

# 碳纳米管对 HMX 热分解行为的影响

曾贵玉, 林聪妹, 周建华, 潘丽萍

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘 要:**采用超声复合法制备了 HMX/碳纳米管(CNTs)复合材料,通过热失重法研究了碳纳米管对 HMX 热分解行为的影响。结果表明,碳纳米管可以降低 HMX 的热分解活化能和热分解温度,添加质量分数为 1% 碳纳米管可使 HMX 的热分解活化能降低 70kJ/mol 以上,碳纳米管可以促进 HMX 的热分解。

**关键词:**材料科学;HMX;碳纳米管;热分解;含能材料

**中图分类号:**TJ55; X93

**文献标志码:**A

**文章编号:**1007-7812(2012)06-0055-03

## Influences of Carbon Nanotubes on the Thermal Decomposition Behavior of HMX

ZENG Gui-yu, LIN Cong-mei, ZHOU Jian-hua, PAN Li-ping

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazocane (HMX)/carbon nanotubes(CNTs) composites were prepared with an ultrasonic compositing methods. The thermal decomposition behavior of HMX and HMX/CNTs composites was analyzed by thermogravimetry (TG) test. The results show that thermal decomposition activation energy and temperature of HMX decreased with the addition of CNTs. When 1% CNTs was added to HMX, the activation energy of HMX decomposition decreased above 70kJ/mol. The experimental results indicated that CNTs can catalyze thermal decomposition reaction of HMX.

**Key words:** material science; HMX; carbon nanotubes; thermal decomposition; energetic material

## 引 言

碳纳米管(CNTs)由于独特的结构及新颖的性能,在复合材料、储氢材料、电子器件、传感器、电子发射器、电容器、催化剂等领域得到广泛关注和应[1-2]。近年来,CNTs在含能材料中的作用也逐渐引起人们的关注,于宪峰[3]采用差示扫描量热法(DSC)和热失重法(TG)研究了CNTs对CL-20热分解特性的影响,发现CNTs可降低CL-20的起始分解温度、分解峰值温度和活化能;黄辉、池珏等人[4-5]将RDX填充到CNTs中,获得RDX纳米线阵列,发现碳管孔隙中的RDX表现出更低的热分解温度;顾克壮等人[6]研究发现,CNTs对高氯酸铵(AP)的燃烧和热分解过程具有催化作用;刘永等人[7]发现纳米Cu/CNTs复合材料在AP/端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂的热分解和燃烧过程中表现出良好的正协同效应;徐姣等[8]研究发现,CNTs可

提高RDX和PETN的激光起爆感度。

HMX是实际应用中综合性能优越的高能炸药,许多学者研究了HMX热分解的特征量、动力学参数和分解机理[10-11]。将CNTs与HMX复合,可有效增大CNTs与HMX的接触面积,从而影响HMX的热分解行为。本实验采用热失重法研究了CNTs对HMX热分解温度及活化能的影响,并探讨其作用机理,以期拓展其应用提供参考。

## 1 实 验

### 1.1 材料及仪器

HMX,甘肃银光化学工业集团有限公司,平均粒径25.6 $\mu\text{m}$ ;多壁碳纳米管,中科院成都有机化学研究所,外径约50nm。

德国NETZSCH公司STA 449C型同步热分析仪,试验温度20~400 $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率分别为2、5、10和20K/min,工作气氛为氮气,氮气流量

收稿日期:2012-10-11; 修回日期:2012-11-27

基金项目:中国工程物理研究院重点基金资助项目(2009A0302017)

作者简介:曾贵玉(1969-),男,博士,副研究员,从事含能材料和微纳米材料制备及性能研究。

30 mL/min, 样品质量为 2.0~2.5 mg。

## 1.2 样品的制备

按质量比 99 : 1 称取 HMX 和 CNTs, 再加入适量超纯水, 搅拌均匀后在超声波发生器中超声作用 30 min。待物料达均匀复合状态后, 进行固液分离、干燥, 得到 HMX 和 CNTs 的复合物, 命名为 HMX/CNTs。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNTs 对 HMX 热失重曲线的影响

图 1 为纯 HMX 和 HMX/CNTs 复合物在不同升温速率下的 TG 曲线, 表 1 是纯 HMX 和 HMX/CNTs 复合物在不同升温速率下的吸热和放热温度。

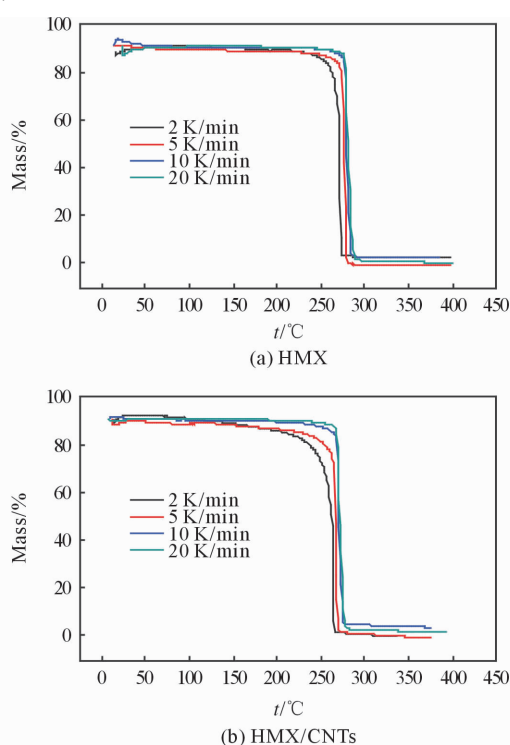


图 1 HMX 及 HMX/CNTs 在不同升温速率下的热失重曲线

Fig. 1 TG curves of HMX and HMX/CNTs at different heating rates

从图 1 可知, HMX 和 HMX/CNTs 对热作用速率表现出相似的失重规律, 即升温速率从 2K/min 逐渐升到 10K/min 时, TG 曲线向高温方向偏移。CNTs 的加入并没有改变 HMX 的 TG 曲线形状, 表明 CNTs 不会改变 HMX 的热分解机理。

虽然 HMX 和 HMX/CNTs 在不同升温速率下表现出相似的失重规律, 但从图 1(b) 和表 1 也可看出, 在相同升温速率下, CNTs 使 HMX 的晶相转变

温度(190°C 附近的吸热峰)和热分解温度均向低温方向偏移, 意味着 CNTs 可使 HMX 的热分解反应提前进行, 对 HMX 分解起着催化作用。当升温速率达到 10 K/min 以上时, TG 曲线的形状和位置并无明显差异, 10 K/min 和 20 K/min 的 TG 曲线几乎重合, 表明此时 HMX 的热分解行为受升温速率的影响较小。

表 1 HMX 和 HMX/CNTs 在不同升温速率下的吸热和放热温度

Table 1 The endothermic and exothermic temperature of HMX and HMX/CNTs at different heating rates

$\beta/$ (K · min <sup>-1</sup> )	样品	吸热峰峰温/°C	放热峰峰温/°C
2	HMX	191.9	272.9
2	HMX/CNTs	187.9	271.1
5	HMX	196.0	278.1
5	HMX/CNTs	190.9	275.9
10	HMX	197.7	282.2
10	HMX/CNTs	194.0	280.7

### 2.2 CNTs 对 HMX 热分解活化能的影响

基于不同升温速率下的 TG 曲线, 利用 Ozawa 方法<sup>[12]</sup>的动力学方程计算热分解反应的活化能:

$$\lg\beta = \lg\left[\frac{AE_a}{RF(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

式中:  $\beta$  为升温速率, K · min<sup>-1</sup>;  $A$  为指前因子, s<sup>-1</sup>;  $E_a$  为表观活化能, J/mol;  $R$  为理想气体常数, J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>;  $F(\alpha)$  为热分解机理函数;  $\alpha$  为分解反应深度或转化率, %;  $T$  为温度, K。

从热失重曲线可获得不同反应深度  $\alpha$  时纯 HMX 和 HMX/CNTs 复合物在不同升温速率下所对应的反应温度。根据式(1), 将  $\lg\beta$  对  $1/T$  作图, 通过线性回归后的斜率, 可以计算出活化能  $E_a$ 。结果见表 2 和表 3。

表 2 HMX 在不同分解深度下的热分解活化能

Table 2 Activation energy of thermal decomposition reaction of HMX at different decomposition degrees

$\alpha$	$t/°C$				$E_a/$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )
	2 K/min	5 K/min	10 K/min	20 K/min	
0.2	266.5	274.4	276.6	278.6	416.6
0.3	269.1	275.1	278.2	279.5	488.1
0.4	270.2	275.5	278.7	280.3	515.5
0.5	270.9	275.9	279.3	281.1	515.3
0.6	271.2	276.4	279.9	281.9	492.4
0.7	271.6	276.9	280.7	282.9	473.2
0.8	272.1	277.5	281.5	284.2	447.0
0.9	272.7	278.4	282.7	285.8	416.7
平均值					470.6

表 3 HMX/CNTs 在不同分解深度下的热分解活化能

Table 3 Activation energy of thermal decomposition reaction of HMX/CNTs at different decomposition degrees

$\alpha$	$t/^\circ\text{C}$				$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
	2 K/min	5 K/min	10 K/min	20 K/min	
0.2	256.0	272.6	277.2	277.6	202.8
0.3	263.8	273.8	277.8	278.4	320.2
0.4	267.3	274.2	278.4	279.2	410.9
0.5	269.5	274.6	279.0	279.9	476.5
0.6	270.1	275.0	279.7	280.8	469.8
0.7	270.6	275.5	280.4	281.7	456.7
0.8	271.0	276.3	281.3	282.6	437.9
0.9	271.4	277.4	282.5	284.0	406.1
平均值					397.6

从表 2 可以看出, HMX 的分解活化能  $E_a$  较高, 平均活化能为 470.6 kJ/mol。与 HMX 相比, HMX/CNTs 复合物的活化能明显降低, 降低达 70 kJ/mol 以上。CNTs 可显著降低 HMX 的热分解活化能, 表明 CNTs 可降低 HMX 的热分解反应能垒, 促进热分解反应过程的进行, CNTs 对 HMX 热分解反应有明显的催化作用。

### 2.3 CNTs 催化 HMX 热分解反应的机理

在 HMX/CNTs 复合体系中, CNTs 独特的一维纳米结构是其对 HMX 热分解起催化作用的主要原因。多壁 CNTs 是由多层石墨烯片状结构卷曲而成的纳米级管, 这种独特的结构决定了它具有许多特殊的物理化学性质。Berber 等<sup>[3]</sup> 研究表明, CNTs 具有优异的导热性能, 因此, CNTs 的加入有利于 HMX 热分解过程中热量的传导, 加速 HMX 的热分解。多壁 CNTs 在形成初期, 层与层之间形成陷阱中心而捕获各种缺陷, 其管壁上存在很多孔洞。CNTs 之间的空隙、CNTs 内部层间空隙以及管壁上的孔洞有利于分解产物的扩散, 从而促进 HMX 的热分解。

## 3 结 论

(1) CNTs 可使得 HMX 在较低温度下分解。

(2) CNTs 促进了 HMX 热分解反应过程的进行, 使 HMX 的热分解活化能降低 70 kJ/mol 以上。

### 参考文献:

[1] Iijima A. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354 (6384): 56.  
 [2] Fragneaud B, Masenelli-Varlot K, Gonzalez-Montiel A, et al. Electrical behavior of polymer grafted nanotubes/polymer nanocomposites using N-doped carbon nanotubes [J]. Chem Phys Lett, 2007, 444: 128.

[3] 于宪峰. 纳米碳管对 CL-20 热分解性能的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27 (3): 78-80.  
 YU Xian-feng. The effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition of CL-20 [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27 (3): 78-80.  
 [4] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9-14.  
 HUANG Hui, WANG Ze-shan, HAUNG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellant, 2005, 28(4): 9-14.  
 [5] 池珏. 纳米复合含能材料的制备与性能表征 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2006.  
 [6] 顾克壮, 李晓东, 杨荣杰. 碳纳米管对高氯酸铵燃烧和热分解的催化作用 [J]. 火炸药学报, 2006, 29 (1): 48-51.  
 GU Ke-zhuang, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Catalytic action on combustion and thermal decomposition of AP with CNTs [J]. Journal of Explosives and Propellant, 2006, 29 (1): 48-51.  
 [7] 刘永, 姜伟, 刘建勋, 等. 纳米 Cu/CNTs 对 AP/HTPB 推进剂热分解与燃烧的催化研究 [J]. 兵工学报, 2008, 29 (9): 1029-1033.  
 LIU Yong, JIANG Wei, LIU Jian-xun, et al. The catalytic study of nano Cu/CNTs on the thermal decomposition and combustion of AP/HTPB propellant [J]. Acta Armamentarii, 2008, 29 (9): 1029-1033.  
 [8] 徐皎, 吴立志, 沈瑞琪, 等. 掺杂和密闭透窗对炸药激光起爆感度的影响 [J]. 火炸药学报, 2011, 34 (01): 77-79.  
 XU Jiao, WU Li-zhi, SHEN Rui-qi, et al. Effects of dopants and confined windows on laser initiation sensitivity of explosives [J]. Journal of Explosives and Propellant, 2011, 34(01): 77-79.  
 [9] 松全才, 王鹏. 含能材料 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1991.  
 [10] Kimura J, Kubota N. The thermal decomposition history of HMX [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1980, 5: 1-8.  
 [11] Brill T B, Gongwer P E, Williams G K. Thermal decomposition of energetic materials 66. Kinetic compensation effects in HMX, RDX and NTO [J]. J Phys Chem, 1994, 98: 12242-12247.  
 [12] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38 (11): 1881-1886.  
 [13] Berber S, Kyum K, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(20): 4613-4619.