

热红联用研究催化剂对 PDADN – RDX 改性双基推进剂热分解的影响

陈智群¹ 刘乃忠² 刘子如¹ 王晓红¹ 任晓宁¹

(1. 西安近代化学研究所, 西安 710065; 2. 宁德职业学院, 西安 710065)

摘要 利用 PDSC、TG 和 DSC – FTIR 联用技术和加热裂解原位池红外技术研究了两种燃速催化剂对 PDADN – RDX – CMDB 推进剂热分解的影响, 结果表明, 推进剂的热行为有很大改变: 分解温度降低、分解热增大、分解放热速率提高, 主要组分的标志性官能团提前消失, 主要气体产物提前出现, 具有负生成热的气体放出量明显增加。初步阐明这些变化与燃烧性能的关系, 并用一个经验方程关联了 PDSC 特征量与燃速。初步探索了催化剂的作用机理, 这两种催化剂改变了推进剂中 PDADN 和 RDX 组分的分解机理, 使 C–N 键在分子断裂的竞争反应中占优。

关键词 物理化学 热红联用分析 热分解 改性双基推进剂

PDADN – RDX – CMDB (PRC) 推进剂是一种低特征信号推进剂, 由于二叠氮季戊二醇二硝酸酯 (PDADN) 含能增塑剂的加入使 CMDB 推进剂的能量显著提高, 使热分解机理发生了明显的变化, 从而改变了燃烧性能。燃速催化剂对提高燃速、降低压强指数的作用已是众所周知, 但其作用过程是一个很复杂的物理化学问题, 一直众说纷纭, 而有关研究报道却十分有限, 深入的研究则更少。笔者曾较系统地研究了推进剂的催化热分解^[1~4], 但由于缺乏其它分析技术的配合, 对催化剂的作用过程仍不甚了解。

在 PRC 推进剂中主要组分 PDADN 和 RDX 的已有研究的基础上^[1,5,6], 笔者试图从热分析(包括 PDSC、DSC 和 TG – DTG), 尤其是利用 DSC – TG – FTIR 和热裂解原位池红外技术获得的气相和凝聚相产物的变化, 研究燃速催化剂作用的热分析表征, 探索其作用机理。

1 实验部分

1.1 仪器和实验条件

常压和高压差示扫描量热试验: 用 TA910S 型 DSC 和 PDSC 仪测试, 试样量为 1~2 mg, 升温速率为 10°C/min, 常压是 N₂ 流动气氛, 流速为 40 mL/min; 高压是充 N₂ 实现的。

热重 – 微商热重分析 (TG – DTG): 用 TA 2950 型 TGA 仪测试, 试样量为 2~3 mg, 升温速率为 10°C/min, N₂ 流速为 60 mL/min。

加热裂解原位池红外技术: 加热速率约为 20°C/min, 跟踪红外仪为 Nicolet 60SXR 型, 光谱采集速率为 18 files/min、8 scans/file, 检测器选用 DTGS 型。

DSC – TG – FTIR 联用设备: DSC – TGA 联合分析仪为 Netzsch STA 409 型, 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 为 Bruker Equinox 55 型。试样量约为 2 mg, 升温速率为 10°C/min, N₂ 流量为 100 mL/min, 红外光谱仪分辨率 4 cm⁻¹, 光谱采集速率为 22. 9 files/min, 16 scans/file, 检测器选用 MCT 型。热分析和红外分析连接管加热到约 200°C。

差示扫描量热分析 (PDSC): 用于试样的 DSC 和高压 DSC 测试的仪器为 TA DSC910s 型高压差示扫描量热分析仪, 试样量约为 1.0 mg, 升温速率为 10°C/min, 常压 (0.1 MPa) 为动态 N₂ 气氛, N₂ 流量为 60 mL/min, 高压为 N₂ 静态气氛, 压力分别为 2、4、6 MPa。

热重分析: TA TGA2950 型热重 – 微量热重分析仪 (TG – DTG) 用于试样的热重分析, 试样量约为 1.5 mg, 升温速率为 50°C/min, 分辨率为 3.0, 动态 N₂ 气氛, N₂ 流量为 100 mL/min。

用加热裂解原位池红外技术实时跟踪测定 PDADN – RDX – CMDB (PRC) 推进剂热分解凝聚相官能团变化, 热裂解原位池为厦门大学仪表公司生产, 样品为 KBr 压片, 加热速率约 20°C/min, 跟踪红外仪为 Nicolet 60SXR 型, 光谱采集速率为 18 files/min、8 scans/file, 检测器选用 DTGS 型。

用 DSC – TGA – FTIR 联用设备实时跟踪测定 PRC 推进剂热分解气相产物, DSC – TGA 联合分析仪为 Netzsch STA 409 型, FTIR 为 Bruker Equinox 55 型。试样量约为 2 mg, 升温速率为 10°C/min, N₂ 流量为 100 mL/min; 红外分辨率 4 cm⁻¹; 光谱采集速

率为 22.9 files/min、16 scans/file, 检测器选用 MCT 型。热分析和红外分析连接管及气体样品池加热到约 200℃。

1.2 样品

PDADN-RDX-CMDB (PRC) 是含有二叠氮季戊二醇二硝酸酯 (PDADN) 增塑剂的 RDX 改性双基推进剂, 基础配方 (PRC-0) 的主要成分为及质量分数分别为 NC 33%; NG 15.5%; RDX 30%; PDADN 20%; 其它 1.5%。配方 PRC-1 和 PRC-2 是在 PRC-0 配方的基础上外加 3% 复合燃速催化剂 Ct (A) 和 Ct (B)。

2 结果与分析

2.1 PRC 分解的 PDSC 特性量

PRC 推进剂在 TG 和 DSC (或 PDSC) 上的分解有多个过程 (或阶段), 如图 1 和图 2 所示。在 280℃之前主要有两个分解放热峰和相应的两个质量损失峰 DTG, 相关特征量见表 1 和表 2。

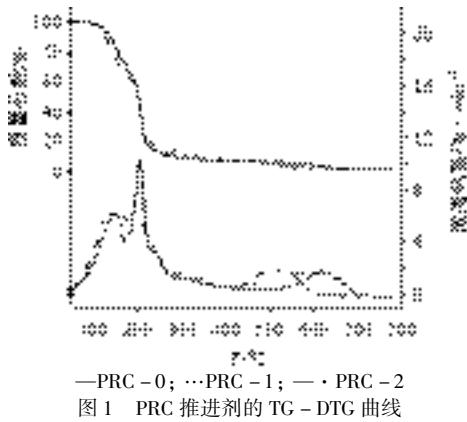


图 1 PRC 推进剂的 TG-DTG 曲线

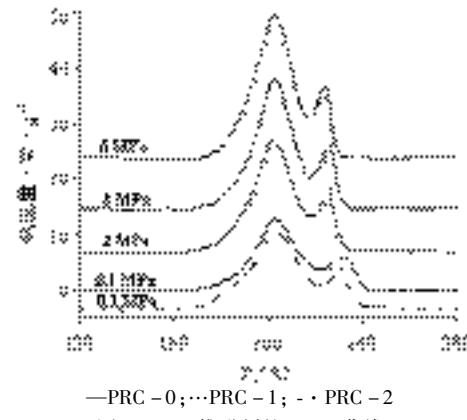


图 2 PRC 推进剂的 PDSC 曲线

表 1 PRC 推进剂的 TG-DTG 特性量

配方	$T_{p1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p3}/^{\circ}\text{C}$	$M_{\text{le1}}/\%$	$M_{\text{le2}}/\%$
PRC-0	148.3	205.3	618.6	33.1	89.8
PRC-1	144.9	206.7	529.5	33.4	85.6
PRC-2	134.3	204.8	504.9	35.2	87.3

表 2 PRC 推进剂的 PDSC 特性量

配方	P	T_0	T_p^1	T_p^2	T_e	ΔT_0	ΔH_d	ΔS_d	ΔH_1
PRC-0	0.1	187.4	202.8	231.4	240.4	53.0	42.5	80.5	
	2	184.9	202.3	224.8	231.9	47.0	62.2	81.2	
	4	185.1	202.7	225.7	230.4	45.3	77.9	81.3	
	6	186.4	202.5	224.3	227.5	41.1	93.9	81.8	
PRC-1	0.1	188.8	203.9	228.7	241.1	52.3	2308	44.1	83.4
	2	185.9	203.5	223.8	230.7	44.8	2841	63.4	83.5
	4	186.0	203.0	222.8	226.2	40.2	3458	86.0	83.5
	6	186.9	202.9	223.4	225.0	38.1	3563	93.5	83.5
PRC-2	0.1	187.0	203.8	229.5	238.9	51.9	2400	46.2	83.0

注: 表中 P 为压力, MPa; T_0 、 T_e 、 T_p^1 和 T_p^2 分别为第 1 放热峰起始温度, 第 2 放热峰结束温度、第 1 峰温和第 2 峰温, °C; $\Delta T_0 = T_e - T_0$, °C; ΔH_d 为第 1 和第 2 峰放热量之和, J·g⁻¹; $\Delta S_d = \Delta H_d / \Delta T_0$, J·g⁻¹·°C⁻¹; ΔH_1 为第 1 峰放热量在 ΔH_d 中的比值, %。

PRC 推进剂的第一个 DTG 的累计质量损失 M_{le1} 在 33.1% ~ 35.2% 之间, 与配方中 NG (15.5%) 和 PDADN (20%) 的含量 35.5% 相当吻合, 因此, 这个阶段应该主要是 NG 和 PDADN 的挥发和 (或) 分解。第 2 个 DTG 峰反映的主要的是 NC 和 RDX 的分解, 此时仍有 10.2% ~ 14.4% 的残渣, 从 TG-DSC-FTIR 联用分析的 DSC 曲线可知, 虽然该残渣量很少, 但其放热量却相当大, FTIR 分析表明该残渣的分解气体产物主要是 CO₂, 这说明该残渣主要成分是碳。在高分辨率的 TG 仪器上, 第 1 个 DTG 峰可分辨出分属于 NG 和 PDADN 的两个峰, 而在第 2 个 DTG 峰的 233 ~ 235°C 之间也可见到一个后肩峰, 它反映的主要也是 RDX 的分解。从三个配方第 1 个 DTG 峰温 T_p^1 的下降可看到燃速催化剂的作用, 而 Ct (B) 的作用甚于 Ct (A)。

如同许多改性双基推进剂的 DSC (或 PDSC) 曲线一样, 可认为 PRC 推进剂的第一个放热分解峰属于 NG、PDADN、NC 和部分 RDX 的分解, 而第 2 个峰则主要是 RDX 的分解。从图 2 和表 2 可知, 同一 PRC 配方的第 1 和第 2 峰放热量之和 ΔH_d 都随压力的提高而增加。加有燃速催化剂的 PRC-1 和 PRC-2 与基础配方 PRC-0 相比较, 常压 (0.1 MPa) 下 ΔH_d 都增大, 而高压下 PRC-1 的 ΔH_d 有不同程度的下降。第 1 放热峰的起始温度 T_0 随压力提高而上升, 而第 2 放热峰的结束温度 T_e 随压力提高而下降, 使得 $\Delta T_0 = T_e - T_0$ 有较明显的下降。由于 PDSC 试验是程序升温, ΔT_0 既表示 T_e 与 T_0 之差, 也表示第 1 和第 2 峰放热的时间, 因此可认为 $\Delta S_d = \Delta H_d / \Delta T_0$ 为放热速度。表 1 中的数据表明 ΔS_d 随压力提高而增大, 燃速催化剂也使 ΔS_d 有一

定程度的提高。此外, PRC - 1 和 PRC - 2 分解过程的另一特点是, 第 1 分解峰的放热量在 ΔH_d 中的比值 ΔH_1 与 PRC - 0 相比提高了约两个百分点, 这说明复合燃速催化剂 Ct(A) 和 Ct(B) 对各个分解阶段的不同催化作用。

2.2 PRC 的 PDSC 特性量与燃烧性能

PRC 推进剂的燃速 u 、压强指数 n 和爆热 Q 的数据^[7] 如表 3 所示。

表 3 PRC 推进剂的燃速 u 、压强指数 n 和爆热 Q ^[7]

项目	$u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$						n	$Q / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
	2	4	6	8	10	13		
PRC - 0	3.37	6.25	8.95	11.79	14.43	18.71	0.92	0.95
PRC - 1	5.52	8.77	11.78	15.24	16.24	21.32	0.39	0.72
PRC - 2	7.29	11.20	13.73	15.85	17.38	21.82	0.54	0.59

笔者曾经获得燃速 u 与 PDSC 特征量 ΔS_d 和压力 P 的经验关系式^[1,2,4]:

$$u = ku (P\Delta S_d)^{1/2} \quad (1)$$

式中: u —燃速, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$;

P —压力, MPa;

$\Delta S_d = \Delta H_d / \Delta T_0, \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$;

k_u —燃热因子, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1} (\text{MPa} \cdot \text{J})^{-1/2} \cdot (\text{g} \cdot \text{°C})^{1/2}$ 。

用表 2 和表 3 中 PRC - 0 和 PRC - 1 的相关数据作 u 与 $(P\Delta S_d)^{1/2}$ 的线性回归, 获得线性回归图和“燃热因子” k_u , 分别如图 3 和表 4 所示, 表 4 中的 r 为回归相关系数。

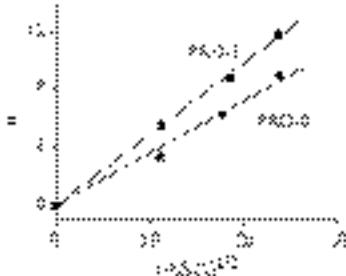


图 3 PRC - 0 和 PRC - 1 的 u 与 $(P\Delta S_d)^{1/2}$ 关系

表 4 PRC - 0 和 PRC - 1 的 k_u 值

配方	k_u	r
PRC - 0	0.361	0.9938
PRC - 1	0.488	0.9992

由图 3 和表 4 结果表明, 可以用经验方程式(1)把 PDSC 的特征量与燃速相关联, PRC - 1 的 k_u 大于 PRC - 0 的值, 说明燃热因子 k_u 可以反映燃速催化剂 Ct(A) 的作用, n 虽反映了燃速催化剂 Ct(A) 具有降低压强指数的作用, 但不能表示其

具有提高燃速的作用。

利用 0.1~4 MPa 下 4 种不同升温速率的 PDSC 数据, 用 Kissinger 方程[X4]获得的 PRC - 0 和 PRC - 1 分解动力学参数(数据从略), 结果表明, 压力对它们的动力学参数影响不大。PRC - 1 的第 1 和第 2 两个主要分解阶段的表观活化能都较 PRC - 0 有所提高, 但根据 Arrhenius 方程获得它们的等动力学温度点[X5] T_{ik} 分别为 79.3°C 和 196.9°C, 即当分解反应的温度高于相应的 T_{ik} 时, PRC - 1 的分解速度将会高于 PRC - 0。显然, 本试验的温度范围都高于 T_{ik} , 燃烧温度更远高于此温度, 因此从 Arrhenius 方程计算的分解速率常数 k 的升高, 也可说明 Ct(A) 催化加速了 PRC - 1 的热分解, 提高了燃速。

2.3 PRC 的热分解产物

2.3.1 催化剂对 PRC 热分解固相产物的影响

用加热裂解原位池红外技术跟踪测定 PRC 三配方热分解中各主要基团红外吸收强度随时间(温度)的变化。图 4 是三配方基团 O—NO₂ (1 645 cm⁻¹), —N₃ (2 111 cm⁻¹) 和—CH (RDX, 3 074 cm⁻¹) 吸收强度的温度(时间)关系曲线。

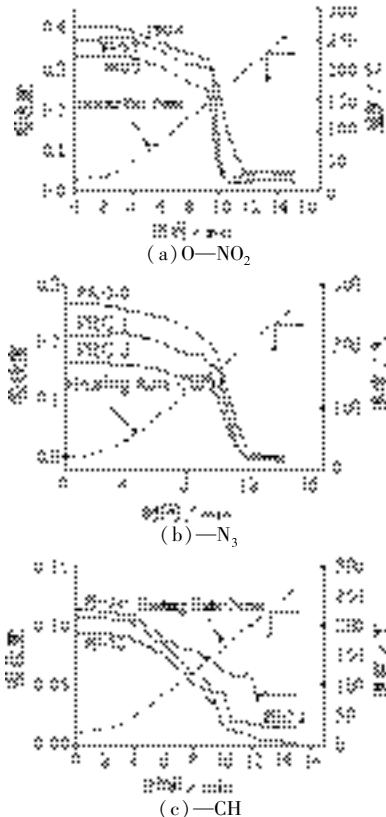


图 4 PRC 各主要基团红外吸收强度与时间(温度)关系曲线

从图 4 可知, 催化剂使 O—NO₂、—N₃ 和—CH (属于 RDX) 基团提前消失, 尤其是归属于 RDX 结

构中 CH 基团的 3074 cm^{-1} 峰消失的温度从约 204°C 提前到约 167°C (PRC-1) 和 157°C (PRC-2), 吸收强度也下降至接近零。与 PRC-1 比较, PRC-2 受影响更大。

2.3.2 催化剂对 PRC 热分解气相产物的影响

由 DSC-TGA-FTIR 联用技术获得的 PRC-0 分解主要气体产物的红外吸收强度的温度关系如图 5 所示。为了相互比较, 图 5 中同时给出了 DSC 曲线(未给出 TG-DTG 曲线)。PRC-1 和 PRC-2 有相似图线(本文不再给出)。在 280°C 前 CO 仅出现一个峰值, 峰值处温度较其它气体的低, 也较 DSC 第 1 放热峰温低。除此之外, 其它气体都出现多个峰值, 这些是与热分析的 DSC 或 DTG 峰对应的。 CO_2 更出现多个峰值, 较高温处出现两个峰, 相应于 DSC 中最大的放热效应峰, 应是残渣(尤其是碳)与催化剂或分解产物氧化还原反应的表现, 这与上述有关推断是一致的。为了考察 Ct(A) 和 Ct(B) 两种催化剂对分解气体产物组成的影响, 图 6 展示了 PRC 三配方主要分解气体产物 CH_2O 、 N_2O 、 CO_2 、CO 和 H_2O 的比较图。

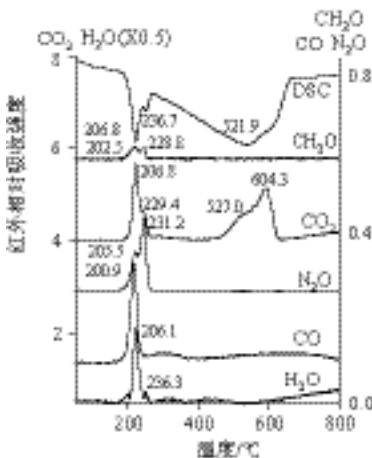


图 5 PRC-0 分解主要气相产物的红外吸收强度与温度关系曲线

图 6 中的数据表明, 催化剂的加入都使气体吸收强度峰值温度下降, PRC-2 更甚于 PRC-1, 这显然与上述热分析结果相符。值得注意的是, 除了 CO 外, 加有催化剂的 PRC-1 和 PRC-2 气相产物的第 1 峰峰高从 PRC-0 到 PRC-1 和 PRC-2 逐步增大, 到 PRC-2 就超过第 2 峰, CH_2O 和 N_2O 的第 1 峰气体量占 1 和 2 两峰总量的比例量也逐渐提高(见表 5), 而具有负生成热的 CH_2O 、 CO_2 和 H_2O 的气体总量也有很明显的增加(见表 6), 这意味着 PRC-1 和 PRC-2 分解反应的放热量要大于 PRC-0^[1,8]。这些现象与热分析结果和固相产

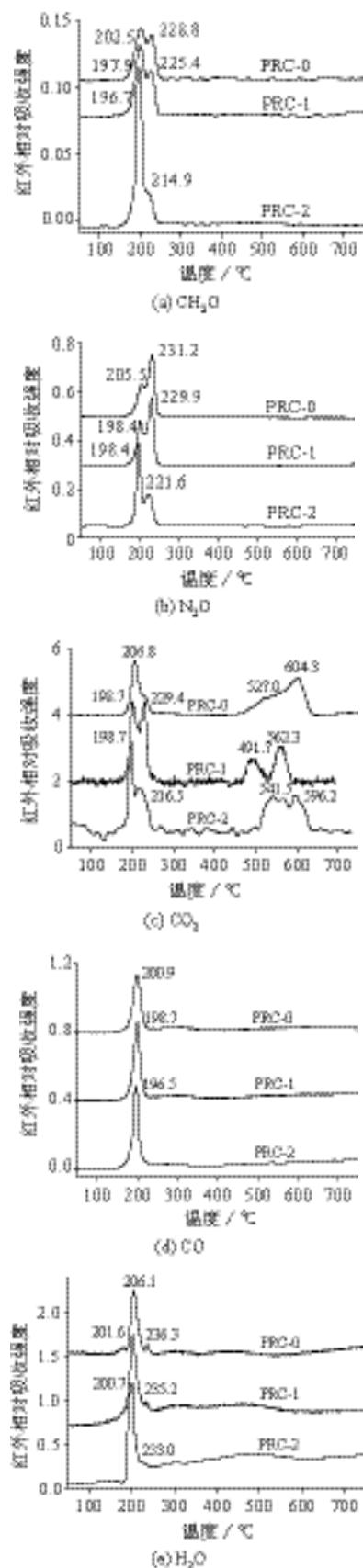


图 6 PRC 分解主要气相产物的红外吸收强度与温度关系曲线
物的变化也完全一致。此外催化剂也使与残渣分解

相关的CO₂高温两吸收峰提前。

表5 气体产物第1峰在第1和第2峰总量中的比例 %

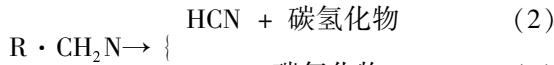
样品	CH ₂ O	CO ₂	N ₂ O
PRC - 0	60.1	71.3	35.6
PRC - 1	66.2	51.0	40.3
PRC - 2	83.5	47.4	62.5

表6 PRC - 1 和 PRC - 2 与 PRC - 0 比较的主要气体产物相对量

样品	CH ₂ O	CO ₂	CO	N ₂ O	H ₂ O
PRC - 1/PRC - 0	1.19	1.06	1.05	1.04	1.11
PRC - 2/PRC - 0	1.57	1.29	1.04	0.99	1.19

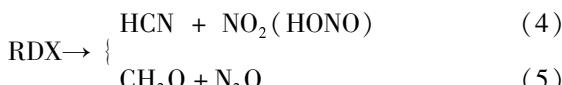
2.4 催化剂作用机理的初步分析

在早先的研究中笔者已对 PRC 推进剂主要组分 PDADN 和 RDX 的分解机理作了初步分析^[5,6],认为 PDADN 的两个叠氨基失 N₂ 后,生成的“烷基胺”R · CH₂N 存在两个互相竞争的反应^[1,5,9]:



反应(3)是 C—N 键的断裂过程,生成 NH₃ 是放热反应,它与硝酸酯基 O—NO₂ 生成的 NO₂ 存在着强烈的放热反应:2NH₃ + 2NO₂ → N₂O + N₂ + 3H₂O,因此若反应(3)占优则产物 N₂O 和 H₂O 的放出量就会增加,而分解热也会提高。

RDX 分解也存在两个竞争反应^[1,6,10]:



反应(5)也是 C—N 键的断裂过程,同时也是一个放热反应,而且 CH₂O 与 NO₂ 也存在强烈的氧化还原放热反应^[1,6]:CH₂O + NO₂ → CO + NO + H₂O,同样若反应(5)占优,则产物 CH₂O、CO 和 H₂O 的放出量也会增加,分解热亦大大提高。

PRC 推进剂在催化剂作用下发生的变化:主要气体产物 N₂O、CH₂O、H₂O 和 CO 提前出现,具有负生成热的气体放出量明显增加,分解热增大,另一直接的结果是爆热提高(见表 3),所有这些都说明 PRC 中主要组分 PDADN 和 RDX 的分解机理发生了变化。上述分析表明,PDADN 中二叠氨基在离解出 N₂、生成“烷基胺”后的分解反应由原来吸热反应的(2)占优势、或(2)和(3)平行,变成放热反应的(3)占优。另一主要组分 RDX 也由吸热的反应(4)占优或(4)与(5)平行变成放热反应(5)占优,分解固相产物的红外跟踪分析中—CH 基团的提前消失也证明在催化剂的作用下 RDX 环破裂的反应(5)加强。因此可以认为 PRC - 1 和 PRC - 2 中两种催

化剂同时加速了 PDADN 和 RDX 中的 C—N 键的裂解过程。

当压力提高时,热反馈加剧,分解反应区的温度上升,PDADN 和 RDX 分解过程又趋向吸热反应(2)和(4)占优,减弱了催化剂作用的效果,燃速增加变缓,压强指数下降。另一方面,在基础配方 PRC - 0 的 RDX 中,由于平行反应的存在,N—N 键均裂生成的 NO₂(或 HONO)与 C—N 键断裂生成的 CH₂O + N₂O 具有同样数量。CH₂O 与 NO₂ 二次反应的压力依赖关系较密切,当催化剂使产物 CH₂O 占优时,NO₂ 占比下降,反应的压力依赖关系也被减弱,这也许是 PRC - 1 和 PRC - 2 压强指数下降的另一个原因。

3 结论

(1)两种燃速催化剂 Ct(A) 和 Ct(B) 改变了 PDADN - RDX 改性双基推进剂(PRC)的热行为:分解温度降低,放热量增大,放热速率提高;分解表观活化能提高,但较高温度下的分解速率常数也提高;主要组分的标志性官能团提前消失;主要气体产物 N₂O、CH₂O、H₂O 和 CO 提前出现,具有负生成热的气体放出量明显增加;尤其是分解第一步的放热量和主要气体放出量都明显地增大。

(2)燃速催化剂对 PRC 热行为的影响与燃烧性能的关系,可以用一经验方程 $u = k_u (P\Delta S_d)^{1/2}$,把 PRC 分解的 PDSC 特征量与燃速相关联。

(3)初步探讨了催化剂影响 PRC 配方热分解的作用机理,认为催化剂 Ct(A) 和 Ct(B) 改变了推进剂组分 PDADN 和 RDX 的分子分解机理,使 C—N 键的断裂在竞争反应中占优。

参 考 文 献

- [1] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008.
- [2] 刘子如,刘艳,赵凤起,等. RDX-CMDB 推进剂的催化热分解及其与燃速的相关性[J]. 含能材料,2007,15(4):301-304.
- [3] 王宁飞,刘子如,汪亮,等. 催化硝胺推进剂的高压热分解及燃烧性能[J]. 推进技术,2000,21(6):74-78.
- [4] 刘子如,刘艳,赵凤起,等. 固体推进剂的 PDSC 特征量与燃速的相关性[J]. 火炸药学报,2008,31(2):9-17.
- [5] 阴翠梅,刘艳,刘子如,等. PDADN 的热分解动力学和机理[C]. 热分析动力学和热力学,西安:陕西科学技术出版社,2001:111-117.
- [6] 刘子如,刘艳,范夕萍,等. RDX 和 HMX 的热分解 III. 分解机理[J]. 火炸药学报,2006,29(4):14-18.
- [7] 王进. 新型含能材料在固体推进剂中的应用研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,1999.

- [8] Brill T B, James K J. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives[J]. Chemical Reviews, 1993, 93(8): 2667 - 2692.
- [9] 陈智群,刘艳,刘子如,等. GAP 热分解动力学和机理研究[J]. 固体火箭技术,2003,26(4):52 - 54.
- [10] Brill T B, Brush P J. Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO [J]. Phil Trans R Soc, 1992, London A339: 377 - 385.

INFLUENCE OF CATALYST ON THE THERMAL DECOMPOSITION OF PDADN - RDX - CMDB PROPELLANT BY DSC - TG - FTIR COUPLING

Chen Zhiqun¹, Liu Naizhong², Liu Ziru¹, Wang Xiaohong¹, Ren Xiaoning¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Ningde Vocational Institute, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT The influence of two catalysts on the thermal behavior of PDADN - RDX - CMDB (PRC) propellant was investigated with PDSC, TG, DSC - TG - FTIR coupling and in situ thermolysis FTIR cell techniques. It was shown that the changes of the thermal decompositions of the PRC propellants with the catalysts: decomposition temperature droped down, decomposition heat and release rate of heat increased, the marking groups of main ingredients disappeared in advance, and the gas products appeared in advance and the gaseous products with negative formation heat (ΔH_f^0) increased. The relationships of these changed with combustion performances were briefly explained and the characteristics of PDSC were related with burning rates by an empiric formula. The mechanism of catalysis reaction had been discussed. It was considered that C—N bond split predominance in two competing branch reactions of PDADN and RDX in PRC propellants was caused by the catalyst reaction.

KEYWORDS physical chemistry, DSC - TG - FTIR coupling, thermal decomposition, modified double base propellant