

高氯酸铵与 HMX 和 RDX 的相互作用*

刘子如¹, 阴翠梅¹, 孔扬辉¹, 赵凤起¹, 罗 阳¹, 周 琥²

(1. 西安近代化学研究所 陕西 西安 710065; 2. 华中理工大学 煤燃烧国家实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 用热重-微商热重分析 (TG-DTG)、高压差示扫描量热仪 PDSC 和差热分析-热重分析-傅立叶红外联用技术 (DTA-TGA-FTIR), 研究了高氯酸铵 (AP) 与 HMX 和 RDX 的互相作用。热分析和分解气体原位实时红外跟踪分析的结果表明, AP 与 HMX 和 RDX 之间存在着强烈的作用。提高压力使 AP 对 HMX 的加速分解作用减弱, 而使 HMX 对 AP 分解作用增强。从它们的分解机理解释了这些结果。

关键词: 高氯酸铵; 硝胺; 热分解; 热分析; 红外技术

中图分类号: V512.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055(2000)06-0070-04

Interaction of ammonium perchlorate with HMX and RDX during decomposition

LIU Zi-ru¹, YIN Cui-mei¹, KONG Yang-hui¹, ZHAO Feng-qi¹, LUO Yang¹, ZHOU Hu²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China;

2. National Laboratory of Coal Combustion, Huazhong Univ. of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The TG-DTG, PDSC and DTA-TGA-FTIR coupling were used to an investigation of the interactions of AP with HMX and RDX. The results show that there is a strong interreaction of AP with HMX and RDX during thermal decompositions. HMX decomposition accelerated by AP is weakened while the AP decomposition accelerated by HMX is boosted up as pressure increases. These results are interpreted by the mechanism of their decomposition.

Key words: Ammonium perchlorate; Nitramine; Thermal decomposition; Thermal analysis; Infrared technique

1 引 言

在复合固体推进剂中部分取代 AP 的硝胺 HMX 或 RDX 与 AP 的相互作用会影响燃烧性能, 研究它们之间的相互作用对揭示这种推进剂的燃烧机理有重要意义^[1]。在早先的文章中曾论及^[2], HMX 的分解因 AP 的存在而大大提前, 同时 HMX 也影响 AP 的分解过程, 而且对大小粒度的 AP 有不同的影响, 认为 HMX 主要加速了 AP 的低温分解。为了进一步了解 AP 与 HMX 和 RDX 的相互作用, 本文除了用热重分析 (TG-DTG) 研究 HMX, RDX 及 HMX/RDX 混合体系与 AP 的相互作用外, 还用目前较先进的 DTA-TGA-FTIR (差热分析-热重分析-傅立叶红外) 联用技术研究了 RDX, AP 和 RDX/AP 混合体系热分解过程和主要产物随时间 (或温度) 的分布, 用高压差示扫描量热仪 PDSC 研究了压力对 HMX 与 AP

相互作用的影响。

2 实 验

2.1 样 品

高氯酸铵 (AP), 粒度 80 μm ~ 120 μm ; 奥克托金 (HMX); 黑索今 (RDX)。

2.2 仪器设备和试验条件

TA 2 950 型热重-微商热重分析仪 (TG-DTG)。试样 2 mg, 铝池, 升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气流量天平部分为 40 ml/min, 炉子部分流量为 60 ml/min。

差热分析-热重分析-傅立叶红外 (DTA-TGA-FTIR) 联合分析仪中, 热分析仪为 Netzsch STA 409 型, FTIR 为 Bruker Equinox 55 型。试样 5 mg, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气流量 100 ml/min; Al_2O_3 陶瓷试样池。红外分辨率 4 cm^{-1} ; 光谱采集速率 22.9 files/min; 16scans/file; 检测器 MCT 型。接口连接管加热

* 收稿日期: 2000-02-09; 修订日期: 2000-04-03。

作者简介: 刘子如 (1940—), 男, 研究员, 博士生导师, 研究领域为火炸药热化学、热分解动力学的热分析。

到约 200 °C。

高压差示扫描量热仪 (PDSC), 为 TA 910 型, 试样约 0.5 mg, 铝池, 升温速率为 10 °C/min, 充压气体为氮气。

3 结果与讨论

3.1 HMX/AP 和 RDX/AP 的常压 TG-DTG

图 1 (a) 和图 1 (b) 分别为 HMX/AP (1:1) 和 RDX/AP (1:1) 的 TG-DTG 曲线。为了比较, 图 2

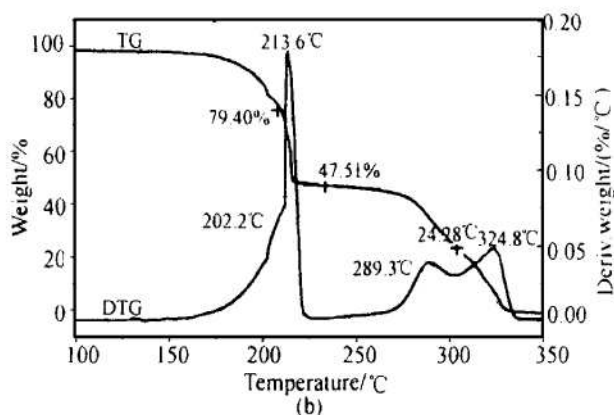
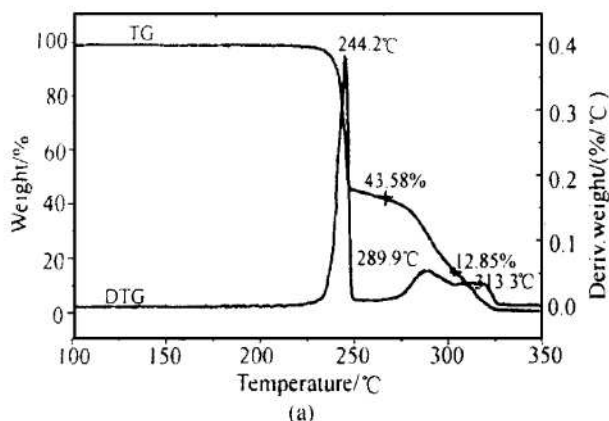


Fig. 1 TG-DTG curves for HMX/AP and RDX/AP

(a) HMX/AP= 1:1

(b) RDX/AP= 1:1

此外, 从比较可知 AP 与 HMX 的相互作用比与 RDX 更强烈。主要原因是 HMX 的分解温度更靠近 AP 分解温度之故。这种影响从 AP 对 HMX/RDX 混合体系的分解影响可得到进一步的证实。图 3 的数据说明, 由于 AP 的存在使 HMX 分解的 DTG 峰更接近 RDX, 而且有相当部分 HMX 已参与 RDX 的分解。当然 HMX 和 RDX 两者的共同作用也使 AP 分解峰温降得更低。

3.2 RDX/AP 体系的 DTA-TGA-FTIR 分析

图 4 和图 5 分别为 RDX/AP (1:1) 分解主要产物的红外相对吸收强度 A 及其一阶导数 dA/dt 随时间 t (温度 T) 的变化图。表 1 是 DTA-TGA-FTIR 联用获得的 AP, RDX 和 RDX/AP 的有关数据。

从结果可知, 除了 H_2O 之外 RDX/AP 分解的主要产物为 CO_2 、 N_2O 和 CH_2O 。其中 N_2O 三个 dA/dt 峰温与相应的 DTA 或 DTG 峰温值很接近 (见表 1)。 CH_2O 只产生于相应的 RDX 分解阶段, 但是 CO_2 不但在 RDX 分解阶段产生而且相应于 AP 分解的两个 DTG (或 DTA) 峰的温度范围内也出现两个 dA/dt 峰。这可以认为 RDX 分解的残渣 (碳或含碳化合物) 或吸附在 AP 晶体上的 RDX 产物 CH_2O 被 AP 分

释出了活性氧 O 或 O_2 氧化而生成 CO_2 。示出了 AP、HMX 和 RDX 各自的 DTG 曲线。从图 1 和 2 可知, AP 使 HMX 的 DTG 峰温从 279.7 °C 下降至 244.2 °C, RDX 的 DTG 峰温从 238.7 °C 下降至 213.6 °C, HMX 或 RDX 的第一个失重峰失重量超过了试样中的比例, 说明有少量 AP 参与分解。另一方面 HMX 或 RDX 也加速了 AP 的分解, AP 的低温分解峰 (第二个 DTG 峰) 的失重量从原来占 AP 的 23.0 % 分别增加到 61.46% 和 46.46%, 高温分解峰温也从 338.7 °C 分别下降至 313.3 和 324.8 °C。

解放出的活性氧 O 或 O_2 氧化而生成 CO_2 。

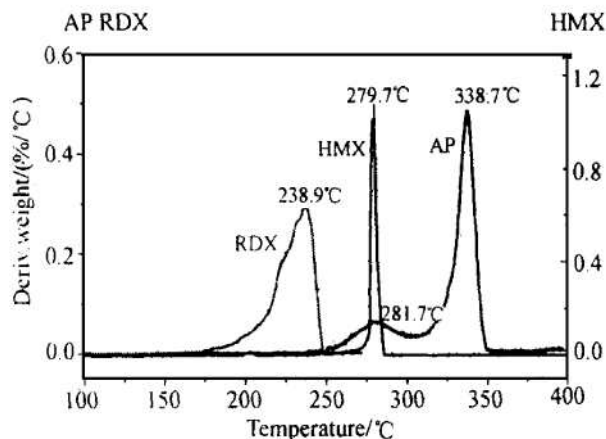


Fig. 2 DTG curves for AP, HMX and RDX

混合体系相应于 RDX 分解气体 N_2O 、 CO_2 和 CH_2O 的 dA/dt 峰温, 都比 RDX 本身分解气体相应峰温低, 峰高增大, 说明放出气体速度增快。这当然是 DTA-TGA 结果反映。因此, 从放出气体的提前和增快, 说明 AP 对 RDX 分解的加速作用。另外与纯 AP 比较, 相应于 AP 高温分解放出气体 N_2O 的 dA/dt 峰温有大的下降, 从 437.4 °C 下降至 358.0 °C, 这也证明 RDX 对 AP 高温分解的加速作用。

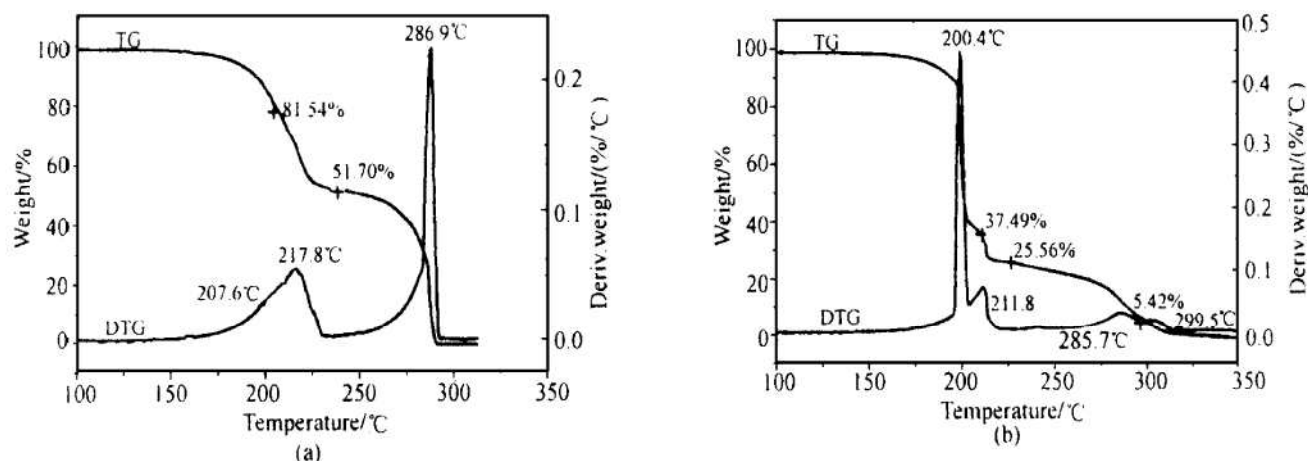


Fig. 3 TG-DTG curves for HMX/RDX and HMX/RDX/AP

(a) HMX/RDX= 1: 1

(b) HMX/RDX/AP= 1.5: 1: 1.5: 1

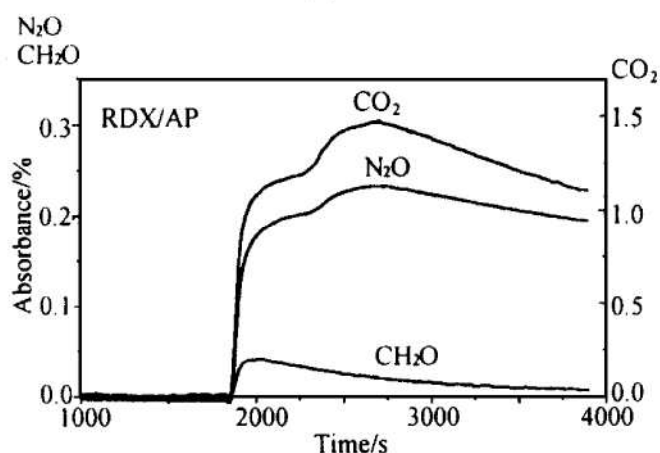


Fig. 4 IR relative absorption intensity A versus time or temperature for decomposition products of RDX/AP

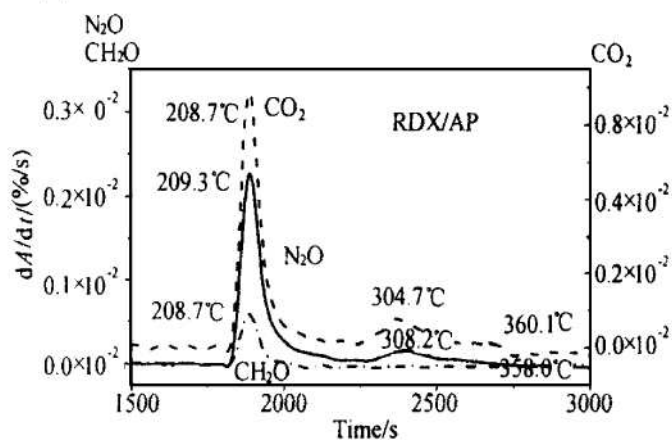


Fig. 5 dA/dt versus time or temperature for decomposition products of RDX/AP

Table 1 DTA-TGA-FTIR coupling data for RDX/AP

| Sample | Peak temp. on DTA / °C | Peak temp. on DTG/ °C | Peak temp. of dA/dt / °C | | |
|--------|------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|
| | | | N ₂ O | CO ₂ | CH ₂ O |
| RDX | 251.6 | 244.4 | 247.2 | 244.6 | 243.7, 254.5 |
| AP | 310.9, 409.9 | 301.3, 436.4 | 305.8, 437.4 | — | — |
| RDX/AP | 211.0, 310.8 | 209.3, 306.1 | 209.3, 308.2 | 208.7, 304.7 | 208.7 |
| | 360.3 | 357.9 | 358.0 | 360.1 | |

3.3 HMX/AP 高压下的热分解

HMX/AP (1/3) 混合体系在 TA 910 型高压差示扫描量热仪 (PDSC) 上的 4 MPa 和 6 MPa 高压热分解 DSC 曲线示于图 6。为了比较, 图 7 和 8 给出了同样压力下 HMX 和 AP 本身的 PDSC 曲线。

压力的作用没有改变 HMX 的主要分解峰温, 但却使 HMX 分解的二次反应过程凸显出来 (见图 7)。与此不同, 压力使 AP 的分解过程移向高温。这与

它们的分解机理有关。

压力对 HMX/AP 混合体系热分解的影响与对 HMX 和 AP 本身分解的影响相反, 混合体系中相应的 HMX 分解峰随压力的增大向高温方向移动, 而相应的 AP 高温分解峰却向低温方向移动。这是因为在混合体系中 AP 对 HMX 的作用是由于 AP 的分解产物 HClO₄ 的氧化作用, 压力升高不利于 HClO₄ 的产生 (AP 的低温分解峰由 4 MPa 的 251.5 °C 升高到 6 MPa 的 254.3 °C), 因而 HMX 的分解峰就向后移。

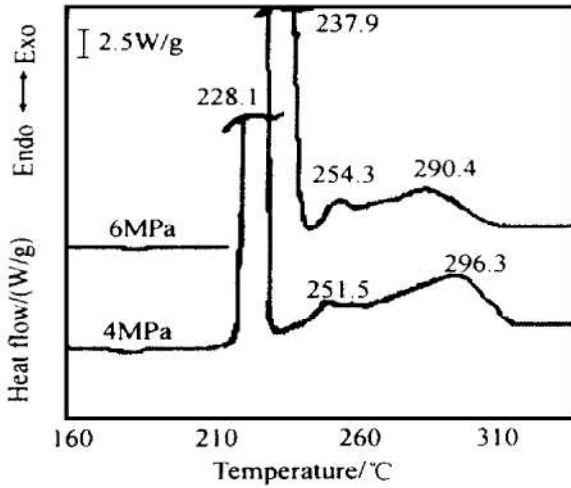


Fig. 6 PDSC curves of HMX/AP (1:3)

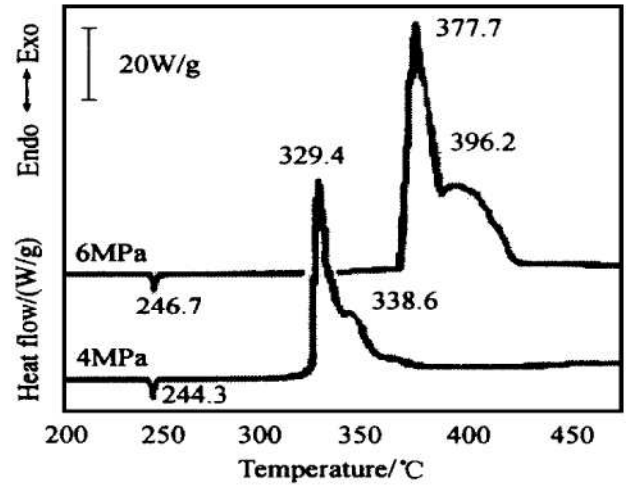


Fig. 7 PDSC curves of HMX

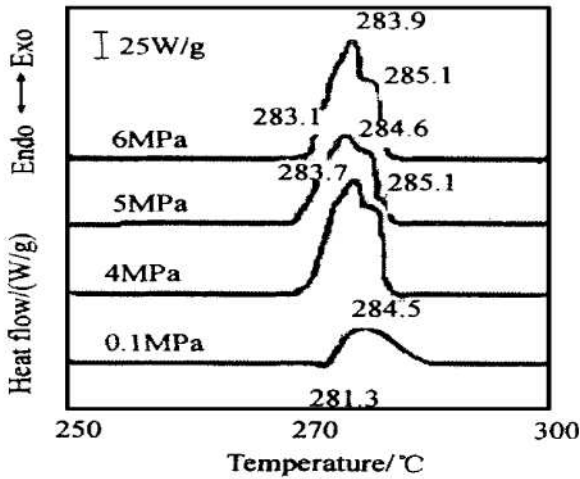


Fig. 8 PDSC curves of AP

由于 HMX 分解产物 NO_2 可氧化 AP 的分解物 NH_3 ($2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$)^[3,4], 这种 NO_2 的加速反应对 AP 的高温分解起了决定性的作用, 压力升高使 NO_2 的加速作用更加强烈。这就是混合体系中 AP 高温分解峰前移的原因。

此外, 由于压力升高, HMX 和 AP 分解峰逐渐靠近, 即放热时间缩短, 意味着放热速度的提高, 这显然是燃速随压力的增大而提高的因素之一, 再者测定的放热焓也随压力的升高而增大, 这实际上

表明压力升高回馈到反应表面区的热焓的增加, 这是燃速提高的另一因素。因此具有 HMX/AP 混合物的推进剂体系的燃速与压力的关系, 除其他因素外还有上述两个因素的共同作用, 因而燃速随压力的提高是较快的。可以认为这是该类型推进剂具有较高燃速压力指数的原因之一。因此降低这个指数的燃速催化剂的使用, 或采用降低 HMX 对 AP 分解影响的其他措施就十分重要。

参 考 文 献

- [1] Hussain G, Ress G J. Thermal decomposition of HMX and mixtures [J] . Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1995, 20: 74~ 78.
- [2] 阴翠梅, 刘子如, 孔杨辉, 等. 硝胺复合推进剂中高氯酸铵和奥克托今的热分解特征 [J] . 火炸药学报, 1997, 19 (3): 43~ 48.
- [3] Bedford G, Thomas J H. Reaction between ammonia and nitrogen dioxide [J] . J Chem Soc Farad Trans, 1972, 1: 2168~ 2170.
- [4] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic material 58. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature [J] . Combust Flame, 1993, 92: 178~ 186.

(责任编辑: 王居信)