

热红联用研究 AP 与 RDX 和 HMX 混合体系的热分解

刘子如, 施震灏, 阴翠梅, 赵凤起

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:用 DSC-TG-FTIR(热红)联用研究了 RDX/AP, HMX/AP, RDX/HMX 和 RDX/HMX/AP 混合体系的热分解, 测定和比较了它们的热分析特征量和分解气相产物。结果表明, AP 与 RDX 和 HMX 之间存在强烈的相互作用, 尤其是与后者的作用更强烈。在 AP(不含碳)分解的温度区间, 混合体系的分解也出现 CO、CO₂ 和 CH₂O 等碳氧化物, 说明体系中 RDX 和 HMX 分解的部分产物或残渣与 AP 同时分解。

关键词:物理化学; AP; RDX; HMX; DSC-TG-FTIR 联用; 热分解; 相互作用

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2007)05-0057-05

Investigation on Thermal Decomposition of Mixed Systems of AP with RDX and HMX by DSC-TG-FTIR

LIU Zi-ru, SHI Zhen-hao, YIN Cui-mei, ZHAO Feng-qi

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition of RDX/AP, HMX/AP and RDX/HMX/AP mixed systems were investigated by DSC, TG-DTG and simultaneous DSC-TG-FTIR. The characteristic values of DSC and TG-DTG curves and the gas products of decomposition for the systems mixed with AP were measured and compared with those for RDX and HMX components and RDX/HMX system. The results show that there is a strong interreaction of AP with RDX and HMX, especially with HMX. The carbon oxides such as CO, CO₂ and CH₂O also appear in decomposition temperature range of AP that not contain carbon for the mixed systems, showing that the part products or residual of RDX and HMX decompositions are simultaneously decomposed with AP for these mixed systems.

Key words: physical chemistry; AP; RDX; HMX; DSC-TG-FTIR coupling; thermal decomposition; interaction

引言

为了提高复合固体推进剂的能量和减少烟雾降低特征信号, 常用 HMX 或 RDX 部分取代其中的主要氧化剂高氯酸铵。HMX 和 RDX 与 AP 相似, 在燃烧过程中除起到氧化剂的作用外, 与 AP 的相互作用也会影响推进剂的燃烧性能。因此, 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。文献^[1-4]主要用热分析技术初步研究了它们之间的相互作用, 也给出部分 DSC-TG-FTIR 联用分析的数据^[1,4-5]。为了深入了解混合体系的热分解情况, 本实验着重从混合体系气相产物的生成及其与纯组

分的比较, 研究它们之间相互作用的可能机理。

1 实验

1.1 样品

AP、RDX 和 HMX 均为精制品, HMX 为 β 晶型。4 个混合体系分别为 RDX/AP, HMX/AP, RDX/HMX 和 RDX/HMX/AP, 前 3 者的质量比均为 1.0 : 1.0, 后者的质量比为 1.5 : 1.5 : 1.0。

1.2 仪器和试验条件

差示扫描量热(DSC)试验在美国 TA 公司 TA 910S 型 DSC 仪上进行, 试样量约 1 mg, 动态气氛, 氮气流量为 60 mL/min, 铝样品池。TG-DTG 试验采用

美国 TA 2950 型热重仪, 试样量 1.0~1.5 mg, 氮气流量为 100 mL/min。

热红联用 (DSC-TG-FTIR) 分析是在德国 Nttsch STA 409 型 DSC-TGA 联合分析仪和 Bruker Equinox 55 型 FTIR 仪上进行, 试样量约 2 mg, 氮气流量为 100 mL/min, 升温速率 β 为 10 °C/min, 红外检测器为 MCT 型, 分辨率为 4 cm^{-1} , 光谱采集速率为 22.9 files/min, 16 scans/file, 热分析与红外仪之间的气相产物传送连接管和红外原位池的温度为 185 °C。

检测气体是通过选取红外特征吸收带进行积分而获得其相对吸收强度随时间(温度)的分布曲线, 各气体选取的吸收特征带分别为 N_2O : 2 238 cm^{-1} ; CH_2O : 1 745 cm^{-1} ; CO : 2 176 cm^{-1} ; CO_2 : 2 368 cm^{-1} ; H_2O : 3 745 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 RDX 与 AP 的相互作用

2.1.1 RDX/AP 体系的热分析特征量

图 1 为 RDX/AP、RDX、AP 的 DSC 和 TG-DTG 曲线, 有关特征量列于表 1 和表 2。

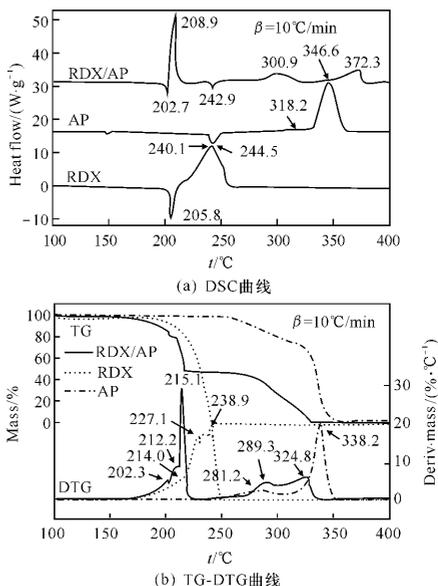


图 1 RDX/AP、RDX 和 AP 的 DSC 和 TG-DTG 曲线
Fig.1 The curves of DSC and TG-DTG for RDX/AP system, RDX and AP

表 1 RDX/AP 体系的 DSC 和 TG-DTG 特征量

Table 1 Characteristic values of DSC and TG-DTG for RDX/AP

测试方法	$\beta/$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	$T_m(\text{RDX})/$ C	$T_{P_1}/^{\circ}\text{C}$		$T_{P_2}/^{\circ}\text{C}$		$T_{P_3}/^{\circ}\text{C}$		$T_o(\text{AP})/^{\circ}\text{C}$	$Mlc(\text{RDX})/\%$			$Mlc(\text{AP})/\%$	
			RDX	AP	RDX	AP	RDX	AP		1	2	3	1	2
DSC	10	202.7	208.9	300.9		372.3		242.9						
DTG	5		202.3	289.3	212.3	324.8	215.1			20.6	34.1	52.5	75.7	100.0

注: T_p 、 T_m 和 T_o 分别为放热峰或 DTG 峰温、熔融峰温和转晶峰温; T_p 的下标 1、2 和 3 分别表示第 1、2 和 3 分解阶段; Mlc 为累计质量损失, 1、2 和 3 分别表示第 1、2 和 3 分解阶段; β 为升温速率, 表 2 同。

表 2 RDX 和 AP 单组分的 DSC 和 TG-DTG 特征量

Table 2 Characteristic values of DSC and TG-DTG for single components RDX and AP

测试方法	$\beta/$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	$T_m(\text{RDX})/$ C	$T_{P_1}/^{\circ}\text{C}$		$T_{P_2}/^{\circ}\text{C}$		$T_{P_3}/^{\circ}\text{C}$		$T_o(\text{AP})/^{\circ}\text{C}$	$Mlc(\text{RDX})/\%$			$Mlc(\text{AP})/\%$	
			RDX	AP	RDX	AP	RDX	AP		1	2	3	1	2
DSC	10	205.8	240.1	318.2		346.6		244.5						
DTG	5		214.0	281.2	227.1	338.2	238.9			19.8	56.3	100.0	23.3	100.0

在 RDX/AP 的 DSC 曲线上, 202.7 和 242.9 °C 两个吸热峰分别属于 RDX 和 AP 组分的熔融和转晶吸热过程, 因此, 很容易判断两组分的分解峰(放热 DSC 峰与 DTG 峰)分别属于 RDX 和 AP 的分解。

与纯 RDX 和 AP 的 DSC 和 TG-DTG 曲线比较可知, RDX/AP 的主要 DSC 放热峰和质量损失峰(DTG)峰温和质量损失都发生了重大变化, 这反映了 AP 与 RDX 之间存在强烈的相互作用。此外, AP 的分解也使 RDX 的第 3 个 DTG 峰温 T_{P_3} 从 238.9 °C

下降至 215.1 °C 和 215.6 °C, 放热分解 DSC 峰的 T_{P_1} 则从 240.1 °C 下降至 208.9 °C, 峰形变得很尖锐, 结束温度大大下降。AP 对 RDX 分解峰的加速作用, 除了使 RDX 熔点降低导致分解加速外, AP 初期离解产生强氧化性气相产物(如 HClO_4 、 HClO_3 等)的作用可能是主要因素。此外, RDX 也加速了 AP 的分解。AP 的热分解存在着高温和低温两个阶段^[2], 在混合体系中, AP 低温分解的 DSC 峰温下降, 放热量增加, 高温分解峰温则因反应物 AP 的剩余量和强氧化性气相产

物浓度的下降而有所上升,下面将根据生成的气体作进一步分析。AP低温分解的质量损失从原来占AP的23.3%增加到48.6%(以AP为100%计),高温分解DTG峰温也从338.2℃下降至324.8℃。

2.1.2 RDX/AP体系的气相产物

图2是DSC-TG-FTIR联用获得的RDX/AP混合体系主要气相产物的红外吸收强度的时间(温度)关系曲线。为了与单组分RDX和AP的分解进行比较,把RDX的气相产物 CH_2O 和 CO_2 ,AP和RDX共有的气相产物 N_2O 的红外吸收强度的时间(温度)关系曲线与RDX/AP混合体系进行比较,结果见图3。

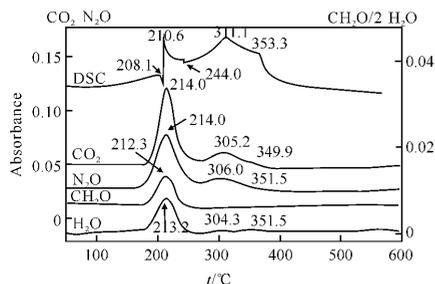
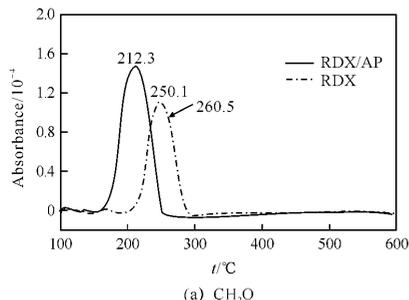


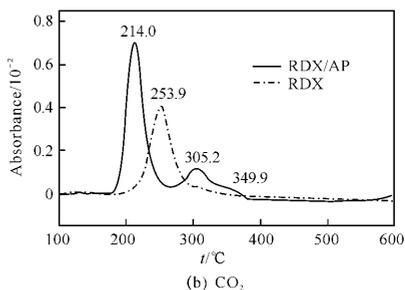
图2 RDX/AP主要气相产物的红外吸收强度与温度的关系曲线

Fig. 2 Dependence of IR absorbance of main gas products on temperature for RDX/AP

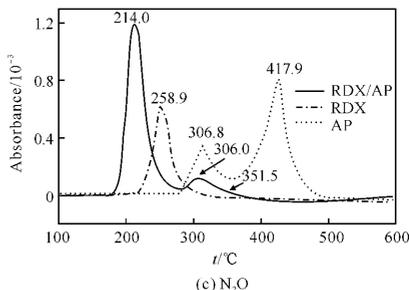
由图2可知,除 H_2O 之外,红外检测到RDX/AP分解的主要产物为 CO_2 、 N_2O 和 CH_2O 。RDX/AP分解产物 N_2O 的吸收强度峰温与DSC或DTG峰温基本一致。在RDX/AP体系中,含碳化合物仅为RDX的产物,因此 CH_2O 只产生于相应的RDX分解阶段,但 CO_2 不仅在RDX分解阶段产生,而且在相应于AP分解的两个DTG(或DSC)峰的温度范围内也出现两个吸收强度峰(见图3)。这可以认为是RDX分解的残渣(碳或含碳化合物)或吸附在AP晶体上的RDX产物 CH_2O 被AP分解放出的活性氧O或 O_2 所氧化而生成 CO_2 。



(a) CH_2O



(b) CO_2



(c) N_2O

图3 RDX/AP、RDX和AP分解气相产物的红外吸收强度与温度的关系曲线

Fig. 3 Dependence of IR absorbance of decomposition products on temperature for RDX/AP, RDX and AP

由图3可知,混合体系中RDX组分分解放出气体的 N_2O 、 CO_2 和 CH_2O 的吸收强度峰比RDX本身的相应峰温提前,放出气体的速度增快,说明AP对RDX的分解具有加速作用。混合体系中AP高温分解放出气体 N_2O 的吸收强度峰温明显下降,从417.9下降至351.5℃。这也印证了DSC和TG-DTG的数据,再次证明了RDX对AP高温分解的加速作用。而混合体系中相应于AP低温分解放出气体 N_2O 的吸收强度峰温几乎不变,RDX对AP低温分解段的复杂作用可能与AP的分解机理和局部化学有关^[2]。RDX的分解产物 CH_2O 和 NO_2 对AP分解分别有抑制和加速作用,使得混合体系中AP的低温分解峰温不变,但质量损失增大。

2.2 HMX与AP的相互作用

2.2.1 HMX/AP和HMX/RDX/AP体系的热分析特征量

HMX/AP的主要DTG峰温或质量损失的变化都反映了HMX与AP之间存在强烈的相互作用(见图4和表3)。AP使HMX的DTG峰温从279.8℃下降至244.2℃,属于HMX的第一个DTG峰的质量损失大于试样中的比例,说明少量AP分解产物(如具有高氧化性的 HClO_4 、 ClO_3 和 ClO_2)会使HMX的分解大大提前。

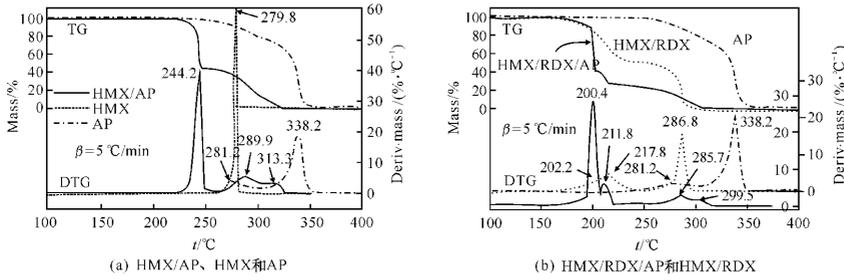


图 4 HMX/AP 和 HMX/RDX/AP 体系的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves for mixed systems of HMX/AP and HMX/RDX/AP

表 3 HMX/AP 和 HMX/RDX/AP 体系的 TG-DTG 特征量 ($\beta=5\text{ C/min}$)

Table 3 Characteristic values of TG-DTG for HMX/AP and HMX/RDX/AP

Mixed system	$Ml/\%$ $T_p/\%$		$Ml/\%$ $T_p/\%$		$Ml/\%$ $T_{p1}/\%$		$Ml/\%$ $T_{p2}/\%$	
	RDX component		HMX component		AP component			
HMX/AP			56.4	244.2	30.7	289.9	12.9	313.3
HMX/RDX/AP	62.5	200.4	11.9	211.8	20.1	285.7	5.4	299.5

注: Ml 为质量损失。

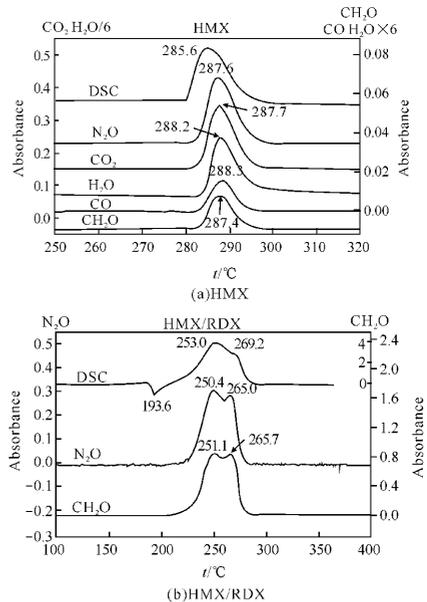
同时, HMX 的分解也影响 AP 的分解过程。在 HMX/AP 混合体系中, AP 的低温分解(第二个 DTG 峰)峰温没有下降, 而是从 281.2 °C 上升到 289.9 °C, 质量损失却从原来占 AP 的 23.3% 增加到 61.4% ($30.7\% \times 2$), 高温分解峰温也从 338.2 °C 下降至 313.3 °C。

此外, 与 RDX/AP 体系比较可知, AP 与 HMX 的相互作用比 AP 与 RDX 之间的作用更强烈。其主要原因可能是 HMX 的分解温度更接近 AP 的分解温度。这种影响从 HMX/RDX/AP (质量比为 10 : 15 : 15) 混合体系的分解中可得到进一步的证实。图 4(b) 和表 3 数据(与 HMX/RDX 体系比较)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 参与或提前和 RDX 一起分解。HMX 和 RDX 两者的共同作用也使 AP 分解峰温降得更低。

2.2.2 HMX/RDX 和 HMX/RDX/AP 体系的气相产物

图 5 是 HMX、HMX/RDX 和 HMX/RDX/AP 体系主要分解气体产物的红外吸收强度与温度的关系曲线。从图 5(a) 可知, 与 RDX 相同, 红外检测到的 HMX 主要分解气体产物也是 CO_2 、 N_2O 、 CH_2O 和 H_2O 。HMX/RDX 混合体系的主要气体产物是 N_2O 和 CH_2O , 其红外吸收强度的温度曲线都有两个峰, 分别代表 RDX 和 HMX 两组分的分解, 与 HMX 组分的 DSC 峰温相同, 两种气体产物的峰温分别从

287.6 °C 和 287.4 °C 下降到 265.0 °C 和 265.7 °C (见图 5(b))。HMX/RDX 体系中加入 AP 后, 红外检测到主要分解气体产物没有变化, 但相应气体产物的主峰温却大大提前, 这与 DTG 和联用的 DSC 的结果一致。同时, 与 RDX/AP 二元体系的情况相似, HMX/RDX/AP 三元体系产物 CO 、 CO_2 和 CH_2O 的红外吸收强度峰也出现在 AP 分解的温度范围内, 这进一步说明, HMX 或 HMX/RDX 与 AP 之间的作用和 RDX 与 AP 之间的作用有相似性。



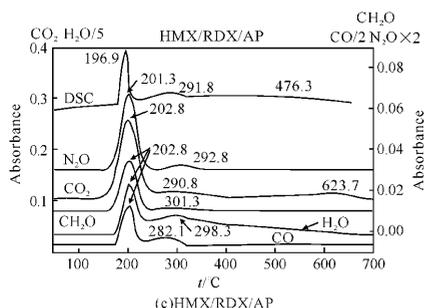


图5 HMX/RDX和HMX/RDX/AP体系主要气相产物的红外吸收强度与温度的关系曲线

Fig. 5 Dependence of IR absorbance of main gas products on temperature for HMX/RDX and HMX/RDX/AP

3 结论

(1) AP与RDX和HMX之间存在强烈的相互作用,尤其是AP与HMX的作用更强烈。在AP分解的温度区间,HMX/RDX/AP混合体系的分解气相产物也出现了CO、CO₂和CH₂O等碳氧化物,说明体系中RDX和HMX分解的部分产物或残渣与AP同时分解。

(2) DSC与FTIR联用技术的应用,可使含能材料热分解和相互作用的研究更为深入。

参考文献:

[1] 刘子如,阴翠梅,孔扬辉,等.高氯酸铵与HMX和RDX

的相互作用[J].推进技术,2000,21(6):70-73.

LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. Interaction of ammonium perchlorate with HMX and RDX during decomposition[J]. Journal of Propulsion Technology, 2000,21(6):70-73.

[2] 刘子如,阴翠梅,孔扬辉,等.高氯酸铵的热分解[J].含能材料,2000,8(2):75-79.

LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. The thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Energetic Materials, 2000,8(2):75-79.

[3] 刘子如,刘艳,范夕萍,等.RDX和HMX的热分解I.热分析特征量[J].火炸药学报,2004,27(2):63-66.

LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives, Part I: Characteristic values of thermal analysis [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004,27(2):63-66.

[4] 刘子如,刘艳,范夕萍,等.RDX和HMX的热分解III.分解机理[J].火炸药学报,2006,29(4):14-18.

LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal decomposition of RDX and HMX explosives, Part III: Mechanism of thermal decomposition [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006,29(4):14-18.

[5] 施震灏,刘子如,陈智群,等.DSC-FTIR联用研究HTPB/AP和HTPB/AP/Al体系的热分解[J].含能材料,2007,15(2):105-10.

SHI Zhen-hao, LIU Zi-ru, CHEN Zhi-qun, et al. Thermal decomposition of HTPB/AP and HTPB/AP/Al studied by DSC-FTIR [J]. Energetic Materials, 2007,15(2):105-10.

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研究所主办的学术刊物。1978年创刊,1986年国内外公开发行人。本刊旨在为火炸药及相关技术领域的科研、生产和教学服务,开展学术交流。主要刊载火箭推进剂、枪炮发射药、炸药、传爆药、烟火剂等含能材料的合成技术、装药技术、加工工艺、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、研究报告以及相关的基础理论、工程应用成果。

《火炸药学报》为双月刊,全年定价60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

通讯地址:西安市18号信箱《火炸药学报》编辑部

联系电话:(029)88291297

网址:www.hzyxb.cn

国际标准刊号:ISSN 1007-7812

邮政编码:710065

E-mail:hzyxb@204s.com