

含能材料热分析

Thermal Analyses for Energetic Materials

刘子如 著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

含能材料热分析

Thermal Analyses for Energetic Materials

刘子如 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

含能材料热分析/刘子如著. —北京:国防工业出版社,
2008. 11

ISBN 978-7-118-05972-4

I. 含... II. 刘... III. 功能材料—热分析 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 149142 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 29 字数 539 千字

2008 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 102.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需

要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第五届评审委员会组成人员

主任委员 刘成海

副主任委员 王峰 张涵信 程洪彬

秘书长 程洪彬

副秘书长 彭华良 蔡镛

委员 (按姓氏笔画排序)

于景元 王小谟 甘茂治 刘世参 李德毅

杨星豪 吴有生 何新贵 佟玉民 宋家树

张立同 张鸿元 陈冀胜 周一宇 赵凤起

侯正明 常显奇 崔尔杰 韩祖南 傅惠民

舒长胜

本书主审委员 赵凤起

前 言

热分析技术作为一种科学的实验方法,经 100 多年的发展,已成为物理化学和分析化学的一个重要分支,广泛用于诸多领域的基础和应用研究。

由于热性能是含能材料非常重要的性能之一,热分析具有快捷、方便、能全面有效地表征含能材料的热性能,因此 20 世纪 60 年代初就已用于含能材料热行为的研究和评价上。国内早在 20 世纪 60 年代中期也已在含能材料的研究领域引进 DTA 和 TG - DTA,与国际上相差仅五六年,之后它的应用在国内获得了长足的发展,建立了多种测试分析方法,在应用基础研究方面发挥越来越大的作用,每年都有相当多的文章发表于国内外刊物上。

本书涉及的热分析仪器种类多,研究的内容广。不但广泛应用常备的差示扫描量热、差热分析和热重 - 微商热重技术,还借助“火炸药燃烧国防科技重点实验室”的平台在本专业引入高压差热分析、高压差示扫描量热、热机械分析和动态热机械分析等先进的技术,并尝试与其他分析方法联用,如 TG - DSC - FTIR、TG - DSC - MS 和热裂解红外原位池等先进技术,使含能材料的热分解和相互作用研究达到较高的水平,也为重点实验室打造了先进的技术平台。书中内容几乎囊括了作者及合作者 40 多年来运用热分析技术测试和研究含能材料热性能或热行为的各个方面。既包括热分解和相互作用,也涉及到许多热力学和热化学参量的测定和研究,其中大多已建立了方法并成为国军标,正广为应用,比如热容、导热系数、线膨胀系数、熔融温度和熔融焓、玻璃化转变、过冷液和过冷度、熔体的非等温结晶动力学、固 - 固相变、固 - 液相转变及相图、增塑剂的迁移等。除此之外,书中还包括热安定性和相容性及寿命预估等内容。书中涉及的含能材料及其制品广泛,除了常见的各类含能化合物及相关物质外,还有新型的高能量密度化合物、黏合剂和增塑剂和纳米材料等。

本书比较全面地解读热分析曲线和特征量,并以此研究含能材料的热性能和相互作用。同时,还根据热力学、热化学和化学动力学的基本理论以及材料粘弹学和流变学等经典理论,提出并建立了多种新的测试方法或预估计算方法。如,晶体分解的“局部化学”行为,液体发射药的过冷性质和“依数性”;二元和三元体系熔融焓与组成的关系式,快速测定二元和三元体系 HX 相图的方法;三元体系液化温度的计算方程,从三个二元相图计算三元体系 TX 相图的方法;低温黏度的预估方

程,极限力学性能(抗拉、抗压)与动态力学性能的关联方程;分解熔融型物质熔融焓的测定技术,固体推进剂高弹态向玻璃态转变的临界温度的实验和计算方法,DMA 技术预估复合和交联固体推进剂的使用寿命,用 NG 迁移量在包覆层的分布及预估自由装填式双基推进剂寿命的技术,PDSC 特征量与推进剂燃速相关联等。这些应用基础和应用技术的研究大多是“火炸药燃烧国防科技重点实验室”具有前瞻性的预研项目,也是多届研究生的课题,其论文已在国内外刊物发表,获得了同行的认可,其中有的已成为研究含能材料的有效手段。

本书涉及的相当一部分内容已在国内外有关刊物或会议上发表,其中包括本专业一些有影响的刊物,国际刊物如, *Thermochemica Acta*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, *Journal of Thermal Analysis*; 国内刊物如,《兵工学报》,《火炸药学报》,《含能材料》,《推进技术》,《固体火箭技术》等。本书的部分内容已被选作西安近代化学研究所有关专业培养博士研究生的课程之一。

本书的大部分内容是作者与许多长期一起工作的同事的共同成果,作者感谢阴翠梅高工、孔扬辉高工和吴承云高工长期来工作上的合作和帮助;在热分析用于含能材料的开发和应用研究中先后有多位研究生做出了贡献,书中的许多内容也是他们的成果,作者感谢刘艳博士、范夕萍博士、侯建平博士以及邵颖惠、秦亚平、张腊莹、施震颢、何少蓉和周文静等研究生对本书所做的贡献,也感谢在热分析实验室工作为本书撰写做出贡献的王光江、王晓红等研究生,康冰、任晓宁和陆洪林等工程师。作者还要感谢西安近代化学研究所分析测试部和“火炸药燃烧国防科技重点实验室”多年来为热分析技术的开发和应用研究提供了先进的工作平台,尤其是赵凤起研究员、李尚文研究员给予的大力支持和指导,孙莉霞、衡淑云和陈智群等高工的支持和帮助。作者感谢北京理工大学谭惠民教授和西北工业大学范晓东教授对本书的指导。

本书若能对从事含能材料热性能研究的科技人员有所裨益,对该领域深入研究能起到一定的作用,作者将感到极大的慰藉,这也是作者所期盼的。

由于热分析技术的日新月异发展,在含能材料热性能研究中的应用范围也愈来愈广,也由于作者的学识有限,本书还有未涉及到的热分析技术应用和研究领域,也会存在许多不足,望读者能不吝赐教。

作者

2008年8月于西安近代化学研究所

符号说明

A	指前因子	ΔH_m	熔融焓
u	原子质量单位 ($1u \approx 1.660540 \times 10^{-27} \text{kg}$)	ΔH_{cu}	低共熔焓
α	反应深度或转化率, 线膨胀系数	ΔH_s	固化热
α	显著性水平	ΔH_o	固-固相转变焓
a_T	位移因子	IR	红外光谱
β	升温速率	J^*	复数柔量
CB	炭黑	J'	储能柔量
C_1 和 C_2	“粘弹系数”	J''	损耗柔量
C_2	2号中定剂	K	开氏温度
C_p	等压比热容	k	速率常数
C_t	燃速催化剂	λ	导热系数
E_a	表观活化能	m	质量
ESP	电子自旋共振	mol	摩尔
E^*	复数模量	Mlc	累积质量损失, %
E'	储能模量	MI	质量损失, %
E''	损耗模量	MS	质谱
$E(t)$	应力松弛模量	m/z	质谱质荷比
ε	应变	p	压力, 压强
FTIR	傅里叶变换红外	Relative Intensity	相对强度, %
$F(\alpha)$ 或 $f(\alpha)$	机理函数微分形式	R	气体常数为 $8.314 \text{J/K} \cdot \text{mol}$
$G(\alpha)$ 或 $g(\alpha)$	机理函数积分形式	r	回归分析相关系数
H	焓(或热)	σ	应力
H_D	DTG 峰高, $\% \cdot \text{min}^{-1}$	T	温度
ΔH_c	结晶热	T_o	起始温度
ΔH_d	分解热	T_e	结束温度
ΔH_f	生成焓	T_o^s	固态分解温度
ΔH_l	液化焓	T_p	峰顶温度(峰温)
		T_p^c	固化峰温

T_m	熔点	T-jump/FTIR	温度跃升/傅里叶变换红外
T_f	凝固点		外联用
T_g	玻璃化温度	t	时间
T_{ik}	等动力学点(温度)	$\tan\delta$	损耗角正切
T_σ	固-固相转变温度或晶相 相转变温度	T_s	参考温度
T_{eu}	低共熔点(温度)	iso-TG	等温热重法
T_L	液化温度	u	燃速
		V_H	标准状态下气体体积, mL/g

目 录

第 1 章 热分析与热安定性和相容性	1
1.1 热分析的特征量	1
1.1.1 热分析定义和分类	1
1.1.2 发展简史和在含能材料中的应用历史	2
1.1.3 表征热分析曲线的特征量	2
1.1.4 热分析特征量的实验条件依赖性	4
1.1.5 所用仪器及一般的实验条件	14
1.2 热安定性	15
1.2.1 TG 曲线比较法	15
1.2.2 等温 TG 曲线比较法	17
1.2.3 DSC 或 DTA 曲线比较法	19
1.2.4 等温 DSC 或 DTA 曲线比较法	20
1.2.5 分解热焓与储存时间的关系	20
1.3 DSC 或 DTA 研究含能材料的相容性	21
1.3.1 热分析研究含能材料相容性的原理和测试条件	21
1.3.2 以 ΔT_p 判据(标准)及评价的实例	22
1.3.3 以 ΔT_p 和动力学参数为判据(标准)及评价的实例	24
1.3.4 热分析评价含能材料相容性的优点和局限性	26
1.4 恒温热重法(TG)评价相容性	27
1.4.1 恒温热重法(TG)评价相容性的原理和优缺点	27
1.4.2 评价相容性的实例	27
参考文献	30
第 2 章 热物理常数的测定	32
2.1 比热容的测定	32
2.1.1 比热容测定的原理	32
2.1.2 测试的条件和步骤	32
2.1.3 几种含能材料及其相关物的比热容	33
2.2 导热系数的测定	35

2.2.1	导热系数测定的原理和步骤	35
2.2.2	几种含能材料及其相关物的导热系数	36
2.3	线膨胀系数的测定	37
2.3.1	测定线膨胀系数的原理	37
2.3.2	影响线膨胀系数测定的主要因素	38
2.4	熔点和熔融焓的测定	39
2.4.1	熔点和熔融焓测定的原理和步骤	40
2.4.2	标准物的测定和精确度	40
2.4.3	其他一些含能材料的测定	41
2.5	凝固点和过冷度的测定	43
2.5.1	定义和测定原理	43
2.5.2	影响过冷度测定的因素	44
2.5.3	几种过冷抑制剂的效果	45
2.6	玻璃化温度的测定	46
2.6.1	热分析技术测定玻璃化温度的原理	46
2.6.2	影响玻璃化温度的主要因素	48
2.6.3	简单的测试步骤	51
2.7	增塑剂迁移量的测定	51
2.7.1	测定原理	52
2.7.2	TG法与称量法和色谱分析的比较	52
2.7.3	TG法测定包覆层中增塑剂 NG 迁移的应用实例	53
	参考文献	57
第3章	热分解	59
3.1	热分解与热分析	59
3.1.1	含能材料热分解与热分析	59
3.1.2	热分析动力学	59
3.1.3	热分解机理	60
3.2	硝酸酯的热分解	63
3.2.1	硝化棉(NC)的热分解	63
3.2.2	硝化甘油(NG)的热分解	65
3.2.3	三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)的热分解	66
3.2.4	二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)的热分解	69
3.2.5	季戊四醇四硝酸酯(太安,PETN)的热分解	71
3.3	硝胺的热分解	73
3.3.1	RDX 和 HMX 的热分解	73

3.3.2	1-羰基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环己烷(TNTAU)的热分解	89
3.3.3	HNIW的热分解	92
3.3.4	直链硝胺的热分解	96
3.4	硝基胍及其某些衍生物的热分解	104
3.4.1	硝基胍的热分解	104
3.4.2	硝基胍衍生物的热分解	106
3.5	叠氮硝基化合物的热分解	109
3.5.1	聚叠氮缩水甘油醚(GAP)的热分解	109
3.5.2	二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN)的热分解	114
3.5.3	二叠氮三硝基杂庚烷(DATH)的热分解	118
3.5.4	双叠氮甲基氧丁环聚合物(BAMO)的热分解	120
3.6	偕二硝基和硝仿化合物的热分解	121
3.6.1	1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的热分解	122
3.6.2	1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(DADE)的热分解	124
3.6.3	二(2,2,2-三硝基乙基-N-硝基)乙二胺(ONDO)的热分解	129
3.6.4	二(2,2,2-三硝基乙基)硝胺(BTNEN)的热分解	131
3.7	硝基芳香化合物的热分解	132
3.7.1	硝基芳香化合物的热分解研究(概述)	132
3.7.2	2,4,6-三硝基甲苯(TNT)及其异构体和衍生物的热分解	141
3.7.3	2,2',4,4',6,6'-六硝基均二苯基乙烯(HNS)的热分解	146
3.7.4	2,4,6-三硝基苯甲硝胺(Tetryl)和2,4,6-三硝基苯酚(PA)的热分解	149
3.7.5	1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATB)和1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)的热分解	152
3.7.6	2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)及其中间体的热分解	155
3.8	盐类氧化剂的热分解	164
3.8.1	硝酸铵(AN)的热分解	164
3.8.2	二硝酰胺铵(ADN)的热分解	166
3.8.3	二硝酰胺钾(KDN)的热分解	173
3.8.4	高氯酸铵(AP)的热分解	182
3.8.5	硝酸胍(GUN)的热分解	184
	参考文献	186
第4章	含能材料热分解的局部化学	194
4.1	局部化学与热分析	194
4.1.1	局部化学	194
4.1.2	局部化学的热分析	195

4.2	低于熔点下硝基胍(NQ)的热分解	196
4.2.1	粒度对热分解的影响	196
4.2.2	NQ 晶体分解的局部化学	199
4.2.3	NQ 晶体分解的动力学	199
4.3	TNTAU 的固相分解和分解机理	200
4.3.1	晶体粒度对 TNTAU 的热分解的影响	200
4.3.2	TNTAU 的热分解动力学	201
4.3.3	TNTAU 的热分解产物和机理分析	202
4.3.4	TNTAU 的局部化学过程	206
4.4	KDN 的固相分解	206
4.4.1	试样放置时间的影响	206
4.4.2	粒度的影响	208
4.4.3	水分的影响	209
4.4.4	显微温台观测 KDN 固态分解的局部化学	209
4.4.5	KDN 晶体表面 K^+ 离子的测定	210
4.5	AP 的固相分解	211
4.5.1	粒度对热分解的影响	211
4.5.2	粒度对分解动力学的影响	212
4.5.3	AP 的分解机理	213
4.5.4	分解的局部化学特性	214
4.6	HNIW 的固相分解	216
4.6.1	晶体粒度对 HNIW 热分解的影响	216
4.6.2	升温速率对 HNIW 热分解的影响	217
4.6.3	HNIW 各步分解动力学与机理函数	218
4.6.4	HNIW 的分解产物	219
4.6.5	HNIW 分解的局部化学	222
4.7	3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑盐的固相分解	223
4.7.1	二硝基胍唑盐分解的动力学参数	223
4.7.2	二硝基胍唑盐分解的动力学机理函数	223
4.7.3	局部化学过程的确定	224
	参考文献	225
第5章	含能材料组分的相互作用	228
5.1	概述	228
5.2	氧化剂的相互作用	229
5.2.1	硝胺化合物的相互作用	229

5.2.2	铵盐与硝胺化合物的相互作用	235
5.3	黏合剂与氧化剂的相互作用	247
5.3.1	混合硝酸酯与氧化剂的相互作用	247
5.3.2	NEPE 类黏合剂与氧化剂的相互作用	252
5.3.3	HTPB 黏合剂与氧化剂的相互作用	256
5.4	金属粉与氧化剂或黏合剂的作用	266
5.4.1	铝粉与氧化剂的作用	266
5.4.2	铝粉与 NC 和 NC + NG 体系的作用	271
5.4.3	铝粉与 HTPB 体系的相互作用	273
5.4.4	铜粉与氧化剂的作用	279
5.5	金属氧化物与硝胺化合物的相互作用	283
5.5.1	纳米金属氧化物对 HMX 热行为的影响	284
5.5.2	金属氧化物/HMX 混合体系的催化分解动力学	287
5.5.3	纳米金属氧化物对 RDX 热行为的影响	290
	参考文献	291
第 6 章	固体推进剂的催化热分解	293
6.1	燃速催化剂对推进剂热分解特征量的影响	293
6.1.1	燃速催化剂对推进剂热行为的影响	293
6.1.2	推进剂热分解特征量与燃速的关系	293
6.2	双基和改性双基推进剂的催化热分解	295
6.2.1	催化剂的作用使分解热增加	295
6.2.2	催化剂的作用使特征温度下降	304
6.2.3	催化剂使第一阶段分解热增加	307
6.2.4	催化剂改变分解过程	313
6.2.5	不同催化剂的作用	315
6.3	NEPE 推进剂的催化热分解	321
6.3.1	NEPE - H 的热分解	321
6.3.2	NEPE - HR 的热分解	325
6.3.3	NEPE - HY 的热分解	327
6.4	HTPB 推进剂的热分解	329
6.4.1	催化剂的作用	329
6.4.2	降速剂和调速剂的作用	332
6.4.3	纳米铝粉和镍粉的作用	335
	参考文献	337
第 7 章	固体推进剂及相关高聚物的动态力学性能	339

7.1	动态热机械分析和动态力学特征量	339
7.1.1	DMA 及其特征量	339
7.1.2	时温等效(叠加)原理与 WLF 方程	340
7.1.3	模量和柔量主曲线	341
7.1.4	玻璃化转变与 DMA	342
7.2	增塑剂对动态力学特征量的影响	343
7.2.1	硝化棉含氮量的影响	343
7.2.2	液态含能增塑剂 DDXZ 和 NG 的影响	344
7.2.3	固态增塑剂 P 的影响	345
7.3	机械松弛与焓松弛的相关性	346
7.3.1	松弛过程的主要影响因素	346
7.3.2	机械松弛与焓松弛	349
7.4	低温力学性能的临界温度	349
7.4.1	低温力学性能临界温度的定义	349
7.4.2	临界温度 T_c 的计算方法	350
7.4.3	几种含能高聚物体系的临界温度	350
7.5	固体填料对动态力学性能的影响	351
7.5.1	固体填充物对 NEPE 推进剂的影响	351
7.5.2	固体填充物对改性双基推进剂的影响	354
7.5.3	不同固体含量双基推进剂的抗拉强度与动态力学性能的关系	357
7.6	极限力学性能与动态力学性能的关系	358
7.6.1	极限力学性能	358
7.6.2	应力松弛、蠕变与极限性能之间的关系	360
7.6.3	应力松弛、蠕变等静态模量与动态模量的关系	360
7.6.4	动态力学性能与极限力学性能	361
7.6.5	动态力学性能与极限力学性能关联的几个例子	363
7.6.6	从动态模量(柔量)预估极限力学性能	365
7.7	动态力学性能预估物理老化寿命	367
7.7.1	动态力学性能预估物理老化寿命的可能性	367
7.7.2	NEPE 推进剂的老化	368
	参考文献	379
第 8 章	相转变和相图	382
8.1	几种含能材料的固-固相转变	382
8.1.1	HMX 的 β 型与 δ 型之间的固-固相转变	382
8.1.2	NH_4ClO_4 (AP) 的固-固相转变	382

8.1.3	KNO ₃ (KN)的固-固相转变	383
8.2	硝酸铵的转晶及其抑制	384
8.2.1	硝酸铵的转晶	384
8.2.2	硝酸铵转晶抑制剂	386
8.3	二元相图的建立	388
8.3.1	TX 相图	388
8.3.2	HX 相图	393
8.3.3	熔化分解型物质的熔融焓测定	398
8.4	三元相图的建立	399
8.4.1	从二元体系获得三元体系 TX 相图的方法原理	400
8.4.2	计算建立三元体系 TX 相图的实例	402
8.4.3	建立三元 HX 相图的原理	404
8.4.4	建立三元 HX 相图的实例	406
8.5	液体的过冷态与玻璃态转变	408
8.5.1	玻璃态转变和热结晶	408
8.5.2	T_g 的依数性和分子结构推测	413
8.6	玻璃态转变活化能与低温黏度预估	420
8.6.1	玻璃化转变活化能的测定	420
8.6.2	低温黏度预估	421
8.7	混合体系的玻璃化温度	423
8.7.1	混合体系 T_g 预估方程	423
8.7.2	二元混合体系 T_g 的预估与实测	425
8.8	熔体的结晶动力学	428
8.8.1	非等温结晶的机理函数 $g(\alpha)$	429
8.8.2	结晶的 Ozawa 指数 m	432
8.8.3	结晶的表现活化能及指前因子	434
	参考文献	436