

文章编号: 1006-9941(2008)05-0494-04

高能发射药有效安定剂消耗反应动力学研究

衡淑云¹, 韩芳¹, 周继华¹, 刘少武¹, 谭惠民², 胡玲¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:对不同温度(95 °C、85 °C、75 °C和65 °C)下分别老化不同时间的高能硝铵发射药、太根发射药和硝基胍发射药进行了有效安定剂含量的跟踪测试。通过数据分析获得了有效安定剂消耗反应的动力学参数 E_a 、 $\ln A$ 和最可几机理函数 $g(\alpha)$ 。结果表明, $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ 能够较好地描述高能发射药中安定剂的消耗反应,回归相关系数大于0.98,置信度大于95%。高能发射药中有效安定剂消耗反应的活化能在110~160 kJ·mol⁻¹之间,高能硝铵发射药安定剂反应的活化能高于太根发射药,硝基胍发射药介于两者之间。

关键词:物理化学; 高能发射药; 有效安定剂; 动力学参数; 机理函数; 安全贮存寿命

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标识码: A

1 引言

新型高能发射药包括高能硝铵发射药、太根发射药和硝基胍发射药等,是以双基粘合剂为基本组分,再加入黑索今(RDX)、太根(TEGN)和硝基胍(NQ)等含能组分制得的。这些发射药含能量高,应用前景广泛。近几年新品种不断涌现,有些已得到广泛使用。一些高能发射药在库房贮存已经有十多年的时间,其物理化学性能发生了什么变化,能否正常贮存和使用是我们亟待回答的问题。

与普通双基发射药一样,高能发射药中含有的硝酸酯(硝化棉和硝化甘油)在常温下会发生缓慢分解,分解产物(主要是NO₂)还会催化硝酸酯的分解。为了抑制自催化分解,所有以硝酸酯为基本组分的枪炮发射药和固体推进剂,都要加入一些安定剂来稳定之。这些安定剂有二苯胺(DPA)、二硝基二苯胺(2NDPA)、甲基中定剂(C₁)和乙基中定剂(C₂)等,其化学作用是束缚分解产物NO₂,以阻止NO₂对硝酸酯的催化作用^[1-3]。安定剂与NO₂反应后生成一系列安定剂的衍生物,使其含量发生明显的变化。所以,安定剂含量随时间、温度的变化已成为发射药和推进剂安全贮存寿命的重要判据^[4-7]。

早期的研究证实,安定剂可以吸收硝酸酯分解产物NO₂,延缓自催化分解,但无法阻止硝酸酯本身的分

解,安定剂与NO₂反应速率大于硝酸酯的分解速率,是限制自催化反应,决定稳定性的关键。因此,研究安定剂反应速率,建立反应动力学模型,对于预估发射药和推进剂的贮存寿命具有现实意义。利用热分析方法研究RDX、TEGN、NQ和高能发射药的非等温热分解以及分解反应动力学已有许多报道,但对火药中安定剂反应的动力学研究报道较少^[8-10]。

本实验对在不同温度下贮存的六种高能发射药中的有效安定剂含量进行了跟踪检测,得到不同温度下有效安定剂含量随时间的变化曲线。对有效安定剂含量变化的时间、温度关系进行动力学处理,获得了有效安定剂消耗反应的动力学参数,即表观活化能 E_a 、指前因子 $\ln A$ 和最可几机理函数 $g(\alpha)$,并与寿命预估结果进行了比较。

2 实验

2.1 试样

对六种不同组成的高能发射药进行了研究,其中包括:含有太根的NNT;含有太根和黑索今的NNTR;含有黑索今的NNR;含有黑索今和硝基胍的NNRQ;含有硝基胍的NNQ15和NNQ12。试样的主要组成及安定剂初始含量见表1。

2.2 实验方法

采用四台AHX安全型烘箱对发射药试样进行加速老化,温度分别为95 °C、85 °C、75 °C和65 °C,控温精度±1 °C。将试样(原药型)放在带有2 mm微孔的玻璃套管中(半密闭条件),然后放入温度恒定的烘箱中贮存,间隔不同时间取出试样,冷却后进行安定剂含量测定。

收稿日期: 2008-03-31; 修回日期: 2008-08-06

基金项目: 国家基础研究项目(51340010104)

作者简介: 衡淑云(1957-),女,高级工程师,主要从事火炸药安定性和热化学特性研究。e-mail: hengshuyun@sohu.com

将老化后试样粉碎成花片状,用乙醚提取——容量溴化法跟踪测定有效安定剂含量^[5]。

3 结果与讨论

3.1 有效安定剂含量分析

在不同温度下加速老化后,六种高能发射药中有效安定剂含量随时间温度的变化情况见图1(a,b,c,d,e,f)。

图1表明,发射药中有效安定剂含量随老化时间的延长均有规律地降低。老化温度愈高,有效安定剂消耗速度愈快。试样不同,安定剂消耗速率也不同。

表1 试样的组成

Table 1 The composition of the samples

gun propellant	ID	composition	initial content of C ₂ /%
TEGN propellants	NNT	NC/NG/TEGN/C ₂	2.0
TEGN propellants	NNTR	NC/NG/TEGN/RDX/C ₂	2.27
nitramine propellants	NNR	NC/NG/RDX/C ₂	2.0
nitramine propellants	NNRQ	NC/NG/RDX/NQ/C ₂	1.3
NGu propellants	NNQ15	NC/NG/NQ/C ₂	1.7
NGu propellants	NNQ12	NC/NG/NQ/C ₂	1.5

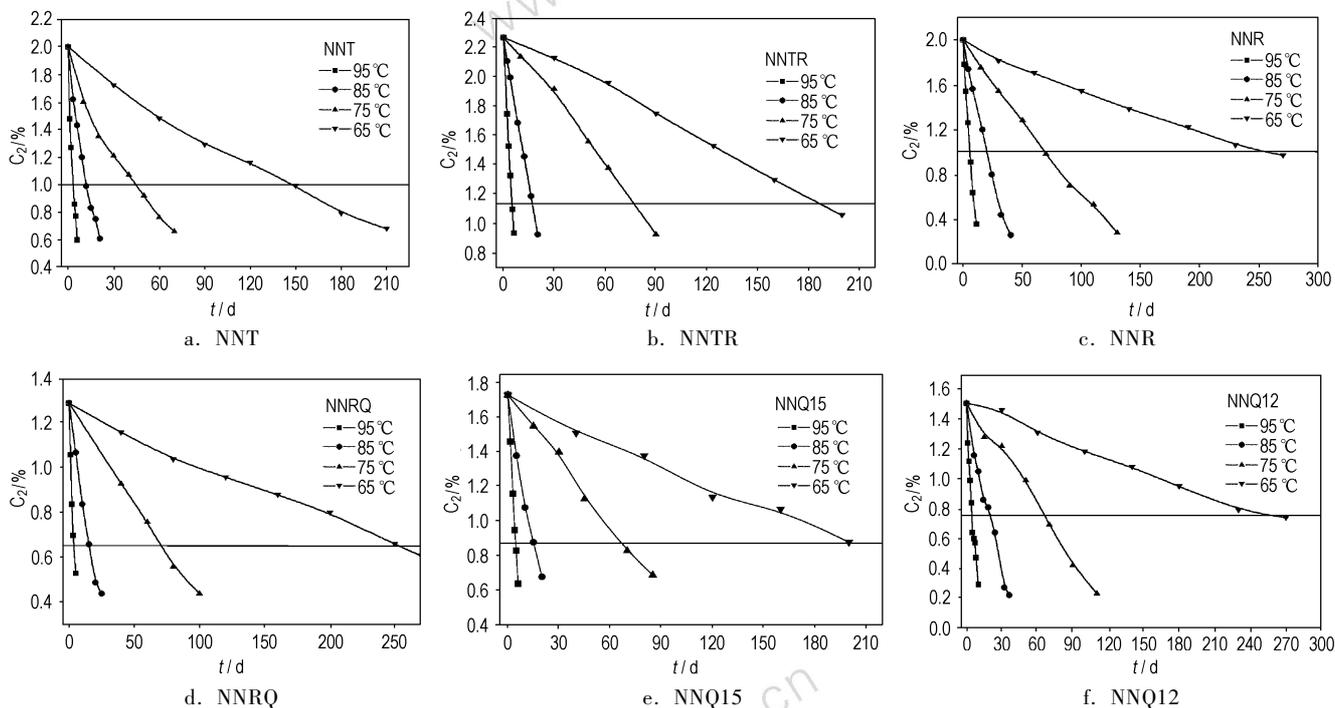


图1 六种高能发射药有效安定剂消耗曲线

Fig. 1 The stabilizer C₂ vs t curves for effective stabilizer consumed in six high energy propellants

3.2 安全贮存寿命预估

由图1数据,以有效安定剂含量下降至50%作为安全贮存的临界点,得到有效安定剂含量消耗50%的时间-温度关系,根据 Bethelot 方程^[4]

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

式中, T 为温度, K; τ 为 T 温度下有效安定剂消耗50%的时间, d; a, b 为待定系数。对表中数据进行线性回归,并外推求得常温 30 °C 下的安全贮存寿命 $\tau_{30\text{ °C}}$, 计算结果见表2。

表2数据表明,含有TEGN的发射药(NNT、NNTR)在四个温度下安定剂消耗速率均是最快的,温度系数最低, $\tau_{30\text{ °C}}$ 最短。含有RDX的发射药(NNR、

NNRQ)在不同温度下安定剂的消耗速率均较慢。含NQ的发射药(NNQ15、NNQ12)在较高温度(95 °C)下安定剂消耗较快,而在较低温度下(65 °C)消耗较慢;同时含有RDX和NQ的发射药在高温段安定剂消耗较快而低温下相对较慢,因而具有最大温度系数 r_{10} 和最长 $\tau_{30\text{ °C}}$ 。

比较分析六种发射药试验结果,含TEGN的发射药在实验温度区间,安定性均比含RDX和含NQ的发射药要差;含RDX的高能硝胺发射药的安定性较好。含NQ的硝基胍发射药在高温段安定性较差,但在低温段安定性较好,贮存寿命较长。

表2 不同温度下有效安定剂消耗50%的时间及安全贮存寿命

Table 2 The safe storage life and the time for consuming the effective stabilizer of 50% at different temperatures

propellant ID	safe storage life/d				Bethelot's Eq	$\tau_{30} \times / a$	$-r$	r_{10}
	368.2 K	358.2 K	348.2 K	338.2 K				
NNT	3.36	11.88	44.75	147.3	$T = 377.82 - 18.1693 \lg \tau$	35.05	0.9998	3.55
NNTR	4.9	16.9	76.9	185.3	$T = 381.09 - 18.3731 \lg \tau$	47.54	0.9952	3.50
NNR	5.3	19.4	68	267	$T = 380.93 - 17.6895 \lg \tau$	67.92	0.9999	3.68
NNRQ	3.7	15.7	70	250	$T = 377.64 - 16.2728 \lg \tau$	102.83	0.9994	4.12
NNQ15	4.4	15.0	65.0	210	$T = 379.39 - 17.5961 \lg \tau$	58.60	0.9991	3.70
NNQ12	4.6	18.1	63.4	254	$T = 379.74 - 17.3228 \lg \tau$	71.77	0.9998	3.78

3.3 安定剂反应的动力学和机理函数

对于一般化学反应,反应速率方程式可表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

式中, α 为反应深度,是参加反应的物质剩余质量与初始质量比; t 为反应时间,s; k 为Arrhenius反应速率常数; E_a 为反应的表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 为指前因子; T 为温度,K; R 为理想气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$f(\alpha)$ 为反应机理函数的微分式; $\int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha)$ 为机理

函数的积分式。机理函数 $f(\alpha)$ 表示了反应速率与反应深度之间所遵循的函数关系,也一定程度地描述了反应的机理。等温过程中,反应是在体系温度恒定的情况下发生的,对式(2)积分可获得

$$g(\alpha) = kt \quad (3)$$

作 $g(\alpha) \sim t$ 关系图,并分别利用Valensi方程、

Ginstling-Brounshtein方程、Jander方程、Anti-Jander方程、TemPelman方程、Avrami-Erofeyev方程($n = 1, 1.5, 2, 3, 4$)、Mampel power法则、1.5级、2级化学反应、自催化反应等十余个机理函数分别进行线性回归。

选择具有最大回归相关系数 r 和最小截距(即回归直线应通过零点)为合适的机理函数 $g(\alpha)$,同一反应物体系不同恒定温度应该有同一种 $g(\alpha)$ 。对图1(a,b,c,d,e,f)中不同温度下有效安定剂含量变化数据分别进行线性回归,获得与温度对应的直线斜率 k 值和回归相关系数 r ,然后,由Arrhenius反应速度常数方程的对数形式:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

进行线性回归,获得 $\ln k \sim 1/T$ 的回归方程,通过方程的斜率和截距,获得安定剂反应动力学参数 E_a 、 $\ln A$ 和最可几机理函数 $g(\alpha)$,结果见表3。

表3 安定剂反应的动力学参数和机理函数

Table 3 The kinetic parameters and probable mechanism function of the effective stabilizer consumption reaction

gun propellant	ID	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	$g(\alpha)$	r
TEGN propellants	NNT	114.48	18.85	$-\ln(1-\alpha)$	0.9830
TEGN propellants	NNTR	123.56	21.88	$-\ln(1-\alpha)$	0.9932
nitramine propellants	NNR	131.87	24.62	$-\ln(1-\alpha)$	0.9996
nitramine propellants	NNRQ	159.30	34.25	$-\ln(1-\alpha)$	0.9982
NGu propellants	NNQ15	125.40	22.61	$-\ln(1-\alpha)$	0.9940
NGu propellants	NNQ12	133.93	25.38	$-\ln(1-\alpha)$	0.9994

计算结果表明,机理函数 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ 能够较好地描述高能发射药中安定剂的消耗反应,回归相关系数大于0.98,置信度大于95%。数据表明,有效安定剂反应的活化能在 $110 \sim 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。比较NNT、NNR和NNQ15的表观活化能可知,硝胺发射药中安定剂反应的活化能高于太根发射药,硝基胍发射药介于两者之间。

对照表2和表3数据发现,活化能愈高,指前因子愈

大,贮存寿命也愈长。贮存寿命最长的是含RDX的硝胺发射药,最短的是含TEGN的太根发射药,含NQ的硝基胍发射药介于两者之间。分析认为,尽管高能发射药都是以硝化棉和硝化甘油为基本组分的发射药,但由于RDX、TEGN、NQ等的加入使其贮存安定性发生了变化。

由于TEGN本身也是一种硝酸酯,在加热贮存过程中也会放出 NO_2 , NO_2 参与了安定剂的反应,使安定剂消耗更快,因而降低了太根发射药的贮存寿命。

RDX 在实验条件下比较稳定, 很少放出 NO_2 , 而且与硝酸酯有较好的相容性, 它的加入使双基体系中硝酸酯的相对浓度减少, 安定剂消耗速率减慢, 贮存寿命延长。比较常温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下的安全贮存寿命 $\tau_{30\text{ }^\circ\text{C}}$ 得到: 含 RDX 的 NNR > 含 RDX 和 TEGN 的 NNTR > 含 TEGN 的 NNT。

比较含 NQ 的 NNRQ 与不含 NQ 的 NNR 配方, NNRQ 具有较长的 $\tau_{30\text{ }^\circ\text{C}}$ 和较高的 E_a 值, 这种情况在其它配方中也不同程度得到反映, 这与 NQ 分解能放出 NH_3 有关。 NH_3 能与氮氧化物反应, 起到安定剂的作用。因此, 含 NQ 的发射药, 虽然安定剂加入量不多, 但安全贮存寿命仍较长。

4 结 论

(1) 含 TEGN 的太根发射药安定剂反应速率快, 反应活化能低, 贮存寿命较短。含 RDX 的硝胺发射药安定剂反应速率慢, 反应活化能较高, 贮存寿命较长。硝基胍发射药中的 NQ 本身具有一定的安定作用, 使安定剂消耗速率变慢, 贮存寿命延长。

(2) 机理函数 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ 可以很好地描述高能发射药中安定剂的反应。有效安定剂反应的活化能在 $110 \sim 160\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。

(3) 高能发射药安定性优劣次序为: 硝胺发射药 > 硝基胍发射药 > 太根发射药。

参考文献:

- [1] Bohn M A, Volk F. Aging behavior of propellants investigated by heat generation, stabilizer consumption and molar mass degradation [J]. *Propell Explos Pyrot*, 1992, 17(4): 174-178.
- [2] Bohn manfred A. Prediction of life timed of propellants improved

kinetic description of the stabilizer consumption [J]. *Propell Explos Pyrot*, 1994, 19(5): 266-269.

- [3] Yim Joo-Yin. Stabilizer consumption by accelerated aging of PEG/RDX propellant [C] // 29th ICT, 1998, Karlsruhe. 45.1-45.9.
- [4] GJB 770B-2005 506.1. 预估火药安全储存寿命 热加速老化法 [S].
- [5] GJB 770B-2005 210.1. 中定剂 溴化法 [S].
- [6] 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]. *Explos Propell*, 2005, 28(2): 29-31.
- [7] 衡淑云, 韩芳, 张林军, 等. 硝酸酯火药安全储存寿命预估方法和结果 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(4): 71-76.
- HENG Shu-yun, HAN Fang, ZHANG Lin-jun, et al. Estimation method and results safe life for nitrate ester propellants [J]. *Explos Propell*, 2006, 29(4): 71-76.
- [8] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 用单一非等温 DSC 曲线确定双基发射药热分解反应的最可几机理函数和动力学参数 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(4): 47-51.
- HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Determination of probable mechanism function and kinetic parameters of thermal decomposition reaction of double-base propellant by a single non-isothermal DSC curve [J]. *Explos Propell*, 2007, 30(4): 47-51.
- [9] 仪建华, 徐司雨, 郑林, 等. 太根发射药的非等温热分解反应动力学 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(4): 76-80.
- YI Jian-hua, XU Si-yu, MA Xiao-dong, et al. Non-isothermal thermal decomposition reaction kinetic of TEGDN gun propellant [J]. *Explos Propell*, 2007, 30(4): 76-80.
- [10] ZHAO Feng-qi, HENG Shu-yun, HU Rong-zu, et al. A study of kinetic behaviours of the effective centralite/stabilizer consumption reaction of propellants using a multi-temperature artificial accelerated ageing test [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145: 45-50.

The Kinetics of the Effective Stabilizer Consumption Reaction in High Energy Gun Propellants

HENG Shu-yun¹, HAN Fang¹, Zhou Ji-hua¹, LIU Shao-wu¹, TAN Hui-min², HU Ling¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The accelerated aging tests of high energy nitramine propellants, triethelenglycol dinitrate (TEGN) propellants and nitroguanidine propellants at various temperatures (95, 85, 75 and 65 $^\circ\text{C}$) were carried out. The contents of the effective stabilizer in propellants for various accelerated aging times were measured. The kinetic parameters E_a and $\ln A$ of effective stabilizer consumption reaction and the probable mechanism functions $g(\alpha)$ were obtained. Results show that the stabilizer consumption reaction in high energy gun propellants can be described preferably by $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$. The regressive correlation coefficients are more than 0.98. The confidence limits are more than 95%. The apparent activation energies of the effective stabilizer consumption reaction are between $110\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $160\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Activation energies of high energy nitramine propellants are more than that of TEGN propellants. Activation energies of nitroguanidine propellants are between the other two propellants.

Key words: physical chemistry; high energy gun propellant; effective stabilizer; kinetic parameter; mechanism function; safe storage life