

文章编号: 1006-9941(2010)01-0047-04

双基发射药与底火剂的相容性

王琳, 刘子如, 张腊莹, 何少蓉, 岳璞, 韩芳, 张林军

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用差示扫描量热法(DSC)和真空安定性法(VST)研究了两种双基发射药 SB-1 和 SB-2 与底火剂(WX-击发药)的相容性。DSC 试验结果表明,在底火剂(WX-击发药)与双基发射药 SB-1 和 SB-2 的混合体系中底火剂的 DSC 分解峰温分别升高了 8.8 °C 和 7.4 °C; VST 试验结果也表明,该两混合体系的净增放气量 ΔV 均小于 $0.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 因此,认为两体系相容。从“局部化学”的观点分析讨论了混合体系 DSC 分解温度升高的原因,认为 WX-击发药的 DSC 温度升高是分解过程受到挥发或气化的硝化甘油(NG)与叠氮硝胺(DA)气体的抑制。

关键词: 物理化学; 相容性; 双基发射药; 底火剂; 差示扫描量热法(DSC); 真空安定性试验(VST)

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.012

1 引言

发射药属于火炸药范畴,底火剂属于火工品药剂,两者实际上并不直接接触,但由于在枪炮弹药中底火剂难以做到密封,在储存过程中,发射药或底火剂的升华或挥发,或部分分解的气体有可能发生相互作用,也有可能对发射药或底火剂产生作用,因此有可能发生相容性问题。但正因为两者属于不同的范畴,评价二者的相容性分别采用国家不同的军用标准,即火炸药相容性的国家军用标准和火工品药剂相容性的国家军用标准^[1-4],而其中 DSC(DTA)评价相容与否的判据两者截然不同,所以用何种标准评价发射药和火工品药剂存在同一体系的相容性会遇到困难。现今国际上很少报道用 DSC(DTA)研究和评价相容性的问题,在国内,由于所涉及的两材料分属两个体系,有关两者的相容性研究也未见报道。本文所研究的 SB 体系发射药与 WX-击发药相容性就遇到这种困难。因此,本研究就两者相容性的问题进行了探讨。实验通过改变样品 DSC 试验时的环境气氛,从“局部化学”的观点^[5-8]分析讨论了造成 WX-击发药分解温度提高的原因。

2 实验

2.1 样品

两种双基发射药分别为 SB-1 和 SB-2。其中,SB-1

中硝化甘油(NG)含量为 40%,SB-2 中的 NG 有一部分为一种叠氮硝胺 DA(常温为液体)所替代。该两种双基发射药均为西安 204 所提供。

底火剂为 WX-击发药,成都 204 厂提供。

2.2 实验方法

用差示扫描量热(DSC)和真空安定性试验(VST)两种方法分别测定双基发射药 SB-1 和 SB-2 与底火剂 WX-击发药的相容性,用 DSC 和压力差示扫描量热(PDSC)研究该两双基发射药与 WX-击发药之间的相互作用。所用 DSC 仪为德国 Netzsch HP204 型的高压差示扫描量热仪; VST 试验是用 YC-1C 型真空安定性试验仪。

相容性的 DSC 试验按国军标 GJB772A-97 方法 502.1 规定条件进行。其中升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,试样 0.7 mg,发射药与底火剂混合物(质量比 1:1),样品池为密封铝坩埚,高纯氮气动态气氛,氮气流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; VST 试验按国军标 GJB772A-97 方法 501.2 规定条件进行,其中试验温度 $90 \text{ }^\circ\text{C}$,试样为 0.5 g。

研究相互作用的 DSC 试验除样品池分为密封式和卷边式两种铝坩埚外,其他条件同上述相容性的 DSC 试验; PDSC 试验则采用 1 MPa 高纯氮气动态气氛,其他条件也与上述 DSC 试验相同。

3 结果与讨论

3.1 相容性试验的 VST 结果

两种双基发射药 SB-1 和 SB-2 与底火剂 WX-击

收稿日期: 2009-05-04; 修回日期: 2009-06-03

作者简介: 王琳(1983-),女,助理工程师,主要从事含能材料的热分析和安定性研究。e-mail: wanglin0506@163.com

发药混合体系的相容性测试的 VST 结果见表 1。

$$\Delta V = V^H - (V^W + V^S) / 2$$

其中, ΔV 为净增放量 (标准状态下气体体积), $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; V^H 、 V^W 和 V^S 分别为混合体系、WX-击发药和双基发射药的分解产气量, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 混合体系的相容性试验的 VST 结果

mixed systems (0.5 g/0.5 g)	V^H	V^W	V^S	ΔV $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
WX-percussion composition/SB-1	0.65	0.60	0.90	-0.10
WX-percussion composition/SB-2	1.21	0.60	1.70	0.06

由于被测试两个混合体系的两组分分别属于火炸药和火工品药剂, 评价火炸药与接触材料相容性的 VST 方法标准为国军标 GJB772A-97 方法 501.2^[1], 评价火工品药剂相容性为国军标 GJB737.14-1994^[2]。但两个标准的判据相同, 都规定净增放量 $\Delta V < 0.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 时混合体系相容, 从表 1 中 ΔV 的数据可知, 双基发射药 SB-1 和 SB-2 与底火剂 WX-击发药均为相容的混合体系。

3.2 相容性试验的 DSC 结果

两种双基发射药 SB-1 和 SB-2 与底火剂 WX-击发药混合体系的相容性测试的 DSC 结果见表 2。

$$\Delta T_p = T_p^W - T_p^H$$

其中, T_p^W 为 WX-击发药分解的 DSC 放热峰峰温; T_p^H 为混合体系分解的第一个 DSC 放热峰峰温, 该放热分解峰为混合体系中 WX-击发药组分分解, 如图 1 及图 2 所示。

表 2 混合体系的相容性试验的 DSC 结果

mixed systems	T_p^W $^{\circ}\text{C}$	T_p^H $^{\circ}\text{C}$	ΔT_p $^{\circ}\text{C}$
WX-percussion composition	142.2	-	-
WX-percussion composition/SB-1	-	151.0	-8.8
WX-percussion composition/SB-2	-	149.6	-7.4

同样, DSC 评价该两个混合体系相容性的标准也有两个, 评价火炸药与接触材料相容性的 DSC 方法标准为国军标 GJB772A-97 方法 502.1^[3], 而评价火工品药剂相容性的标准则为国军标 GJB4078-2000^[4]。虽然该两标准都规定 $\Delta T_p \leq 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 判断混合体系为相容, 但是, 后者规定 ΔT_p 取绝对值, 而前者无此规定, 因此从表 2 中的 ΔT_p 数据, 根据国军标 GJB772A-97 判断 WX-击发药/SB-1 和 WX-击发药/SB-2 两混合体系

均为相容, 而根据国军标 GJB4078-2000 则判断该两混合体系均为不相容。

3.3 DSC 试验结果的分析

3.3.1 WX-击发药的分解峰

上述 DSC 试验两标准评价判断的相悖是由于混合体系中 WX-击发药组分 DSC 分解峰移向高温, 而火工品药剂相容性的标准又规定了 ΔT_p 要取绝对值, 因此应该分析造成分解峰移向高温的原因以及这对 WX-击发药以及混合体系的安定性是否有利。

图 1 和图 2 分别显示了 WX-击发药/SB-1 和 WX-击发药/SB-2 两混合体系用密封式和卷边式两种铝样品坩埚以及在 1 MPa 压力条件下的 DSC 部分曲线, 为了比较, 图 3 显示了 WX-击发药的 DSC 曲线, 相关数据见表 3。

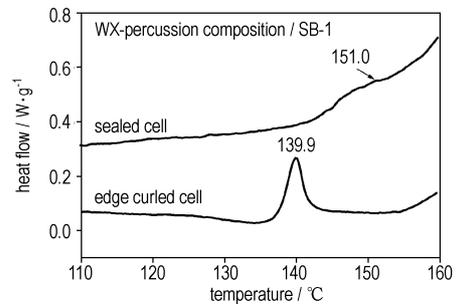


图 1 WX-击发药/SB-1 混合体系的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of mixed system WX-percussion composition/SB-1

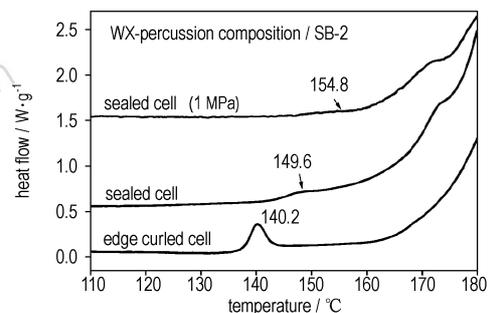


图 2 WX-击发药/SB-2 混合体系的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of mixed system WX-percussion composition/SB-2

在混合体系的 DSC 曲线上第一个分解放热过程即为 WX-击发药分解峰 (见图 1 和图 2)。从表 3 的数据可知, 两种混合体系中的 WX-击发药组分的分解峰, 因样品放置在密封式坩埚中分解都发生了很大变化, 与卷边式比较, 放热量明显下降, DSC 峰温显著提高, 甚至与在较高温度分解的双基发射药组分 DSC 峰连在一起,

成为后者的“肩峰”。而这种情况在加压的环境条件下又进一步被加剧。这显然是受环境气氛影响之故。

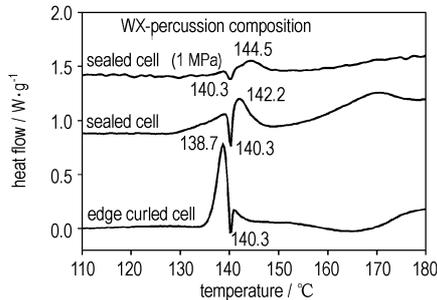


图3 WX-击发药的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of WX-percussion composition

表3 几种试验条件下 WX-击发药分解的 DSC 峰温

Table 3 The peak temperatures of WX-percussion composition at various experimental conditions

samples	edge curled cell	sealed cell	sealed cell +1 MPa
WX-percussion composition	138.7	142.2	144.5
WX-percussion composition/SB-1	139.9	151.0	-
WX-percussion composition/SB-2	140.2	149.6	154.8

在混合体系中 WX-击发药是先于双基发射药分解,在后者分解时,后者还未分解,其分解产物不会对前者产生影响,但后者中易挥发或气化的液体组分 NG 和 DA 产生的气体可能改变 WX-击发药的环境气氛。

有许多固态或结晶态的物质,其分解是服从所谓“局部化学”过程^[5-8],分解反应往往从固体或晶体上的力场不饱和点,如晶格缺陷、错位、裂缝等处开始,这些位置被称为“活性中心”,它易受外界环境的影响,它可能因“惰性”物质的吸附或覆盖而失去活性。

从图3中 WX-击发药 DSC 曲线上的 140.3 °C 吸热峰(为其中一个组分的熔融)之前,可以看到该击发药的部分固态放热分解过程。该固态分解过程有可能受到环境气氛影响。WX-击发药/SB-1 和 WX-击发药/SB-2 混合体系在卷边坩埚中,由于不密闭,NG 和 DA 挥发或气化形成的气体大部分被流动的高纯氮气带走,对 WX-击发药的固态分解的影响很小。而在密封坩埚中,这种气体不易逸出,就可能吸附或覆盖在 WX-击发药的固体或晶体上,使之“失活”。只有当温度升高才能解吸,使“失活”的“活性中心”重新获得活性,因此混合体系中 WX-击发药的分解温度升高。压力的环境气氛下,这种吸附的可能性更大,解吸附需要

更高的温度,WX-击发药的分解温度也就更高了。

图3和表3的数据还表明,WX-击发药本身的分解过程也受到样品坩埚状态的影响,密封式坩埚和加压气氛也使 WX-击发药的分解温度提高,分解放热量下降,这表明 WX-击发药中加热产生的某种气体也会抑制 WX-击发药的分解。

SB-1 和 SB-2 双基发射药的 DSC 曲线如图4和图5所示。图4和图5表明,发射药本身的分解过程也受到样品坩埚状态的影响,但其影响却与 WX-击发药混合体系相反,即密封式坩埚使分解放热峰移向低温,这显然表明环境气氛不但不能抑制发射药的分解,而是加速了发射药的分解。从研究双基药分解我们已经知道^[5],双基药的分解产物,尤其是氮氧化物对其有较强烈的加速作用,并受环境气氛的影响。所以可认为密封式坩埚使发射药分解放热峰移向低温,是由于分解产物的加速作用所致。

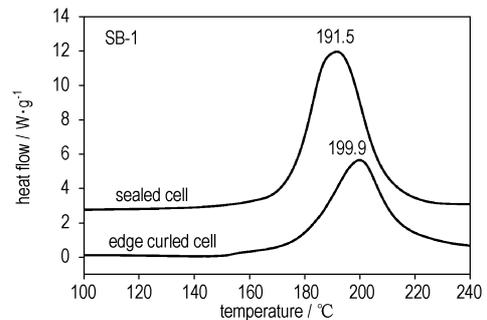


图4 SB-1 双基发射药的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of double-base propellant SB-1

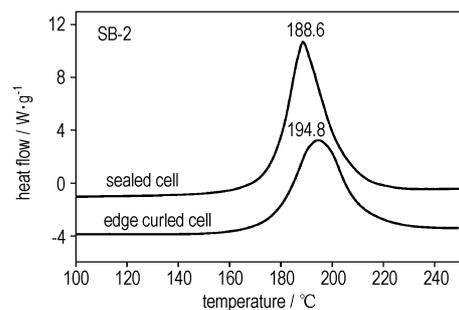


图5 SB-2 双基发射药的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of double-base propellant SB-2

3.3.2 DSC 相容性的判据

由于被测试混合体系中两组分分别属于火炸药和火工品药剂两个体系,故其判据存在差别,对本研究的两混合体的相容性问题,我们作如下分析。

首先,材料之间的相容性,实际上就是相互作用,也就是一种材料在掺有另一种材料条件下的热安定性之变化,其评价就是要判断混合后的热安定性是否比

单独组分差。因此,混合体系的相容性试验常用热安定性的试验方法来评价(VST试验是最典型的),而DSC判断热安定性的一个依据是峰温,即通常认为峰温高热安定性好,反之则差。因此,依据混合物体系DSC峰温的变化来判断被测材料可能对另一种材料的热安定性产生的影响,混合体系的DSC峰温下降表示对热安定性产生不利的影响,反之则有利。同时,上述分析也已表明WX-击发药的DSC温度升高是由于分解过程受到抑制之故。因此,差值 ΔT_p 为负应该判断为相容是合理的。

其次,我们从真空安定性试验也可证明上述判断的正确性。在真空安定性试验,相容性的判据中 ΔV 并未取绝对值,而且认为当 ΔV 为负值,即混合体系放气量小于两组分单独放气量之和时,“可忽略不计”(“negligible”),认为混合体系是相容的^[9]。文献[9]同时列出了差热分析DTA(DSC)和VST方法的判据,DTA方法中也未给出 ΔT_p 取绝对值的要求,而VST中的 ΔV 甚至为 -6.92 mL ,也认为“可忽略不计”^[9]。VST用于相容性评价的依据,仍然是基于热安定性试验的放气量比较,放气量低者热安定性优于放气量高者。因此,也就是有负值 ΔV 者,相容性良好之结论。

再者,若DSC和VST判断有矛盾,一般认为应采用VST的结果,因为从DSC获得分解峰温,都是较高温度较少样品(1~2 mg)进行全分解,而VST是在较低温度下较大样量(1~2.5 g)进行部分分解。后者更接近被试材料的实际储存或使用温度,其结果应更可靠^[5]。上述VST试验已表明,VST判断WX-击发药与SB-1和SB-2都是相容的。

4 结 论

(1)用DSC和VST评价了SB-1和SB-2两种双基发射药与WX-击发药混合体系的相容性,按VST国军标相容,按DSC国军标相互矛盾,但本文通过讨论分析,认为两个混合体系均应被判断为相容。

(2)从“局部化学”的观点分析讨论了混合体系DSC分解温度升高的原因,提出了WX-击发药的DSC温度升高是由于分解过程受到挥发或气化的NG与DIANP的气体的抑制。

参考文献:

- [1] GJB772A-97. 炸药试验方法方法 501.2 真空安定性试验,压力传感器法[S].
- [2] GJB737.14-1994. 火工品药剂试验方法,真空安定性试验,压力传感器法[S].
- [3] GJB772A-97. 炸药试验方法方法 502.1 安定性和相容性,差热分析和差示扫描量热法[S].
- [4] GJB4078-2000. 火工品药剂相容性试验程序[S].
- [5] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008: 24-26,63-71,194-225.
- [6] LIU Zi-ru, WU Cheng-yun, KONG Yang-hui, et al. Investigation of the thermal stability of nitroguanidine below its melting point[J]. *Thermochim Acta*, 1989, 146: 15-123.
- [7] Pasman H J, Putte T V D. Thermal decomposition of α - and β -nitroguanidine[R]. AD-774259, Proc Int Symp Gun Propellant, Picatinny Arsenal Dover, NJ, 15-19 October, 1973, 3.2-1~3.2-12.
- [8] Volk F. Decomposition behavior of nitroguanidine [C] // 6th Symp Chem Probl Connected Stabil Explos, Sweden, June 13-17, 1982: 373-414.
- [9] Beach N E, Canfield V K. Compatibility of explosives with polymers(III)[R]. 1971, AD721004.

Compatibility of Double-base Propellant with Priming Composition

WANG Lin, LIU Zi-ru, ZHANG La-ying, HE Shao-rong, YUE Pu, HAN Fang, ZHANG Lin-jun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The compatibility of two double-base propellants (SB-1 and SB-2) and priming composition (WX-percussion composition) was studied by differential scanning calorimeter (DSC) and vacuum stability test (VST). The DSC results show that in the mixed systems WX-percussion composition/SB-1 and WX-percussion composition/SB-2, thermal decomposition peak temperatures of WX-percussion composition is increased by $8.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $7.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. Then, it can be considered that the two mixture systems are compatible. It is found in VST method that the net increment values of released gases for the two mixture systems are less than $0.6\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ and the two systems are judged to be compatible. The peak temperature rise on DSC for WX-percussion composition in the two mixture systems was analyzed and discussed by the “topochemistry” principle, and it is proposed that the processes of thermal decomposition are inhibited by azido nitramine(DA) and nitroglycerine(NG) gases from their evaporation and (or) gasification.

Key words: physical chemistry; compatibility; double-base propellant; priming composition; differential scanning calorimeter (DSC); vacuum stability test (VST)

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.012