



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113466364 B

(45) 授权公告日 2023.03.17

(21) 申请号 202110689918.1

G01N 30/06 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.22

G01N 30/66 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G01N 30/86 (2006.01)

申请公布号 CN 113466364 A

审查员 钟宇静

(43) 申请公布日 2021.10.01

(73) 专利权人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路168号

(72) 发明人 贾林 王琼 许志峰 刘建群

王芳芳 杜姣姣

(74) 专利代理机构 西安恒泰知识产权代理事务

所 61216

专利代理师 李郑建

(51) Int. Cl.

G01N 30/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

一种叠氮硝胺对硝化棉和硝化甘油基火药贮存安定性影响的测评装置及方法

(57) 摘要

本发明公开了一种叠氮硝胺对硝化棉和硝化甘油基火药贮存安定性影响的测评装置及方法。装置包含杯身、帽盖、抽气口、加热炉、采气装置和气相色谱仪。将含叠氮硝胺的硝化棉和硝化甘油基火药样品装入一个由杯身和帽盖组成的反应器中,将不含叠氮硝胺的硝化棉和硝化甘油基火药装入另一个反应器,均在100℃加热8h,冷却至室温后采气检测。通过比较两种样品分解气中CO<sub>2</sub>含量,可知叠氮硝胺对硝化棉和硝化甘油基火药贮存安定性的影响。本发明是根据叠氮硝胺分解机理不同于硝化甘油设计的,能避免真空安定性试验对叠氮硝胺使硝化棉和硝化甘油基火药贮存安定性变坏的误判。

1. 一种叠氮硝胺对硝化棉和硝化甘油基火药贮存安定性影响的测评方法,其特征在于,该方法使用的装置包括杯身(1)、帽盖(2)、抽气口(3)、加热炉(4)、采气装置(5)和气相色谱仪(6);

所述杯身(1)为圆桶体,杯身(1)壁厚2.5mm、内径25mm、外高80mm、底厚3mm,杯身(1)外表面上端部是第一外螺纹区,第一外螺纹区高度为10mm,杯身(1)的材质为316不锈钢;

所述帽盖(2)外径36mm、外高15mm、内深10.5mm,帽盖(2)从底端往上有高度为8mm的第二内螺纹区,第二内螺纹区与杯身(1)的第一外螺纹区的螺纹匹配,帽盖(2)上表面圆心处有直径为1mm的气孔;帽盖(2)内部最上端有第二密封圈,第二密封圈的外径30mm、内径26mm、厚度3mm;第二密封垫材质为硅橡胶,其余材质均为316不锈钢;

帽盖(2)位于杯身(1)的正上方;

所述抽气口(3)由上下两部分组成,抽气口(3)下部分为抽气管,抽气口(3)上部分为世伟洛克快速接头A部分;抽气口(3)材质为316不锈钢;抽气管长度为100mm,抽气管上端连着世伟洛克快速接头A部分,世伟洛克快速接头A部分起到密封抽气管的作用;

抽气口(3)位于帽盖(2)的正上方,抽气管下端焊接在帽盖(2)上表面圆心,抽气管内部与帽盖(2)的气孔相通;

1个杯身(1)、1个帽盖(2)和1个抽气口(3)组成1个反应器;

所述加热炉(4)由上中下三部分组成,加热炉(4)的下部分为加热体,加热炉(4)的中部分为防护板,加热炉(4)的上部分为保温盖;加热体为圆柱体,加热体上平面均匀分布放样孔,放样孔深度90mm、直径38mm,加热体侧面左上端和右上端各有1个铰链快锁扣A部分;防护板为曲面,与加热体外侧面曲度一致,防护板焊接在加热体上表面外圈处;防护板宽度200mm、厚度5mm、高出加热体上平面200mm,材质为316不锈钢;保温盖为扁圆柱体,直径和加热体一致;保温盖不与加热体和防护板连接;保温盖侧面左端点和右端点各有1个铰链快锁扣B部分,铰链快锁扣B部分和加热体的铰链快锁扣A部分相匹配;

杯身(1)位于加热炉(4)放样孔的正上方;

所述采气装置(5)由左中右三部分组成,采气装置(5)的左部分为采气管,采气装置(5)的中部分为定量管,采气装置(5)的右部分为抽气泵;采气管由聚四氟乙烯管路和世伟洛克快速接头B部分构成;聚四氟乙烯管路的左端连接着世伟洛克快速接头B部分,世伟洛克快速接头B部分与抽气口(3)的世伟洛克快速接头A部分相匹配;聚四氟乙烯管路右端通过定量管与抽气泵相连,定量管容积为0.5mL;

采气装置(5)中的定量管、抽气泵置于气相色谱仪(6)内部,采气管位于气相色谱仪(6)外部;采气装置(5)不与杯身(1)、帽盖(2)、抽气口(3)、加热炉(4)连接;

所述气相色谱仪(6)包括色谱柱、热导检测器、工作站;工作站的工作包括控制抽气泵开启、定量管进样、色谱柱温度调节、热导检测器温度调节、记录色谱峰面积;

气相色谱仪(6)不与杯身(1)、帽盖(2)、抽气口(3)、加热炉(4)连接;

具体包括以下步骤:

步骤1,处理不含叠氮硝胺DIANP的硝化棉NC和硝化甘油NG基火药30克,使其长宽高不大于10mm,记为原样;处理含DIANP的NC和NG基火药30克,使其长宽高不大于10mm,标记为改性样;

步骤2,将1个杯身(1)开口朝上放在工作台上,装入10克改性样,拧紧帽盖(2)组装好反

应器；另取2个杯身(1)开口朝上放在工作台上，各装入10克原样，拧紧帽盖(2)组装好反应器，作为平行样；另组装3个不放样品的空反应器；

步骤3，加热炉(4)升温至100℃，待温度稳定后，将步骤2中组装好的3个有样品的反应器和1个空反应器放入加热炉(4)的4个放样孔，将每个反应器抽气口(3)的抽气管朝向加热体外侧压弯，使世伟洛克快速接头A部分不在加热体上方；盖上保温盖，使保温盖的2个铰链快锁扣B部分与加热体的2个铰链快锁扣A部分相对应，和上铰链快锁扣，使保温盖与加热体连接；30min后开始记录加热时间，加热8小时后打开铰链快锁扣，拿开保温盖；将每个反应器抽气口(3)的抽气管朝向上方，取出反应器，室温下放冷等待检测；在取放样操作过程中，操作者垂直站立在防护板正对面，身体离加热炉(4)防护板的距离为100~200mm；

步骤4，开启气相色谱仪(6)，设定检测器温度250℃、色谱柱温度80℃；仪器稳定后，抽气检测不加热的2个空反应器；将采气装置(5)的世伟洛克快速接头B部分插入抽气口(3)的世伟洛克快速接头A部分，采气装置(5)的采气管和反应器内部相通；气相色谱仪(6)工作站控制抽气泵，将反应器内气体从抽气口(3)抽入采气装置(5)的定量管，然后注入色谱柱分离、热导检测器检测、记录氧气和氮气色谱峰面积；比较2个空反应器氧气和氮气色谱峰面积，当2个峰面积差不超过5%时，判定仪器状态稳定，检测加热过的反应器；

步骤5，反应器冷却到室温后，开始抽气检测；将采气装置(5)的世伟洛克快速接头B部分插入抽气口(3)的世伟洛克快速接头A部分，采气装置(5)的采气管和反应器内部相通；气相色谱仪(6)工作站控制抽气泵，将反应器内气体从抽气口(3)抽入采气装置(5)的定量管，然后注入色谱柱分离、热导检测器检测、记录色谱峰面积；4个加热过的反应器内气体均按同样步骤检测；

步骤6，反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 = (CO<sub>2</sub>色谱峰面积 ÷ 1.3) ÷ 氮气和氧气色谱峰面积 × 100%；

步骤7，原样分解气中CO<sub>2</sub>含量 = 含原样的反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 - 加热过的空反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量；2个原样分解气中CO<sub>2</sub>含量的平均值作为原样分解气中CO<sub>2</sub>含量  $\omega_0$ ；2个原样分解气中CO<sub>2</sub>含量差值的绝对值记为 $\sigma$ ；

步骤8，改性样分解气中CO<sub>2</sub>含量  $\omega_1$  = 含改性样的反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 - 加热过的空反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量；

步骤9，令  $\omega_0$  减去  $\omega_1$  等于  $\Delta$ ；当  $-3\sigma \leq \Delta \leq 3\sigma$  时，评价为该含量的DIANP对NC和NG基火药贮存安定性无影响；当  $\Delta > 3\sigma$  时，评价为该含量的DIANP可以提高NC和NG基火药的贮存安定性；当  $\Delta < -3\sigma$  时，评价为该含量的DIANP会降低NC和NG基火药的贮存安定性。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，NC和NG基火药是含有NC和NG的双基火药或三基火药，含DIANP的NC和NG基火药是用DIANP代替NC和NG基火药中的部分NG后形成的改性火药。

## 一种叠氮硝胺对硝化棉和硝化甘油基火药贮存安定性影响的 测评装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于火药检测领域,主要涉及硝化棉NC和硝化甘油NG基火药安定性测评装置及方法,尤其涉及测定叠氮硝胺DIANP对NC和NG基火药贮存安定性的影响。

### 背景技术

[0002] 本专利中NC和NG基火药是指传统的双基火药、三基火药,这些火药中都含有NC和NG。

[0003] 作为能源及黏结剂的NC是刚性线型大分子,可塑性较差,加入增塑剂能改善加工及力学性能。NG是一种成熟的用于NC的含能增塑剂,但其感度较高、凝固点较高、热稳定性较差。对于NC和NG基火药而言,采用钝感含能增塑剂代替NG,在保证能量水平的基础上尽量降低NC和NG基火药感度,是火药技术发展的主要方向之一。其中DIANP(1,5-二叠氮-3-硝基氮杂戊烷)是一种新型含能增塑剂,其撞击感度、摩擦感度和热感度均小于NG,对高氮量NC的溶解能力优于NG。DIANP中的硝胺基团、叠氮基团和NC形成氢键,使NC和增塑剂的界面黏结性变好,用DIANP代替部分NG,在增塑剂总量不变时增加DIANP含量可提高NC和NG基火药的低温抗冲强度。DIANP在NC和NG基火药中展现出良好的应用前景。

[0004] 火炸药具有“长期贮存、一次使用”的特点,所以火炸药除了具有良好的功能特性外,还必须具备较好的贮存安定性。NC和NG基火药的贮存安定性主要是化学安定性,它是指在贮存期内延缓分解、防止自动发生化学变化的能力。如果DIANP会降低NC和NG基火药贮存安定性,增加NC和NG基火药的自动化学变化,将会影响DIANP的推广使用。因此,需要测定DIANP对NC和NG基火药的贮存安定性的影响。

[0005] 评价火炸药贮存安定性的方法很多,有真空安定性法(VST)、微量热法和差示扫描量热法(DSC)。其中VST具有试样量大、试验温度与火炸药生产工艺过程的工况温度相近的优点,有评价标准,是通常使用的重要评价方法之一,我国在20世纪70年代参照美军标(MIL-STD-286B)建立了方法标准,该标准支撑了我国第一代、第二代火炸药中多种配方和型号产品的研制和生产,得到了广泛的使用,是目前国内外研究和测试火炸药安定性应用最广泛的一种方法。微量热法和DSC法试样量小,仅用于火炸药产品科研阶段。

[0006] VST工作原理:将定量试样5g放置在特制的玻璃反应管中,抽成真空;在恒定温度(NC/NG基火药的温度是90℃)下,连续加热使试样受热分解,测定48h内试样放出气体的压力,然后换算成标准状态下气体的体积,以此表征火炸药试样的安定性。

[0007] 用DIANP替代NC和NG基火药中部分NG后,VST试验的放气量增加,按“原评价标准”判断,放气量增加代表有更多的NC分解,说明DIANP使NC和NG基火药贮存安定性下降。但用DSC法检测,用DIANP替代NC和NG基火药中部分NG后,热分解峰温增加,说明DIANP使NC和NG基火药贮存安定性增加。

[0008] 通过热加速老化试验,预估NC和NG基火药的安全贮存寿命,用DIANP替代NC和NG基火药中部分NG后,安全贮存寿命延长了0.34倍,安定性好的火药安全贮存寿命长,虽然热加

速老化试验预估NC和NG基火药安全贮存寿命的试验周期过长(用DIANP替代NC和NG基火药中部分NG后,在65℃的试验时间近300天),但足以证明DIANP使NC和NG基火药贮存安定性增加。

[0009] 可以看出DSC法和安全贮存寿命预估法的检测结果是一致的,而VST法的检测结果与它们相反。

[0010] 经过分析,认为这是由于DIANP的分解机理与硝酸酯不同导致的:NC和NG都属于硝酸酯化合物,受热后,分子中O-NO<sub>2</sub>分解放出NO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>对硝酸酯化合物的分解具有催化作用,为了减少这种自催化作用,在NC和NG基火药放入了1.5%的安定剂(C<sub>2</sub>),C<sub>2</sub>吸收NO<sub>2</sub>,阻止了NO<sub>2</sub>对硝酸酯化合物的催化分解;DIANP受热后,分子中-N<sub>3</sub>先分解,放出N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>不能被吸收(不能在NC和NG基火药中添加一种组分来吸收N<sub>2</sub>,因为即使能找到一种物质吸收N<sub>2</sub>,也会由于NC和NG基火药在生产装配过程中接触空气中的N<sub>2</sub>,该物质很快被消耗光、失去吸收能力)。

[0011] 用DIANP部分替换NC和NG基火药中NG形成的改性火药,与原NC和NG基火药相比,硝酸酯化合物变少,在同样的热应力下,新火药不但本身分解出的NO<sub>2</sub>气体变少,而且由于新火药产生了N<sub>2</sub>,降低了NO<sub>2</sub>的浓度,这样会导致:一是新火药中的C<sub>2</sub>消耗速度减慢,能在更长的时间里进行NO<sub>2</sub>的吸收;二是新火药中NO<sub>2</sub>的浓度较低,在C<sub>2</sub>吸收能力消失后,NO<sub>2</sub>对新火药的催化作用也会弱于原火药。因此,DIANP改善了NC和NG基火药贮存安定性,但其产气量确实有少许增加,导致VST法检测结果认为DIANP降低了NC和NG基火药的贮存安定性,可以看出,这是一种误判。

[0012] 此外,一些常规火药处于负氧平衡状态(如常规发射药体系),VST试验药量较大(5克),样品处于真空状态,与实际装药情况不符(如常规发射药是以一定规则散装在弹体里,发射药之间的空隙充满了空气)。对于负氧平衡的化合物来说,空气中的氧气影响其反应程度。因此,我们认为应该将NC和NG基火药样品放在空气环境加热进行分解,这样得到的检测结果能更准确地表征贮存安定性。

[0013] 再者,VST需要将试样连续加热48h,然后检测放气量,整个试验周期过长,不适应目前快速检测的需求。

[0014] 总之,用VST评价DIANP对NC和NG基火药贮存安定性的影响时,发现如下问题:

[0015] (1) 错误认为DIANP使得NC和NG基火药的贮存安定性变差

[0016] VST检测方法适用于含硝酸酯化合物火炸药的安定性检测,针对的是硝酸酯化合物分解会产生氮氧化物和碳氧化物气体,分解气越多说明硝酸酯化合物分解程度越大,样品的安定性越差。但是新型含能增塑剂DIANP受热初期的分解气是N<sub>2</sub>,因其不会被吸收,所以使得含DIANP的NC和NG基火药的产气量变大,会错误认为DIANP使得NC和NG基火药的贮存安定性变差。

[0017] (2) 试验过程中样品处于真空环境,与实际装药环境不符

[0018] 一些常规火药处于负氧平衡状态,在空气环境和缺氧环境反应能力不一样,在其贮存期间的缓慢的氧化分解过长中,环境中氧气的有无对其反应程度有很大影响。发射药装入弹体是处于空气氛围,因此真空环境的安定性试验结果不能更好地反应实际贮存安定性。

[0019] (3) 试验时间过长

[0020] VST需要将试样连续加热48h,然后检测压强(约5分钟)换算放气量,整个试验周期

过长,不能满足逐渐增长快速检测的需求。

### 发明内容

[0021] 为了解决现有技术的不足和缺陷,发明了一种DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响的测评装置,所述装置包含杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4、采气装置5和气相色谱仪6;

[0022] 所述杯身1为圆桶体,杯身1壁厚2.5mm、内径25mm、外高80mm、底厚3mm,杯身1外表面上端部是第一外螺纹区,第一外螺纹区高度为10mm,杯身1的材质为316不锈钢;

[0023] 所述帽盖2外径36mm、外高15mm、内深10.5mm,帽盖2从底端往上有高度为8mm的第二内螺纹区,第二内螺纹区与杯身1的第一外螺纹区的螺纹匹配,帽盖2上表面圆心处有直径为1mm的气孔;帽盖2内部最上端有第二密封圈,第二密封圈的外径30mm、内径26mm、厚度3mm;第二密封垫材质为硅橡胶,其余材质均为316不锈钢;

[0024] 帽盖2位于杯身1的正上方;

[0025] 所述抽气口3由上下两部分组成,抽气口3下部分为抽气管,抽气口3上部分为世伟洛克快速接头A部分;抽气口3材质为316不锈钢;抽气管长度为100mm,抽气管上端连着世伟洛克快速接头A部分,世伟洛克快速接头A部分起到密封抽气管的作用;

[0026] 抽气口3位于帽盖2的正上方,抽气管下端焊接在帽盖2上表面圆心,抽气管内部与帽盖2的气孔相通;

[0027] 1个杯身1、1个帽盖2和1个抽气口3组成1个反应器;

[0028] 所述加热炉4由上中下三部分组成,加热炉4的下部分为加热体,加热炉4的中部分为防护板,加热炉4的上部分为保温盖;加热体为圆柱体,加热体上平面均匀分布放样孔,放样孔深度90mm、直径38mm,加热体侧面左上端和右上端各有1个铰链快锁扣A部分;防护板为曲面,与加热体外侧面曲度一致,防护板焊接在加热体上表面外圈处;防护板宽度200mm、厚度5mm、高出加热体上平面200mm,材质为316不锈钢;保温盖为扁圆柱体,直径和加热体一致;保温盖不与加热体和防护板连接;保温盖侧面左端点和右端点各有1个铰链快锁扣B部分,铰链快锁扣B部分和加热体的铰链快锁扣A部分相匹配;

[0029] 杯身1位于加热炉4放样孔的正上方;

[0030] 所述采气装置5由左中右三部分组成,采气装置5的左部分为采气管,采气装置5的中部分为定量管,采气装置5的右部分为抽气泵;采气管由聚四氟乙烯管路和世伟洛克快速接头B部分构成;聚四氟乙烯管路的左端连接着世伟洛克快速接头B部分,世伟洛克快速接头B部分与抽气口3的世伟洛克快速接头A部分相匹配;聚四氟乙烯管路右端通过定量管与抽气泵相连,定量管容积为0.5mL;

[0031] 采气装置5中的定量管、抽气泵置于气相色谱仪6内部,采气管位于气相色谱仪6外部;采气装置5不与杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4连接;

[0032] 所述气相色谱仪6包括色谱柱、热导检测器、工作站;工作站的工作包括控制抽气泵开启、定量管进样、色谱柱温度调节、热导检测器温度调节、记录色谱峰面积;

[0033] 气相色谱仪6不与杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4连接;

[0034] 所述一种DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响的测评装置,其使用方法包括以下步骤:

[0035] 步骤1,处理不含DIANP的NC和NG基火药30克,使其长宽高不大于10mm,记为原样;处理含DIANP的NC和NG基火药30克,使其长宽高不大于10mm,标记为改性样;

[0036] 步骤2,将1个杯身1开口朝上放在工作台上,装入10g改性样,拧紧帽盖2,组装好反应器;另取2个杯身1开口朝上放在工作台上,各装入10克原样,拧紧帽盖2组装好反应器,作为平行样;另组装3个不放样品的空反应器;

[0037] 步骤3,加热炉4升温至100℃,待温度稳定后,将步骤2中组装好的3个有样品的反应器和1个空反应器放入加热炉4的4个放样孔,将每个反应器抽气口3的抽气管朝向加热体外侧压弯,使世伟洛克快速接头A部分不在加热体上方;盖上保温盖,使保温盖的2个铰链快锁扣B部分与加热体的2个铰链快锁扣A部分相对应,和上铰链快锁扣,使保温盖与加热体连接;30min后开始记录加热时间,加热8小时后打开铰链快锁扣,拿开保温盖;将每个反应器抽气口3的抽气管朝向上方,取出反应器,室温下放冷等待检测;在取放样操作过程中,操作者垂直站立在防护板正对面,身体离加热炉(4)防护板的距离为100~200mm;

[0038] 步骤4,开启气相色谱仪6,设定检测器温度250℃、色谱柱温度80℃;仪器稳定后,抽气检测不加热的2个空反应器;将采气装置5的世伟洛克快速接头B部分插入抽气口3的世伟洛克快速接头A部分,采气装置5的采气管和反应器内部相通;气相色谱仪6工作站控制抽气泵,将反应器内气体从抽气口3抽入采气装置5的定量管,然后注入色谱柱分离、热导检测器检测、记录氧气和氮气色谱峰面积;比较2个空反应器氧气和氮气色谱峰面积,当2个峰面积差不超过5%时,判定仪器状态稳定,检测加热过的反应器;

[0039] 步骤5,反应器冷却到室温后,开始抽气检测;将采气装置5的世伟洛克快速接头B部分插入抽气口3的世伟洛克快速接头A部分,采气装置5的采气管和反应器内部相通;气相色谱仪6工作站控制抽气泵,将反应器内气体从冷却管3抽入采气装置5的定量管,然后注入色谱柱分离、热导检测器检测、记录色谱峰面积;4个加热过的反应器内气体均按同样步骤检测;

[0040] 步骤6,反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 = (CO<sub>2</sub>色谱峰面积 ÷ 1.3) ÷ 氮气和氧气色谱峰面积 × 100%;

[0041] 步骤7,原样分解气中CO<sub>2</sub>含量 = 含原样的反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 - 加热过的空反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量;2个原样分解气中CO<sub>2</sub>含量的平均值作为原样分解气中CO<sub>2</sub>含量 $\omega_0$ ;2个原样分解气中CO<sub>2</sub>含量差值的绝对值记为 $\sigma$ ;

[0042] 步骤8,改性样分解气中CO<sub>2</sub>含量 $\omega_1$  = 含改性样的反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 - 加热过的空反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量;

[0043] 步骤9,令 $\omega_0$ 减去 $\omega_1$ 等于 $\Delta$ ;当 $-3\sigma \leq \Delta \leq 3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP对NC和NG基火药贮存安定性无影响;当 $\Delta > 3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP可以提高NC和NG基火药的贮存安定性;当 $\Delta < -3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP会降低NC和NG基火药的贮存安定性。

[0044] 发明的一种DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响的测评装置及方法,其特征在于,NC和NG基火药是含有NC和NG的双基火药或三基火药,含DIANP的NC和NG基火药是用DIANP代替NC和NG基火药中的部分NG后形成的改性火药。

[0045] 本发明在解决目前方法的缺陷时,主要关注了以下问题并进行了相应的技术设计:

[0046] (1) 通过增加试样量和加热温度的方法,缩短检测时间

[0047] VST是将5克试样量在90℃加热48小时,检测试样产生的气体量。在产气量不变的情况下,可以通过两种方式缩短加热时间:第一种是增加试样量,试样量越大同样的加热条件下产气量越多;第二种是根据“时温等效”原理,即对于反应深度一定的物理化学反应来说,增加反应温度等效于缩短反应时间,可以采用温度系数法计算,计算公式如下:

$$[0048] \quad \tau = \tau_{90} \times \gamma^{\frac{90-T}{10}}$$

[0049] 式中: $\tau$ 为新设定加热温度T下的加热时间; $\tau_{90}$ 为90℃的加热时间48小时;T为新设定加热温度; $\gamma$ 为温度系数,即温度每增加10℃到达同样反应深度的时间 $\tau$ 缩短的倍数,NC和NG基火药的 $\gamma$ 一般取3。

[0050] 在通过增加试样量缩短检测时间时,需注意的:加热火药样品存在较高的安全风险,为了保证安全,火炸药实验室都有样品定量要求,如果样品量过大,需要更多的房间更多的加热设备,性价比较低,最终确定试样量为10克。

[0051] 在通过增加反应温度(加热温度)缩短样品分解的时间,相应地缩短检测时间时,需注意的:反应温度不能增加过高,因为NC和NG基火药在过高的反应温度(加热温度)下,其反应机理发生变化,高温下的检测结果不能表征较低温度下的安全贮存寿命,而且加热温度越高危险越大(特别是药量较大时),最终确定反应温度(加热温度)为100℃。

[0052] 为与VST试验中5克NC和NG基火药的反应深度(产气量)一致,本专利建立的加热方法为:10克试样量在100℃加热8小时。

### [0053] (2) 检测项目

[0054] VST试验检测的是分解生成的气体总体积,由于DIANP分解机理与NC和NG基火药不一样,不能用气体体积表示分解程度。NC和NG基火药中硝酸酯化合物的气体分解产物除了NO<sub>2</sub>还有CO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>不会对硝酸酯的分解产生催化作用,没有象NO<sub>2</sub>一样被吸收,因此不管是被DIANP取代部分NG的改性NC和NG基火药,还是原NC和NG基火药,可以通过CO<sub>2</sub>表征硝酸酯化合物的分解程度。分解程度大的NC和NG基火药安定性差,同样的加热条件下,NC和NG基火药分解其中CO<sub>2</sub>含量高,说明其贮存安定性差,可以据此测定DIANP对NC和NG基火药贮存安定性的影响。

### [0055] (3) 设计加热样品的反应器

[0056] VST试验中将5克试样放在玻璃材质的反应器中,在反应器的真空活塞与加热试管磨口,分别涂高真空密封脂密封,然后在90℃加热48小时。在用于本专利中的NC和NG基火药加热时,密封效果不理想,漏气概率较大,因此需设计新的用于加热样品的反应器,确保整个试验过程中不漏气。

[0057] 除了保证密封性,在设计反应器时,还需要注意的地方是:NC和NG基火药的实际装药工艺是将发射药装入弹体中,在长期贮存时弹体并不是严格密封状态,因此弹体中空气中的氧气不会被消耗完全,而在升高温度检测火药安定性时,如果反应器空间过小,氧气较少,此时NC和NG基火药受热分解程度增加,若氧气少于需氧量(反应器密封性好,反应器外氧气不会渗进器内),则反应分解产物不同于氧气充足时的分解产物,也就是加热后的反应机理不同于实际贮存时的反应机理,所以反应器的尺寸不能过小。当然,反应器的尺寸也不能过大,因为过大的反应器意味着过大尺寸的加热装置及过大面积的实验室。

[0058] 综合考虑,反应器设计为:反应器由杯身、帽盖和抽气口组成;所述杯身为圆桶体,

杯身壁厚2.5mm、内径25mm、外高80mm、底厚3mm,杯身外表面上端部是第一外螺纹区,第一外螺纹区高度为10mm,杯身的材质为316不锈钢;所述帽盖外径36mm、外高15mm、内深10.5mm,帽盖从底端往上有高度为8mm的第二内螺纹区,第二内螺纹区与杯身的第一外螺纹区的螺纹匹配,帽盖上表面圆心处有直径为1mm的气孔;帽盖内部最上端有第二密封圈,第二密封圈的外径30mm、内径26mm、厚度3mm;第二密封垫材质为硅橡胶,其余材质均为316不锈钢;帽盖位于杯身的正上方;所述抽气口由上下两部分组成,抽气口下部分为抽气管,抽气口上部分为世伟洛克快速接头A部分;抽气口材质为316不锈钢;抽气管长度为100mm,抽气管上端连着世伟洛克快速接头A部分,世伟洛克快速接头A部分起到密封抽气管的作用;抽气口位于帽盖(2)的正上方,抽气管下端焊接在帽盖上表面圆心,抽气管内部与帽盖的气孔相通。

[0059] (4) 样品处理的尺寸要求

[0060] VST试验要求大颗粒火药和药柱进行粉碎,通过试验筛(筛网为SSW1.40/0.71GB 6004-1985),取筛下试样,可见试样尺寸非常小。

[0061] 对于某些稍大尺寸的钝感NC和NG基火药来说(例如,钝感NC基发射药生产的最后工序,是采用浸泡的方式对发射药表面进行钝化,发射药表面会形成一层钝化膜,钝化膜有利于提高发射药的贮存安定性),若在安定性检测时,粉碎处理这类发射药时,会破坏其钝化膜,粉碎程度越高破坏越严重、安定性检测结果越偏离实际贮存情况。

[0062] 再者,VST中样品处于真空状态,主要是无氧条件下的自身反应,颗粒大小对反应结果的影响相对较小;而本专利中样品处于空气中,样品尺寸不同,意味着其与空气的接触面大小不同,对其化学反应的影响也不同,即小尺寸的反应与实际大尺寸贮存情况明显不同,小尺寸的检测结果会明显不同于实际贮存情况。

[0063] 因此本专利不采用粉碎处理试样的办法。

[0064] 另一方面,过大尺寸的样品对应过大反应器体积和加热装置,所以样品的尺寸也不能过大。为了避免药型尺寸的影响,应保证加入DIANP的新药和没加DIANP的原药处理成相同的尺寸。

[0065] 最终确定样品处理成“长宽高不大于10mm”即可。

[0066] (5) 保证试验过程的安全性

[0067] 与VST试验相比,本专利增加药量为10克、样品尺寸较大、加热温度为100℃,加之绝大多数NC和NG基火药是热的不良导体,有可能发生样品中某处热累积,反应速度加快,产气量快速增加,若帽盖和杯身之间的螺纹滑丝,气体有可能使帽盖蹦出伤人,因此有必要在设计加热炉时采取一些安全措施。

[0068] 为此在加热炉上增加了防护板,并规定了使用方法,万一帽盖蹦出,防护板可阻挡其伤人,具体措施为:“防护板为曲面,与加热体外侧面曲度一致,防护板焊接在加热体上表面外圈处;防护板宽度200mm、厚度5mm、高出加热体上平面200mm,材质为316不锈钢……在取放样操作过程中,操作者垂直站立在防护板正对面,身体离加热炉(4)防护板的距离为100~200mm”。

[0069] (6) 保证检测结果的准确度

[0070] 本专利是通过检测NC和NG基火药受热产生的分解气来判定贮存安定性,按加热产气、采气注入色谱仪、色谱仪检测、色谱检测数据处理、评判依据确定共5个环节分析,提高测评结果的准确度需要采取以下控制措施:

### [0071] I. 加热产气环节

[0072] 保证样品受热均匀、反应器密封性好,即使放入不同的反应器内,样品受热分解的产气量也不会有明显差异。本专利采用的控制措施为:反应器材质为316不锈钢,导热性好;加热炉放样孔深度90mm、直径38mm,可以把整个反应器放入放样孔;加热炉上面有保温盖保温。

### [0073] II. 采气注入色谱仪环节

[0074] 采集样品产生的分解气注入气相色谱仪,使用自动进样而不是手动进样,能减少从反应器中抽气时的漏气率。

[0075] 自动进样是通过世伟洛克快速接头实现的。世伟洛克快速接头分为A部分和B部分。世伟洛克快速接头A部分固定在反应器上,世伟洛克快速接头B部分固定在气相色谱仪上。世伟洛克快速接头A部分和世伟洛克快速接头B部分匹配,在不和B部分连接时,A部分具有密封性,将抽气管的端口封住,这样杯身1和帽盖2拧紧后,杯身1、帽盖2、抽气口3组成了一个封闭的空间,空间内的气体不与大气相通。只有当世伟洛克快速接头B部分插入世伟洛克快速接头A部分后,世伟洛克快速接头A部分不再具有密封作用,成为一个通路。此时抽气泵工作,将反应器内气体由采气管进入定量管,然后自动注入色谱柱分离、热导检测器检测。

[0076] 抽气泵内置在气相色谱仪中,气相色谱工作站控制抽气泵抽气,反应器内气体进入采气管、抽气泵,初段气体由于与采气管中原先空气混合,因不等同于反应器内气体不能用于定量检测,只能取中段气体送入定量管,然后自动注入色谱仪进行检测。加之装置中采气管也需要“浪费”一定的气体,所以抽气泵从反应器中抽取的气量会远大于进入色谱的气量。

[0077] 因为分解气中CO<sub>2</sub>含量较低,色谱仪配备的是热导检测器TCD,TCD的灵敏度较低,所以用色谱检测的气量不能过少,否则会出现检测不出CO<sub>2</sub>的情况(检测限过高)。但是检测的气量太大,反应器有可能成为较强的负压,也不利于准确定量。因此要确定合适的色谱检测的气量。综合考虑,最终确定检测气量定为0.5mL。

### [0078] III. 色谱仪检测环节

[0079] 一般在用气相色谱检测气体含量时,判据测定结果有效的方法是“每个样品重复抽气测试2次,当两峰面积差不超过5%时,测定结果有效”。在采用本发明方法自动抽气进样时,极有可能因为反应罐内气量不够检测2次,因此需重新建立“测定结果有效判据”。

[0080] 设计了测试帽盖,测试帽盖比本发明的帽盖多了一个换气孔,换气孔内径为0.1mm,位于具测试帽盖圆心5mm处(用凡士林塞住换气孔)。用测试帽盖,代替本发明中的帽盖,组装反应器,用本发明连续检测空反应器中气体,共检测6次,CO<sub>2</sub>色谱峰面积分别为65207、64867、65195、65535、65681、66191,氧气和空气色谱峰面积分别为84485027、83299734、83292731、83856192、83662190、83461735,计算可得CO<sub>2</sub>含量为0.059%、0.060%、0.060%、0.060%、0.060%、0.061%。说明当待测气体组成无变化时,只要装置达到稳定状态,检测数据很稳定。同理,只要装置达到稳定状态,即使检测气量为0.5mL,每个反应器内的气体只能进样检测1次。

[0081] 在上面的空反应器试验中:CO<sub>2</sub>色谱峰面积检测结果中,6个色谱峰面积最小的是64867,最大的是66191,两峰面积差为2.0%;氧气和氮气色谱峰面积最小的是83292731,最

大的是84485027,两峰面积差为1.4%。 $\text{CO}_2$ 色谱峰面积差值、氧气和氮气色谱峰面积差值都满足“每个样品罐重复抽气测试2次,当两峰面积差不超过5%时,测定结果有效”,说明本发明自动抽气、进样的操作,重复性非常好,空反应器内气体的 $\text{CO}_2$ 色谱峰面积、氧气和氮气色谱峰面积都可表征仪器状态的稳定程度。

[0082] 考虑到一些实验室空气中 $\text{CO}_2$ 可能过低,因此确定用氧气和氮气色谱峰面积表征仪器状态的稳定程度,故“测定结果有效”的新判据确定为:“检测2个空的未加热的反应器中的气体,当2次检测的氧气和氮气色谱峰面积差不超过5%时,判定仪器状态稳定,可以开始检测样品的分解气体。”

[0083] IV. 色谱检测数据处理环节

[0084] 本专利气相色谱配备的检测器是热导检测器TCD,TCD对任何气体均可产生响应,根据不同气体的导热系数得到响应信号,但是每种气体的导热系数有少许差异,即不同组分的色谱峰面积的比值并不恰好等于它们的体积比值(体积含量)。

[0085] 本专利采取的具体措施是查阅资料,对色谱峰面积进行修正,使计算结果等于它们的体积比值(体积含量),具体措施是:“气体中 $\text{CO}_2$ 体积含量 = ( $\text{CO}_2$ 色谱峰面积  $\div$  1.3)  $\div$  氧气和氮气色谱峰面积  $\times$  100%”。另外,空气里有少许 $\text{CO}_2$ 气体,需要从分解气中扣除。

[0086] 经过上述两个措施后得到分解气中 $\text{CO}_2$ 含量准确度更高。

[0087] V. 评判依据确定环节

[0088] 误差分为系统误差、随机误差、粗大误差,即使采取了前述4个环节的技术控制措施,检测结果仍具有一定的随机误差。在最终评判时,必须避免由于随机误差对判断结果的误判。

[0089] 本专利通过2个原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量差值的绝对值 $\sigma$ 的方法确定随机误差。根据经验,检测中通过这种方式确定随机误差,一般需要乘以一个2~3的系数,考虑到改性样和原样有一些差异,稳妥起见,确定随机误差为 $3\sigma$ ,具体评判依据是:“2个原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量的平均值作为原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量 $\omega_0$ ……改性样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量 $\omega_1$ ……令 $\omega_0$ 减去 $\omega_1$ 等于 $\Delta$ ;当 $-3\sigma \leq \Delta \leq 3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP对NC和NG基火药贮存安定性无影响;当 $\Delta > 3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP可以提高NC和NG基火药的贮存安定性;当 $\Delta < -3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP会降低NC和NG基火药的贮存安定性”

[0090] 通过关注以上问题并进行了相应的技术设计,本发明获得了一种DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响的测评装置及方法。本发明的有益效果体现在以下几个方面:

[0091] (1) 准确客观测评DIANP对NC和NG基火药贮存安定性的影响

[0092] 根据DIANP和硝酸酯物质的分解特性,确定通过 $\text{CO}_2$ 表征NC和NG基火药的分解程度,分解程度大的NC和NG基火药安定性差。同样的加热条件下,NC和NG基火药分解其中 $\text{CO}_2$ 含量高,说明其贮存安定性差,据此测评DIANP对NC和NG基火药贮存安定性的影响,避开了 $\text{N}_2$ 不被吸收导致产气量增加(VST法)的误判。

[0093] 通过加热产气、采气注入色谱仪、色谱仪检测、色谱检测数据处理、评判依据确定共5个环节采取的技术控制措施,保证了测评结果的准确度高。

[0094] (2) 试验过程中样品处于较充足的空气环境,与实际装药环境相符

[0095] 通过反应器的设计,保证了样品在加热过程中处于充裕的空气氛围,检测结果更能反应NC和NG基火药的实际贮存安定性。

[0096] 本方法修改了VST中对样品尺寸的要求,避免了空气环境中,由于样品尺寸过小导致检测结果与实际贮存情况不符的偏差。

[0097] 实验室检测结果与实际情况相符,也是进一步提高了测评结果的准确度。

[0098] (3) 试验时间大幅度缩短

[0099] 通过增加样品量、加热温度、安全保障等设计,在保证反应机理与常温实际贮存状态下一致、试验过程安全的前提下,样品的持续加热时间由VST法的48h缩短为8h,整个试验时间仅为之前的六分之一(VST中检测压强的时间和本专利色谱检测时间均为5分钟),大幅度缩短了整个试验周期。

## 附图说明

[0100] 图1为装置示意图。1、杯身,2、帽盖,3、抽气口,4、加热炉,5、采气装置,6、气相色谱仪。

[0101] 图2为样品分解气和空气的色谱图。

## 具体实施方式

[0102] 下面结合附图及优选实施例对本发明作进一步的详述。

[0103] 实施例1

[0104] 用DIANP替换某NC基发射药(属三基火药,NG 16%、NC 29.5%、硝基胍47%,其余组分7.5%)中质量分数为3%的NG制得改性发射药,用本专利测评DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响。

[0105] 如图1所示,一种DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响的测评装置,所述装置包括包含杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4、采气装置5和气相色谱仪6;

[0106] 所述杯身1为圆桶体,杯身1壁厚2.5mm、内径25mm、外高80mm、底厚3mm,杯身1外表面上端部是第一外螺纹区,第一外螺纹区高度为10mm,杯身1的材质为316不锈钢;

[0107] 所述帽盖2外径36mm、外高15mm、内深10.5mm,帽盖2从底端往上有高度为8mm的第二内螺纹区,第二内螺纹区与杯身1的第一外螺纹区的螺纹匹配,帽盖2上表面圆心处有直径为1mm的气孔;帽盖2内部最上端有第二密封圈,第二密封圈的外径30mm、内径26mm、厚度3mm;第二密封垫材质为硅橡胶,其余材质均为316不锈钢;

[0108] 帽盖2位于杯身1的正上方;

[0109] 所述抽气口3由上下两部分组成,抽气口3下部分为抽气管,抽气口3上部分为世伟洛克快速接头A部分;抽气口3材质为316不锈钢;抽气管长度为100mm,抽气管上端连着世伟洛克快速接头A部分,世伟洛克快速接头A部分起到密封抽气管的作用;

[0110] 抽气口3位于帽盖2的正上方,抽气管下端焊接在帽盖2上表面圆心,抽气管内部与帽盖2的气孔相通;

[0111] 1个杯身1、1个帽盖2和1个抽气口3组成1个反应器;

[0112] 所述加热炉4由上中下三部分组成,加热炉4的下部分为加热体,加热炉4的中部分为防护板,加热炉4的上部分为保温盖;加热体为圆柱体,加热体上平面均匀分布放样孔,放样孔深度90mm、直径38mm,加热体侧面左上端和右上端各有1个铰链快锁扣A部分;防护板为曲面,与加热体外侧面曲度一致,防护板焊接在加热体上表面外圈处;防护板宽度200mm、厚

度5mm、高出加热体上平面200mm,材质为316不锈钢;保温盖为扁圆柱体,直径和加热体一致;保温盖不与加热体和防护板连接;保温盖侧面左端点和右端点各有1个铰链快锁扣B部分,铰链快锁扣B部分和加热体的铰链快锁扣A部分相匹配;

[0113] 杯身1位于加热炉4放样孔的正上方;

[0114] 所述采气装置5由左中右三部分组成,采气装置5的左部分为采气管,采气装置5的中部分为定量管,采气装置5的右部分为抽气泵;采气管由聚四氟乙烯管路和世伟洛克快速接头B部分构成;聚四氟乙烯管路的左端连接着世伟洛克快速接头B部分,世伟洛克快速接头B部分与抽气口3的世伟洛克快速接头A部分相匹配;聚四氟乙烯管路右端通过定量管与抽气泵相连,定量管容积为0.5mL;

[0115] 采气装置5中的定量管、抽气泵置于气相色谱仪6内部,采气管位于气相色谱仪6外部;采气装置5不与杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4连接;

[0116] 所述气相色谱仪6包括色谱柱、热导检测器、工作站;工作站的工作包括控制抽气泵开启、定量管进样、色谱柱温度调节、热导检测器温度调节、记录色谱峰面积;

[0117] 气相色谱仪6不与杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4连接;

[0118] 所述一种DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响的测评装置,其使用方法包括以下步骤:

[0119] 步骤1,处理不含DIANP的某NC基发射药30克,使其长宽高不大于10mm,记为原样;处理含DIANP的改性发射药30克,使其长宽高不大于10mm,标记为改性样;

[0120] 步骤2,将1个杯身1开口朝上放在工作台上,装入10克改性样,拧紧帽盖2组装好反应器;另取2个杯身1开口朝上放在工作台上,各装入10克原样,拧紧帽盖2组装好反应器,作为平行样;另组装3个不放样品的空反应器;

[0121] 步骤3,加热炉4升温至100℃,待温度稳定后,将步骤2中组装好的3个有样品的反应器和1个空反应器放入加热炉4的4个放样孔,将每个反应器抽气口3的抽气管朝向加热体外侧压弯,使世伟洛克快速接头A部分不在加热体上方;盖上保温盖,使保温盖的2个铰链快锁扣B部分与加热体的2个铰链快锁扣A部分相对应,和上铰链快锁扣,使保温盖与加热体连接;30min后开始记录加热时间,加热8小时后打开铰链快锁扣,拿开保温盖;将每个反应器抽气口3的抽气管朝向上方,取出反应器,室温下放冷等待检测;在取放样操作过程中,操作者垂直站立在防护板正对面,身体离加热炉4防护板的距离为100~200mm;

[0122] 步骤4,开启气相色谱仪6,设定检测器温度250℃、色谱柱温度80℃;仪器稳定后,抽气检测不加热的2个空反应器;将采气装置5的世伟洛克快速接头B部分插入抽气口3的世伟洛克快速接头A部分,采气装置5的采气管和反应器内部相通;气相色谱仪6工作站控制抽气泵,将反应器内气体从抽气口3抽入采气装置5的定量管,然后注入色谱柱分离、热导检测器检测、记录氧气和氮气色谱峰面积;比较2个空反应器氧气和氮气色谱峰面积,当2个峰面积差不超过5%时,判定仪器状态稳定,检测加热过的反应器;

[0123] 步骤5,反应器冷却到室温后,开始抽气检测;将采气装置5的世伟洛克快速接头B部分插入抽气口3的世伟洛克快速接头A部分,采气装置5的采气管和反应器内部相通;气相色谱仪6工作站控制抽气泵,将反应器内气体从冷却管3抽入采气装置5的定量管,然后注入色谱柱分离、热导检测器检测、记录色谱峰面积,色谱图见图2;4个加热过的反应器内气体均按同样步骤检测;

[0124] 步骤6,反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 = (CO<sub>2</sub>色谱峰面积 ÷ 1.3) ÷ 氮气和氧气色谱峰面积 × 100%;

[0125] 步骤7,原样分解气中CO<sub>2</sub>含量 = 含原样的反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 - 加热过的空反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量;2个原样分解气中CO<sub>2</sub>含量的平均值作为原样分解气中CO<sub>2</sub>含量  $\omega_0$ ;2个原样分解气中CO<sub>2</sub>含量差值的绝对值记为 $\sigma$ ;

[0126] 步骤8,改性样分解气中CO<sub>2</sub>含量  $\omega_1$  = 含改性样的反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 - 加热过的空反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量;

[0127] 步骤9,令  $\omega_0$  减去  $\omega_1$  等于  $\Delta$ ; 当  $-3\sigma \leq \Delta \leq 3\sigma$  时,评价为该含量的DIANP对NC和NG基火药贮存安定性无影响;当  $\Delta > 3\sigma$  时,评价为该含量的DIANP可以提高NC和NG基火药的贮存安定性;当  $\Delta < -3\sigma$  时,评价为该含量的DIANP会降低NC和NG基火药的贮存安定性。

[0128] 本实施例检测结果:原样分解气中CO<sub>2</sub>含量分别为0.69%、0.80%,平均值0.74%为原样分解气中CO<sub>2</sub>含量  $\omega_0$ ,2个原样分解气中CO<sub>2</sub>含量差值的绝对值 $\sigma$ 为0.11%, $3\sigma$ 为0.33%;改性样分解气中CO<sub>2</sub>含量  $\omega_1$ 为0.51%; $\Delta$  ( $\omega_0$ 减去 $\omega_1$ )等于0.23% < 0.33%。因此认评价为3%的DIANP对NC基发射药(属三基火药)的贮存安定性无影响。检测结果与DSC法检测结果一致。

[0129] 实施例2

[0130] 用DIANP替换某NC基推进剂(属双基火药,NG 26.7%、NC 56.0%、其余组分17.3%)中质量分数为10%的NG制得改性推进剂,用本专利测评DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响。

[0131] 如图1所示,一种DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响的测评装置,所述装置包括包含杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4、采气装置5和气相色谱仪6;

[0132] 所述杯身1为圆桶体,杯身1壁厚2.5mm、内径25mm、外高80mm、底厚3mm,杯身1外表面上端部是第一外螺纹区,第一外螺纹区高度为10mm,杯身1的材质为316不锈钢;

[0133] 所述帽盖2外径36mm、外高15mm、内深10.5mm,帽盖2从底端往上有高度为8mm的第二内螺纹区,第二内螺纹区与杯身1的第一外螺纹区的螺纹匹配,帽盖2上表面圆心处有直径为1mm的气孔;帽盖2内部最上端有第二密封圈,第二密封圈的外径30mm、内径26mm、厚度3mm;第二密封垫材质为硅橡胶,其余材质均为316不锈钢;

[0134] 帽盖2位于杯身1的正上方;

[0135] 所述抽气口3由上下两部分组成,抽气口3下部分为抽气管,抽气口3上部分为世伟洛克快速接头A部分;抽气口3材质为316不锈钢;抽气管长度为100mm,抽气管上端连着世伟洛克快速接头A部分,世伟洛克快速接头A部分起到密封抽气管的作用;

[0136] 抽气口3位于帽盖2的正上方,抽气管下端焊接在帽盖2上表面圆心,抽气管内部与帽盖2的气孔相通;

[0137] 1个杯身1、1个帽盖2和1个抽气口3组成1个反应器;

[0138] 所述加热炉4由上中下三部分组成,加热炉4的下部分为加热体,加热炉4的中部分为防护板,加热炉4的上部分为保温盖;加热体为圆柱体,加热体上平面均匀分布放样孔,放样孔深度90mm、直径38mm,加热体侧面左上端和右上端各有1个铰链快锁扣A部分;防护板为曲面,与加热体外侧面曲度一致,防护板焊接在加热体上表面外圈处;防护板宽度200mm、厚度5mm、高出加热体上平面200mm,材质为316不锈钢;保温盖为扁圆柱体,直径和加热体一

致;保温盖不与加热体和防护板连接;保温盖侧面左端点和右端点各有1个铰链快锁扣B部分,铰链快锁扣B部分和加热体的铰链快锁扣A部分相匹配;

[0139] 杯身1位于加热炉4放样孔的正上方;

[0140] 所述采气装置5由左中右三部分组成,采气装置5的左部分为采气管,采气装置5的中部分为定量管,采气装置5的右部分为抽气泵;采气管由聚四氟乙烯管路和世伟洛克快速接头B部分构成;聚四氟乙烯管路的左端连接着世伟洛克快速接头B部分,世伟洛克快速接头B部分与抽气口3的世伟洛克快速接头A部分相匹配;聚四氟乙烯管路右端通过定量管与抽气泵相连,定量管容积为0.5mL;

[0141] 采气装置5中的定量管、抽气泵置于气相色谱仪6内部,采气管位于气相色谱仪6外部;采气装置5不与杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4连接;

[0142] 所述气相色谱仪6包括色谱柱、热导检测器、工作站;工作站的工作包括控制抽气泵开启、定量管进样、色谱柱温度调节、热导检测器温度调节、记录色谱峰面积;

[0143] 气相色谱仪6不与杯身1、帽盖2、抽气口3、加热炉4连接;

[0144] 所述一种DIANP对NC和NG基火药贮存安定性影响的测评装置,其使用方法包括以下步骤:

[0145] 步骤1,处理不含DIANP的某NC基推进剂30克,使其长宽高不大于10mm,记为原样;处理含DIANP的改性推进剂30克,使其长宽高不大于10mm,标记为改性样;

[0146] 步骤2,将1个杯身1开口朝上放在工作台上,装入10克改性样,拧紧帽盖2组装好反应器;另取2个杯身1开口朝上放在工作台上,各装入10克原样,拧紧帽盖2组装好反应器,作为平行样;另组装3个不放样品的空反应器;

[0147] 步骤3,加热炉4升温至100℃,待温度稳定后,将步骤2中组装好的3个有样品的反应器和1个空反应器放入加热炉4的4个放样孔,将每个反应器抽气口3的抽气管朝向加热体外侧压弯,使世伟洛克快速接头A部分不在加热体上方;盖上保温盖,使保温盖的2个铰链快锁扣B部分与加热体的2个铰链快锁扣A部分相对应,和上铰链快锁扣,使保温盖与加热体连接;30min后开始记录加热时间,加热8小时后打开铰链快锁扣,拿开保温盖;将每个反应器抽气口3的抽气管朝向上方,取出反应器,室温下放冷等待检测;在取放样操作过程中,操作者垂直站立在防护板正对面,身体离加热炉4防护板的距离为100~200mm;

[0148] 步骤4,开启气相色谱仪6,设定检测器温度250℃、色谱柱温度80℃;仪器稳定后,抽气检测不加热的2个空反应器;将采气装置5的世伟洛克快速接头B部分插入抽气口3的世伟洛克快速接头A部分,采气装置5的采气管和反应器内部相通;气相色谱仪6工作站控制抽气泵,将反应器内气体从抽气口3抽入采气装置5的定量管,然后注入色谱柱分离、热导检测器检测、记录氧气和氮气色谱峰面积;比较2个空反应器氧气和氮气色谱峰面积,当2个峰面积差不超过5%时,判定仪器状态稳定,检测加热过的反应器;

[0149] 步骤5,反应器冷却到室温后,开始抽气检测;将采气装置5的世伟洛克快速接头B部分插入抽气口3的世伟洛克快速接头A部分,采气装置5的采气管和反应器内部相通;气相色谱仪6工作站控制抽气泵,将反应器内气体从冷却管3抽入采气装置5的定量管,然后注入色谱柱分离、热导检测器检测、记录色谱峰面积;4个加热过的反应器内气体均按同样步骤检测;

[0150] 步骤6,反应器气体中CO<sub>2</sub>体积含量 = (CO<sub>2</sub>色谱峰面积 ÷ 1.3) ÷ 氮气和氧气色谱峰

面积 $\times 100\%$ ;

[0151] 步骤7,原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量=含原样的反应器气体中 $\text{CO}_2$ 体积含量-加热过的空反应器气体中 $\text{CO}_2$ 体积含量;2个原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量的平均值作为原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量 $\omega_0$ ;2个原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量差值的绝对值记为 $\sigma$ ;

[0152] 步骤8,改性样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量 $\omega_1$ =含改性样的反应器气体中 $\text{CO}_2$ 体积含量-加热过的空反应器气体中 $\text{CO}_2$ 体积含量;

[0153] 步骤9,令 $\omega_0$ 减去 $\omega_1$ 等于 $\Delta$ ;当 $-3\sigma \leq \Delta \leq 3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP对NC和NG基火药贮存安定性无影响;当 $\Delta > 3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP可以提高NC和NG基火药的贮存安定性;当 $\Delta < -3\sigma$ 时,评价为该含量的DIANP会降低NC和NG基火药的贮存安定性。

[0154] 本实施例检测结果:原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量分别为1.32%、1.45%,平均值1.38%为原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量 $\omega_0$ ,2个原样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量差值的绝对值 $\sigma$ 为0.13%, $3\sigma$ 为0.39%;改性样分解气中 $\text{CO}_2$ 含量 $\omega_1$ 为0.75%; $\Delta$ ( $\omega_0$ 减去 $\omega_1$ )等于0.63% $> 0.39\%$ 。因此认评价为10%的DIANP可以提供NC基推进剂(属双基火药)的贮存安定性。检测结果与DSC法检测结果一致。

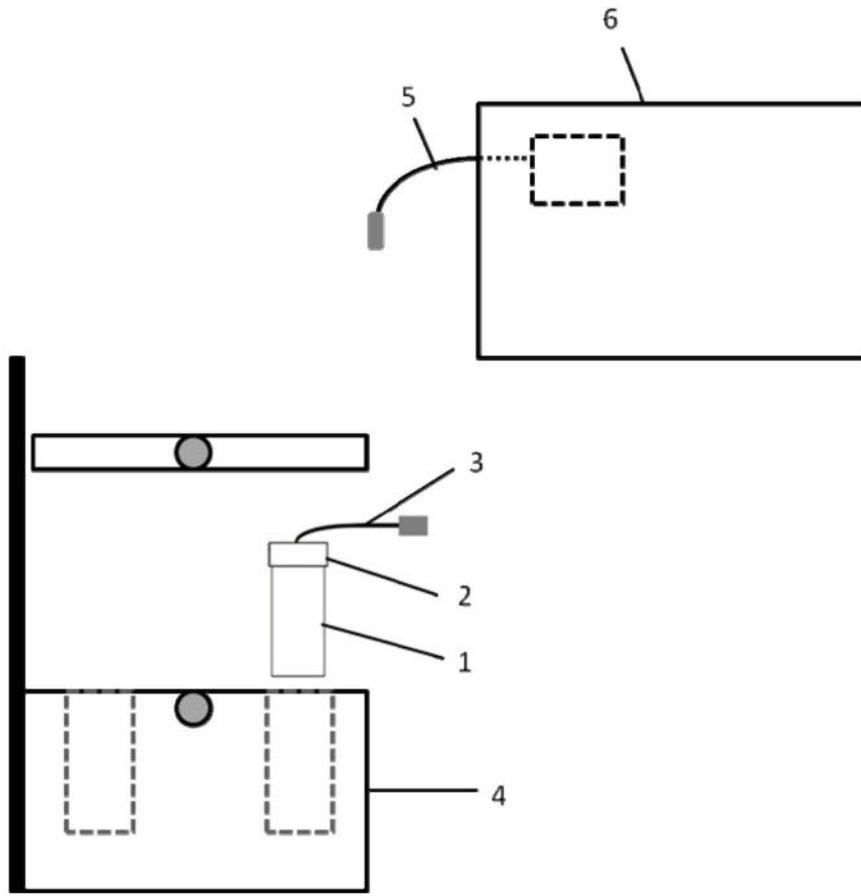


图1

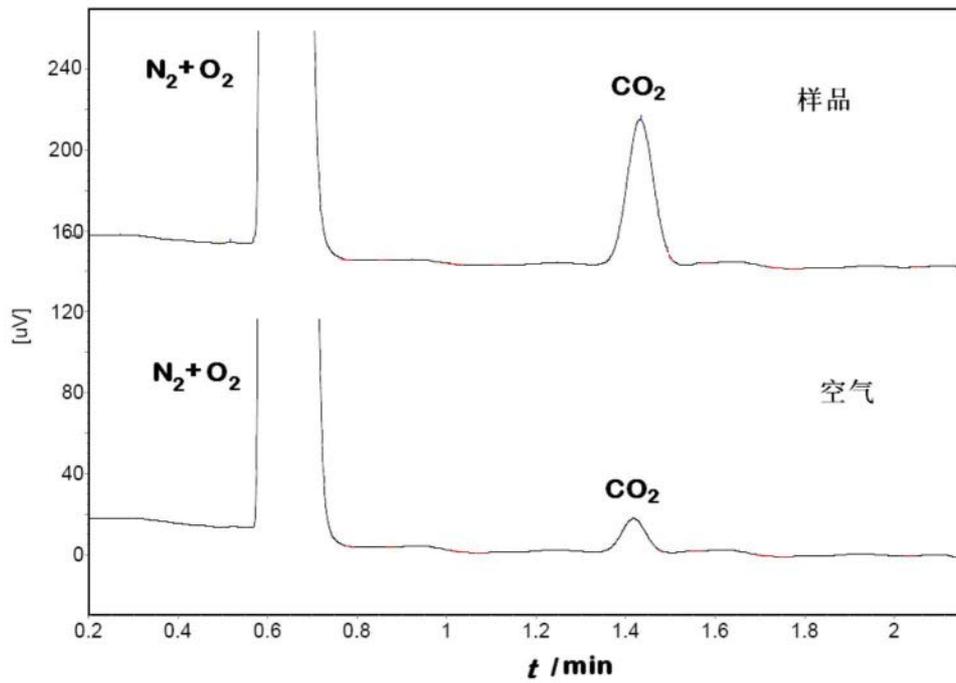


图2