

CNIC-01316

CAEP-0005

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

热固炸药相容性表现与机理研究

STUDY ON COMPATIBILITY AND MECHANISM
OF THERMOSET EXPLOSIVE

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01316 CAEP-0005: 热固炸药
相容性表现与机理研究/高大元等著. —北京: 原子能出
版社, 1998. 12

ISBN 7-5022-1946-3

I. 中... II. 高... III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-

2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第36633号

热固炸药相容性表现与机理研究

高大元等著

©原子能出版社, 1998

原子能出版社出版发行

责任编辑: 李曼莉

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

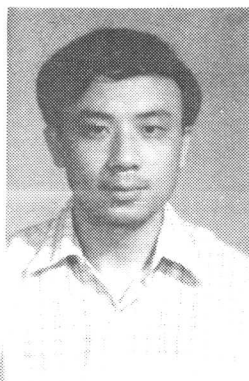
中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1029 1/16 • 印张 1 • 字数23千字

1998年12月北京第一版 • 1998年12月北京第一次印刷

定价: 5.00 元



高大元：中国工程物理研究院副研究员，1983年毕业于南京理工大学化工系，获硕士学位。

GAO Dayuan: Associate professor of the China Academy of Engineering Physics. Graduated from Chemical Engineering Department, Nanjing University of Science and Technology in 1983. Received Master's degree.

CNIC-01316

CAEP-0005

热固炸药相容性表现与机理研究

高大元 张孝仪 李广来 沈永兴

(中国工程物理研究院, 成都, 610003)

摘 要

用结构分析、热分析、质谱分析、X 射线光电子能谱等方法研究了123树脂的结构和热稳定性以及含该树脂和三甲撑三硝基胺(RDX)的GH-923热固炸药的热安定性及其与虫胶、涂层薄膜的相容性,测定了GH-923热固炸药的热分解反应动力学参数,估算了贮存寿命,探讨相容性与使用性的关系。研究表明:GH-923炸药在100℃以上热安定性和相容性较差的原因是由于123树脂含有部分水和低分子聚合物,初始热分解产物二氧化碳、甲醛等会加速RDX的热分解,表现出净增气体量大,液化吸热峰消失,放热峰提前,RDX出现二次反应等现象,致使GH-923炸药只适宜在70℃以下贮存、使用。由GH-923炸药反应诱导期与温度的Arrhenius公式外推计算出70~100℃温度范围的贮存寿命。

Study on Compatibility and Mechanism of Thermoset Explosive

(In Chinese)

GAO Dayuan ZHANG Xiaoyi LI Guanglai SHEN Yongxing

(China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610003)

ABSTRACT

By using structural analysis, thermal analysis, mass spectrography (MS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the structure and thermal stability of 123-resin and the thermoset explosive GH-923 containing RDX and this resin were studied. The compatibility of GH-923 with shellac and the coating, the parameters of its thermal decomposition kinetics were determined and the shelf-life was estimated so as to search for the relationship between its compatibility and applicability. The experimental results and theoretical analysis indicate that the less thermal stability and compatibility of GH-923 at temperature above 100 °C are caused by the moisture and low molecular weight polymers containing in 123-resin and, furthermore, their primary decomposition products, carbon dioxide and formaldehyde accelerate the thermal decomposition of RDX, accompanied by increase of gas release, disappearance of liquefaction endothermic peak, advancement of exothermic peak and secondary reaction of RDX. All these factors make GH-923 only suitable to be stored and used below 70 °C. The shelf-life of GH-923 in the range of 70~100 °C was extrapolated by means of its decomposition induction time and Arrhenius Equation.

引言

GH-923 炸药具有密度、成分均匀性、尺寸稳定性好,机械强度高,便于大量加工,能量可在一定范围内适当调节等优点,已用于核工程中。但在 100 °C 以上它的热安定性和相容性较差,热分解反应有加速催化现象。用结构分析、热分析、质谱分析从理论和实验上分析 123 树脂的结构和热稳定性,研究 GH-923 炸药在 100 °C 以上热安定性和相容性较差的原因,寻求克服办法和限制使用条件。选择了虫胶和涂层薄膜作为接触材料,研究它们与 GH-923 炸药的相容性。

在实验方法上,除采用传统的结构分析、热分析外,用质谱分析研究 GH-923 炸药的热安定性,用 X 射线光电子能谱研究 GH-923 炸药与涂层薄膜的相容性,以期获得 GH-923 炸药热安定性和相容性方面的多种信息,为研究其相容性表现与机理提供更多的实验数据,确定有较充分科学依据的 GH-923 炸药最佳使用条件和贮存期。

1 123 树脂的结构和热稳定性研究

1.1 实验样品和分析仪器

粘液态 123 树脂经脱水处理,编号 S-95-3,加硫酸二乙酯固化后得固化树脂,编号 GS-95-3。分析仪器为: Nicolet 800 红外光谱仪, FT-80A 核磁共振仪, Waters 244 凝胶色谱仪, WCT-I 型差热分析仪, PE-2 型差示扫描量热分析仪。

1.2 实验结果和讨论

123 树脂由季戊四醇与丙烯醛缩合而成,有两种聚合物分子结构(见图 1)。结构分析表明, $C_8H_{14}O_4$ 结构为主要产物。

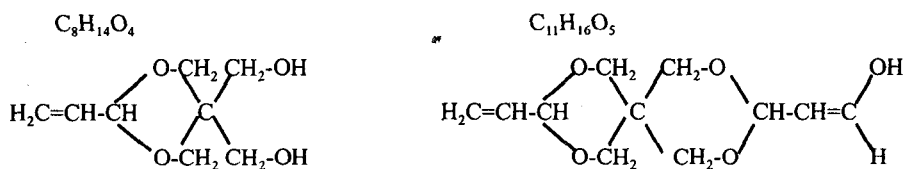


图 1 123 树脂的分子结构

1.2.1 傅立叶红外光谱

S-95-3 样品用 Nicolet 800 红外光谱仪测定,波数 4000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,见图 2。 $C_8H_{14}O_4$ 结构中几种特征基团吸收峰均较强。

高频区有三个强吸收峰, 3430 cm^{-1} 的吸收为 -OH 基伸缩振动谱带, 3000 cm^{-1} 的吸收为烯烃 C-H 伸缩振动谱带, 2800 cm^{-1} 的吸收为 C-H 谱带。

中频区无吸收, 低频区有相邻的许多吸收峰, 主要的六个吸收峰分别为: 1420 cm^{-1} 的吸收为亚甲基- CH_2 -变形振动频率, 1170 cm^{-1} 的吸收为 -CH 变形振动频率, 1080 cm^{-1} 的吸收说明树脂末端有乙烯基 $C=CH_2$, 1030 cm^{-1} 的吸收为烯烃双键面外弯曲振动频率,

880~1060 cm^{-1} 的对称双峰吸收说明醚基-O-的存在, 770 cm^{-1} 的吸收为季碳原子谱带^[1]。

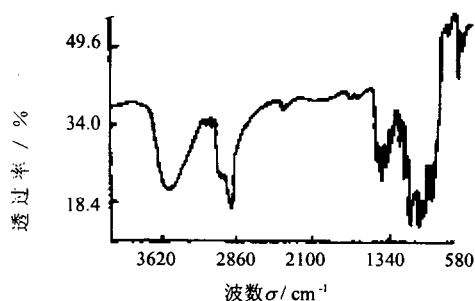


图2 S-95-3 样品的红外光谱

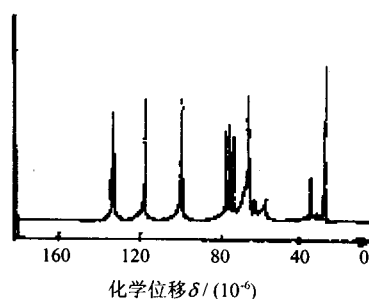


图3 S-95-3 样品的 ^{13}C -NMR

1.2.2 核磁共振波谱

高聚物的分子链以碳原子为骨架, 弄清主链骨架结构和每个碳原子的归属用 ^{13}C 谱。FT-80A 核磁共振仪测定粘液态 123 树脂的 ^{13}C -NMR 谱, 溶剂为氘代氯仿 (CDCl_3), 见图 3。

核磁共振分析结果表明^[2], 除化学位移 δ 为 77×10^{-6} 左右的一组三个峰是溶剂 CDCl_3 的 ^{13}C 谱外, 123 树脂中有六种类型的碳原子, 它们分别为: 化学位移 $\delta = 133.84 \times 10^{-6}$ 峰为 $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ 的 ^{13}C 谱, $\delta = 118.30 \times 10^{-6}$ 峰为 $=\text{CH}-$ 的 ^{13}C 谱, $\delta = 103.00 \times 10^{-6}$ 峰为 $\text{>CH}-$ 的 ^{13}C 谱, $\delta = 69.46 \times 10^{-6}$ 峰为 $-\text{CH}_2-$ 的 ^{13}C 谱, $\delta = 38.43 \times 10^{-6}$ 峰为季碳原子 >C< 的 ^{13}C 谱, $\delta = 31.79 \times 10^{-6}$ 峰为 $-\text{C}-\text{CHO}$ 的 ^{13}C 谱。123 树脂中主要产物为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, 醛或酮基的存在说明有部分丙烯醛自聚物。

1.2.3 凝胶渗透色谱

用 Waters 244 型凝胶色谱仪测试 123 树脂的平均分子量, 溶剂为四氢呋喃, 凝胶柱为苯乙烯-二乙烯苯共聚物, 参照物为聚苯乙烯。对平均分子量积分及微分分布曲线进行面积归一化计算得 123 树脂数均分子量 $\bar{M}_n = 650$, 重均分子量 $\bar{M}_w = 1458$, 分布指数为 2.24, 说明树脂中存在低分子聚合物, 加硫酸二乙酯固化剂后, 低分子不能完全交链, 受热升温时, 这些低分子就逐渐逸出, 影响了 123 树脂的热稳定性。

1.2.4 热分析

真空安定性试验中, 1 g 固化 123 树脂样品在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 48 h 放气量为 0.45 ml, 120 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.65 ml, 而 DTA 和 DSC 分析中, 450 $^{\circ}\text{C}$ 以下谱图基线表明无明显热量变化, 树脂没有明显分解, 在 207~245 $^{\circ}\text{C}$ 和 304~320 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围的吸热峰是双键 >C=C< 被氧化和醚基 C-O-C 键断裂, 产生微量吸收是低分子聚合物气化和分解。固化 123 树脂玻璃化温度为 37 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ 时已软化, 120 $^{\circ}\text{C}$ 时加热熔化了, 因此, 宏观上表现出 123 树脂放气量大, 热失重明显而热量变化小。要降低 123 树脂的放气量, 提高 123 树脂的热稳定性, 就必须除去 123 树脂中的水份和低分子聚合物。

2 GH-923 炸药的热分解动力学参数测定

2.1 实验样品和分析仪器

40 目、60 目、80 目、100 目、球磨 RDX 样品编号分别为 R-95-1、R-95-2、R-95-3、R-95-4、R-95-5; GH-923 炸药样品编号为 GR-95-1。分析仪器为 WCT-I 型差热分析仪。

2.2 实验结果和讨论

GH-923 炸药和不同颗粒 RDX 差热分析结果列于表 1。

表 1 GH-923 炸药和 RDX 差热分析结果

样 品 编 号	升温速率 $\phi / ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	峰温 T_m / K
GR-95-1	5	500
	10	504
	20	521
R-95-1	5	502
	10	512
	20	523
R-95-2	5	502
	10	510
	20	520
R-95-3	5	501
	10	511
	20	516
R-95-4	5	502
	10	513
	20	521
R-95-5	5	502
	10	511
	20	523

根据 Kissinger 提出的特定反应机理模式^[3], 在不同升温速率下, 最大热分解反应处的转化率基本是相同的, 因此可选择最大热分解处为参照点, 利用特征温度 T_m 的直观性来判断反应速度的变化情况。在 DTA 中分别测得升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时最大热分解速度对应的峰温 T_m , 由 Kissinger 公式计算活化能, 即

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (1)$$

由 Rogers 公式计算指前因子^[4], 即

$$A = \frac{E\phi}{RT_m^2} \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right) \quad (2)$$

利用 Arrhenius 公式计算出特定温度(120 °C)的速率常数 k 值, 即

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

GH-923 炸药和不同颗粒 RDX 的热分解动力学参数计算结果列于表 2。

表 2 GH-923 炸药和 RDX 的动力学参数

样品编号	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\log A$	$k (120\text{ }^\circ\text{C})$
GR-95-1	184.16	18.86	2.486×10^{-6}
R-95-1	135.65	13.64	3.926×10^{-5}
R-95-2	160.22	16.27	9.141×10^{-6}
R-95-3	216.85	22.26	2.630×10^{-7}
R-95-4	154.53	15.63	1.194×10^{-5}
R-95-5	137.87	13.88	3.483×10^{-5}

有些热分析学者认为, 从热传导角度考虑, DTA 峰温作为热分解反应速度最大点是不正确的, 由此产生的误差决定于固体材料。以 RDX 为基的 PBX 炸药, 其误差几乎可忽略。所以, 虽然测定炸药热分解动力学参数的方法有许多种, 我们仍采用 Kissinger 方法测量 GH-923 和配方中不同颗粒 RDX 的动力学参数, 它具有简便快速, 样品量少, 结果可靠等优点, 但是, 限于目前实验条件, WCT-I 型分析仪未配置描图机, 也未建立计算机测量差热分析峰形状因子 S 程序, 故假设热分解反应级数 $n=1$ 。实际上, 反应级数 $n=1.26S^{1/2}$, 假设 $n \approx 1$ 的 RDX 热分解, 用 Kissinger 方法处理时, 有时会获得较低的活化能值^[5], 测得的 40 目粗颗粒 RDX 和球磨料细 RDX 活化能值就是很好的例子。

3 GH-923 炸药的热安定性研究

3.1 实验样品

三种不同批号固化 123 树脂样品编号分别为 GS-95-1、GS-95-2、GS-95-3; 40 目、60 目、80 目、100 目, 球磨料 RDX 样品编号分别为 R-95-1、R-95-2、R-95-3、R-95-4、R-95-5; GH-923 炸药样品编号为 GR-95-1。

3.2 实验结果和讨论

3.2.1 量气法

固化 123 树脂和 RDX 的真空安定性试验结果列于表 3。虽然对炸药配方中各组分的热安定性没有统一要求, 视使用情况而定, 但是一般要求配方中各组分放气量小于 0.5 ml (1 g, 100 °C, 48 h)。由表 3 可知, 无论颗粒度大小, 1 g RDX 放气量都小于 0.5 ml, 热安定

性好；而 1 g 固化的 123 树脂放气量在 100 °C 接近 0.5 ml，120 °C 时已超过 0.5 ml，热稳定性较差。将 GH-923 炸药配方中各组分单独分解时应产生理论放气量与实测 GH-923 炸药放气量相比较，列于表 4。2 g GH-923 热固炸药 120 °C 加热 48 h 的净增放气量为 0.1764 ml，说明 RDX 与 123 树脂在 100 °C 以上时相容性较差。

表 3 固化 123 树脂和 RDX 的真空安定性试验结果

编 号	放气量 V/ml (1 g, 100 °C, 48 h)	放气量 V/ml (1 g, 120 °C, 48 h)	编 号	放气量 V/ml (5 g, 120 °C, 48 h)
GS-95-1	0.36	0.57	R-95-1	0.35
GS-95-2	0.34	0.48	R-95-2	0.18
GS-95-3	0.45	0.65	R-95-3	1.09
			R-95-4	0.37
			R-95-5	0.53

表 4 GH-923 炸药理论和实测放气量

编 号	放 气 量 V/ml (2 g, 100 °C, 48 h)	放 气 量 V/ml (2 g, 120 °C, 48 h)	理论放气量 V_1/ml (2 g, 120 °C, 48 h)	净增放气量 $\Delta V/\text{ml}$ (2 g, 120 °C, 48 h)
GS-95-1			0.2171	
R-95-2			0.0012	
R-95-3			0.0470	
R-95-4			0.0491	
R-95-5			0.0792	
GR-95-1	0.36	0.57	0.3936	0.1764

3.2.2 量热法

RDX 和 GH-923 炸药在升温速率 5 °C / min 时差热和差示扫描量热分析结果见图 4、图 5。特征温度(初始分解温度 T_0 、吸热峰温 T_p 、放热峰温 T_m)和分解放热变化情况列于表 5。

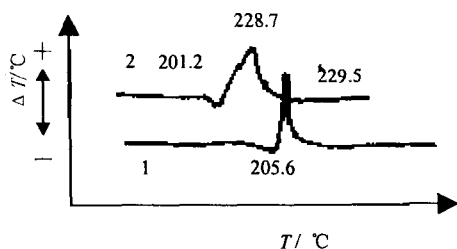


图 4 RDX 和 GH-923 的 DTA 曲线

1—RDX; 2—GH-923.

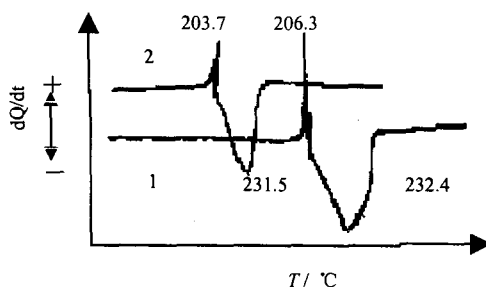


图 5 RDX 和 GH-923 的 DSC 曲线

1—RDX; 2—GH-923.

表 5 RDX 和 GH-923 炸药的热分析结果

炸 药	实 验 方 法	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta H_d / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
RDX	DTA	202.6	205.6	229.5		
GH-923	DTA	192.7	201.7	228.7		
RDX	DSC	204.8	206.3	232.4	115	-1532
GH-923	DSC	199.7	203.7	231.5	117	-1817

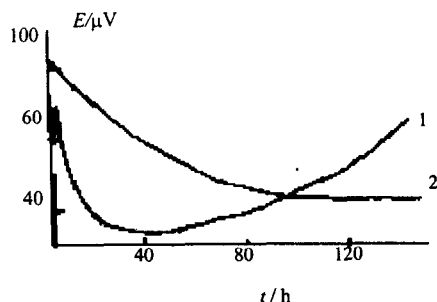
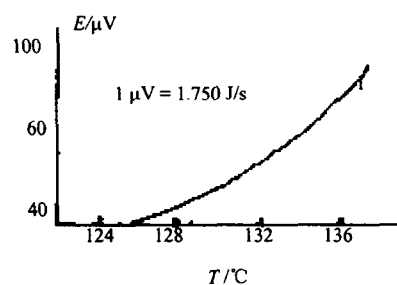
由于炸药热分解反应速度和反应能力的变化表现在 DSC 或 DTA 曲线上, 因此可通过特征温度和分解放热量的变化来判断相容与否^[6]。从 DTA 和 DSC 曲线可知, GH-923 炸药与 RDX 相比, 起始热分解温度 T_0 降低 5~10 $^\circ\text{C}$, 吸热峰温 T_p 降低约 3 $^\circ\text{C}$, 放热峰温 T_m 降低约 1 $^\circ\text{C}$, DSC 放热量 ΔH_f 增加约 300 J/g, 明显反应出 GH-923 炸药比 RDX 热反应剧烈, RDX 与 123 树脂高温环境时相容性较差。

3.2.3 微热量热分析

GH-923 炸药和 123 树脂在 120 $^\circ\text{C}$ 下等温微热量热流曲线见图 6。

实验结果分析表明, GH-923 炸药一开始就发生明显的放热效应, 24 h 达到最大值 $2.51 \times 10^{-3} \text{ J/g} \cdot \text{s}$, 然后下降, 一段时间内维持不变。从 72 h 开始, 反应的放热速率迅速上升。这是因为 24 h 以前的放热效应是由 GH-923 炸药的后固化反应造成的, 72 h 以后放热速率明显加快, 试样放出气体速率增加是由于热分解产物加速了 RDX 分解的结果。

为证实上述分析结果, 进行了 GH-923 炸药在 0.5 $^\circ\text{C/h}$ 的等速升温的微热量热实验, 热流曲线见图 7。GH-923 炸药在 60~90 $^\circ\text{C}$ 温度范围内没有反应, 90~124 $^\circ\text{C}$ 间有一个较小的放热峰, 其速率为 $6.7 \times 10^{-5} \text{ J/s}$, 直到 125 $^\circ\text{C}$ 前维持恒定, 此后放热速率迅速增加, 到 135 $^\circ\text{C}$ 时的放热速率为 $2.8 \times 10^{-3} \text{ J/s}$, 相当于 124 $^\circ\text{C}$ 的 42 倍, 这与 120 $^\circ\text{C}$ 等温微热量热实验分析结果相吻合。

图 6 样品在 120 $^\circ\text{C}$ 的热流曲线图 7 样品在 0.5 $^\circ\text{C/h}$ 的等速升温热流曲线

1——GH-923 炸药; 2——123 树脂。

3.2.4 热感度实验

RDX 和 GH-923 炸药加压 5 s 爆发点及 1000 s 热爆炸临界温度测定值列于表 6 和表 7。

GH-923 炸药中, RDX 颗粒表面包覆了一层 123 树脂。虽然 123 树脂热稳定性较差, 热分解气体对 RDX 有加速分解作用, 但其影响从表面到内层 RDX, 产生加速分解直至出现热爆炸有段延滞期。在加压薄片 5 s 爆发点实验中, GH-923 炸药与 RDX 相比, 5 s 爆发点增加了 12 °C, 123 树脂表现出起钝感作用; 而热爆炸临界温度测定实验中, 1000 s 时间内 123 树脂对 RDX 的热分解加速作用已相当明显, GH-923 炸药与 RDX 相比, 1000 s 热爆炸临界温度降低了 7 °C, 123 树脂表现出起增感作用^[7]。

表 6 RDX 和 GH-923 炸药 5 s 爆发点实验结果

炸 药	温 度 $T/^\circ\text{C}$	延滞期平均值 t/s	爆 发 点 $T_g/^\circ\text{C}$
RDX	258	7.16	278*
	266	6.78	
	274	5.98	
	280	5.18	
	286	3.78	
GH-923	272	6.40	290*
	277	5.63	
	283	5.40	
	297	4.63	

*该值为线性回归值, 时间取 5 s。

3.2.5 质谱分析

以 RDX、GH-923 炸药、固化 123 树脂三种试样, 用 Finnigan—4510Gc/Ms 色质联用仪, 分别在 120 °C、140 °C 温度及 25 eV、70 eV 电子能量下进行质谱分析。

表 7 RDX 和 GH-923 炸药 1000 s 热爆炸临界温度实验结果

炸 药	温 度 $T/^\circ\text{C}$	延滞期平均值 t/s	临界温度 $T_m/^\circ\text{C}$
RDX	240	12	222
	229	24	
	225	43	
	222	1000 s 不爆	
	220	1000 s 不爆	
GH-923	228	36	215
	221	42	
	215	1000 s 不爆	
	210	1000 s 不爆	

(1) RDX 的质谱分析

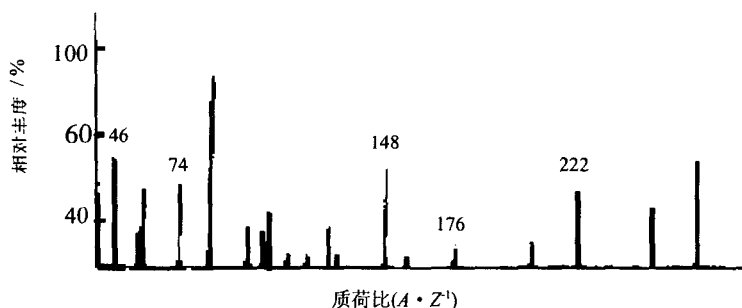


图8 RDX 在 140 °C、25 eV 的质谱图

RDX 是稳定性较好的硝胺炸药, 在 120 °C、20 eV 等温不气化时, 实验结果没有谱图。在 120 °C、140 °C 温度气化和 25 eV、70 eV 电子能量下均有质谱图。图 8 为 RDX 在 140 °C、25 eV 的质谱图。

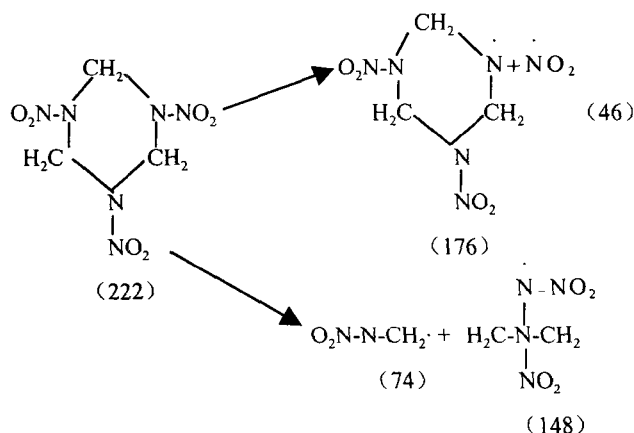


图9 RDX 炸药起始热解反应图

140 °C 时, RDX 易升华为气相, 最容易断裂的键为 C-N 键, 热分解机理以均裂为主, 分解为 RDX 基本单元碎片($\text{H}_2\text{C-N-NO}_2$), 无论 25 eV 或 70 eV 条件下, 均有离子峰 46(NO_2), 74 ($\text{O}_2\text{N-N-CH}_2$), 148 ($\text{O}_2\text{N-N(CH}_2\text{)-CH}_2\text{-N-NO}_2$), 分子峰 222 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$), 大于 222 的离子峰为 RDX 的离子叠加峰。在高温 140 °C 和低能量 25 eV 电子轰击下, 出现离子峰 176 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_5$), 说明部分 RDX 热分解起始反应为生成 NO_2 自由基。RDX 炸药起始热解反应见图 9。

(2) GH-923 炸药和固化 123 树脂的质谱分析

GH-923 炸药在 120 °C 和固化 123 树脂在 140 °C 的质谱分析表明均出现一定的离子流及一系列碎片峰。在 25 eV 与 70 eV 测定条件下, 以 GH-923 炸药和固化 123 树脂直接进样进行质谱分析, 许多峰与 120 °C、140 °C 时分解产物是相同的。因此, GH-923 炸药和固化 123 树脂在 120 °C 和 140 °C 时, 有许多分解碎片, 不能满足热稳定性要求。

4 GH-923 炸药的相容性表现与机理研究

4.1 实验样品

GH-923 炸药样品编号为 GR-95-1, 虫胶样品编号为 Z-96-1, GH-923 炸药和虫胶等量比混合样品编号为 GRZ-96-1; 涂层薄膜样品编号为 B-96-1, 涂层薄膜分别与虫胶、GH-923 炸药作用后样品编号为 B-96-2、B-96-3。

4.2 实验结果和讨论

4.2.1 真空安定性试验

用真空安定性试验, 布式压力法对 GH-923 炸药和虫胶进行了不同温度和连续加热时间条件下的放气量实验, 结果列于表 8。

表 8 GH-923 炸药与虫胶的真空安定性试验结果

样 品 编 号	量 W/g	t/h	放 气 量	
			100 °C	120 °C
GH-923*	5	48	0.37	0.39
GH-923*	2	48	0.36	0.57
GR-95-1	2.5	40	0.29	0.62
Z-96-1	2.5	40	0.45	0.60
GRZ-96-1	2.5/2.5	40	0.76	11.35

* 为参考值^[8]。

由目前国内普遍采用的炸药及相关物相容性评价标准:

$$R = V_C - (V_A + V_B) \quad (4)$$

式中: R 为反应净增放气量, ml, $R < 3.0$ ml 相容, $R = 3.0 \sim 5.0$ ml 中等反应, $R > 5.0$ ml 不相容; V_C 为混合试样放气量, ml; V_A 为炸药试样放气量, ml; V_B 为接触材料放气量, ml。

GH-923 / 虫胶混合试样在 100 °C、40 h 条件下 R 为 0.02 ml, 相容性较好; 而在 120 °C、40 h 条件下 R 为 10.13 ml, 表示出严重的不相容。这是因为 120 °C 时, GH-923 炸药、虫胶本身热安定性较差, 混合试样在短时间内就产生大量气体, 有些气体会加速混合试样的热分解, 从而最终宏观上表现出放气量大, 严重不相容。

4.2.2 热重分析

RDX、GH-923 炸药和虫胶在 100 °C 和 120 °C 温度下连续加热 48 h 热重分析结果列于表 9。

从实验结果可知, RDX 炸药的热稳定性相当好, 120 °C 温度下连续加热 48 h 的热失重小于 0.2 %; GH-923 炸药和虫胶的热稳定性要差些, 但混合试样 GH-923 / 虫胶与单组分 GH-923 炸药、虫胶相比并没有增加。这是由于热失重试验反应器是敞开体系, 热分解产生的气体随时逸出反应器, 没有形成积累, 不构成气体产物加速试样热分解的客观条件, 从而说明 GH-923 炸药及虫胶在封闭反应器中, 分解气体产物会加速试样的热分解。

表 9 GH-923 炸药与虫胶的热重分析结果

样 品 编 号	热 失 重	$\Delta W/\%$
	100 °C	120 °C
RDX*	0.09	0.19
GH-923*	1.15	2.65
GR-95-1	1.28	2.83
Z-96-1	1.93	2.50
GRZ-96-1	1.70	2.10

* 为参考值^[9]。

4.2.3 差示扫描量热分析

GH-923 炸药与虫胶在程序升温速率 $\phi=10$ °C/min 下差示扫描量热分析结果见图 10。特征温度和分解放热量变化情况列于表 10。

从实验结果可知,在升温速率 $\phi=10$ °C/min 下,混合试样 GH-923 / 虫胶与 GH-923 相比,除吸热起始分解温度和吸热峰提前外,更主要的表现在放热峰上,混合试样的放热起始分解温度比 GH-923 炸药提前约 14 °C,并且, GH-923 / 虫胶混合试样在 203.5~255.8 °C 温度范围有连续二个放热峰,峰温分别为 210.0 °C 和 226.9 °C,总放热量为 -1052 J/g;在 258.6~281.1 °C 温度范围有一放热小峰,峰温为 266.4 °C,放热量为 27 J/g。说明混合试样中热分解机理为 RDX 先分解为中间体,然后中间物二次分解为小分子和气体产物,小分子最终分解完全。

表 10 GH-923 炸药与虫胶的 DSC 结果

样 品 编 号	起始分解温度 $T_0/^\circ\text{C}$	峰温 $T_m/^\circ\text{C}$	热焓 $\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
GR-95-1	200.4	203.5	97
	217.9	238.9	-1676
GRZ-96-1	203.5	210.0	连续二个放热峰
	218.0	226.9	热焓变为-1052
	264.2	266.4	-27

4.2.4 X 射线光电子能谱

为研究 GH-923 炸药、虫胶漆与 JOB-9003 炸药表面热固性涂层薄膜的表面相容性,用 XSAM—800 型电子能谱仪进行了涂层薄膜表面成分分析,样品为原始薄膜以及与虫胶、GH-923 炸药在 20~30 °C 的常温下作用 100 d 后,表面成分变化情况列于表 11,图 11 为 B-96-3 样品的光电子能谱图。

由 X 射线光电子能谱分析结果可知,虫胶与涂层薄膜作用后,表面元素成分变化小,接触相容性较好;而 GH-923 炸药与涂层薄膜作用后,表面元素成分变化大,接触相容性较差。特别是氮元素变化,B-96-1 样品中只有一种状态的 N1s,结合能为 400.6 eV,含量

9.9%；而 B-96-3 样品中有两种状态的 N1s，一种 N1s 结合能为 400.6 eV，含量 11.9%，另一种 N1s 结合能为 407.6 eV，含量为 4.2%。由低温实验结果可以预测，高温下 GH-923 炸药与涂层薄膜的表面作用将更加明显。

表 11 涂层薄膜表面成份分析结果

样品编号	百分含量 $P/\%$			备 注
	C	O	N	
B-96-1	63.6	26.5	9.9	原始薄膜
B-96-2	65.1	27.4	7.5	虫胶作用
B-96-3	53.3	30.6	16.1	GH-923 作用

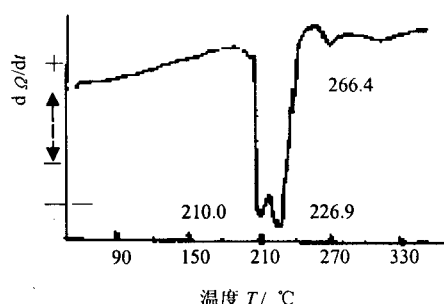


图 10 GH-923 炸药与虫胶混合样品的 DSC 曲线

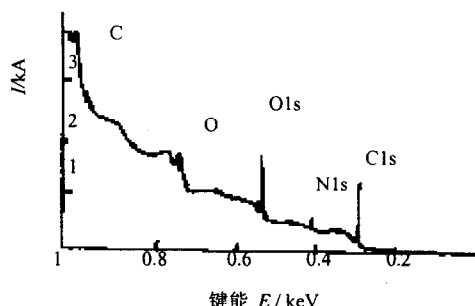


图 11 B-96-3 样品的光电子能谱图

5 GH-923 炸药相容性与使用性的关系

5.1 GH-923 炸药的相容性和使用性

相容性是指炸药与相关材料混合或接触时，体系的物理性质和化学性质与原组分相比，不发生超过允许范围的变化能力。目前，相容性研究建立在实验方法基础上，大体上可分为三个步骤：

(1) 快速筛选

使用简单、快速的实验方法进行筛选，选优汰劣。如真空安定性试验、差热分析、差示扫描量热、小药量爆发点实验等。

(2) 相容性评价

由布氏压力法测定释放气体体积与时间的关系来计算等温反应动力学参数，由化学反应性试验测定分解产生气体的组分和含量，由 DSC 法测定非等温条件下的反应动力学参数^[10]，由微热量热法测定 30~50 °C 条件下的反应热焓变化，推测在贮存温度下发生缓慢热变化的能力；由热爆炸实验评价炸药的热感度等。近来采用电子能谱研究炸药与接触材料的表面相容性。

(3) 贮存期研究

由炸药热分解反应动力学方程和 Arrhenius 公式, 从高温加速老化实验结果外推计算出较低温度下的贮存寿命, 但外推得到的结果必须经得起长期贮存的验证。

相容性试验方法都是在较高温度 (100 °C 以上) 下, 混合组分与单一组分的反应速率、反应能力相同或者差别甚微为相容^[11]。这对于在较低温度下使用无疑是相容的、安全的。有些炸药与接触材料在高温下相容性较差, 而在低温下具有良好的使用性, 这是相容性与使用性的关系问题, 可将炸药和接触材料使用的具体条件和要求与不相容等级相结合, 根据炸药部件的性能和技术指标要求制定出相应的使用标准。

123 树脂粘结剂的特点是粘结力强, 固化周期短, 与不同颗粒级配 RDX 成型的热固炸药具有密度、成分均匀性、尺寸稳定性好, 机械强度高, 便于大量加工, 能量可在一定范围内适当调节等优点。但是, 由于 GH-923 炸药在 100 °C 以上热安定性和相容性较差, 初始热分解产物 NO₂、HCHO 等会加速 RDX 的热分解, 致使 GH-923 炸药只适宜在 70 °C 以下贮存、使用。

5.2 GH-923 炸药的贮存寿命

123 树脂热分解气体对 RDX 的加热分解作用, 并非开始就发生, 而是热分解气体积累到一定数量后才发生的, 即 GH-923 炸药在达到加速热分解反应前, 有一诱导期, 其诱导期随温度降低而变长。用达到加速反应所需的诱导期时间来表示 GH-923 炸药寿命, 由炸药热分解反应动力学方程和 Arrhenius 公式可推得:

$$\ln t = \frac{E}{2.303RT} - \ln A \quad (5)$$

表 12 GH-923 炸药高温时的延滞期和线性拟合结果

温度 $T/^\circ\text{C}$	$1/T(\times 10^{-3})$	延滞期 t/d	$\lg t$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A$
100	2.681	112	2.0492	173.47	22.23
110	2.611	30	1.4771		
120	2.544	6.2	0.7924		

将 $\lg t$ 对 $1/T$ 线性拟合, 由直线斜率求活化能 E , 截距求指前因子 A 。表 12 为 100 °C、110 °C、120 °C 温度布式压力法延滞期实测值和线性拟合得热分解动力学参数活化能 E 和指前因子 A , 由此可外推计算出 70~100 °C 温度范围 GH-923 炸药的贮存寿命, 见表 13。计算结果表明 GH-923 炸药适宜在低温下使用、贮存。

6 结 论

通过用结构分析、热分析、质谱分析、X 射线光电子能谱从理论和实验上分析 123 树