DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.02.015

DSC法研究高能炸药TEX与推进剂组分的相容性

王 瑞[1],孟子晖[1],薛 敏[1],徐志斌[1],崔可建[1],赵凤起[2],肖立柏[2],郭 琪[3]
(1.北京理工大学化工与环境学院,北京 100081;2.西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室,陕西 西安 710065;3.西安航天化学动力厂,陕西 西安 710065)

摘 要:采用差示扫描量热法(DSC)研究了4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5,5,0,$0^{5,9}$,$0^{3,11}$]十二烷(TEX)与黑索今(RDX)、吉纳(DINA)、硝化棉(NC)、吸收药(NC+NG)、苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸铅(Φ-Pb)和微米级铝粉(Al)等推进剂主要组分的热分解性能,并考察了TEX与7种组分的相容性。结果表明,TEX的热稳定性较好,与RDX、Φ-Pb、NC、DINA和Al粉的相容性良好,与NC+NG和DEP轻微敏感、相容性较好,可应用于推进剂等含能材料领域中。

关键词:物理化学;4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5,5,0,$0^{5,9}$,$0^{3,11}$]十二烷;TEX;相容性;推进剂;差示扫描量热法

中图分类号:TJ55;O657.7 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7812(2015)02-0066-04

Compatibility of High Energetic Explosive TEX with Components of Propellants by DSC Method

WANG Rui[1], MENG Zi-hui[1], XUE Min[1], XU Zhi-bin[1], CUI Ke-jian[1], ZHAO Feng-qi[2], XIAO Li-bai[2], GUO Qi[3]
(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. Xi'an Aerospace Chemical Propultion Plant, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition performance and compatibility of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tatraoxa-4, 10-diazatatracyclo [5,5,0,$0^{5,9}$,$0^{3,11}$]-decane (TEX) with main components of propellants such as cyclotrimethylene-trinitramine(RDX), N-nitrodihydroxyethylaminedinitrate(DINA), nitrocellulose (NC), absorbentia(NC+NG), diethylphthalate(DEP), leadphthalate(Φ-Pb) and aluminium powder(micron order) were studied by differential scanning calorimetry(DSC). The results show that TEX is relatively stable to heat, the binary system of TEX was compatible with RDX, Φ-Pb, NC, DINA and aluminium powder, and was slightly sensitive with absorbentia(NC+NG) and NC. Thus TEX can be used as component in propellants.

Key words: physical chemistry; 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tatraoxa-4, 10-diazatatracyclo[5, 5, 0, $0^{5,9}$, $0^{3,11}$]-decane; TEX; compatibility; propellant; differential scanning calorimetry

引 言

4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5,5,0,$0^{5,9}$,$0^{3,11}$]十二烷(TEX)能量非常高,晶体密度高达1.99 g/cm^3,爆速约为8 665 m/s,是典型的笼状高能钝感炸药[1-2]。TEX的稳定性好(熔点大于240℃),感度较低,标准条件下的撞击感度为44%,摩擦感度仅为8%;其爆轰性能良好,爆压31.4 GPa。TEX的综合性能与RDX相近且优于NTO、NQ等炸药,并且含TEX的混合炸药一般较为钝感。

1979年陈福波[1]首次合成TEX,之后国内外对TEX的合成及爆轰性能进行了研究[3];左玉芬等[4]利用真空安定性法和布氏压力计法研究了TEX与RDX、HMX的相容性。目前其合成技术已趋成熟,即以乙二醛和甲酰胺为原料两步法合成

收稿日期:2014-08-14; **修回日期**:2015-02-02
基金项目:总装预研实验室基金项目(9140C350301120C35131)
作者简介:王瑞(1988-),男,硕士研究生,从事含能材料的合成及表征分析工作。
通讯作者:孟子晖(1970-),男,教授,博导,从事含能材料的研究。

《火炸药学报》 http://www.hzyxb.cn

TEX，总产率为 40.8%[5]，成本低且产物纯度高。TEX 作为一种非常重要的炸药添加剂，在浇铸和压装炸药中具有很大的应用价值[6-7]。

本研究采用 DSC 法考察了 TEX 与推进剂主要组分如 RDX、DINA、NC、NC/NG、DEP 和 Φ-Pb 等的相容性，为其在推进剂中的应用提供参考。

1　实　验

1.1　材料与仪器

TEX 样品，纯度不小于 99.0%，北京理工大学自制；RDX、吉纳（DINA）、NC、吸收药（NC＋NG）、苯二甲酸二乙酯（DEP）、邻苯二甲酸铅（Φ-Pb）、微米级铝粉（Al），均来自西安近代化学研究所。

DSC 204 型差示扫描量热仪，德国 NETSCH 公司；电子天平，分度值为 1.0×10^{-5} g，瑞士梅特勒托利多公司。

1.2　相容性测试

按照 GJB772A-97 502.1 安定性和相容性差示分析和差示扫描量热（DSC）法[8]进行相容性测试。

TEX 样品 1.0～1.5 mg；TEX 与推进剂主要成分 RDX、DINA 和 NC 等物质混合物的质量比为 1∶1，试样量约为 2～3 mg，温度为 40～400℃，氮气气氛，流速 80 mL/min，升温速率为 2.5、5、10 和 20℃/min，共 4 组，试样皿为铝制坩埚。

1.3　相容性评价

按照 GJB772A-97 502.1 法进行相容性评价时，通过该物质相对于混合体系分解峰温的改变量（ΔT_p）及这两种体系表观活化能（E_a）的改变率（$\Delta E_a/E_a$）来综合评价分析，即：

$$\Delta T_p = T_{p1} - T_{p2} \tag{1}$$

式中：T_{p1} 为 TEX 的分解峰温，K；T_{p2} 为混合体系中 TEX 的分解峰温，K；ΔT_p 为 TEX 相对于混合体系中 TEX 分解峰温的改变量，K。

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = \left|\frac{E_a - E_b}{E_a}\right| \times 100\% \tag{2}$$

式中：E_a 为 TEX 的表观活化能，kJ/mol；E_b 为混合体系中 TEX 的表观活化能，kJ/mol；$\Delta E_a/E_a$ 为两种体系中 TEX 表观活化能的改变率。其中表观活化能采用 Kissinger 方程[9]（式 3）求解。

$$\ln\frac{\beta}{T_p^2} = \ln\frac{AR}{E_k} - \frac{E_k}{R}\frac{1}{T_p} \tag{3}$$

式中：β 为升温速率，K/min；T_p 为不同升温速率下的峰值温度，K；E_k 为反应活化能，J/mol；A 为指前因子，s^{-1}；R 为气体常数，8.314 J/(K·mol)。

评价相容性的推荐性等级[10]如下：$\Delta T_p \leqslant 2.0$℃，$\Delta E_a/E_a \leqslant 20\%$，相容性好，1 级；$\Delta T_p \leqslant 2.0$℃，$\Delta E_a/E_a > 20\%$，相容性较好，2 级；$\Delta T_p > 2.0$℃，$\Delta E_a/E_a \leqslant 20\%$，相容性较差，3 级；$\Delta T_p > 2.0$℃，$\Delta E_a/E_a > 20\%$或 $\Delta T_p > 2$℃，相容性差，4 级。

最常用的评价热安定性的方法是 VST 法和 DSC 法[11]。采用 DSC 法研究得出混合体系相容，则一定相容；若判断其不相容时，并不能说明他们绝对不相容。因此当混合体系不相容时，可通过真空安定性试验、布氏压力计法和 5s 爆发点等实验来综合评估其相容性[12]。

2　结果与讨论

2.1　TEX 与推进剂主要组分的热分解性能

采用 DSC 法测试了 TEX 与推进剂主要组分的相容性。根据公式（3），以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图，得到相应的线性拟合直线求表观活化能（E_a）。TEX 在不同升温速率条件下的热分解峰温（T_p）和热分解表观活化能（E_a）见表 1，TEX 在升温速率为 10℃/min 的 DSC 曲线见图 1。

表 1　TEX 及其与推进剂主要组分混合物的热分解动力学参数

Table 1　Kinetics parameters of thermal decomposition reaction of TEX and its mixtures with main components of propellants

样品	T_p/℃				E_a/(kJ·mol^{-1})	r
	2.5℃/min	5℃/min	10℃/min	20℃/min		
TEX	292.52	300.28	302.97	303.46	424.80	0.81
TEX/RDX	290.22	299.27	302.11	303.11	365.25	0.82
TEX/Φ-Pb	290.32	296.93	301.68	301.89	406.72	0.87
TEX/NC	291.28	297.94	301.78	301.97	437.98	0.86
TEX/(NC＋NG)	294.08	299.86	301.99	302.36	567.89	0.82
TEX/DINA	290.51	296.86	302.17	302.90	392.68	0.91
TEX/DEP	289.57	300.10	302.22	302.43	330.19	0.73
TEX/Al	290.68	297.90	301.59	301.99	416.45	0.85

注：T_p 为热分解峰温；E_a 为表观活化能；r 为线性相关系数；均由 Origin 9.0 线性拟合求得。

《火炸药学报》 http://www.hzyxb.com

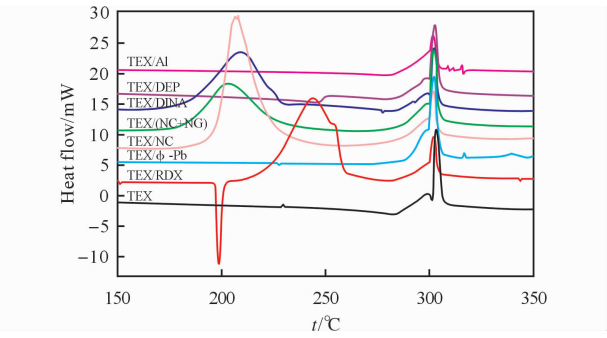

图 1 升温速率为 10℃/min 时 TEX 与推进剂主要组分的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of TEX and main components of propellants at a heating rate of 10℃/min

从图 1 可以看出，TEX 在升温过程中存在一个先吸热后急剧放热的过程，初步分析认为，TEX 在 300℃左右的吸热峰为其熔化吸热峰，随后瞬间分解，于 302.97℃达到最大放热峰温，并释放很高的能量。与 RDX 和 HMX 的热分解（RDX 和 HMX 在 10℃/min 升温速率下的分解峰温分别为 231.0℃和 282.1℃）相比[13]，TEX 的分解峰温分别提高 71.97℃和 20.87℃，表明 TEX 的热稳定性比 RDX 和 HMX 好。

TEX 与 RDX 均为硝胺类化合物，热分解过程均以脱硝基为分解反应的第一步，热分解机理具有较高相似性。TEX 与 RDX 放热温度不相同，混合后放热峰位置变化很小，相互之间影响不很明显。

TEX/(NC+NG)混合体系出现了两重放热峰，第一个峰是 NC+NG 的放热峰，此时 TEX 还没有开始分解，NC+NG 放热使 TEX 的放热反应稍有提前，这表明他们之间的化学作用影响比较小，放热反应各自独立完成。NC 或 DINA 的引入同样也使混合体系出现了两重放热峰，即发生了两次放热反应，第一个峰为 NC 或 DINA 的放热峰，与 TEX 的放热峰相对独立，没有形成统一体系。

Al 粉和 Φ-Pb 的引入将 TEX 的分解过程提前了，说明二者在混合物中起到催化剂的作用，使 TEX 放热峰宽变大，延缓了 TEX 的热分解过程。TEX/DEP 混合体系的分解峰温比单一 TEX 提前了 0.75℃，表明 TEX 与 DEP 相互作用影响比较小。

2.2 TEX 与推进剂主要组分的相容性

根据公式(1)和(2)，得出升温速率为 10℃/min 时 TEX 与推进剂主要组分 RDX、Φ-Pb 和 NC 等物质的相容性评价结果，见表 2。

表 2 升温速率为 10℃/min 时 TEX 与推进剂主要组分的相容性

Table 2 Compatibility of TEX with main components of propellants at a heating rate of 10℃/min

样品	T_p/℃	E_a/(kJ·mol^{-1})	$(\Delta E_a/E_a)$/%	ΔT_p/℃	相容性等级
TEX/RDX	302.11	365.25	14.00	0.86	1 级
TEX/Φ-Pb	301.68	406.72	4.26	1.29	1 级
TEX/NC	301.78	437.98	3.10	1.19	1 级
TEX/(NC+NG)	301.99	567.89	33.70	0.98	2 级
TEX/DINA	302.17	392.68	7.70	0.80	1 级
TEX/DEP	302.22	330.19	22.30	0.75	2 级
TEX/Al	301.59	416.45	1.90	1.38	1 级

由表 2 可知，TEX 与 RDX、Φ-Pb、NC、DINA 和 Al 粉的化学相容性均为 1 级，化学相容性良好，可安全使用。TEX 与 NC+NG 和 DEP 的化学相容性为 2 级，化学相容性较好，也可用作推进剂组分。

DSC 法实验温度较高，与温度较低的实际环境相差较远。因此判断混合体系不相容时，不能仅凭 DSC 法判定他们不相容，需进一步采用其他方法来综合评估其相容性[15]。

3 结 论

(1)TEX 与 RDX、Φ-Pb、NC、DINA 和 Al 粉的化学相容性良好，与 NC+NG 和 DEP 的化学相容性较好。

(2)TEX 可安全用于火炸药配方和推进剂等含能材料领域中。

《火炸药学报》 http://www.hzyyb.cn

参考文献：

[1] 陈福波，段宝如，于永忠. 兵器工业部第二一四研究所研究报告汇编(1978-1980)[Z]. 蚌埠：兵器工业部第二一四研究所，1983：29.

[2] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Michailovski A, et al. 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazaisowurtzitane(TEX): a nitramine with an exceptionally high density[J]. Acta Crystallographica Section C, 2002,58(9): 580-581.

[3] 崔可建，徐志斌，石玉辉，等. 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5,5,0,$0^{5,9}$,$0^{3,11}$]十二烷的合成[J]. 北京理工大学学报，2013,33(4)：413-416.
CUI Ke-jian, XU Zhi-bin, SHI Yu-hui, et al. Synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.$0^{5,9}$ $0^{3,11}$]-dodecane[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2013,33(4): 413-416.

[4] 左玉芬，徐荣，常昆，等. HMX 与 RDX 对 TEX 热安定

性能的影响[J]. 含能材料，2005，13(2)：110-113.
ZUO Yu-fen, XU Rong, CHANG Kun, et al. Influence of TEX and HMX on the thermal stability of TEX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials，2005，13 (2)：110-113.

[5] Maksimowski P, Golofit T. 4, 10-Dinitro-2，6，8，12-tetraoxa-4，10-diazatertracyclo [5，5，0，$0^{5,9}0^{3,11}$] dodecane synthesis [J]. Journal of Energetic Materials，2013，31：224-237.

[6] Currie A C，Dinwoodie A H. Base catalyzed reactions of glyoxal，Part 2：4-diformyl-and 1，4-bis-methyls-ulphonylderivatives of 2，3，5，6-tetrahdroxypiperazines [J]. Journal of the Chemistry Society C，1967 (2)：491-496.

[7] Braithwaite P C, Edwards W W. TEX：a promising new insensitive high explosive [C] // Proceedings of 28th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe：ICT，1998：621-627.

[8] Aparecida M K, Luiz C P, Luis C R. Synthesis of copper chromite catalyst [J]. Aerospace Science and Technology，2004(8)：591-298.

[9] 崔可建，徐志斌，王鹏，等. TNAE 的合成和热分解动力学[J]. 火炸药学报，2014，37(1)：17-21.
CUI Ke-jian, XU Zhi-bin, WANG Peng, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TNAE [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants，2014，37(1)：17-21.

[10] 胡荣祖，孙莉霞，吴善祥. GJB772A-97 方法 502.1[S]. 北京：国防科工委军标出版发行部，1997：159.
HU Rong-zu, SUN Li-xia, WU Shan-xiang. The method of GJB772A-97 502.1[S]. Beijing：Publishing Department of the Commission of Science，Technology and Industry for National Defense of the People's Republic of China，1997：159.

[11] 安亭，赵凤起，高红旭，等. 超级铝热剂的制备及其与双基系推进剂组分的相容性[J]. 材料工程，2011 (11)：23-29.
AN Ting, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Preparation of super thermites and their compatibilities with DB propellants components[J]. Journal of Materials Engineering，2011(11)：23-29.

[12] 康冰，王利刚，李笑江，等. NC/PEG 共混体系的相容性研究[J]. 火炸药学报，2014，37(6)：75-78.
KANG Bin, WANG Li-gang, LI Xiao-jiang, et al. Investigation on the compatibility of NC/PEG blended system[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants，2014，37(6)：75-78.

[13] 汤崭，任雁，杨利，等. 一种判定 RDX 热分解机理函数与热安全性的方法[J]. 火炸药学报，2011，34(1)：19-24.
TANG Zhan, REN Yan, YANG Li, et al. A new way to estimate the thermal decomposition mechanism function and thermal safety of RDX[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants，2011，34(1)：19-24.

[14] 赵宁宁，贺翠翠，刘健冰，等. 超级铝热剂 Al/MnO_2 的制备、表征及其与推进剂组分的相容性[J]. 火炸药学报，2012，35(6)：32-36.
ZHAO Ning-ning, HE Cui-cui, LIU Jian-bing, et al. Preparation and characterization of superthermite Al/MnO_2 and its compatibilities with the propellant components[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants，2012，35(6)：32-36.

《火炸药学报》 http://www.hzyxb.cn

欢迎订阅《火炸药学报》

《火炸药学报》系中国兵工学会与中国兵器工业第 204 研究所共同主办的学术刊物。1978 年创刊，1986 年国内外公开发行。主要刊载火箭推进剂、枪炮发射药、炸药、传爆药等含能材料的合成技术、装药技术、理化性能分析与测试、爆炸技术、安全技术等方面的学术论文。

《火炸药学报》为双月刊，全年定价 120 元，欢迎从事火炸药研究、生产、管理、应用的科技人员及有关院校师生订阅。

国内统一刊号：CN61-1310/TJ　　国际标准刊号：ISSN 1007-7812
通讯地址：西安市 18 号信箱《火炸药学报》编辑部　　邮政编码：710065
联系电话：029－88291297　　E-mail：hzyxb@204s.com
网址：www.hzyxb.cn