

文章编号:1006-9941(2005)05-0284-04

纳米 Cu 粉对 HMX 和 RDX 热分解的催化作用

范夕萍¹, 王霞², 刘子如³, 谭惠民¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 济南外国语学校化学组, 山东 济南 250001;

3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用 DSC、PDSC、TG-DTG 探讨了纳米金属 Cu 粉对 HMX、RDX 热分解的催化作用。结果表明, 纳米 Cu 粉对 HMX 的固相分解和 RDX 液相分解的加速作用明显。随着纳米金属 Cu 粉含量的增加, HMX 的固相分解逐渐提前, 当 HMX 与纳米 Cu 粉的质量比为 1:1 时, HMX 固相分解的开始温度提前 25.5 °C; 常压下纳米金属 Cu 粉使 RDX 的液相分解的分解峰温从 239.1 °C 提前到 220.9 °C。Cu 粉的稀释和分散(或散热)作用使放热焓下降。

关键词: 物理化学; 热分解; 纳米 Cu 粉; 催化作用

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引言

RDX 和 HMX 是主要的炸药品种, 被广泛用在枪炮发射药和固体推进剂中。研究 HMX 和 RDX 的热分解有十分重要的意义, 因此自问世以来对它们的热分解研究一直未曾中断, 从 20 世纪 40 年代用经典的等温“热失重”和分解气体转化技术^[1], 到用同位素标志^[2]和同位素效应^[3,4]技术, 以及现今用先进的温度跃升/傅立叶变换红外(T-jump/FTIR)联用技术^[5]和高压差示扫描量热(PDSC)技术^[6,7], 表征它们的热行为, 研究它们的热分解动力学和机理。由于试验条件的不同, 测试方法的不同, 获得的结果也有很大的差别。金属 Cu 粉是一种常见的燃烧催化剂。纳米微粒粒径小, 比表面积大, 反应活性中心多, 使其在催化和吸附等方面具有与普通材料不同的优异性质。近年来, 纳米催化剂对推进剂热分解和燃烧性能影响的研究已成热点, 取得了可喜的进展^[8-10]。

本文采用 DSC、PDSC、DTG 技术研究了普通级和纳米级金属 Cu 粉对固相和液相 HMX 热分解的催化作用, 以及它们对 RDX 热分解的催化作用和热分解动力学。

2 实验

2.1 样品

RDX 和 HMX 均为精制品。纳米级 Cu 粉的平均粒径为 90 nm, 记为 Cu(n), 普通级 Cu 粉的平均粒径 3 μm,

记为 Cu(g)。普通级和纳米级 Cu 粉均来自国防燃烧重点实验室。

RDX 和 HMX 与纳米 Cu 粉的混合采用一定的质量比机械研磨混合方法。

2.2 仪器和试验条件

DSC 和 PDSC 试验用有高压 DSC 池的 TA910S 型差示扫描量热仪进行。DSC 试样量小于 1 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, 动态高压 N₂ 流量分别为 200 ml·min⁻¹ 和 860 ml·min⁻¹, 铝制试样池, 池盖分无孔卷边(A池)和有孔不卷边(B池)两种, 动态气氛时用后一种池盖; 升温速率均为 10 °C·min⁻¹。用 Kissinger 法求 RDX 的热分解动力学时的升温速率为 5, 10, 20, 30 °C·min⁻¹。

TG-DTG 试验是用 TA2950 型热重仪完成。试样量为 1~1.5 mg, 氮气流速为 100 ml·min⁻¹, 升温速率 β 为 10 °C·min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 HMX/Cu 混合体系的热分解

3.1.1 金属 Cu 粉对 HMX 液相分解的作用

图 1 为 HMX 与 Cu(n) 和 Cu(g) 质量配比分别为 1/1, 3/1, 3/2 混合体系的 DTG 曲线。表 1 为 0.1, 3 MPa 下 HMX 与 Cu 粉质量比为 3/1 时的 PDSC 热分解温度和热焓值。混合体系的曲线和数据均以 HMX 百分之百计进行校正。

由图 1 可见, 当 HMX 与 Cu 粉质量比为 3/1 时, Cu(g) 和 Cu(n) 均加速 HMX 的分解, 但效果不是很明显。

收稿日期: 2005-05-13; 修回日期: 2005-07-20

作者简介: 范夕萍(1978-), 女, 博士, 从事含能材料热分解研究。

e-mail: fanxipingguo@163.com

随着 Cu 粉含量的增加,DTG 峰值(即质量损失速率最大值)下降,峰温提高,以及高压下放热焓的降低,均说明 Cu 粉对 HMX 的液相分解存在稀释和分散(或散热)的作用,Cu(n)使这种作用更加强烈。表 1 的数据也表明,不论 Cu(n)还是 Cu(g)均能加速 HMX 的分解,使 HMX 液相分解热峰的结束温度提前,常压(0.1 MPa)下的分解热有较大的提高,Cu(n)的效果更加明显。

3.1.2 金属 Cu 粉对 HMX 固相分解的作用

图 2 和表 2 的数据反映了 Cu(n)对 HMX 的固相分解的强烈作用。从图 2 的 DSC 曲线上可看到在 HMX 的熔融吸热峰之前,存在明显的放热分解峰,这是 HMX 的固相分解。表 2 中 ΔH_d^s 是以熔点为界把分

解放热峰积分值 ΔH_d 分成固液两相中的固相分解热, Cu(n)的相对含量愈大, $\Delta H_d^s/\Delta H_d$ 的比值愈大,即固相分解峰愈明显。当 HMX/Cu(n)为 1/1 时,该比值高达 0.91,液相分解热峰很小,主要为固相分解,见图 2 中的曲线 5,图 1 中同一混合比体系的 DTG 曲线 6 也有与此曲线相似的形状。图 3 为 HMX/Cu(n) = 1/1 低于 HMX 熔点的等温(150 ~ 170 °C) DSC 曲线,都是前一个放热峰(固相分解)为主,而后一个放热峰均很小,这是大部分 HMX 固相分解后,剩余部分因分解残渣的作用而液化的液相分解。显然,Cu(n)粉主要对 HMX 的固相起加速分解作用。

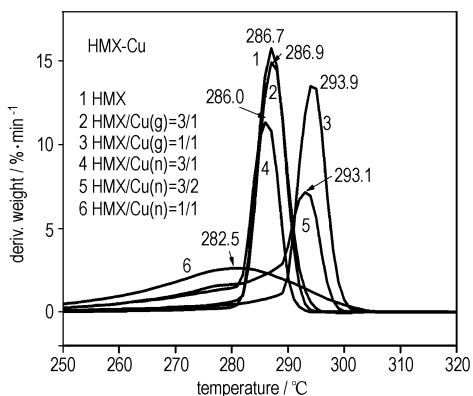


图 1 HMX/Cu 体系的 DTG 曲线

Fig.1 DTG curves of HMX/Cu mixtures at a heating rate of 10 °C · min⁻¹

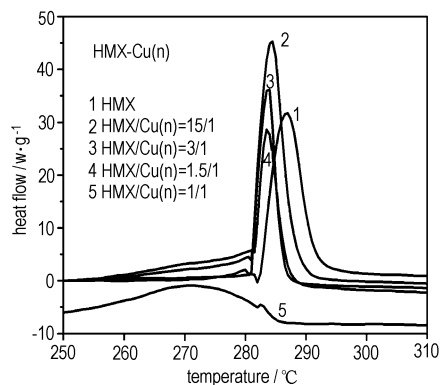


图 2 不同比例 HMX/Cu(n) 的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of various HMX/Cu(n) mixture at a heating rate of 10 °C · min⁻¹

表 1 3/1-HMX/Cu 体系的 PDSC 特征量(液相部分)

Table 1 PDSC characteristic values of 3/1-HMX/Cu mixture (liquid portion)

	0.1 MPa				3 MPa			
	$T_0^L/^\circ\text{C}$	$T_p^L/^\circ\text{C}$	$\Delta H_d^L/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_e^L/^\circ\text{C}$	$T_0^L/^\circ\text{C}$	$T_p^L/^\circ\text{C}$	$\Delta H_d^L/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_e^L/^\circ\text{C}$
HMX	282.4	286.8	1215	292.6	279.3	285.5	3317	287.7
HMX/Cu(g)	281.9	286.6	1721	290.0	279.6	287.7	2952	285.5
HMX/Cu(n)	281.5	285.5	1638	289.7	279.4	285.9	2206	284.4

Note: T_0^L and T_e^L is initial and end temperature of exotic decomposition peak respectively and T_p^L is the peak temperature of liquid phase decomposition of HMX.

表 2 不同比例 HMX/Cu(n) 体系的 DSC 特征量

Table 2 DSC characteristic values of various HMX/Cu(n) mixture at 0.1 MPa

HMX/Cu(n) (mass ratio)	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_0^S/^\circ\text{C}$	$T_p^L/^\circ\text{C}$	$\Delta H_d^L/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta H_d^S/\Delta H_d$
1/0	282.1	274.2	286.8	1215	0.09
15/1	280.8	275.5	284.3	1409	0.08
3/1	281.0	271.2	283.8	1499	0.34
1.5/1	281.4	264.7	283.6	1342	0.56
1/1	282.0	248.7	282.6	1348	0.91

Note: T_m , T_0^S and T_p^L is melting temperature, initial temperature of solid phase decomposition and peak temperature of liquid phase decomposition of HMX respectively. ΔH_d^S and ΔH_d is solid phase decomposition enthalpy and the whole decomposition enthalpy for HMX.

3.2 RDX/Cu 混合体系的热分解

Cu(n) 与 RDX 组成的混合体系 1.5/1-RDX/Cu(n) 的 PDSC 曲线及其与 RDX 比较的 DSC 曲线分别见图 4 和图 5, 相关数据的比较列于表 3, 其中 ΔH_d^S 和 ΔH_d^L 是以 RDX 熔点为界分别积分计算的固、液相分解热。

图表中数据表明, Cu(n) 对 RDX 液相分解的促进作用非常明显, 常压和高压下均使 RDX 的主放热分解峰温 T_p^1 大幅度下降(见表 3), 峰形也有显著的变化。同时, 在 6 MPa 高压下 Cu(n) 虽也使 RDX 液相分解中的二次放热分解峰温 T_p^2 有所下降(常压下 RDX 的二次放热分解峰温为 248.0 °C), 但 2 MPa 时 T_p^2 甚至不变。

因此可认为, Cu(n) 对 RDX 液相分解二次反应的作用不显著。另一方面, Cu(n) 却使分解热明显下降, 在 0.1 MPa 时尤为明显, 这表明 Cu 粉对 RDX 液相分解还存在导热的分散作用。此外, Cu(n) 对 RDX 固相分解也有某种程度的促进作用, RDX 单独分解时在 DSC 上未显示的固相放热分解, 在 Cu(n) 存在时, 即便在 0.1 MPa 下也可观测到, 在压力下更为显著。

从升温速率 β 为 5, 10, 20 和 30 °C · min⁻¹ 的液相分解放热峰温数据(见表 4), 用 Kissinger 法获得的 1.5/1-RDX/Cu(n) 体系和 RDX 的热分解动力学参数。

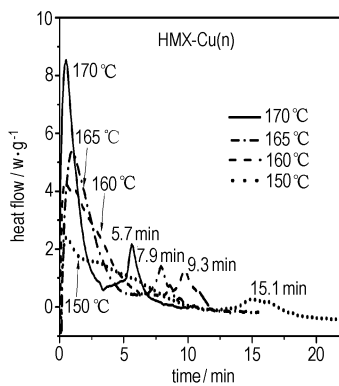


图 3 1/1-HMX/Cu(n) 的等温 DSC 曲线
Fig. 3 Isothermal DSC curves of 1/1-HMX/Cu(n) mixture at a heating rate of 10 °C · min⁻¹ and different temperatures

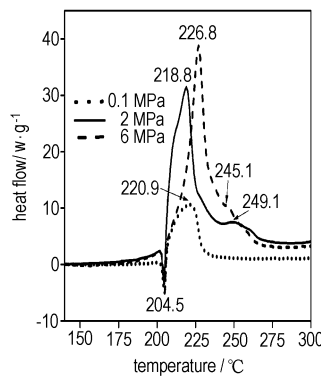


图 4 1.5/1-RDX/Cu(n) 的 PDSC 曲线
Fig. 4 PDSC curves of 1.5/1-RDX/Cu(n) mixture at a heating rate of 10 °C · min⁻¹ and different pressures

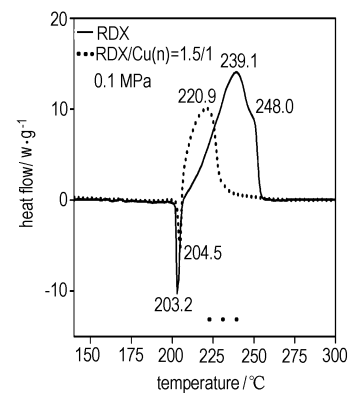


图 5 RDX/Cu(n) 与 RDX 的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of RDX/Cu(n) mixture and RDX at a heating rate of 10 °C · min⁻¹

表 3 RDX/Cu 体系与 RDX 的 PDSC 特征量

Table 3 PDSC characteristic values of RDX/Cu(n) mixture and RDX at a heating rate of 10 °C · min⁻¹

p/MPa	RDX		1.5/1-RDX/Cu(n) mixture			
	$T_p^1/^\circ\text{C}$	$\Delta H_d^L/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_p^1/^\circ\text{C}$	$T_p^2/^\circ\text{C}$	$\Delta H_d^S/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta H_d^L/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
0.1	239.1	2278	220.9	-	14	1098
2	237.3	3924	218.8	249.1	146	3577
6	237.0	5771	226.8	245.1	147	4198

Note: ΔH_d^S and ΔH_d^L is the thermal decomposition enthalpy of solid and liquid phase which was calculated by integral method with the melt temperature of RDX as a divided point.

表 4 RDX/Cu(n) 体系与 RDX 的液相热分解动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of the thermal decomposition reaction of 1.5/1-RDX/Cu(n) mixture and RDX in liquid phase

	heating rate/°C · min ⁻¹	$T_p/^\circ\text{C}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A/\text{s}^{-1}$	k	r
RDX	5	231.4				
	10	239.3				
	20	244.8	172.6	36.16	$5.06 \times 10^{(-20760/T)}$	0.982
	30	254.1				
1.5/1-RDX/Cu(n)	5	211.7				
	10	221.3				
	20	230.4	143.6	30.50	$1.76 \times 10^{(-17272/T)}$	0.997
	30	236.0				

Note: T_p is the peak temperature, k is rate constant, r is relative coefficient.

从表 4 中的数据可知, Cu(n) 的存在使 220 °C 时, 前者的反应速度常数明显小于后者。进一步说明 Cu(n) 对 RDX 分解的促进作用。

4 结 论

(1) Cu(n) 粉能加速 HMX 的固相分解, 使其热分解峰提前, 随着 Cu(n) 粉含量的增加, 分解放热峰提前更加明显, 而 Cu(n) 粉对液相分解的加速作用没有对固相分解的明显。随着 Cu 粉含量的增加, DTG 峰值下降, 峰温提高, 以及高压下放热焓的降低, 均说明 Cu 粉对 HMX 的液相分解存在稀释和分散(或散热)的作用。

(2) Cu(n) 使 RDX 的主放热分解峰温 T_p^1 大幅度下降, 峰形也有显著的变化, 说明它对 RDX 液相分解的促进作用非常明显。液相分解表观活化能 E_a 有较大下降的现象也佐证了这个结论。而 Cu(n) 使 RDX 分解热明显下降, 可能的原因是 Cu(n) 粉对 RDX 液相分解存在导热的分散作用。

参考文献:

- [1] Robertson A J B. The thermal decomposition of explosives, Part II: Cyclotrim ethylene trinitramine and cyclotetram ethylenete trinitramine [J]. *Trans Faraday Soc*, 1949, 45: 85.
- [2] Suryanarayana B, Autera, Graybush R J. Mechanism of thermal decomposition of HMX[A]. Proceedings of the 1968 Army Science Conference (OCRD)[C], N Y West Point, 1968.
- [3] Rogers R N, Janney J L, Ebinger M H. Kinetic-isotope effects in thermal explosions[J]. *Thermochim Acta*, 1982, 59: 287 - 298.
- [4] Shackelford S A, Rogers R N. Deuteriumisotope effects in condensed-phase thermochemical decomposition reactions of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *Phys Chem*, 1985, 89: 3118 - 3126.
- [5] Brill T B, Brush P J. Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO [J]. *Philos Trans R Soc*, 1992, London. Series A: 377 - 385.
- [6] 刘艳, 刘子如. 静态和动态高压对含能材料热分解的影响[J]. *火炸药学报*, 2001, 24(3): 26 - 29.
LIU Yan, LIU Zi-ru. The influence of high pressure of static and dynamic atmosphere on the thermal decomposition of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, 2001, 24(3): 26 - 29.
- [7] 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 (I): Characteristic values of thermal analysis [J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, 2004, 27(2): 63 - 66.
- [8] 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): 259 - 261.
JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. Effect of nanometal powder on the thermal decomposition characteristics of HMX [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3): 259 - 261.
- [9] 洪伟良, 刘剑洪, 陈沛, 等. 纳米 CuO 的制备及其对 RDX 热分解特性的影响 [J]. *推进技术*, 2001, 22(3): 254 - 257.
HONG Wei-liang, LIU Jian-hong, CHEN Pei, et al. Synthesis of nanometer CuO powder and its effect on thermal decomposition characteristics of RDX [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(3): 254 - 257.
- [10] 张汝冰, 李凤生. 复合纳米材料的制备研究 (I) [J]. *火炸药学报*, 1999, 22(1): 45 - 48.
ZHANG Ru-bing, LI Feng-sheng. Preparation of composite nanometer-sized particle (I) [J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, 1999, 22(1): 45 - 48.

Catalysis of Nano Cu Powder on the Thermal Decomposition of HMX and RDX

FAN Xi-ping¹, WANG Xia², LIU Zi-ru³, TAN Hui-min¹

(1. School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Ji'nan Foreign Language School, Ji'nan 250001, China;

3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The catalysis of nano Cu powder on the thermal decomposition of HMX and RDX was investigated by using DSC, PDSC and TG-DTG. The results show that thermal decomposition of solid phase for HMX and liquid phase for RDX is accelerated apparently due to the nano Cu powder. The solid phase thermal decomposition temperature of HMX decreases 25.5 °C when the mass ratio of HMX with nano Cu is 1 : 1. The liquid phase decomposition temperature of RDX accelerates from 239.1 °C to 220.9 °C. The decrease of exothermic enthalpy is due to the dilution and dispersion function of the nano Cu powder.

Key words: physical chemistry; thermal decomposition; nano Cu powder; catalysis