自办发行, 同时又参加了全国非邮发报刊联合发行等, 以方便单位和个人订阅。竭诚欢迎订阅者随时来电来函索取订单, 也可直接寄款编辑部订阅。

内容丰富 设计精良 印刷精美 发行广泛

真诚欢迎您订阅、投稿以及发布广告!

本刊地址: 河南省洛阳市王城大道 69 号(471000)

联系人: 徐梅青 王喜荣

联系电话: 0379-62301694 62303751

户名: 黎明化工研究院

传 真: 0379-62307056

开户行: 工行九都支行营业部

E-mail: lminfo2000@yahoo.com.cn

账 号: 1705 0240 1920 0032 815