

一种超声辅助溶剂 - 非溶剂法高氯酸铵/奥克托今重结晶复合物的热分析

武文杰, 马宇谦, 齐秀芳*

西南科技大学国防科技学院, 四川 绵阳

收稿日期: 2022年6月14日; 录用日期: 2022年8月8日; 发布日期: 2022年8月15日

摘要

以丙酮为溶剂, 正丁醇和丙三醇为助剂, 乙酸乙酯为非溶剂, 采用超声辅助溶剂 - 非溶剂重结晶法快速制备了微纳米高氯酸铵(AP)/奥克托今(HMX)复合物, 通过热分析及热分析动力学研究其热分解性能。通过SEM、PXRD、FTIR对晶体的形貌、结构和组成进行表征, 利用TG-DSC和DSC-TG-IR对其热分解进行分析, 考察了其热分析动力学参数及同步热分解产物。结果表明: 所制备的AP/HMX复合物晶体粒径小于10 μm , 呈较圆滑的类椭球形; HMX/AP复合物的低温分解起始温度为283.8 $^{\circ}\text{C}$, 峰温294.5 $^{\circ}\text{C}$, 失重率约为25%; 在280 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 分解产物 CO_2 与 N_2O 的红外吸收曲线呈现出相同的变化规律, 说明复合物中HMX的分解与AP的分解同步发生; AP/HMX复合物的低温分解表观活化能为106.38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 比AP提高2.94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明AP/HMX复合物中AP的热安定性提高; 计算得到热爆炸临界温度 T_b 为260.6 $^{\circ}\text{C}$, 比AP降低28.8 $^{\circ}\text{C}$, 比HMX提高4.9 $^{\circ}\text{C}$ 。AP/HMX复合物的热稳定性良好。

关键词

物理化学, 重结晶, 超声, 溶剂 - 非溶剂法, AP/HMX, 热稳定性, 热分析动力学

Rapid Preparation of AP/HMX Composite by Ultrasonic-Assisted Recrystallization and Its Thermal Analysis

Wenjie Wu, Yuqian Ma, Xiufang Qi*

School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science & Technology, Mianyang Sichuan

Received: Jun. 14th, 2022; accepted: Aug. 8th, 2022; published: Aug. 15th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 武文杰, 马宇谦, 齐秀芳. 一种超声辅助溶剂 - 非溶剂法高氯酸铵/奥克托今重结晶复合物的热分析[J]. 物理化学进展, 2022, 11(3): 134-146. DOI: 10.12677/japc.2022.113016

Abstract

In order to improve the thermal stability of the complex, the micro-nano ammonium perchlorate (AP)/cyclo-tetramethylene-tetranitramine (HMX) composite energetic material was prepared by ultrasonic-assisted solvent-non-solvent recrystallization method, with acetone as solvent, n-butanol and propylene glycol as additives, and ethyl acetate as non-solvent, and its thermal decomposition properties were systematically investigated. The morphology, structure and composition of the crystals were characterized by SEM, PXRD, and FTIR, and the thermal analysis kinetic parameters and the synchronous thermal decomposition products were analyzed by TG-DSC and DSC-TG-IR. The results show that the crystal particle size of AP/HMX composite is less than 10 μm with ellipsoid-like morphology; The TG-DSC and DSC-IR analyses show that, the set on temperature of the first decomposition of AP/HMX complex is 283.8°C with the peak temperature of 294.5°C and the loss rate of about 25%; In the range of 280°C to 400°C, the infrared absorption curve of the decomposition product CO_2 shows the same change pattern as the one of N_2O , indicating that the decomposition of HMX in the complex occurs synchronously with the decomposition of AP. The thermal analysis kinetics results show that the apparent activation energy of the first decomposition of AP/HMX complex is 106.38 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which is 2.94 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ higher than AP, indicating improved stability of AP in AP/HMX complex; the calculated heat explosion critical temperature T_b is 260.6°C, which is 28.8°C lower than AP and 4.9°C higher than HMX. The prepared AP/HMX complex has a good thermal stability.

Keywords

Physical Chemistry, Recrystallization, Ultrasonics, Solvent-Nonsolvent Method, AP/HMX, Thermal Stability, Thermal Analysis Kinetics

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

高氯酸铵(AP)和奥克托今(环四亚甲基四硝胺, HMX)是复合固体推进剂的重要能量组分, 其粒度和复合方式对推进剂的热安定性、热分解和燃烧性能都有一定程度的影响[1] [2] [3]。NEPE 高能固体推进剂中 HMX 与 AP 通过硝酸酯增塑聚醚粘结剂复合, 其在热分解时仍然存在因 AP 的低温($\geq 90^\circ\text{C}$)初级慢分解产物 NH_3 、 HClO_4 等诱导 HMX 的分解大幅度提前[4] [5] [6], 复合物的分解温度可以提前至 220°C ~ 240°C 之间, 同时急剧放热; 以 GAP 为粘结剂的 HMX 基复合固体推进剂中也有类似情况[7]; 并且由于两种材料物理化学性质的差异而难免存在混合/复合不均匀的情况, 进一步影响推进剂的燃烧稳定性; 大量不同含能组分使 NEPE 推进剂的燃烧性能难以调节[8]。Alla N. Pivkina 等[9]研究了以微米级 AP 颗粒包覆 HMX 的 HMX/AP 复合物的热稳定性, 样品中 AP 包覆层厚度 10 μm , 结果表明其所制备的复合物无论 AP 含量高低, 都会使部分或全部 HMX 的分解提前; 当 HMX/AP 复合物中 HMX 含量 $40\% \leq C_{\text{HMX}} \leq 90\%$ 时, 复合物的热分解放热峰表现为一个单峰, 热分解起始温度为 $216^\circ\text{C} \leq T_0 \leq 232^\circ\text{C}$, 分解温度较单一组分大幅提前。因此, 需要改善 HMX 和 AP 复合方式, 从而在提高推进剂能量的同时, 提高其热安定性和燃烧性能。

除了通过粘结剂的粘结作用复合外, 共沉淀/重结晶技术也是实现不同物质均匀复合的良好途径。Liao

Ning 等[10]以酮类为良溶剂、卤代烷烃为不良溶剂,将溶液加入不良溶剂中,经过共沉淀过程制备 HMX/AP/EP(含能粘结剂)复合物并研究了其热分解,结果表明所制备的复合物的热分解主要位于 220°C~260°C 之间,分解峰温较 HMX 和 AP 大幅提前,分解速率大幅提高。该研究中为含粘结剂网络的三元共沉淀体系,通过粘结剂网络对 HMX 和 AP 进行固定、复合,并控制粒径,所用不良溶剂为环境不友好的卤代烷烃。Sherif Elbasuney 等[11]采用混合溶剂和冷冻-冻干法制备 HMX/AP 共同结晶产物,由 SEM 结果可看出两种晶体紧密嵌合在一起,热分解峰温提前至 237°C,释能效率较单一组分的 HMX 和 AP 大幅提高,热分解活化能大幅下降。以上报道结果都体现了高含量 HMX 与 AP 在热分解过程中的相互促进作用,热分解峰温均大幅提前了 50°C 左右。那么,有没有可能制备一种分解峰温不提前的 HMX/AP 复合物呢?为此我们进行了无粘结剂存在下的 HMX/AP 共同结晶/共沉淀实验,以制备一种热稳定性提高的 HMX/AP 复合物。

二种物质分子发生共同沉淀或共同结晶,首先需要有良好的共同溶剂。HMX 溶于二甲基亚砜(DMSO),在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮中有一定溶解度,微溶于乙酸乙酯、小分子醇类,难溶于水和烃类、醚等。AP 溶于水和液氨、DMSO,在丙酮和小分子醇类中有一定溶解度,难溶于乙醚、乙酸乙酯、苯、烃类。虽然 DMSO 对 HMX 和 AP 的溶解度都非常大,20°C~25°C 内,可达 50 g 左右。但我们在实验中发现 DMSO 与 HMX 和 AP 都易生成溶剂化物,在以正己烷、乙醚和乙酸乙酯为非溶剂、使用超声辅助重结晶操作时易生成粘稠状物,因此对友好的非溶剂要求非常苛刻。在实验室环境下,20°C,AP 在丙酮中的溶解度约为 0.13 g/(10 mL);HMX 在丙酮中的溶解度约为 0.22 g/(10 mL)。因此暂时放弃 DMSO,改选与其它溶剂相容性更大的丙酮作为 HMX 和 AP 的共同溶剂。同时综合考虑,选择更安全的乙酸乙酯为非溶剂,并以具有助溶剂作用(对 AP)的小分子醇正丁醇和丙三醇为结晶助剂,来协同改善 HMX/AP 共同结晶产物的晶体形貌。

基于以上,本文以丙酮为 HMX 和 AP 的共同溶剂,正丁醇和丙三醇为助剂,乙酸乙酯为非溶剂,在超声辅助下[12][13]采用溶剂-非溶剂反加法快速重结晶制备微纳米 AP/HMX 复合含能材料。通过 SEM、PXRD、FTIR 对晶体的形貌、结构和组成进行了表征,利用 TG-DSC 和 DSC-TG-IR 对其热稳定性进行分析,考察了其热分析动力学参数及同步热分解产物。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

HMX,银光化工集团;AP,山东西亚化工工业有限公司;乙酸乙酯、丙酮、乙醇、甲醇、丙三醇、正丁醇等皆为分析纯,成都科龙化工试剂厂。

Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光学仪器公司;EVO18 型扫描电子显微镜,德国蔡司仪器公司;STA449 F5 Jupiter 型差示扫描量热仪(DSC-TG),STA449 F5-Tensor27 型热-红联用同步热分析仪(DSC-TG-IR),德国耐驰仪器制造有限公司;TD-3500 型 X 射线衍射仪,丹东通达科技有限公司。

2.2. 实验方法

2.2.1. 微纳米 AP/HMX 复合含能材料的共同结晶法制备

采用溶剂-非溶剂法重结晶,采取反加法。在超声振荡条件下,35°C 水浴,将质量比为 1:1 的 AP 和 HMX 准确称量后投于一定量的丙酮中,加入一定量的助剂(正丁醇、丙三醇),完全溶解后继续超声 20 min;然后用注射器将该 HMX/AP 溶液注射到超声振荡的一定量乙酸乙酯中,继续超声振荡 10 min,离心、用乙酸乙酯洗涤(5 mLx3)、(通过离心不能充分分离时,则补加微滤膜过滤)、真空干燥,获得粒度均匀的

细颗粒 AP/HMX 复合含能材料。并使用相同的方法和条件对 HMX 和 AP 分别进行重结晶制备得到重结晶 HMX 和 AP。

2.2.2. HMX/AP 复合含能材料的表征

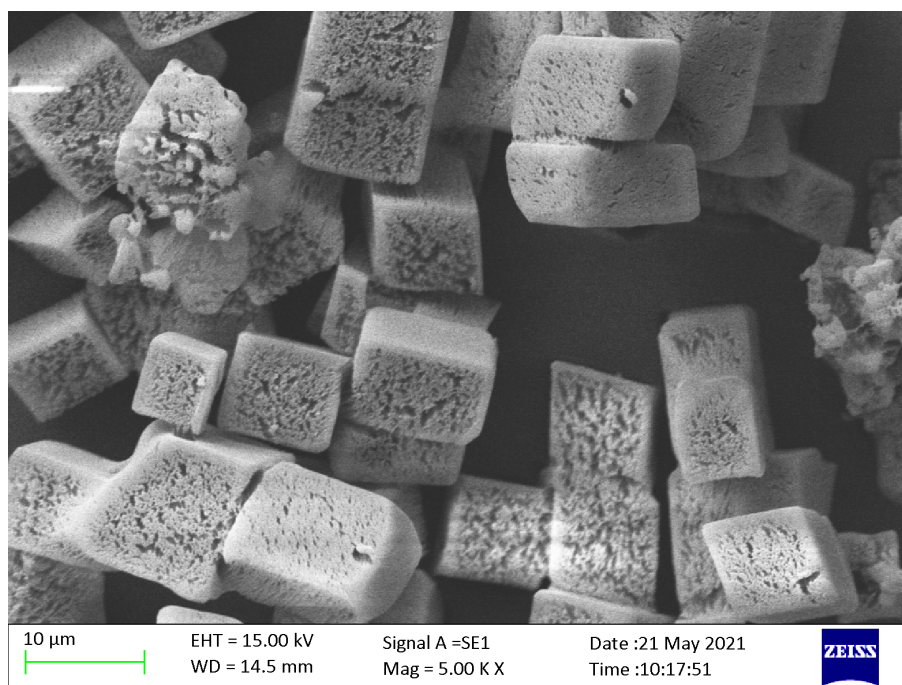
采用 EVO18 型钨灯丝扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行观察, 图像分辨率 SE: 3 nm, 在高真空模式; BSE: 4 nm, 在低真空模式。采用 Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)对样品的红外吸收光谱进行分析, 采用光谱纯 KBr 压片, 光谱扫描范围 $450\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率优于 4 cm^{-1} 。采用 TD-3500 型 X 射线衍射仪(PXRD)进行晶体结构分析, 最大管电压: 50 kV, 最大管电流为 20 mA, 2θ 角的扫描范围: $0.5^\circ\sim 170^\circ$ 。采用 NETZSCH TA 449 F5 Jupiter 型差示扫描量热仪(DSC-TG)对样品的热性能进行分析, 升温速率为 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温范围 $30^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$, 氮气, 铝坩埚。采用 NETZSCH STA 449F5 型-Tensor 27 型热红联用同步热分析仪(DSC-TG-IR)对 HMX/AP 复合物在升温条件下的气态分解产物进行分析, 升温速率 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温范围 $25^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$, 氩气, 三氧化二铝坩埚。

3. 结果与讨论

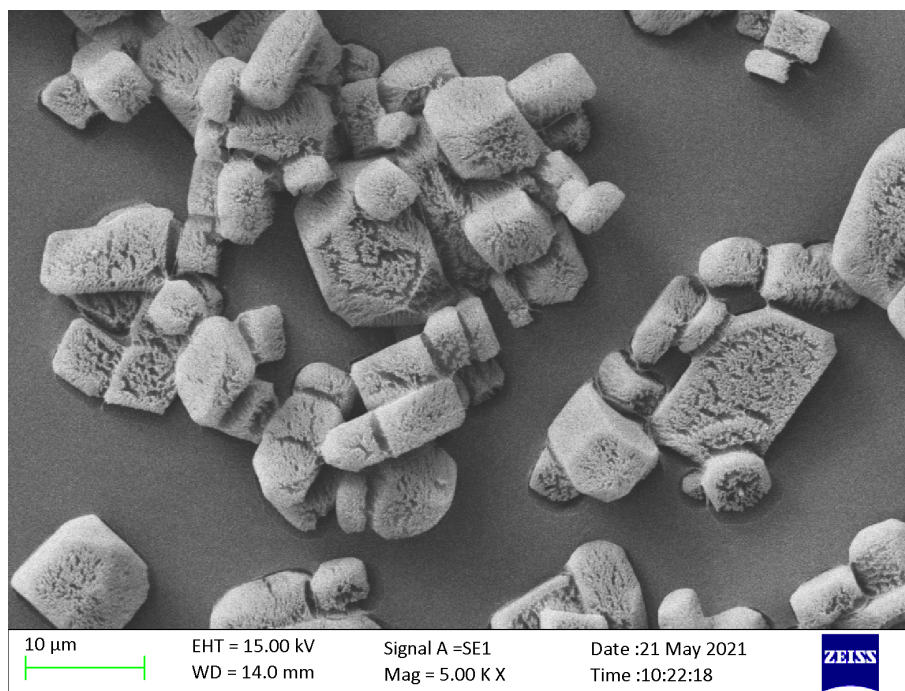
3.1. HMX/AP 复合物的表征

3.1.1. SEM

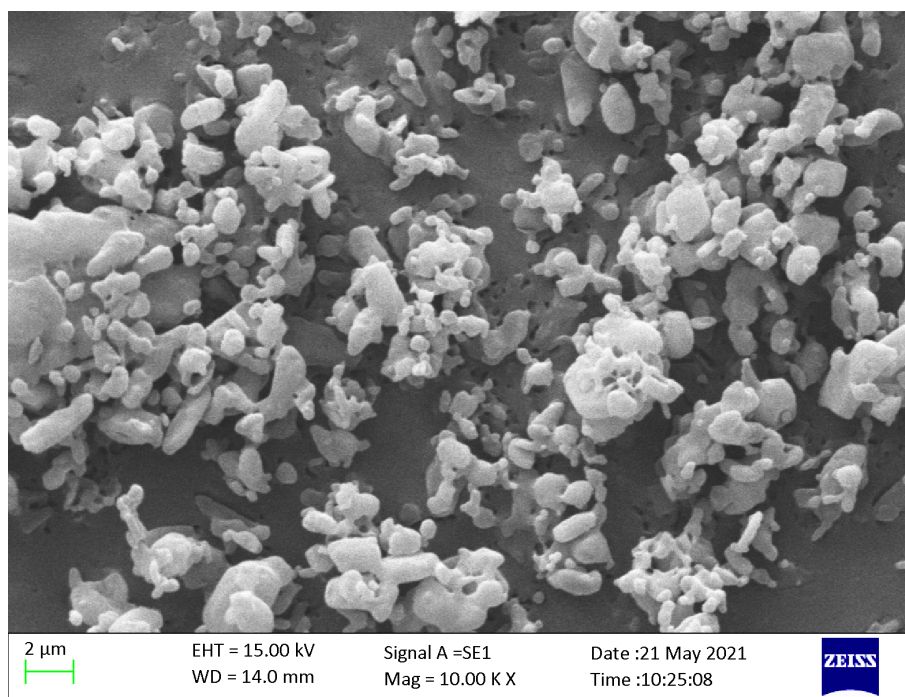
对所得样品进行 SEM 测试的结果如图 1 所示。图 1(a)为重结晶 HMX 的晶体形貌, 可看出, HMX 晶体主要为粒径小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的方形晶体。图 1(b)为重结晶 AP 的晶体形貌, 颗粒呈正方形、长方形和菱形, 晶体粒径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。重结晶 HMX 和 AP 的晶体的形貌都趋向方形, 说明在此结晶体系中 AP 和 HMX 有类似的晶习, 可能有利于二者共同结晶复合。图 1(c)为共同结晶 AP/HMX 复合物的晶体形貌, 颗粒趋向类椭球形, 表面及边缘较圆滑, 尺寸范围约在几百纳米到几微米, 尺寸分布较窄。HMX/AP 复合物的晶体形貌与单组分结晶晶体的形貌相比, 变化很大, 说明 HMX/AP 共同结晶过程中 AP 和 HMX 存在互相影响, 使晶体形貌变化, 并形成二者的复合物。



(a) HMX



(b) AP



(c) HMX/AP composite

Figure 1. SEM images of crystals from recrystallization**图 1.** 重结晶晶体的扫描电镜图

3.1.2. FTIR

对重结晶 HMX、AP、HMX/AP 复合物及 HMX/AP 物理混合物进行 FTIR 测试，结果如图 2 所示。从图 2 可看出，在 AP 的 IR 谱中， $\delta 3143.8\text{ cm}^{-1}$ 、 $\delta 1400.2\text{ cm}^{-1}$ 的两个峰为 NH_4^+ 的伸缩振动吸收峰，

$\delta 1085.0\text{ cm}^{-1}$ 、 $\delta 628.8\text{ cm}^{-1}$ 的两个峰为 ClO_4^- 的伸缩振动峰吸收峰。在 HMX 的 IR 谱中, $\delta 3033.8\text{ cm}^{-1}$ 、 $\delta 1394.4\text{ cm}^{-1}$ 、 437.5 cm^{-1} 为 N 杂八元环上 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, $\delta 1564.2\text{ cm}^{-1}$ 、 $\delta 1283.6\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动吸收峰, $\delta 1141.8\text{ cm}^{-1}$ 为 N 杂八元环上 $-\text{C}-\text{N}-$ 的振动峰。HMX 与 AP 的红外吸收谱有多处峰位相近或可重合。可以看出, HMX/AP 物理混合物的特征吸收峰为 AP 和 HMX 各自分子中官能团的特征吸收峰, 说明在物理混合物中, AP 和 HMX 未发生分子间的相互作用。HMX/AP 复合物的 IR 谱中, $\delta 3128.5\text{ cm}^{-1}$ 处为 NH_4^+ 的伸缩振动吸收峰; $\delta 1400.7\text{ cm}^{-1}$ 对应 AP 中 ClO_4^- 的伸缩振动峰吸收峰, 但峰的高波数一侧峰形变宽且谱线上有明显的拐点, 应为 HMX 中 $-\text{NO}_2$ 的伸缩振动吸收所致; 在 $\delta 3031\text{ cm}^{-1}$ 、 415.0 cm^{-1} 处存在 HMX 环上 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰。由红外光谱可推测, 复合物中 HMX 的含量较少。

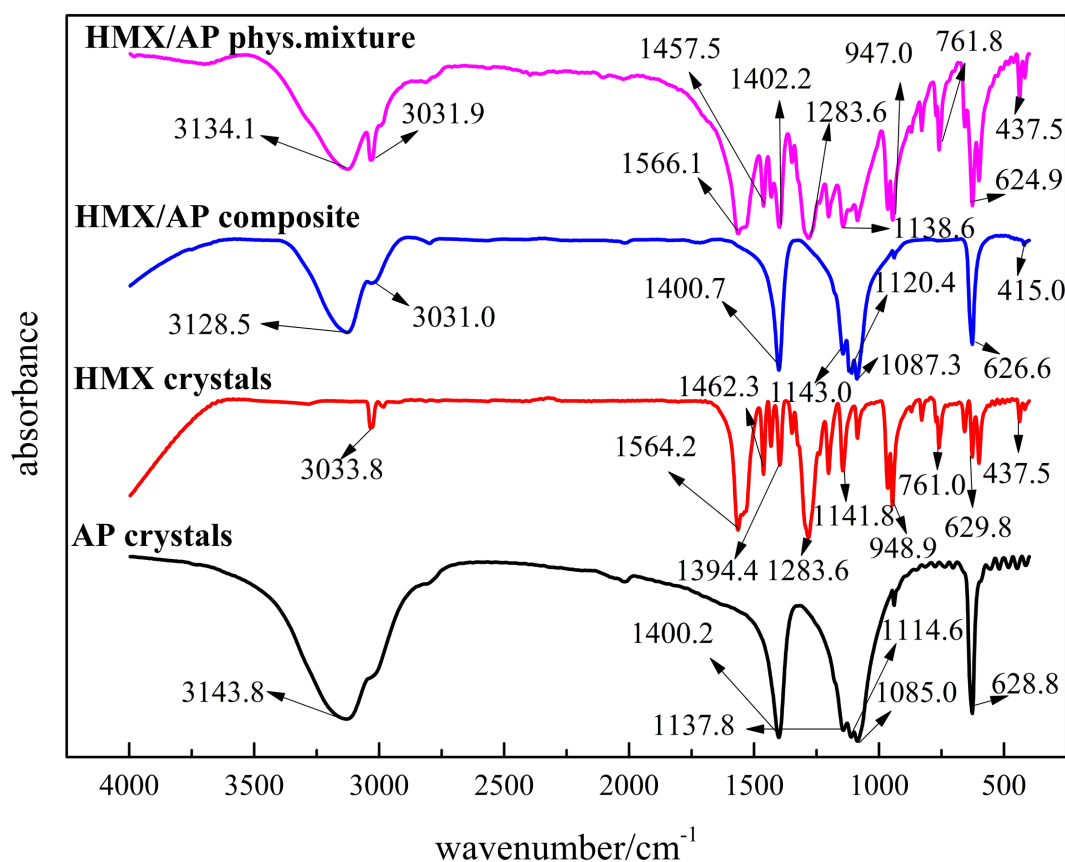


Figure 2. Infrared spectra of AP, HMX, AP/HMX physical mixture and AP/HMX composite

图 2. AP、HMX、AP/HMX 物理混合物与 AP/HMX 复合物的红外谱图

3.1.3. X-射线衍射分析(PXRD)

采用粉末 X 射线衍射对样品进行测试分析[14] [15], 结果如图 3 所示。从图 3 可以看出: 1) 与纯 AP 和 HMX 的特征峰值相比较, AP/HMX 物理混合物的特征峰与 AP 和 HMX 的特征峰值基本重合, 说明机械混合物为 AP 和 HMX 两种晶体的物理混合。2) 在 AP/HMX 复合物的特征峰中, 大多数峰位与 AP 的特征峰值基本一致, 说明复合物组成中 AP 为高含量组分; 但在峰位 2θ 为 40.510° 处出现了新峰, 并且在 2θ 为 14.742° 、 16.012° 、 20.323° 等处 HMX 的特征峰消失, 在 2θ 为 47.128° 、 49.802° 处 AP 的特征峰消失; 同时, 复合物中大多数峰的峰高与 AP 和 HMX 不同, 其相对峰高比例发生了明显变化; 根据布拉格衍射方程, 说明晶面间距和优势生长晶面发生了变化, 及可能生成了新的晶面, 产生了复合物相。

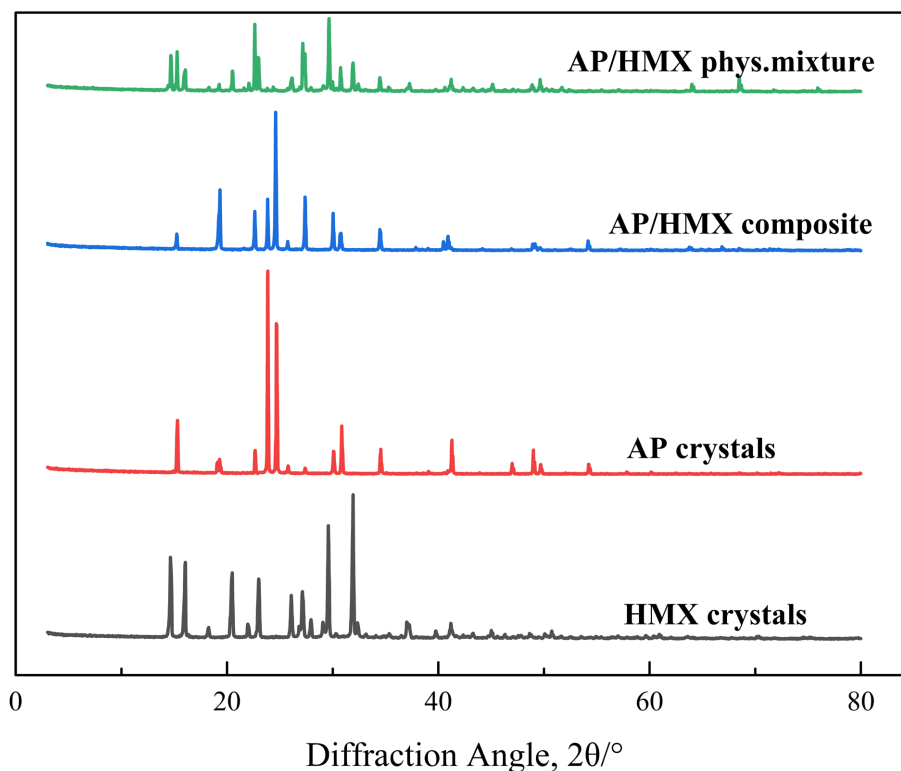


Figure 3. PXRD patterns of AP, HMX, AP/HMX physical mixture and AP/HMX composite
图 3. AP、HMX、AP/HMX 机械混合物与 AP/HMX 复合物的 XRD 谱图

3.2. HMX/AP 复合含能材料的热分析

3.2.1. DSC

如前所述四个样品的 DSC 曲线如图 4 所示。由图 4 可看出：1) 重结晶 HMX 的 DSC 曲线上，279.8℃ 为 HMX 的熔融吸热峰，283.7℃ 为 HMX 的剧烈分解放热峰温，峰形窄、高；2) 重结晶 AP 的 DSC 曲线上，243.2℃ 为转晶吸热峰，313.6℃ 为 AP 的低温分解放热峰，411.4℃ 为 AP 的高温分解放热峰，两个主峰之间有微小的放热峰，两个主放热峰的峰值较低、峰的宽度较大，说明 AP 受热分解放热缓慢并且所释放的能量较低。3) 在 AP/HMX 的机械混合物 DSC 曲线中，189.6℃ 为 HMX 的转晶吸热峰，244.2℃ 为 AP 的转晶吸热峰；在 221.3℃ 和 247.7℃ 为 HMX 受 AP 初级分解产物影响而提前分解的放热峰，280.9℃ 为 HMX 正常分解放热峰，由于提前分解放热的热效应加速了 HMX 在熔融前的慢分解，使 HMX 未开始熔融吸热过程即开始剧烈分解放热，比纯 HMX 的放热峰提前了 3.7℃；在 300℃~450℃ 为 AP 的分解，与 HMX 的放热峰相比，AP 的低温分解放热峰和高温分解放热峰变得浅而宽，这是由于 AP 的分解速率较慢、放热量较少。机械混合物中 AP 与 HMX 固体颗粒之间在受热时存在相互作用。AP 分解产生 NH_3 、 HClO_4 和 ClO_3 时活化能小于 HMX 的气化活化能，所以在 AP 与 HMX 的物理混合物中，总是 AP 先分解。其分解产物对 HMX 的分解有不同程度的影响， NH_3 可以吸附在 HMX 表面并与之形成氢键， NH_3 中氢原子会进攻 HMX 结构中电负性较大的原子，电子云分布的改变破坏了 HMX 的对称构型，导致 HMX 较易分解；且 HMX 分解产生的 NO_2 与 NH_3 反应放出大量的热，从而进一步加快了 HMX 的分解； ClO_3 和 OH 对 HMX 的分解影响不大， OH^- 可以降低 HMX 的 N- NO_2 键解离能，使 HMX 的 N- NO_2 初始解离更易发生。同时，HMX 也会对 AP 的分解产生影响，其分解产物 NO_2 和 N_2O 会在 AP 的分解过程中起催化作用，使 AP 的分解峰温降低。如此，AP 与 HMX 在受热下的相互作用，形成

“连锁互动”效应[9][16][17][18]。4) AP/HMX 复合物 DSC 曲线上, 248.0°C 为 AP 的转晶吸热峰, 与重结晶 AP 相比, 提高了 4.8°C, 比 AP/HMX 机械混合物提高了 3.8°C, 说明在复合物中 AP 更加稳定; 在 294.5°C 的分解放热峰, 与重结晶 HMX 相比, 峰温后移、峰形变宽, 同时比重结晶 AP 的低温分解放热峰峰温前移、峰形变高变窄、放热量增加, 并且此峰为一单峰, 因此判断此峰为 HMX 和 AP 的共同分解放热峰; 在 350°C~450°C 之间有 4 个可见的慢放热峰, 为 AP/HMX 的高温慢分解放热峰。从 AP/HMX 复合物与 AP/HMX 物理混合物的 DSC 曲线对比可知, 复合物中未出现 HMX 的提前分解和急剧分解放热峰, 复合物的热稳定性优于物理混合物。

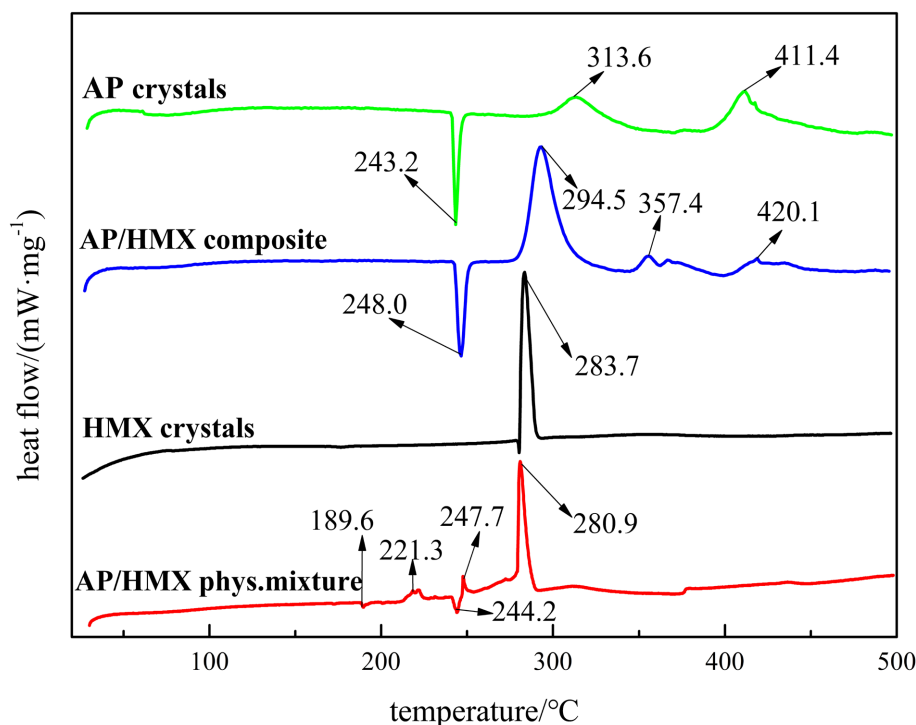


Figure 4. DSC curves of AP, HMX, AP/HMX physical mixture and AP/HMX composite
图 4. AP、HMX、AP/HMX 机械混合物与 AP/HMX 复合含能材料的 DSC 曲线

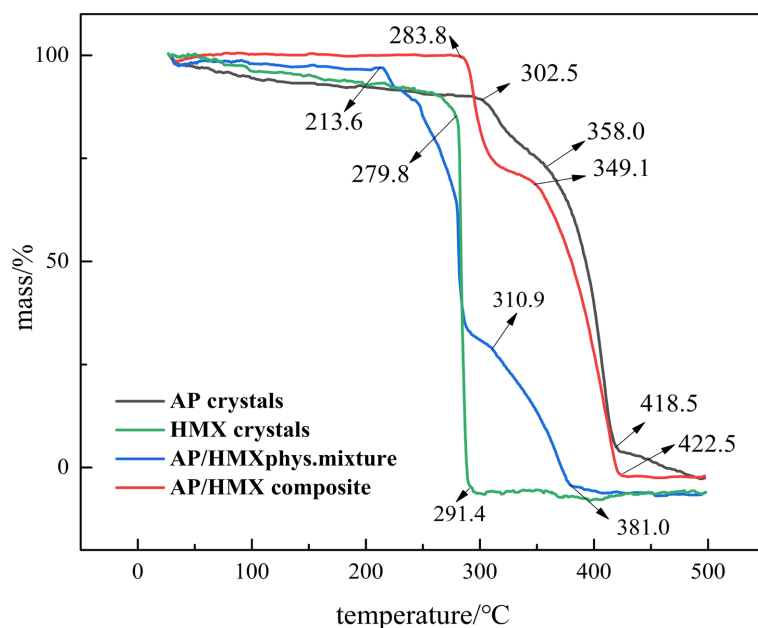
3.2.2. TG-DTG

图 5 为升温速率 10 K·min⁻¹ 时, 前述四个样品的 TG、DTG 曲线图。详细的热失重率和热失重速率(DTG)数据列于表 1 中。

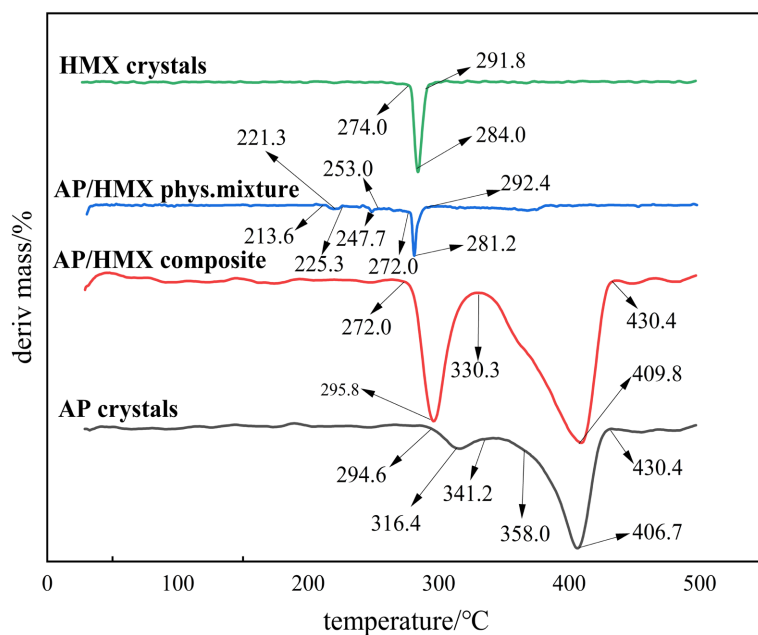
综合分析图 5 和表 1, 可以看出: 1) 纯 HMX 在 274°C 开始慢分解失重, 慢分解失重率为 7.85%, 279.8°C~291.8°C 急剧失重, 失重率为 83.43%。2) AP 主要表现为两段失重, 主要失重区域为 300°C~500°C, 在 302.5°C~341.2°C 是 AP 低温分解的质量损失, 失重率为 10.32%, 在 358.0°C~418.5°C 区间为 AP 高温分解所产生的质量损失, 失重率为 68.96%, 在 302.5°C 之前和两个主失重区之间都存在缓慢失重, 说明 AP 持续分解。3) AP/HMX 机械混合物在 213°C 开始即有明显失重, 主要失重区域为 210°C~420°C, 存在四个较明显失重区间, 213.6°C~225.3°C 和 225.3°C~253.0°C 为 HMX 在 AP 初级分解产物影响下的提前分解, 失重率约为 12.39%, 然后 HMX 继续慢分解至急剧分解, 急剧失重发生在 272°C~295°C, 后续为 AP 的低温分解和高温分解失重, 失重速率较缓慢, 由于受 HMX 分解产物的影响, 失重区间约在 420°C 基本完结, 比纯 AP 有一定程度的提前。4) AP/HMX 复合物主要表现为两个失重区域, 283.8°C~312.5°C 为快速失重区, 失重率 24.91%, 最大相对热失重速率 20.52%·min⁻¹, 与 AP 的低温分解区接近, 认为是 HMX-AP

共同分解失重，后续经过一个缓慢分解，然后在 349.1°C~422.5°C 大量失重，失重率 78.76%，最大相对热失重速率 23.08%·min⁻¹。

总之，AP/HMX 共同结晶复合物的热失重比 AP 和 AP/HMX 机械混合物的起始点推迟、终止点提前，说明复合物的热安定性更高、热分解更集中、分解反应速率更快，并且反应机理不同于物理混合物。同时结合 IR、PXRD、DSC-TG 分析结果，表明在复合物中 HMX 可能被 AP 包裹，从而使得 HMX 的分解峰与 AP 的低温分解峰合并，并且 HMX 与 AP 的协同分解作用促进了 AP 的高温分解提前。



(a) TG curves



(b) DTG curves

Figure 5. TG and DTG curves of samples
图 5. 样品的 TG 和 DTG 曲线

Table 1. TG-DTG information of the samples
表 1. 样品的 TG-DTG 数据

Samples	temperature zone/°C	thermal weight loss velocity(DTG)/(·min ⁻¹)	thermal weight loss rate/%
AP	0~200.0	-0.09~-0.78	6.73
	200.0~302.5	-0.20~-1.71	2.87
	302.5~341.2	-1.71~-3.50	10.32
	341.2~358.0	-1.98~-2.86	3.97
	358.0~418.5	-2.86~- 18.07	68.96
	418.5~500.0	-0.65~-1.72	7.15
HMX	0~200.0	-0.01~-0.13	6.67
	200.0~279.8	-0.01~-0.93	7.85
	279.8~291.4	-3.04~-13.17	83.43
	291.4~500.0	-0.01~-0.99	2.05
HMX/AP composite	0~200.0	-1.14~-1.35	0.03
	200.0~283.8	0.00~-5.35	0.27
	283.8~312.5	-5.35~- 20.52	24.91
	312.5~349.1	-1.80~-5.35	5.56
	349.1~422.5	-4.77~- 23.08	68.76
	422.5~500.0	-0.11~-8.78	0.47
AP/HMX physical mixture	0~200.0	0.00~-0.08	3.23
	200.0~213.6	-0.01~-0.08	0.42
	213.6~225.3	-0.01~-0.55	4.17
	225.3~253.0	-0.08~-0.97	8.22
	253.0~295.5	-0.45~- 7.36	48.26
	295.5~310.9	-0.10~-0.30	2.78
	310.9~381.0	-0.30~-0.75	31.22
	381.0~500.0	-0.03~-0.17	1.43

3.2.3. 热分析动力学[19]

1) 表观活化能 E_a

通过 DSC 分析得到样品在不同升温速率 β 下加热的分解峰温, 采用基辛格(Kissinger)法计算样品的热分解动力学参数(包括热分解活化能 E_a 、指前因子 A)。该法主要是依据如下假设, 热分解曲线峰值温度处的反应速度为最大, 并认为固体分解反应一般遵循 n 级反应, 将质量作用定律和阿累尼乌斯方程联合变换得到最终的关系式:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

式中, β 为仪器的升温速率, $K \cdot \text{min}^{-1}$; T_p 为升温速率 β 下的分解峰温, K ; A 为指前因子, min^{-1} ; E 为表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由上式可知, $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 之间的关系曲线是

一条斜率为 $-E_a/R$ 的直线。因此：由 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图，从斜率求 E_a ，进而求得动力学参数 A 。

计算数据列于表2。从表2可看出，AP/HMX复合物第一步热分解的表观活化能为 $106.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，比AP提高 $2.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，说明AP/HMX复合物中AP的热安定性提高；比HMX降低了 $293.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，说明在复合物中HMX的分解更快速，这与该峰所在温区的热失重速率更大相一致。同时，从各样品的 A 值比较可看出，AP/HMX复合物中低温分解峰的 A 值与AP的低温分解峰的 A 值相接近，说明复合物中低温分解段AP起主导作用。

Table 2. Thermal analysis kinetic parameters of the samples^a

表 2. 样品的热分析动力学参数^a

Samples	heating rate $\beta/\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	T_p/K	pre-exponential factor A/s^{-1}	apparent activation energy $E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	linearly dependent coefficient	$T_b/^\circ\text{C}$
AP	5	558.25	1.62×10^7	103.44	0.99	289.4
	10	573.35				
	15	583.95				
	20	592.05				
HMX	5	552.15	9.00×10^{35}	400.22	0.99	255.7
	10	556.85				
	15	559.05				
	20	560.95				
physical mixture of AP and HMX	5	551.25	9.53×10^{48}	535.37	0.99	279.9
	10	554.05				
	15	556.35				
	20	557.65				
AP/HMX composite by co-crystallization	5	550.35	4.23×10^7	106.38	0.98	260.6
	10	567.65				
	15	573.85				
	20	582.85				

(a 各样品的 T_p 分别取自：AP的低温分解峰，HMX的分解峰，AP/HMX机械混合物中HMX的主要分解峰，AP/HMX复合物中低温分解峰。)

2) 热爆炸临界温度 T_b [19]

分别将四种样品在升温速率为 $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ， $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的DSC实验数据代入公式(2)。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad (2)$$

式中 β 为升温速率； T_{pi} 对应升温速率为 β 时物质的热分解峰温，求出 $\beta \rightarrow 0$ 时的 T_{p0} 的值，再将 T_{p0} 代入热爆炸临界温度 T_b 公式(式3)，求得 T_b 。

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4E_aRT_{p0}}}{2R} \quad (3)$$

E_a 为表观活化能， $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； R 为气体常数， $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。计算结果如表2所示，可以看出， T_b

的大小顺序为: AP > 机械混合物 > AP/HMX 复合物 > HMX, AP/HMX 复合物的热爆炸临界温度为 260.6°C, 比 AP 降低 28.8°C, 比 HMX 提高 4.9°C。

3.2.4. DSC-IR 分析

HMX/AP 复合物的 DSC-IR 测试结果如图 6 所示, 图中各主要红外吸收峰对应气体分别为: $\delta 3745 \text{ cm}^{-1}$, NH_3 和 H_2O ; $\delta 2368 \text{ cm}^{-1}$, CO_2 ; $\delta 2238 \text{ cm}^{-1}$ 、 2203 cm^{-1} , N_2O ; $\delta 1745 \text{ cm}^{-1}$, CH_2O 。HMX 与 AP 受热分解产生的主要气体有 N_2O 、 CH_2O 、 CO_2 、 H_2O [13], 其中 CH_2O 、 CO_2 为含碳化合物, 其分子中的 C 来自 HMX, N_2O 为 HMX 和 AP 的共同气相产物。从图 6(b)和(c)可看出, N_2O 和 CO_2 在加热升温过程中产生的气相产物红外吸收谱上具有相同的变化规律, 两种气体的最大吸收都分布于 $280^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$, 说明在 AP/HMX 复合物中, HMX 和 AP 的热分解几乎同时发生。

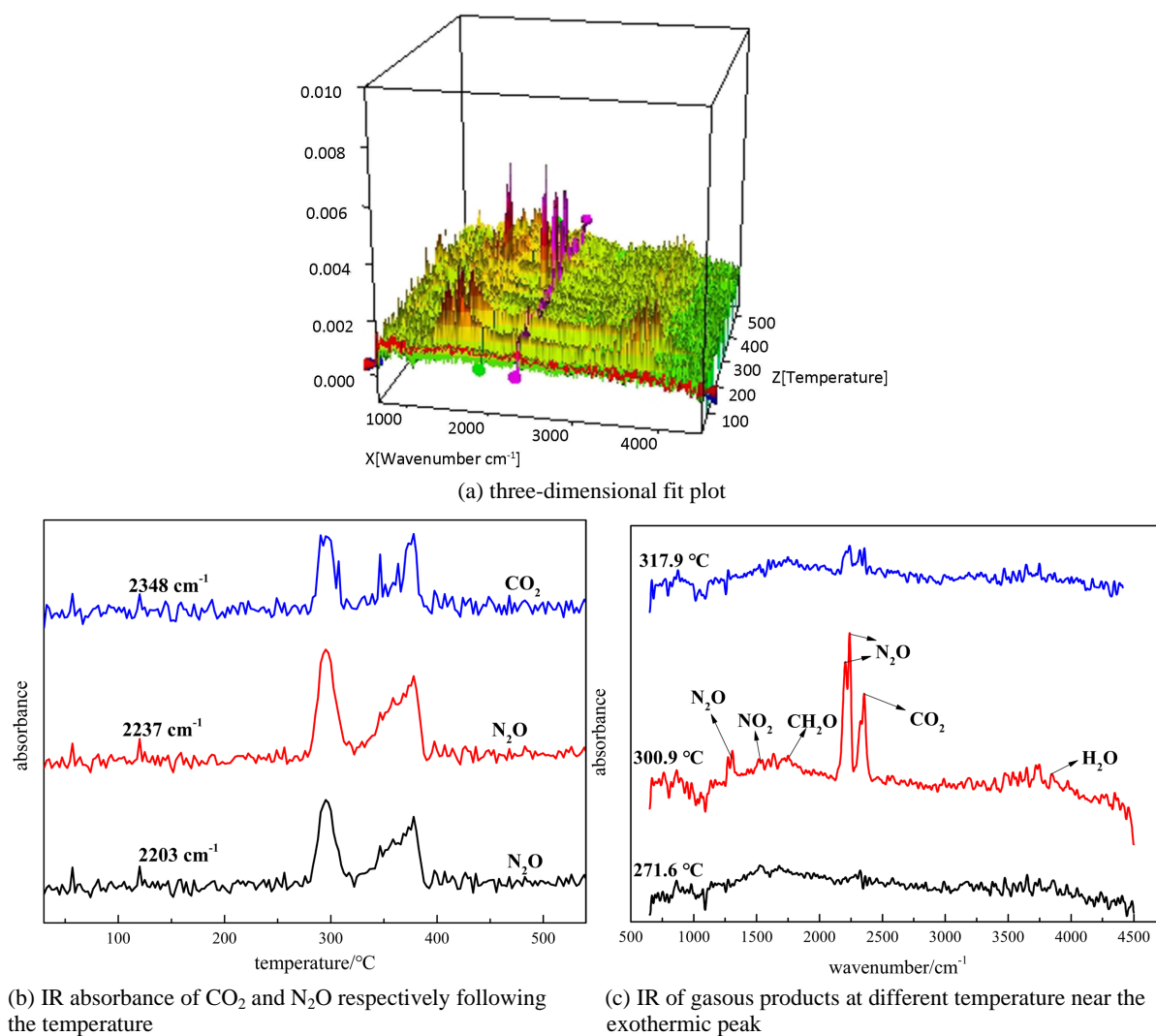


Figure 6. Graphs of the synchronous DSC-IR analysis of the HMX/AP composite

图 6. HMX/AP 复合物的同步 DSC-IR 分析

4. 结论

- 1) 丙酮为溶剂, 乙酸乙酯为非溶剂, 丙三醇和正丁醇为助剂, 超声辅助溶剂-非溶剂反加法重结晶

制备微纳米 AP/HMX 复合物, 所得结晶产物晶体形貌趋向椭球形。

2) AP/HMX 复合物热失重曲线介于 AP 与 HMX 之间, 热分解速率高于 AP; AP/HMX 复合物的第一放热分解峰温为 294.5℃, 放热量比 AP 显著增加; AP/HMX 复合物高温段的分解峰特征明显不同于 AP 及二者物理混合物, 在 280℃~400℃ DSC 气相产物 N₂O 与 CO₂ 同步红外光谱证明复合物中 HMX 的热分解与 AP 的分解同步发生。

3) 通过 DSC 测试和 Kissinger 法计算得到 AP/HMX 复合物热分解的表观活化能为 106.38 kJ·mol⁻¹, 比 AP 提高 2.94 kJ·mol⁻¹, 说明 AP/HMX 复合物中 AP 的热安定性提高。所制备的 HMX/AP 复合物具有良好的热稳定性。

参考文献

- [1] Ruesch, M.D., Powell, M.S., Satija, A., Ruesch, J.P., Vuppuluri, V.S., Lucht, R.P. *et al.* (2020) Burning Rate and Flame Structure of Cocrystals of CL-20 and a Polycrystalline Composite Crystal of HMX/AP. *Combustion and Flame*, **219**, 129-135. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.04.009>
- [2] 樊学忠, 李吉祯, 付小龙, 王晗. 不同粒度高氯酸铵的热分解研究[J]. 化学学报, 2009, 67(1): 39-44.
- [3] Naya, T. and Kohga, M. (2013) Influences of Particle Size and Content of HMX on Burning Characteristics of HMX-Based Propellant. *Aerospace Science and Technology*, **27**, 209-215. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2012.08.012>
- [4] 刘子如, 施震灏, 阴翠梅, 赵凤起. 热红联用研究 AP 与 RDX 和 HMX 混合体系的热分解[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 57-61.
- [5] 姜富灵, 翟高红, 丁黎, 岳可芬, 刘妮, 史启祯, 等. NO₂, OH 和 OH⁻对环四甲撑四硝酸胺初始热解的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(2): 409-414.
- [6] 丁黎, 衡淑云, 翟高红, 等. NH₃、ClO₃对 β-HMX 初始热解的影响[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 170-175.
- [7] Zhou, S., Zhou, X., Tang, G., Guo, X. and Pang, A. (2020) Differences of Thermal Decomposition Behaviors and Combustion Properties between CL-20-Based Propellants and HMX-Based Solid Propellants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **140**, 2529-2540. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09004-y>
- [8] 颜小婷. NEPE 固体推进剂点火与燃烧试验研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 国防科学技术大学, 2016.
- [9] Pivkina, A.N., Muravyev, N.V., Monogarov, K.A., Ostrovsky, V.G., Fomenkov, I.V., Milyokhin, Y.M., *et al.* (2017) Synergistic effect of Ammonium Perchlorate on HMX: From Thermal Analysis to Combustion. In: De Luca, L., Shimada, T., Sinditskii, V. and Calabro, M., Eds., *Chemical Rocket Propulsion*, Springer, Cham, 365-381. https://doi.org/10.1007/978-3-319-27748-6_15
- [10] Liao, N., Li, Z.-Q., Li, W.-P., Duan, X.-H. and Pei, C.-H. (2015) Preparation and Characterization of a Novel HMX/AP/EP Nanocomposite. *Chinese Journal of Energetic Materials*, **23**, 709-711.
- [11] Elbasuney, S., Ismael, S. and Yehia, M. (2021) Ammonium Perchlorate/HMX Co-Crystal: Bespoke Energetic Materials with Tailored Decomposition Kinetics via Dual Catalytic Effect. *Journal of Energetic Materials*. <https://doi.org/10.1080/07370652.2021.1982071>
- [12] Singh, H., Jahagirdar, N. and Banerjee, S. (2019) Sonochemically Assisted Synthesis of Nano HMX. *Defence Technology*, **15**, 837-843. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.04.010>
- [13] Ma, Z., Pang, A., Li, W., Qi, Y. and Zhang, L. (2021) Preparation and Characterization of Ultra-Fine Ammonium Perchlorate Crystals Using a Microfluidic System Combined with Ultrasonication. *Chemical Engineering Journal*, **405**, Article ID: 126516. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126516>
- [14] 曾贵玉, 郁卫飞, 聂福德, 黄辉, 夏云霞, 吕春绪. 超细高氯酸铵(AP)微观结构对机械感度的影响[J]. 火工品, 2007(5): 16-19.
- [15] 蔡伟民, 龙明策. 环境光催化材料与光催化净化技术[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2011: 38.
- [16] 李疏芬, 方翀. AP 与 HMX 作用的“连锁互动”机制[J]. 推进技术, 2002, 23(1): 79-83.
- [17] 潘清, 汪渊, 陈智群, 赵凤起, 李上文. NEPE 推进剂的热分解研究(III)HMX/RDX/AP-NEPE 推进剂的热分解[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 78-80.
- [18] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 赵凤起, 罗阳, 周琥. 高氯酸铵与 HMX 和 RDX 的相互作用[J]. 推进技术, 2000, 21(6): 70-73.
- [19] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 史启祯, 张同来, 张建军, 主编. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 307-308.