

混合炸药中 RDX 对其热安全性的影响研究^{*}

王晨晨 王伯良 黄 菊 刘 伟
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 采用差示扫描量热仪(DSC)研究了 RDX 对混合炸药体系的热分解性能的影响,用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算并分析了其热分解动力学参数。结果表明,加入 RDX 后的混合炸药体系的初始反应温度、峰温、表观活化能、指前因子、自加速分解温度、热爆炸临界温度均随着 RDX 含量的增大而降低,说明了 RDX 的加入使混合炸药的热安全性变差了。

[关键词] DSC RDX 热分解性能 热安全性

[分类号] TD235.2⁺1 TQ560.7

引言

随着混合炸药技术的飞快发展,人类对炸药性质的要求越来越高,应用炸药的条件也日趋复杂^[1]。目前,使用炸药的环境温度有日益增高的趋势,炸药的热分解问题也就日趋重要了。在混合炸药的各组分当中,RDX 是一种重要的成分,可作为敏化剂,它放热量高,能够为其它组分提供起爆的“热点”,对混合炸药的工艺、力学、使用等性能有着重要的影响。研究 RDX 对混合炸药热分解性能的影响,对其燃烧和安全性有着重要意义^[2-4]。一直以来,国内外研究学者都非常注重有关混合炸药燃烧、爆炸性能的研究,但是有关 RDX 对混合炸药的热安全性影响方面的研究却鲜见文献报道。

本文采用差示扫描量热仪(DSC),对未加入和加入 RDX 的混合炸药进行热分解动力学研究,获得了反应动力学参数,并且分析了 RDX 对体系热安全性的影响,为混合物的贮存、使用等提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

混合炸药一般是由单质炸药和适当比例的氧化剂、可燃剂等组成,有的炸药中还会加入蜡类作钝感剂^[5]。本文所使用的混合炸药由一定比例的高氯酸铵(AP,氧化剂)、铝粉(Al,可燃剂)、RDX、硝酸酯、蜡和其他物质混合而成,制备方法是使蜡在 80℃ 恒温水浴锅中完全融化后,将 AP、Al 粉、硝酸酯等加入,然后混合均匀,再缓慢地边搅拌边装填于容器中,在室温下最终降温凝固成固体,并在保持混合炸药中其它原料含量不变的情况下,加入 0、

5.00%、10.00% 和 18.18% 的 RDX^[6],设计了 4 种不同体系,分别编号为 1、2、3、4(见表 1)。

表 1 混合炸药配方组成 %

体系	AL	AP	硝酸酯、蜡和其它物质	RDX
1	22.22	33.33	44.45	0
2	21.05	31.58	42.37	5.00
3	20.00	30.00	40.00	10.00
4	18.18	27.27	36.37	18.18

1.2 实验仪器及测试条件

实验仪器:热通量型 DSC,型号为 DSC 1 专业型,厂家是瑞士 METTLER TOLEDO 公司。

测试条件:升温速率分别为 2、6、10、20℃/min,样品质量约为 0.5 mg,氮气流量为 40 mL/min,带镀金垫片的不锈钢高压坩埚。

2 实验结果与分析

2.1 混合炸药的热分解特性

采用 DSC 分析仪对 4 种体系进行测试,得到了体系在 4 种不同升温速率下的热分解曲线,如图 1、2、3、4 所示,所得体系的热分解反应初始温度 T_{onset} 和峰值温度 T_p 见表 2。可以看出,体系的初始温度和峰温随着升温速率的增大而增大,在加入 RDX 后,初始温度和峰温降低,且随着 RDX 加入量的增大而减小,说明加入 RDX 后的体系热敏感性高,较易发生热分解。

根据文献[2],试样中的硝酸酯在常温下呈液态,挥发性大,当温度升高到 136℃ 时,其分子中的

^{*} 收稿日期:2011-11-28
基金项目:国防科工局火炸药专项
作者简介:王晨晨(1987~),女,硕士研究生,主要从事混合炸药的固体化工艺研究。E-mail:bessiewcc@hotmail.com
通讯作者:王伯良(1964~),男,教授,主要从事燃料空气炸药的工艺与理论研究。

C—O—NO₂ 键很不稳定,首先发生断裂,形成游离基,接着是碳骨架的C—C键断裂,分子遭到破坏,最后形成的NO₂与其他分解产物发生氧化还原反应,NO₂被还原成NO,有机基团被氧化成CO、CO₂等。随后,温度升高到150℃,高氯酸铵开始分解并自催化,300℃以下是低温分解阶段,发生的主要变

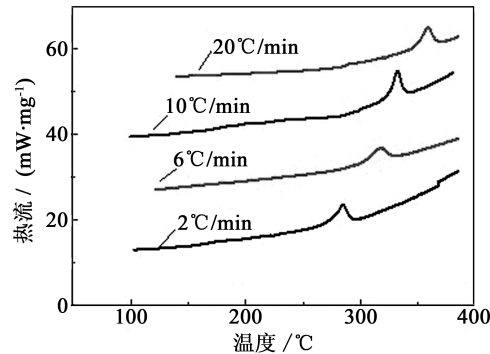


图1 体系1的DSC曲线

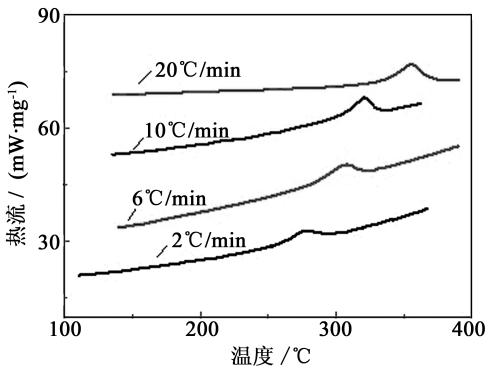


图2 体系2的DSC曲线

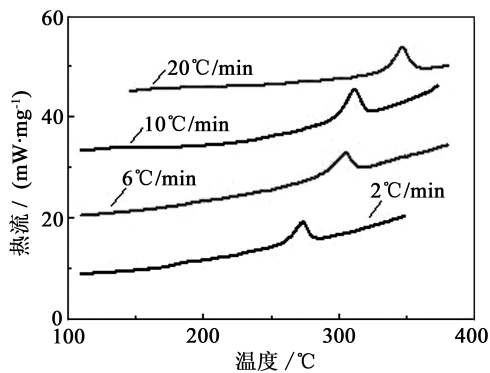


图3 体系3的DSC曲线

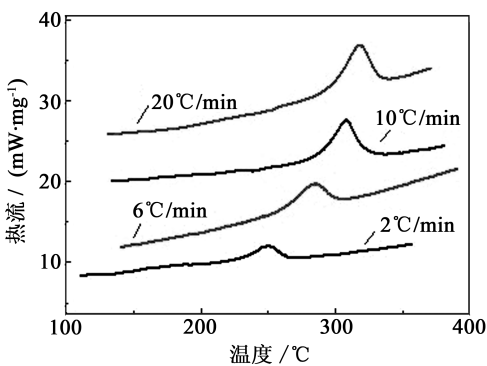


图4 体系4的DSC曲线

化是: $4\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2\text{O}$ 。

然而,从图1中可以看到只有一个明显的放热峰,且在255℃以上,随着升温速率的增加,反应峰温增大。图2、3、4中可以看出,加入RDX后体系的反应行为趋势与加入RDX前保持一致,只出现了一个放热峰,热分解初始温度和峰温均有所降低,RDX含量为18.18%的时候最低。分析认为,RDX的熔点为204.5~205.0℃,210.0℃左右发生热分解,虽然RDX的分解温度不是最低,但是其在较低的温度下反应速率较快,且由于RDX感度较高,在温度升高的情况下,容易发生热分解反应,因此使反应的初始温度和峰温降低^[7]。

2.2 动力学分析

2.2.1 热分解动力学参数

表观活化能是反应混合体系反应活性大小的重要参数,决定着反应能否顺利进行。本文用Kissinger和Ozawa两种方法对混合炸药的热分解动力学参数进行了计算。

Kissinger 法:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E_K}\right) - \frac{E_K}{R} \frac{1}{T_p}$$

(1)

式中: R 为理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; A 为指前因子, s^{-1} 。通过4种不同升温速率 β 下的差热曲线,得到相应的一组 T_p ,以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图拟合成一直线,从该直线的斜率和截距求取活化能 E_K ,并得到相关系数 r_K 。

Ozawa 法:

表2 4种体系在4种不同升温速率下的初始温度 T_{onset} 和峰值温度 T_p $^{\circ}\text{C}$								
体系	$\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$		$\beta = 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$		$\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$		$\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	
	T_{onset}	T_p	T_{onset}	T_p	T_{onset}	T_p	T_{onset}	T_p
1	268.31	285.50	291.27	318.56	309.48	332.91	335.43	359.76
2	259.41	279.34	278.19	308.24	296.82	325.65	324.75	351.85
3	246.87	273.30	275.38	304.88	280.36	311.65	321.49	347.97
4	223.18	250.41	258.62	285.51	273.45	308.25	296.44	318.57

$$\lg \beta = \ln \frac{AE_0}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_0}{RT_p} \quad (2)$$

式中: R 为理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; A 为指前因子, s^{-1} 。在不同升温速率下,选择相同的反应深度 α ,通过 $\lg \beta$ 与 $1/T_p$ 的线性关系,从斜率求得活化能 E_0 值,并得到相关系数 r_0 。

反应级数是体系中发生反应的种类和相互影响的表征,反应了反应机理的变化。反应级数 n 采用 Crane 方程计算:

$$\ln \beta = - \frac{E}{nRT_p} \quad (3)$$

式中: R 为理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; E 为活化能,取上述两种方法的平均值。通过 $\ln \beta$ 与 $1/T_p$ 的线性关系,求得 n 的值。

表 3 为 4 种体系的热分解动力学参数。

表 3 4 种体系热分解动力学参数

体系	$E_K/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$E_0/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r_K	r_0	$\ln A$	n
1	76.39	91.19	0.9991	0.9996	8.2493	0.8737
2	74.94	86.69	0.9993	0.9983	8.1689	0.9274
3	69.79	83.73	0.9816	0.9849	7.2311	0.8718
4	63.08	77.28	0.9834	0.9852	6.3247	0.8636

2.2.2 自加速分解温度和热爆炸临界温度

为了研究 RDX 对混合炸药热分解导致热爆炸的影响,将升温速率值 β_i 代入式(4)中,得到 $\beta \rightarrow 0$ 时的 T_{p0} 值,再代入式(5)中,得到加入 RDX 前后混合炸药的热爆炸临界温度 T_b ,见表 4。

$$T_{P_i} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad (4)$$

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RET_{p0}}}{2R} \quad (5)$$

式中: T_{P_i} 为峰温, $^{\circ}\text{C}$; R 为理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; β_i 为 4 种不同升温速率; E 为活化能; T_{p0} 为升温速率趋近于 0 时的峰温,称为自加速分解温度, $^{\circ}\text{C}$; b 、 c 、 d 为常数; T_b 为热爆炸临界温度^[8-10], $^{\circ}\text{C}$ 。

表 4 4 种体系的自加速分解温度 T_{p0} 和热爆炸临界温度 T_b $^{\circ}\text{C}$

体系	T_{p0}	T_b
1	258.47	413.45
2	256.31	402.13
3	244.40	381.42
4	225.48	366.97

2.2.3 讨论

从表 3、表 4 中的结果可知,加入 RDX 的混合

炸药的活化能 E 、指前因子 $\ln A$ 、自加速分解温度 T_{p0} 、热爆炸临界温度 T_b 比未加入 RDX 的体系要低,且随着 RDX 加入量的增大而降低,说明加入 RDX 的混合炸药容易受热发生分解反应。这主要是因为 在炸药的热分解中, RDX 中的 N—N 键不稳定,被生成的铝的氧化物破坏了,促进了 RDX 的自催化反应,并且 RDX 本身的感度较高,在受热的情况下较易分解。综上所述,RDX 的加入会使混合炸药的热安全性变差。在生产、使用和贮存过程中,炸药的热安全性变差会使其对环境条件的要求变高,故可采取对 RDX 表面包覆的方法来降低危险性,提高安全性。

3 结论

1) 根据 4 种体系热分解的放热曲线特征及两种计算方法得到了混合炸药的动力学参数,结果表明,加入 RDX 的混合炸药体系的初始温度、峰温、表观活化能、指前因子、自加速分解温度、热爆炸临界温度均降低,且随着 RDX 含量的增大而降低。

2) RDX 的加入会使混合炸药的热安全性变差,在生产、使用和贮存过程中对环境条件的要求变高,可采取对 RDX 表面进行包覆的方法来降低危险性,使其具有较好的安全性。

参 考 文 献

[1] 《炸药理论》编写组. 炸药理论[M]. 北京:国防工业出版社,1982:68-74.

[2] 张柏生. 火药燃烧导论[M]. 南京:华东工学院,1988:183-201.

[3] 高大元,何松伟,沈永兴,等. GI—920 炸药的热分解动力学研究[J]. 含能材料,2008,16(1):1-4.

[4] 刘子如,阴翠梅,刘艳,等. RDX 和 HMX 的热分解 II: 动力学参数和动力学补偿效应[J]. 火炸药学报,2004,27(4):72-75,79.

[5] 赵永涛,白春华,张奇,等. 温压弹爆炸超压场实验研究[J]. 爆破,2004,21(4):15-17.

[6] 徐皖育,何卫东,张颖. 含 RDX 高能太根发射药的热分解性能[J]. 火炸药学报,2006,29(2):63-65.

[7] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.

[8] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001:127-132.

[9] 周新利,刘祖亮,吕春绪. 岩石乳化炸药绝热分解安全性的加速量热法分析[J]. 火炸药学报,2003,26(2):62-65.

[10] 李建军,汪旭光,欧育湘,等. 乳化炸药热分解动力学研究[J]. 北京理工大学学报,1996,16(6):636-642.

- [21] 钱华,刘大斌,叶志文,等.黑索今的新型合成路线[J].应用化学,2010,27(10):1235-1237.
- [22] 谢智勇,叶志文. N_2O_5 硝解均三嗪衍生物制备 RDX [J]. 含能材料,2010,18(5):544-547.
- [23] 谢智勇. N_2O_5 硝解均三嗪衍生物制备 RDX 的工艺研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.
- [24] Elsheikh Y. A. , Man Z. , Bustam M. A. , et al. Brønsted Imidazolium Ionic Liquids; Synthesis and Comparison of Their Catalytic Activities as Pre-catalyst for Biodiesel Production Through Two Stage Process[J]. Energy Convers. Manage. ,2011,52(2): 804-809.
- [25] Earle M. J. , Katdare S. P. , Seddon K. R. Paradigm Confirmed: The First Use of Ionic Liquids to Dramatically Influence the Outcome of Chemical Reactions[J]. Org. Lett. , 2004,6(5):707-710.
- [26] Smith K. ,Liu S. , El-Hiti G. A. Regioselective Mononitration of Simple Aromatic Compounds under Mild Conditions in Ionic Liquids[J]. Ind. Eng. Chem. Res. ,2005,44(23):8611-8615.
- [27] Cheng G. , Duan X. , Qi X. , et al. Nitration of Aromatic Compounds with NO_2 /Air Catalyzed by Sulfonic Acid-functionalized Ionic Liquids [J]. Catal. Commun. , 2008,10(2):201-204.
- [28] 王鼎,石煜,杨红伟,等. 离子液体对乌洛托品硝解反应的影响[J]. 含能材料,2011,19(3):252-257.
- [29] 郁波. 酸性离子液体催化下直接法合成黑索今及硝解机理研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.
- [30] 石煜. 黑索今的合成工艺研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.
- [31] Yi W. , Cai C. Preparation of HMX by Perfluorooctane-sulfonic Acid Catalyzed Nitrolysis of Hexamethylenetetramine in Fluorous Media [J]. Prop. Explos. Pyrotech. ,2009,34(2):161-165.
- [32] 钱华,吕春绪,叶志文. 氟两相催化反应[J]. 精细化工,2006,23(4):362-367.
- [33] Yi W. , Cai C. Synthesis of RDX by Nitrolysis of Hexamethylenetetramine in Fluorous Media [J]. J. Hazard Mater. , 2008, 150(3): 839-842.
- [34] de Wolf E. , van Koten G. , Deelman B. -J. New Catalysis in Fluorous Biphasic Conditions [J]. Chem. Soc. Rev. ,1999,28:37-41.
- [35] Yi W. , Cai C. Perfluoroalkylated-pyridine Catalyzed Knoevenagel Condensation: An Important Complement of Fluorous Catalysis Without Fluorous Solvent [J]. Catal Commun. 2008,9(6):1291-1296.
- [36] 李永祥,张巧玲,王建龙. 一种制备黑索今的方法:中国,101033215A[P]. 2007-04-17.
- [37] 轩春雷. 直接法制备黑索今工艺改进研究[D]. 太原:华北工学院,2003.

Progress on Synthesis Technology of RDX

CHEN Wenjing, YE Zhiwen

School of Chemical engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The synthesis of RDX and the improvement of its preparation were reviewed. The feature and principle of improved process were summarized. The applications of some advanced technologies such as small-molecule method, fluorous biphasic and ionic liquid were mainly introduced. The advantages of new technologies such as high nitrification ability and low waste acid yield were pointed out. The aim of this research is to improve the synthetic process in order to obtain an industrial synthesis route with actual application value.

[KEY WORDS] RDX, overview, synthesis, improvement

(上接第 10 页)

Influence of RDX on Thermal Safety of Composite Explosive

WANG Chenchen, WANG Boliang, HUANG Jü, LIU Wei

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The influence of RDX on the thermal decomposition behaviors of composite explosive system were studied by differential scanning calorimetry (DSC), and the thermal decomposition kinetic parameters were calculated by Kissinger and Ozawa methods. It was found that the initial and the peak temperature, the apparent activation energy, frequency factor, self-accelerating decomposition and critical temperature of the thermal explosion all decrease with the increase of RDX amount. The results showed that the thermal safety become lower after the adding of RDX.

[KEY WORDS] DSC, RDX, thermal decomposition, thermal safety