

过氯酸铵(AP)与奥克托今(HMX) 共晶物性能研究

徐文英 熊静安 静宝元

摘 要

本文制备出一种适用于复合固体推进剂、水溶性极小的新型氧化剂, 并采用差示扫描量热法(DSC)研究AP-HMX共晶物(以下简称共晶物)热分解特性。用计算机处理了动力学参数, 还测定了共晶物红外光谱和x射线衍射结果。

一、前 言

目前AP是固体推进剂应用最广泛的一种氧化剂。但由于AP水溶性大, 在空气中易受潮老化, 不利于贮存。因此, 研究改性AP的生产工艺和各种性能, 特别是热性能, 对深入研究复合固体推进剂的性能具有重要意义。

硝胺推进剂与AP复合固体推进剂相比, 它具有能量高、燃气平均分子量低、无烟等特点。此外, 硝胺推进剂的吸湿性小, 耐热性好, 有利于贮存。因此, AP与硝胺化合物共晶可望得到一种新型氧化剂。

本文研究了AP与硝胺化合物(HMX)共晶物的热分解特性, 并采用Kissinger法(DSC曲线)和Ozawa法(DSC曲线)两种动力学公式处理共晶物的动力学参数(反应活化能E、频率因子A及反应级数n)。

二、实 验 条 件

1. 主要仪器

CDR-1型差动热分析仪(上海); WFD-7G红外分光光度计(天津); 德拜相机及VEMx射线发生器(丹东); IBM-PC微型计算机。

2. 主要原材料

AP: 100~140目(大连); HMX(805厂); AP-HMX自制(100~140目和200目)。

3. 实验(DSC)条件

试样(共晶物)~2.5mg; 参比物为 α -Al₂O₃~2.5mg; 升温速度为0.5、1、2、5、10、20℃/min;

DSC量程±20.9mJ/s; DTA量程±100μv; 氮气N₂约40ml/min。

4. 共晶物的制备^[1]

AP与HMX以1:1的比例分别在40~50℃下溶于丙酮中, 然后将两份溶液混合, 在27℃

左右、真空度13mmHg左右蒸馏除去溶剂，将剩余物过筛后在80℃下真空干燥3小时，即得白色物状共晶物。

三、动力学参数计算方法

1. Kissinger法 (DSC曲线)

由Kissinger公式^{[2][3]}

$$\ln \frac{\phi}{T_P^2} = \ln \frac{RA}{E} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_P}$$

可得

$$\frac{d\left(\ln \frac{\phi}{T_P^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_P}\right)} = -\frac{E}{R}$$

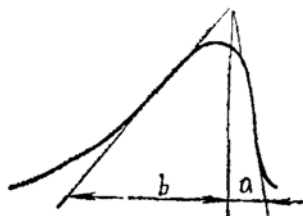


图1 不对称放热分解峰的形状因子S

在不同升温速度 ϕ 下，得到对应的峰温 T_P ，以 $\ln\left(\frac{\phi}{T_P^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_P}$ 作图，采用最小二乘法拟合成直线，用ZBM-PC微型计算机处理数据，从斜率 $\left(-\frac{E}{R}\right)$ 求得反应活化能 E ，从截距 $\ln \frac{RA}{E}$ 可求得频率因子 A ，反应级数 n 可从DSC曲线（如图1）求得， $S = a/b$ ； $n = 1.26\sqrt{a/b}$ 。

2. Ozawa法(DSC曲线)

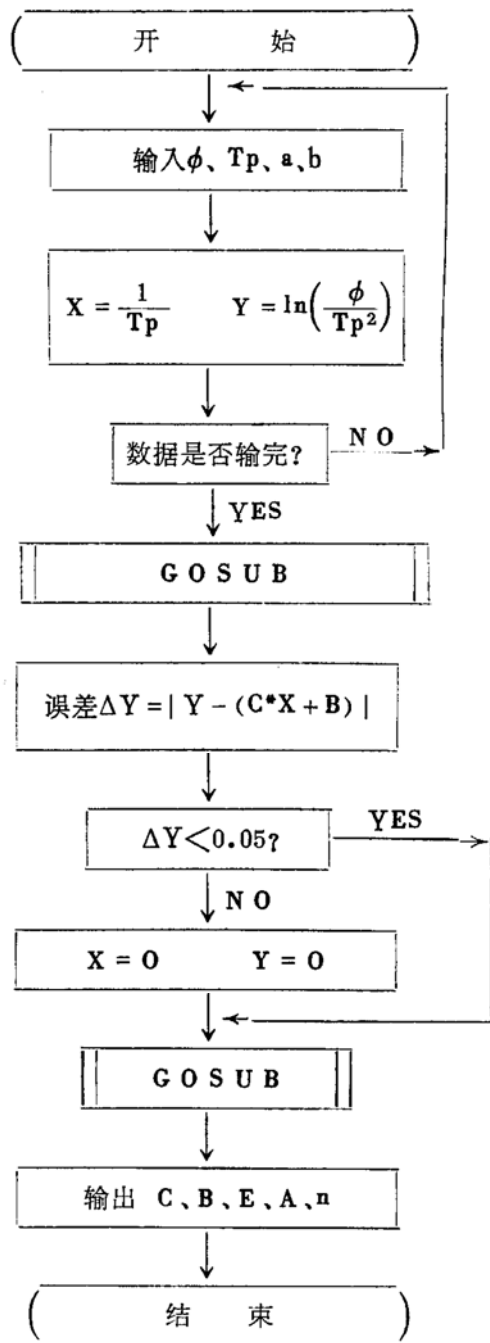
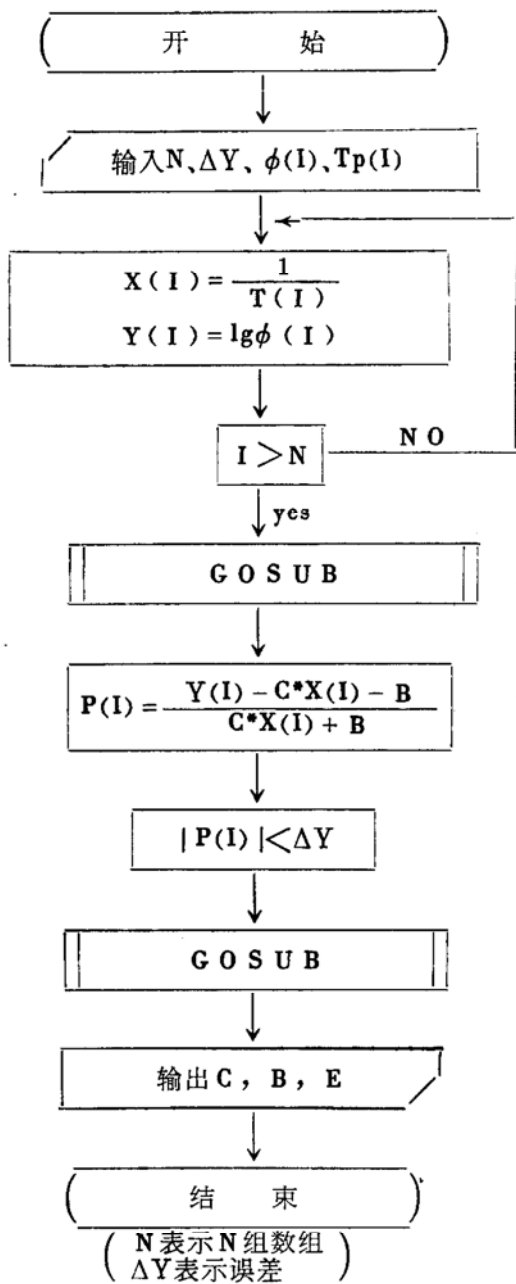
Ozawa公式^{[3][4]}是

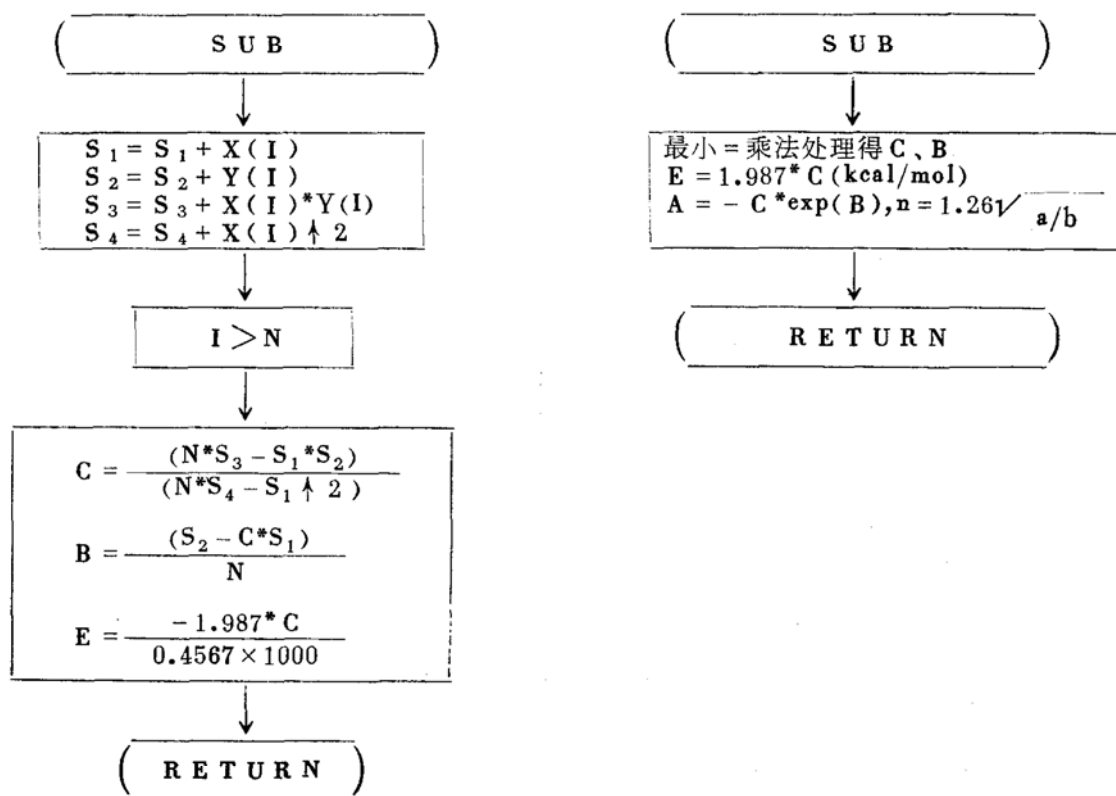
$$\lg \phi = \lg \frac{AE}{RF(C)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$$

其中 C 为已反应了的反应物分数(反应程度)， $F(C)$ 为某一与反应机理有关的函数。

在不同的升温速度下，选择相同的 C ，则 $F(C)$ 是一恒定值，这样 $\lg \phi$ 与 $\frac{1}{T}$ 就有线性关系，因此以 $\lg \phi \sim \frac{1}{T_P}$ 作图应成一直线，一般来讲，在不同升温速度 ϕ 下，当峰温 T_P 时，反应程度 C 非常相近，因此可以 $\lg \phi \sim \frac{1}{T_P}$ 作图，采用最小二乘法拟合成直线，用IBM-PC微型计算机处理数据，从斜率 $-0.4567 \frac{E}{R}$ 即可求得反应活化能 E 。

3. Kissinger法(右)及Ozawa法(左)计算机Basic程序框图





四、结果与讨论

1. 共晶的结构^[6]

共晶物的x射线衍射结果如图2(上)所示。从图上可明显看出粉末线缺7，根据晶体结构理论可推测出共晶物是简单立方晶体，晶胞结构如图2(下)所示。

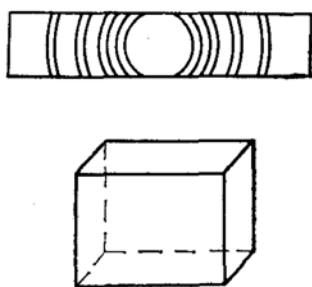


图2 共晶物x线衍射结果及晶胞结构示意图

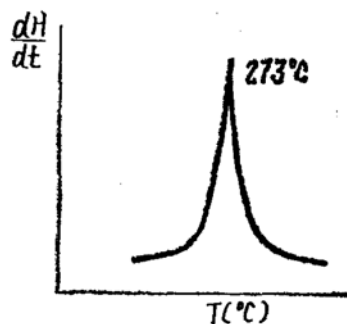


图3 共晶物的DSC曲线

此外，从共晶物的红外光谱图(图4)看，AP与HMX的分子在共晶物中独立存在，使得共晶物在一定程度显示出AP与HMX的单独性质。

从总的结构分析可见：共晶物与AP相比，晶型、晶体大小有变化，晶胞内容也不相同，AP、HMX以分子形式排布在晶胞的点阵点上。

2. 共晶物的热分解

共晶物在升温速度10°C/min下的DSC曲线如图3所示。由图3可见，共晶物仅在273°C

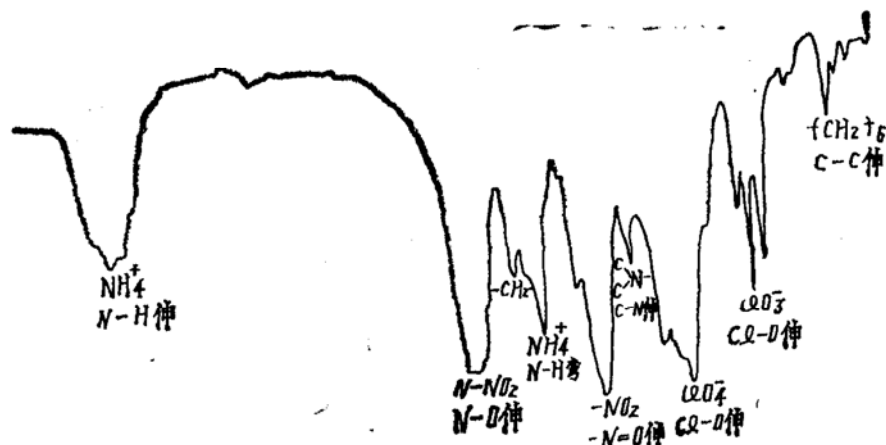


图4 共晶物红外光谱图

时出现一个尖锐的放热峰，而在相同条件下AP的DSC曲线有三个峰：约在247℃时有一吸热峰，它是AP的晶型转变峰；约在288℃和361℃时有二个放热峰，它们分别为AP的低温分解和高温分解。上述结果可解释为共晶物是简单立方晶型，晶格能较大，一般不易发生晶型转变，因此在DSC曲线上不出现晶型转变峰。此外，从表1结果可见，用Ozawa法和Kissinger法计算共晶物活化能分别为82.25(kJ/mol)和81.31(kJ/mol)，此活化能低于AP低温分解活化能134~138(kJ/mol)，使共晶物分解反应加速，所以反映在DSC曲线上只出现一个尖锐的放热峰。

共晶物的热分解动力学参数结果示于表1。(表中 T_p 是三次平行实验结果的平均值)

表1 共晶物热分解动力学参数

试 样	$\phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	Ozawa法	Kissinger法		
			$E(\text{kJ}/\text{mol})$	$E(\text{kJ}/\text{mol})$	n	$A(\text{S}^{-1})$
共晶物	0.5	202	82.25	81.31	1.2	1.98×10^7
	1	211				
	2	225				
	5	261				
	10	273				
	20	282				

从表1可以看出：用Ozawa法和Kissinger法求得共晶物的活化能值是一致的。

3. 共晶物水中溶解度

实验表明共晶物在25℃水中不溶，在60℃水中溶解度为0.623g/100ml，而AP在相同温度水中的溶解度分别为20及39g/100ml。由此可见共晶物基本上不溶于水。这可能是由于共晶物中含有HMX分子，而HMX是不溶于水的，且共晶后分子体积增大，阻碍水极性分子对AP的“进攻”，因此共晶物的水溶性减小。

五、结 论

从以上的分析讨论中,我们可以得到以下几点主要结论:

1. AP与HMX共晶后,晶体结构发生了变化,由斜方晶型转变为立方晶型。
2. 由于晶体结构与内容的改变,使得共晶物的水中溶解度大大降低,作为复合固体推进剂氧化剂,有利于贮存。
3. 用Kissinger法(DSC曲线)和Ozawa法(DSC曲线)求得共晶物的活化能值一致。

参 考 文 献

- (1) U.S.P.4,086,110。
- (2) 神戸博太郎:《热分析》.化学出版社1982。
- (3) 云主惠,周政懋:《火炸药》.№ 2, 24-35(1983)。
- (4) Ozawa:《第二届CTTT学术报告摘要汇编》.577-579(1984)。
- (5) Thermo. Acta. Vol.73, №1-2, 168-170(1984)。
- (6) 谢有畅,邵美成:《结构化学》.1979。