

文章编号: 1006-9941(2005)05-0278-06

纳米金属氧化物对 HMX 的催化热分解

刘子如, 阴翠梅, 刘 艳, 赵凤起, 罗 阳

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用 PDSC、TG 和等温 TG 方法考察了九种纳米金属氧化物对 HMX 热分解过程的影响。结果发现, HMX 熔融之前, 金属氧化物使 HMX 固相分解增大, 尤其是 PbO、Al₂O₃ 和 TiO₂ 大大地催化了 HMX 的固相分解, 3 MPa 压力下 PbO 和 Al₂O₃ 使 HMX 的固相放热抵消了 HMX 的熔融吸热, 使熔融峰消失。PbO 也催化了高压下 HMX 的液相分解, 但 Al₂O₃ 和 TiO₂ 对液相分解的作用不大。低升温速率 TG 结果和低于 HMX 熔融温度的等温 TG 试验结果与常压 DSC 固相分解的结果一致, 其结果更有利区分纳米与非纳米材料的不同催化作用。

关键词: 物理化学; 热分解; 动力学; 纳米金属氧化物; HMX; 热分析

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引 言

超细微粒(纳米级)催化剂的应用是调节推进剂的燃烧性能的重要途径之一。纳米粒子一般是指尺寸在 1~100 nm 之间的粒子或团簇, 具有一系列新异的物理化学特性。纳米粒子粒径小, 表面原子所占比例大, 吸附能力强, 表面反应活性高; 纳米粒子比表面积大, 从每克几平方米至几百平方米, 若活性成份的表面积越大, 活性也就越好。另外, 纳米粒子表面原子键态和电子态与颗粒内部不同, 表面原子配位不全等而使表面活性位置增加。这些条件都使纳米材料有可能成为良好的催化剂, 国际上已把纳米催化剂作为第四代催化剂进行研究与开发。

超细微粒氧化剂对高燃速推进剂性能的影响及超细铝粉燃烧性能的研究均已有了报导, 而纳米级催化剂在推进剂中的应用报导尚少。HMX 是硝胺复合推进剂和硝胺-CMDB 推进剂的主要氧化剂; 高能推进剂 NEPE 中也含有大量的 HMX, 了解纳米氧化物对 HMX 分解特征的影响对含 HMX 推进剂的燃烧性能的调节有着重要意义。我们曾用热分析技术研究了纳米铝和镍等金属粉对高氯酸铵和复合推进剂的影响^[1,2], 以及纳米金属粉对 HMX 热分解的影响^[3], 但未见纳米氧化物对 HMX 热分解影响的报道。为此, 本研究就九种纳米金属氧化物就其对 HMX 热分解影响作了探索性研究, 并与部分普通金属氧化物作了对比。

2 实验部分

2.1 试 样

纳米氧化物: Co₃O₄, Fe₂O₃, Bi₂O₃, CuO, PbO, Al₂O₃, TiO₂, NiO, PbO-CuO, 粒径为 20~60 nm(平均粒径为 50 nm), 由南京理工大学提供。普通(非纳米)氧化物: CuO, PbO, Al₂O₃, TiO₂, 粒径为 0.5~1 μm, 由西安近代化学研究所提供。HMX(1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷), 工业品。

将 HMX/氧化物按 5:1 的质量比混合, 置于研钵中用湿机械研磨法充分研磨后放 60 °C 烘箱中烘 5 h 备用。为了对比, 纯 HMX 的试验样品也被研磨处理。所有试验获得的热量和质量损失数据均以 HMX 为 100% 计。恒温 TG 试验时未到达预定温度前的质量损失也被校正。

2.2 仪器和试验条件

DSC 和 PDSC 试验用具有高压 DSC 池的 TA910S 型差示扫描量热仪进行, TG 试验用 TA2950 型热重仪完成。

DSC 试样量约为 0.8 mg, 动态气氛, 氮气流量为 60 ml·min⁻¹。PDSC 试验通过充高压氮气来调节压力, 铝制试样池; TG 试样量在等温试验中为 2~3 mg, 非等温试验中为 1~2 mg, 氮气流速为 100 ml·min⁻¹。非等温 TG 试验的升温速率 β 为 2 °C·min⁻¹, 等温 TG 试验的温度为 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260 °C。

3 结果与讨论

3.1 金属氧化物/HMX 混合体系的 DSC 特征量

图 1 和图 2 分别为纳米金属氧化物 PbO、CuO、

收稿日期: 2005-05-30; 修回日期: 2005-07-21

作者简介: 刘子如(1940-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事火炸药热化学、热分析研究。

Al₂O₃ 和 TiO₂ 与 HMX 混合体系常压(0.1 MPa)和高压(3 MPa)的 DSC 曲线,相关数据见表 1。

从图 1 中可以看到,HMX 在 DSC 上除了剧烈的液相分解外,还可以看出熔融前的固相放热分解。本试验的金属氧化物对 HMX 固液两相热分解有不同的

影响。为了区分 HMX 固液两相的热分解的放热量,把 HMX 及其混合体系的 DSC 曲线从 250 ~ 300 °C 积分获得的面积(总放热量)以 HMX 熔融峰温为界区分固液两相的放热量,记为 ΔH_d^s 和 ΔH_d^l (见表 1)。

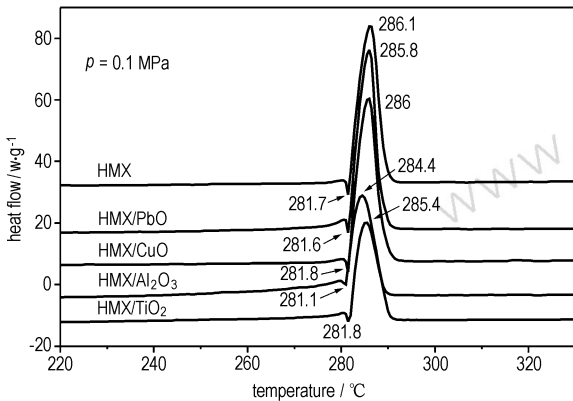


图 1 常压下四种纳米金属氧化物与 HMX 混合体系 DSC 曲线($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig.1 DSC curves of HMX mixtures with four nano metal oxides at ambient pressure

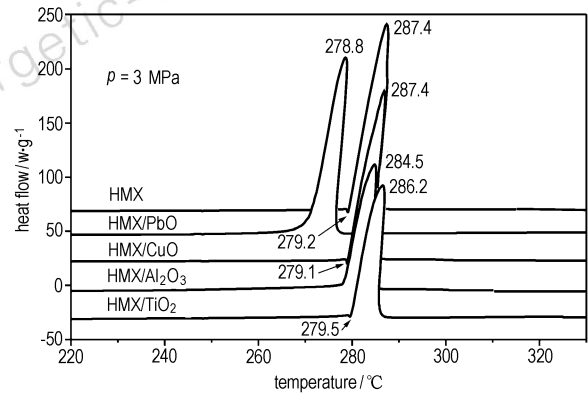


图 2 高压下四种纳米金属氧化物与 HMX 混合体系的 DSC 曲线($\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig.2 DSC curves of HMX mixtures with four nano metal oxides at 3 MPa

表 1 四种纳米和非纳米金属氧化物与 HMX 混合体系的 DSC 特征量

Table 1 DSC characteristics of HMX mixtures with four nano and normal metal oxides

pressure/MPa	samples	nano metal oxide				normal metal oxide			
		T_o	ΔH_d^s	T_p	ΔH_d^l	T_o	ΔH_d^s	T_p	ΔH_d^l
0.1	HMX	275.0	43.5	286.1	1358				
	HMX/PbO	275.7	144.8	285.8	1455	275.9	160.4	286.1	1252
	HMX/CuO	275.2	61.7	286.0	1456	275.2	64.4	286.0	1492
	HMX/PbO + CuO	275.6	122.1	285.5	1345				
	HMX/Al ₂ O ₃	269.9	283.0	284.4	976	267.3	367	284.7	654
	HMX/TiO ₂	274.3	132.4	285.4	893	275.4	91.2	285.5	974
3	HMX	273.2	67.6	287.4	3014				
	HMX/PbO			278.8	3093		267.4	3082	
	HMX/CuO	275.6	68.0	287.4	2649	274.0	145.3	286.7	2378
	HMX/PbO + CuO			288.4	2539				
	HMX/Al ₂ O ₃			284.5	2584	273.4	208.9	285.6	2740
	HMX/TiO ₂	273.0	137.8	286.2	2578	273.6	159.2	286.8	2566

Note: T_o and T_p are the initial decomposition temperatures of solid-phase and the peak temperatures of liquid-phase for HMX and its mixtures on DSC, respectively, °C. ΔH_d^s and ΔH_d^l are the decomposition heats of solid-phase and liquid-phase for HMX and its mixtures, respectively, J · g⁻¹.

从图 1 和表 1 中可以看到,常压下在 HMX 熔融之前,氧化物的存在均使 HMX 的 ΔH_d^s 增大,固相部分分解增大,尤其是 PbO、Al₂O₃ 和 TiO₂ 大大地催化了 HMX 的固相分解,其中 Al₂O₃ 的 ΔH_d^s 最大,而且使 HMX 固相初始分解温度 T_o 有显著的下降。由图 2 和表 1 可以看出,高压下 PbO 和 Al₂O₃ 甚至使固相解放热完全抵消了 HMX 的熔融吸热,使熔融峰消失。虽然 CuO 没

有明显促进 HMX 的固相分解,但当用 PbO 部分取代 HMX/CuO 体系中的 CuO 后,形成的 HMX/PbO + CuO 体系则与 HMX/PbO 体系一样,大大增强了固相分解。除了纳米 TiO₂ 比非纳米的有较大的 ΔH_d^s 外,其它纳米级和普通级氧化物没有明显的区别,甚至有的普通级氧化物的 ΔH_d^s 还要高于纳米级的。

对于 HMX/Al₂O₃ 和 HMX/TiO₂ 体系,不论常压还

是 3 MPa 的高压,由于相当部分的 HMX 试样在熔融之前就已分解,导致 HMX 熔融峰变小。同时,固相分解深度的增大,也使液相分解量减少,因此液相解放热量 ΔH_d^1 减少,剧烈的分解过程变慢,这说明 Al_2O_3 和 TiO_2 虽然催化了 HMX 的固相分解,但对液相分解的作用却不大。与此不同,在常压下 PbO 和 CuO 也使 HMX 的 ΔH_d^1 提高, PbO 在高压下也是如此。此外,与常压相比,高压下 HMX/ PbO 体系的液相解放热峰温 T_p 下降,普通级的 T_p 下降幅度甚至大到近 20 °C。以上数据表明, PbO 或 $\text{PbO} + \text{CuO}$ 体系不但催化了 HMX 常压和高压的固相分解, PbO 也催化了高压下的液相分解。 CuO 在常压下对 HMX 液相分解有较明显的催化作用,

但在高压下这种作用不明显,这种情况对纳米级和普通级氧化物也没有明显的区别。

3.2 金属氧化物/HMX 混合体系的 TG 特征量

PbO 、 CuO 、 Al_2O_3 和 TiO_2 等四种纳米和非纳米金属氧化物与 HMX 混合体系 TG 的数据表明(见表 2 和图 3),在氧化物的作用下,HMX 固相分解质量损失初始温度 T_o 大大下降,分解质量损失速度 DTG 增大,分解深度增加,最显著的还是 Al_2O_3 与 TiO_2 。由于固相分解深度增大,达到液相时剩余反应物已很少,因此未呈现出液相的加速分解趋势,TG 曲线呈平缓的下降。图 4 和表 2 中纳米与普通金属氧化物的比较中,更清晰地看到,纳米级 TiO_2 催化效果明显优于普通级。

表 2 四种金属氧化物与 HMX 混合体系的 TG 特征量($\beta = 2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Table 2 TG characteristics of HMX mixtures with four metal oxides

samples	$T_o/\text{°C}$		$T_p/\text{°C}$		$T_e/\text{°C}$		$U_m/\% \cdot \text{min}^{-1}$		$U_{270}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	
	nano	normal	nano	normal	nano	normal	nano	normal	nano	normal
HMX	246.0	246.0	280.8	280.8	283.0	283.0	70.1	70.1	1.9	1.9
HMX/ CuO	232.0	226.2	283.2	281.3	283.0	283.0	54.9	60.4	1.6	2.2
HMX/ PbO	221.1	225.0	283.2	283.2	285.0	285.0	42.9	38.8	2.9	2.7
HMX/ Al_2O_3	187.1	194.4	275.0	269.7	285.0	285.0	5.7	5.4	5.3	5.4
HMX/ TiO_2	172.2	182.3	272.2	282.7	285.0	285.0	4.2	41.9	3.4	2.3

Note: T_o , T_p and T_e are the initial decomposition temperatures, the peak temperature and the end decomposition temperature on TG-DTG, respectively; U_m is the maximum decomposition rate on DTG; U_{270} is the decomposition rate in solid-phase at 270 °C.

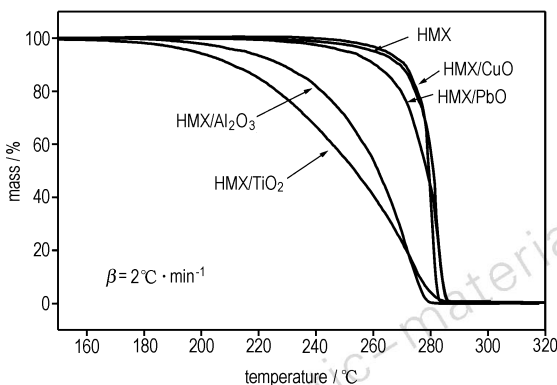


图 3 四种纳米金属氧化物与 HMX 混合物的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of HMX mixtures with four nano metal oxides

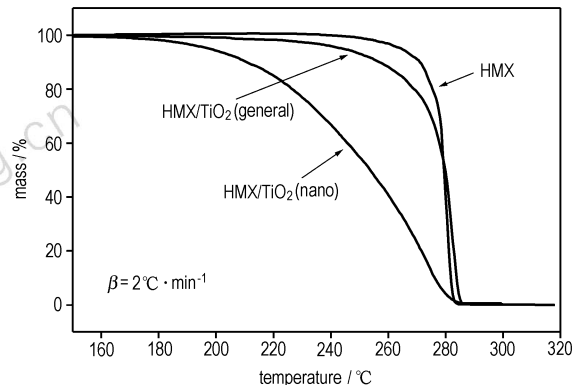


图 4 TiO_2 与 HMX 混合物的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of HMX mixtures with TiO_2

把 220 °C 下固相的等温 TG 试验获得的数据作成质量损失(或分解深度)与时间关系的 TG 曲线,如图 5 所示,也可以说明纳米金属氧化物 HMX 的催化作用。比较 220 °C 下固相的等温 TG 试验达到相同分解深度的时间发现,所有金属氧化物均使 HMX 固相的分解时间缩短(见图 5 与表 3)。尤其是 Al_2O_3 与 TiO_2 ,使 HMX 分解深度达到 30% 的时间由 246 min 分别降

低到 20 min 和 12 min。若以分解深度达到 30% 时的速度 U_{30} 计算它们催化分解的系数 $C_A = U_{\text{催}}/U_{\text{未催化}}$ 。式中, $U_{\text{催}}$ 为有催化剂时的 HMX 分解速度, $\% \cdot \text{min}^{-1}$; $U_{\text{未催化}}$ 为纯 HMX 的分解速度, $\% \cdot \text{min}^{-1}$ 。它们对 HMX 催化分解的强弱顺序为: $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO} > \text{CuO} + \text{PbO} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{PbO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

图 5 与表 3 的结果表明,低于 HMX 熔融温度的等

温 TG 数据更能区分纳米金属氧化物对 HMX 催化作用的强弱,有利于考察固相催化作用的全过程,如 HMX/CuO + PbO 在分解初期的分解速度小于 HMX/PbO,但当分解约 161 min,分解深度达 28%后,其分解速度就会超过 HMX/PbO 体系。

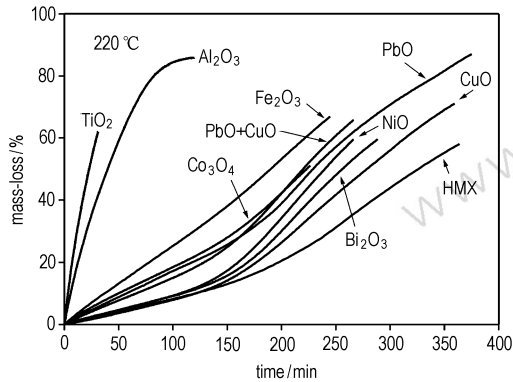


图 5 恒温 220 °C 下九种纳米金属氧化物与 HMX 混合体系的 TG 曲线

Fig. 5 Iso-TG curves of HMX mixtures with nine nano metal oxides at 220 °C

表 3 恒温 220 °C 下九种纳米金属氧化物/HMX 混合体系 TG 试验的结果

Table 3 Iso-TG data of HMX mixtures with nine nano metal oxides at 220 °C

samples	t_{30}/min	$U_{30}/\% \cdot \text{min}^{-1}$	C_A
HMX	246	0.25	
HMX/TiO ₂	12	2.17	8.86
HMX/Al ₂ O ₃	20	1.1	4.4
HMX/Fe ₂ O ₃	119	0.22	0.88
HMX/Co ₃ O ₄	159	0.25	1.00
HMX/CuO + PbO	168	0.31	1.24
HMX/PbO	169	0.23	0.92
HMX/NiO	189	0.33	1.32
HMX/Bi ₂ O ₃	200	0.31	1.24
HMX/CuO	212	0.26	1.04

3.3 催化分解动力学分析

3.3.1 非等温 TG 测定

把纳米和普通金属氧化物与 HMX 混合体系的 TG 数据($\beta = 2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),分别用 Coats-Redfern 方程^[4]进行动力学处理:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT}$$

式中, $g(\alpha)$ 为机理函数; α 为转化率(分解深度),%; E_a 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数; A 为指前

因子, s^{-1} ; β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; T 为绝对温度, K 。从 TG 数据取得不同温度 T 下的 α (这里为质量损失百分率),通过计算作 $\ln g(\alpha)/T^2$ 与 $1/T$ 的关系曲线图, $g(\alpha)$ 是从多维扩散、成核和生长、收缩的几何形状、幂指数法则、化学反应和自催化反应等 21 个函数中选择合适的方程^[5],本文选择分解的初始阶段进行 $\ln g(\alpha)/T^2$ 与 $1/T$ 的关系的线性回归,使回归相关系数具有最大值,偏差最小,获得 CuO、PbO、Al₂O₃ 和 TiO₂ 与 HMX 混合体系的动力学参数和最可几机理函数见表 4。

表 4 四种金属氧化物与 HMX 混合体系的非等温动力学参数($\beta = 2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Table 4 Non-isothermal kinetic parameters of HMX mixtures with four metal oxides

samples	$\alpha/\%$	T / $^\circ\text{C}$	E_a / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$ / s^{-1}	$g(\alpha)$
HMX	1 ~ 30	250 ~ 279	190.0	34.64	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
normal PbO/HMX	5 ~ 50	255 ~ 280	167.0	29.87	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
nano PbO/HMX	5 ~ 50	248 ~ 278	143.7	19.41	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
normal TiO ₂ /HMX	5 ~ 30	244 ~ 275	140.0	23.32	$-\ln(1-\alpha)$
nano TiO ₂ /HMX	5 ~ 30	198 ~ 237	89.0	13.36	$-\ln(1-\alpha)$
normal CuO/HMX	5 ~ 30	258 ~ 277	176.7	31.81	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
nano CuO/HMX	5 ~ 30	260 ~ 278	182.3	32.96	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
normal Al ₂ O ₃ /HMX	5 ~ 30	219 ~ 251	121.3	20.47	$-\ln(1-\alpha)$
nano Al ₂ O ₃ /HMX	5 ~ 30	216 ~ 252	108.0	17.26	$-\ln(1-\alpha)$

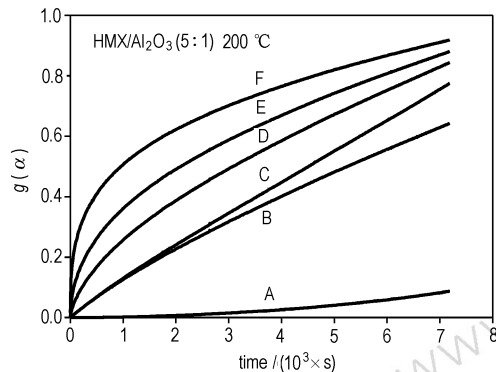
3.3.2 等温 TG 测定

在 HMX 的熔点温度以下 180 ~ 260 °C 的范围内进行等温 TG 试验。用各恒定温度获得的质量损失(即 α -分解深度)与 T 的关系数据,根据下式^[4,5]计算: $g(\alpha) = kt$;式中, k 为反应速率常数, s^{-1} ; t 为反应时间, s ;其它同上。

作 $g(\alpha) \sim t$ 关系图(见图 6),恒温 200 °C 下纳米 HMX/Al₂O₃ 混合体系六种机理函数 $g(\alpha)$ 的反应时间关系。并对此进行线性回归。选择具有最大相关系数 r 和最小截距(即回归直线应通过零点)为合适的机理函数 $g(\alpha)$,如图 6 中的 C 线($g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$)获得的回归方程式为: $g(\alpha) = 0.0966t + 0.0304$; $r = 0.9995$,是 21 种不同函数^[5]中最好的。同一反应物体系不同恒定温度应该有同一种 $g(\alpha)$ 。此后,用不同恒定温度下获得的反应速率常数 k ,由 Arrhenius 方程作 $\ln k \sim 1/T$ 线性回归: $\ln k = \ln A - E_a/RT$

作为一个例子,图 7 是 HMX/Al₂O₃(纳米)混合体系等温 $\ln k \sim 1/T$ 的关系,由此获得的线性回归方程 $\ln k = 23.721 - 12.318/T$,回归相关系数 $r = 0.9947$ 。从 HMX 及其八个混合体系获得的动力学参数 E_a 和 A

与最可几机理函数 $g(\alpha)$ 见表 5。



$$\begin{aligned} A-g(\alpha) &= [1/(1-\alpha)^{1/3} - 1]^2; B-g(\alpha) = 2[1 - (1-\alpha)^{1/2}]; \\ C-g(\alpha) &= -\ln(1-\alpha); D-g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}; \\ E-g(\alpha) &= [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}; F-g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} \end{aligned}$$

图 6 恒温 200 °C 下 HMX/Al₂O₃ (纳米) 混合体系六种机理函数的反应时间关系

Fig. 6 Relationship of $g(\alpha)$ to reaction time for HMX/Al₂O₃ (nano) system at constant 200 °C

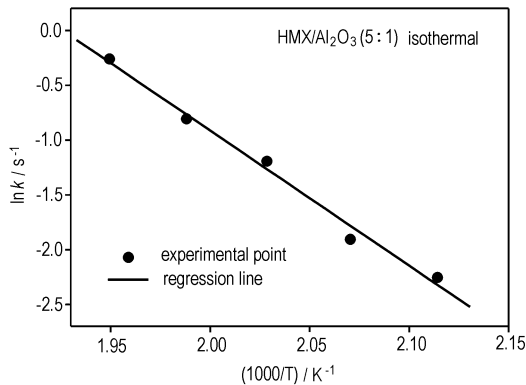


图 7 HMX/Al₂O₃ (纳米) 混合体系的等温 Arrhenius 曲线

Fig. 7 Arrhenius plot of iso-TG decomposition for HMX/Al₂O₃ (nano) system

3.3.3 催化分解动力学参数的分析

从表 4 和表 5 的数据可知,所有四种金属氧化物都使 HMX 的 E_a 值下降,尤其是 TiO₂ 和 Al₂O₃ 使 E_a 值下降更甚,这与上述用 DSC 和 TG-DTG 的特征量表征它们对 HMX 的催化作用是一致的。TiO₂ 和 Al₂O₃ 还改变了 HMX 分解的机理函数。除 CuO 外,其它三种纳米材料使 HMX 的 E_a 值下降幅度都大于普通材料。因此,表征对 HMX 的催化作用,应采用多个热分解特征量综合评价。等温与非等温的动力学数据存在差异是由于测定的温度范围不同,恒温 180 ~ 260 °C 完全是 HMX 的固相分解,而非等温条件下采集的数据有部分可能是在固液两相同时存在时获得的。纳米 TiO₂/HMX 和纳米

Al₂O₃/HMX 体系采集等温与非等温数据的温度范围比较接近,因此,获得的动力学参数较一致。

表 5 四种金属氧化物与 HMX 混合体系的等温动力学参数

Table 5 Isothermal kinetic parameters of HMX mixtures with four metal oxides

samples	T /°C	E_a /kJ·mol ⁻¹	lnA /s ⁻¹	$g(\alpha)$
HMX	220,230, 240,250,260	198.0	38.28	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
normal PbO/HMX	220,240,250	173.4	32.67	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
nano PbO/HMX	220,240,250	157.5	28.87	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
normal TiO ₂ /HMX	180,190, 200,210,220	132.9	24.33	$-\ln(1-\alpha)$
nano TiO ₂ /HMX	180,190, 200,210,220	73.5	10.46	$-\ln(1-\alpha)$
normal CuO/HMX	220,240,250	173.7	32.66	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
nano CuO/HMX	220,240,250	189.3	36.37	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/1.5}$
normal Al ₂ O ₃ /HMX	210,220,230	173.3	34.46	$-\ln(1-\alpha)$
nano Al ₂ O ₃ /HMX	200,210, 220,230,240	102.4	16.81	$-\ln(1-\alpha)$

4 结论

(1) 在 HMX 熔融之前,金属氧化物的存在均使 HMX 固相分解增大,尤其是 PbO、Al₂O₃ 和 TiO₂ 大大地催化了 HMX 的固相分解,3.0 MPa 压力下 PbO 和 Al₂O₃ 甚至使固相分解放热完全抵消了 HMX 的熔融吸热,使熔融峰消失。PbO 也催化了高压下 HMX 的液相分解,但 Al₂O₃ 和 TiO₂ 对液相分解的作用不大。低升温速率的 TG-DTG 和低于 HMX 熔融温度的等温 TG 试验结果与常压 DSC 固相的结论基本上是一致的,但其结果更有利区分纳米与非纳米材料的不同催化作用。

(2) 用非等温 DSC 和 TG-DTG 评价金属氧化物对 HMX 的催化作用,其结果既具有一致性,如两种方法的结果都显示 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的催化作用是最强的,金属氧化物的催化作用主要发生在 HMX 的固相阶段,等等;但由于是从热量和质量损失的两种不同角度衡量,因此也有不一致之处,如 TiO₂ 和 Al₂O₃, PbO 和 CuO 催化作用强弱的比较两方法有不同的结论。高压 DSC 还可提供压力对催化作用影响的信息。

(3) 用等温与非等温 TG 获得的动力学参数表征纳米和非纳米 CuO、PbO、Al₂O₃ 和 TiO₂ 对 HMX 的催化作用,其结果是一致的。TiO₂ 和 Al₂O₃ 使 HMX 的 E_a 值下降最多,这与用 DSC 和 TG 特征量表征催化作用的结果是一致的。除 CuO 外,其它三种纳米材料使 HMX 的 E_a 值下降幅度都大于普通材料。因此,表征对 HMX 的催化作用,应采用多个热分解特征量综合

评价。测定的温度范围不同是等温与非等温的动力学数据存在差异的主要原因之一。

参考文献:

- [1] 江治,李疏芬,赵凤起,等. 纳米镍粉对高氯酸铵热分解动力学的影响[J]. 推进技术,2003,24(5): 460-463.
JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. The effect of nano nickel powders on the thermal decomposition kinetics of ammonium perchlorate [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(5): 460-463.
- [2] 江治,李疏芬,赵凤起,等. 纳米铝粉和镍粉对复合推进剂燃烧性能的影响[J]. 推进技术,2004,25(5): 368-372.
JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. The effect of nano aluminum and nickel powders on the combustion properties of composite propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(5): 368-372.
- [3] 江治,李疏芬,赵凤起,等. 纳米金属粉对 HMX 热分解特性的影响[J]. 推进技术,2002,23(3): 258-261.
JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. The effect of nano metal powders on the thermal decomposition characteristics of HMX [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3): 258-261.
- [4] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964, 201 (4914): 68-69.
- [5] 刘艳. 热分析技术在研究含能材料热分解化学中的新应用[D]. 北京: 中国兵器科学研究院, 2003.
LIU Yan. New application of thermal analysis technique on investigation of energetic material decomposition chemistry[D]. Beijing: Chinese Arms Science Institute, 2003.

Catalytic Effects of Nano Metal Oxides on the Decomposition of HMX

LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, LIU Yan, ZHAO Fen-qi, LUO Yang

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

Abstract: The effects of nine nano metal oxides, including Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO , PbO , Al_2O_3 , TiO_2 , NiO and PbO/CuO , on thermal decomposition of HMX were investigated by PDSC, TG-DTG and iso-TG. The results show that the decomposition of HMX in solid phase before melting is advanced by the metal oxides, especially PbO , Al_2O_3 and TiO_2 , and the endothermic melting peak of HMX mixed with PbO and Al_2O_3 even disappear entirely, owing to the compensation of exothermic decomposition in solid phase at pressure. Thermal decomposition of HMX in liquid phase at high pressure of 3 MPa is catalyzed by PbO , but not affected by Al_2O_3 and TiO_2 . The results of TG-DTG at lower heating rates and iso-TG under HMX melting temperature are in agreement with those of DSC in solid decomposition at ambient pressure. These results are advantageous to the identification of the different effects of nano and normal metal oxides. The catalytic decomposition of HMX by nano and normal metal oxides, including CuO , PbO , Al_2O_3 and TiO_2 , were also characterized by the kinetic parameters obtained from isothermal and non-isothermal TG. The kinetic parameters obtained from isothermal TG are in agreement with those from non-isothermal. The catalytic effects characterized by means of kinetic parameters consist also with those by DSC and TG-DTG. The decrements of E_a values of the decomposition of HMX with three nano materials, except CuO , are more than that of those with normal materials.

Key words: physical chemistry; thermal decomposition; dynamic; nano metal oxide; HMX; thermal analysis



第二届全国化学推进剂应用技术学术会议的召开

第二届全国化学推进剂应用技术学术会议于2005年9月20日~9月24日在西安成功召开。会议由中国化学会主办,第二炮兵工程学院、第二炮兵推进剂分析中心承办,来自22个单位的85位代表出席了会议,洛阳黎明化工研究院高级工程师、中国工程院李俊贤院士,第二炮兵工程学院一级教授、中国工程院黄先祥院士,第二炮兵工程学院刘光生副院长莅临了会议。会议由中国化学会方智秘书长主持,李俊贤院士和中科院上海有机化学研究所的陈敏伯教授分别作了题为《化学推进剂原材料及助剂》、《高能量密度材料的分子设计》的学术报告,22位专家代表进行了大会学术交流。会议紧紧围绕化学推进剂最新研究进展,化学推进剂质量分析方法,化学推进剂检测、监测,化学推进剂毒性、毒理研究,化学推进剂燃烧爆炸机理,化学推进剂安全防护,化学推进剂污染治理,化学推进剂生产、贮运、安全评价及管理等内容,从不同专业、不同角度进行了广泛深入地讨论,对于化学推进剂专家、学者和管理人员之间的学术交流与技术合作具有积极地推动作用。

第三届全国化学推进剂应用技术学术会议将于2007年举行。

(第二炮兵工程学院 张有智 供稿)