

文章编号: 1006-9941(2012)02-0184-04

卡托辛对高氯酸铵热分解动力学的影响

李彦荣, 赵孝彬, 王宁, 罗岚

(航天工业固体推进剂安全技术研究中心, 湖北 襄樊 441003)

摘要: 采用 DSC、TG 法研究了高氯酸铵 (AP) 和高氯酸铵/卡托辛 (Catocene) 两个体系的热分解行为, 分别采用 Ozawa 和 Kissinger 方法计算了热分解反应的活化能 E_{a1} 、 E_{a2} 、 E_{a3} 和指前因子 $\ln A_1$ 、 $\ln A_2$ 、 $\ln A_3$ 等动力学参数。结果表明, 加入卡托辛后, DSC 曲线在 180 °C 附近多出一个放热峰, 归属于卡托辛的氧化放热, AP 低、高温分解表观活化能分别降低了 13.2, 7.1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用 Satava-Sestak 方法确定了两体系热分解的机理函数, 同时探讨了卡托辛对高氯酸铵分解促进作用的机理。

关键词: 分析化学; 复合固体推进剂; 高氯酸铵; 卡托辛; 热分解动力学

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.010

1 引言

卡托辛 (GFP) 做为优良燃速催化剂在武器系统中具有广泛的应用前景。其燃速催化效率高, 压强指数较低^[1], 挥发性和迁移性低, 工艺性能和力学性能好, 和丁羟推进剂各组分相容性好, 具有优良的综合使用性能^[2]。因此探索卡托辛对复合固体推进剂氧化剂高氯酸铵热分解的影响, 具有很好的应用价值。美国学者 Pittman^[3] 研究了某些二茂铁衍生物对以 AP 为基的 CTPB 推进剂热分解的影响机理, 认为二茂铁衍生物对 HClO_4 的分解有促进作用。而 Nguyen T. T.^[4] 认为, 二茂铁衍生物是在粘合剂和氧化剂的界面处催化非均相反应。日本防卫厅大弓义夫^[5] 用 DTA 测得空白, 添加 Fe_2O_3 、NBF、DMF (二甲基二茂铁) 和 DNBF (二正丁基二茂铁) 推进剂热分解活化能分别为 223.5, 195, 158.5, 157, 137 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明二茂铁衍生物催化作用主要体现在降低分解反应的活化能。

本研究通过 DSC 和 TG 测试方法对高氯酸铵和高氯酸铵 (AP)/卡托辛 (AP/GFP) 两个体系的热分解特性进行了研究, 考察了卡托辛对 AP 热分解动力学的影响, 从机理函数角度探讨二茂铁类燃速催化剂催化 AP 热分解的机理。

收稿日期: 2011-05-16; 修回日期: 2011-07-13

作者简介: 李彦荣 (1985 -), 男, 助理工程师, 从事固体推进剂配方研究。e-mail: yrbest@gmail.com

2 试验

2.1 样品配方

实验用高氯酸铵 (AP) (大连氯酸钾厂) 规格 III 类, $d_{50} = 151 \mu\text{m}$, 卡托辛 (上海茂基化学试剂有限公司), 符合 GJB2839-97。实验样品配方见表 1。

表 1 样品组成

Table 1 Sample compositions

sample	composition	mass proportion
A-0	AP	/
A-1	AP/GFP	95: 5

2.2 差示扫描量热-热失重分析 (DSC-TG)

采用美国 TA 公司 SDT Q600 差示扫描量热-热重分析仪测试样品的热分解, 升温速率分别为 2, 5, 10, 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。氮气保护, 流量为 55 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 试样量为 2~4 mg, 试样池均为铝坩埚。

3 结果和讨论

3.1 AP、AP/卡托辛混合体系的热分解行为

在不同升温速率下, 对 A-0、A-1 样品 DSC 测试, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 纯 AP 在升温过程中出现了两个明显的分解放热峰, 归属于 AP 的低、高温分解^[6], 而 AP/GFP 体系在升温过程中出现了三个分解放热峰, 晶形转变的后面两个放热峰显然归属于 AP 的分解放热, 而 180 °C 左右的放热峰归属于卡托辛的氧化分解放热^[6]。

3.1.1 Ozawa 法求反应活化能

根据表 2 数据,利用 Ozawa 公式^[7],由不同升温率下的 DSC 曲线求出两个样品各个放热分解峰的活化能,结果见表 2。由表 2 可见,加入卡托辛后,AP 低、高温分解活化能均有不同程度的降低。AP/GFP 体系的低温分解活化能相比单质 AP 下降了 12.5 kJ·mol⁻¹,高温分解活化能下降了 7.1 kJ·mol⁻¹。

3.1.2 Kissinger 法求热分解动力学参数

根据不同升温速率下的 DSC 曲线,利用 Kissinger 公式^[7],求得热分解反应的活化能,结果见表 3。对比 Ozawa 法和 Kissinger 法的处理结果,基本上一致,说明处理方法较为可靠。表 3 数据表明,AP/GFP 体系的低温分解活化能相比单质 AP 下降了 13.2 kJ·mol⁻¹,高温分解活化能下降了 7.1 kJ·mol⁻¹。

3.1.3 AP、AP/卡托辛混合体系的热失重行为

在升温速率为 5 °C·min⁻¹下,对 A-0、A-1 样品进行 TG-DTG 测试,结果如图 2 所示。表 4 表示两试样各自的质量损失阶段。由图 2 可见,纯 AP 的热分解存在明显区分的两个过程,在第一过程完成时(297 °C 左右)大约有 26.58% 质量损失,对应于 AP 的低温分解,剩余部分在 376 °C 左右基本完全分解,对应于 AP 的高温分解。加入卡托辛后,同样,AP 分解也是分为两步,第一过程完成(292 °C)伴随大约有 33.01% 的质量损失,而其剩余质量损失大约在 350 °C 基本完全分解。表 4 数据还表明,卡托辛的加入使得 AP 低温 DTG 峰几乎没有变化,高温 DTG 峰提前了 12.4 °C,AP 与 AP/GFP 的高低温 DTG 之差从 73.3 °C 下降到 59.4 °C,表明后者的放热分解速率高过前者。

3.2 热分解机理函数的确定

对 AP 热分解的研究已有许多文献报道,尤其是

刘子如等人^[8]应用热重(TG)/傅立叶变换红外光谱(FTIR)联用技术研究了 AP 在低、高温下热分解过程,并提出了 AP 分解“局部化学”理论。李疏芬等人^[9]研究了纳米金属粉对 AP 热分解动力学的影响,认为 AP 高温热分解机理函数为: $G(\alpha) = -[\ln(1-\alpha)]^{1/2}$,属于“成核和核生长”。但有关二茂铁衍生物对于 AP 热分解动力学影响的研究未见报道。

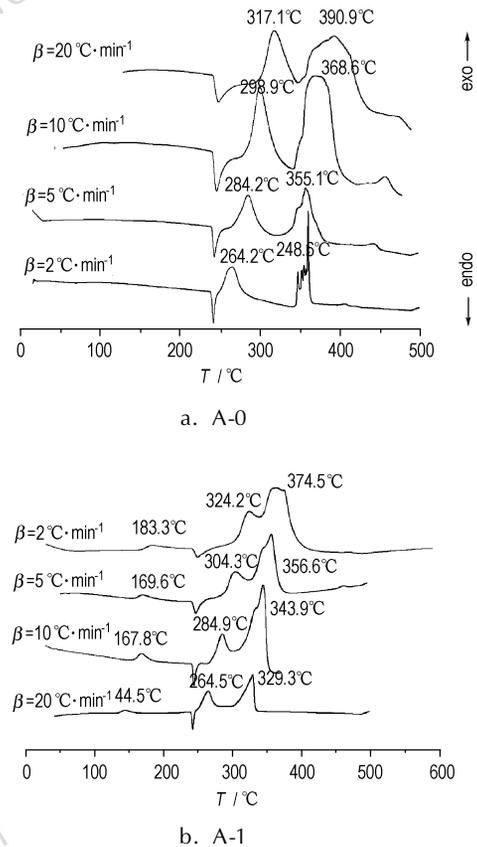


图 1 样品 A-0 和 A-1 在不同升温速率下的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of thermal decomposition of sample A-0 and A-1 at different heating rates

表 2 Ozawa 法求得样品 A-0 和 A-1 的热分解活化能

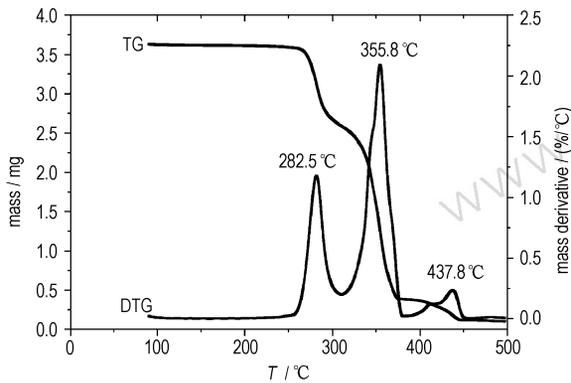
Table 2 Activation energies of thermal decomposition of samples A-0 and A-1 calculated obtained by Ozawa method

sample	β /°C·min ⁻¹	the first exothermic peak/°C	the second exothermic peak/°C	the third exothermic peak/°C	E_{a1} /kJ·mol ⁻¹	E_{a2} /kJ·mol ⁻¹	E_{a3} /kJ·mol ⁻¹	correlation coefficient
A-0	2		264.2	348.6	/	109.9	164.6	$R_2 = 0.9997$ $R_3 = 0.9564$
	5		284.2	355.1				
	10		298.9	368.6				
	20		317.1	390.9				
A-1	2	144.5	264.5	329.3	88.1	97.4	157.5	$R_1 = 0.9611$ $R_2 = 0.9994$ $R_3 = 0.9955$
	5	167.8	284.9	343.9				
	10	169.6	304.3	356.6				
	20	183.3	324.2	374.5				

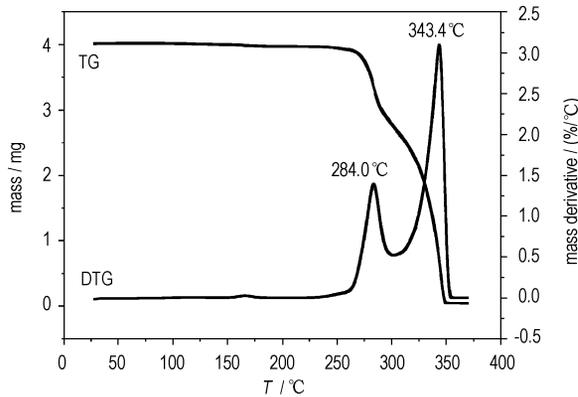
表 3 Kissinger 法求样品 A-0 和 A-1 的热分解活化能

Table 3 Activation energies of thermal decomposition of samples A-0 and A-1 calculated by Kissinger method

sample	$\ln(A_1/s^{-1})$	$\ln(A_2/s^{-1})$	$\ln(A_3/s^{-1})$	$E_{a1}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_{a2}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_{a3}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	correlation coefficient
A-0	/	21.4	29.4	/	106.2	162.4	$R_2 = 0.9996, R_3 = 0.9507$
A-1	22.4	18.3	28.8	85.4	93.0	155.3	$R_1 = 0.9549, R_2 = 0.9992, R_3 = 0.9949$



(a) A-0



(b) A-1

图 2 样品 A-0 和 A-1 在 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率 TG-DTG 图
 Fig. 2 TG-DTG curves of sample A-0 and A-1 at heating rate of $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

表 4 样品 A-0、A-1 热分解质量损失阶段

Table 4 Mass losing stage of thermal decomposition of samples A-0 and A-1

sample	the first mass lose stage/ $^\circ\text{C}$	mass lose ratio/%	the second mass lose stage/ $^\circ\text{C}$	mass lose ratio/%
A-0	259 ~ 297	26.58	328 ~ 376	61.10
A-1	253 ~ 292	33.01	302 ~ 350	68.94

为了获得 AP 和 AP/GFP 体系的热分解反应的动力学参数和机理函数, 采用非等温等转化率法确定了 E 值变化不大的反应深度区间, 随后在此区间内采用 Satava-Sestak 方法以 $\ln[G(\alpha)]$ 对 $1/T$ 作图, 并对曲线进行回归, 再根据所得直线斜率和截距求得动力学参数 E 、 A , 由此推断 AP 和 AP/GFP 体系热分解过程中所遵循的机理。 $G(\alpha)$ 取自常用的 30 种机理函数^[10]。

一般 Satava-Sestak 方法判断最概然机理函数的依据为^[10]: 保留满足条件 $0 < E < 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 E 及其相应的 $\lg A$; 分别用这些 E 与 Ozawa 法计算出的 E_0 相比较, 找出满足条件 $|(E_0 - E)/E_0| \leq 0.1$ 的 E , 分别用 $\lg A$ 与 Kissinger 法求得的 $\lg A_0$ 相比较, 找出满足 $\left| \frac{\lg A - \lg A_0}{\lg A_0} \right| \leq 0.2$ 的 $\lg A$, 对于符合上述要求的 $G(\alpha)$, 计算出相关系数, 相关系数一般要大于 0.98, 同时结合反应的性质作出逻辑判断。 AP 和 AP/GFP 体系的动力学参数和机理函数分别列于表 5。

表 5 样品 A-0 和 A-1 热分解动力学参数、相关系数和机理函数

Table 5 Kinetic parameters, mechanism function and correlation coefficient of thermal decomposition of sample A-0 and A-1

sample	$\alpha/\%$	β $/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	E_a $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/s^{-1})$	correlation coefficient	Mechanism function $G(\alpha)$	mechanism equation
A-0	12.5 ~ 90	2	114.2	8.3	0.9726	$[-\ln(1-\alpha)]^4$	Avrami-Erofeev equation: $n=4, m=1/4$
		5	87.8	5.8	0.9886		
		10	125.5	9.4	0.9866		
		20	125.4	9.4	0.9819		
A-1	10 ~ 80	2	104.9	7.4	0.9951	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Avrami-Erofeev equation: $n=1/2, m=2$
		5	98.3	6.8	0.9981		
		10	105.3	7.4	0.9768		
		20	108.1	7.1	0.9810		

由表5可看出,AP和AP/GFP体系分解反应的机理函数都同属于“成核和核成长”的Avrami-Erofeev方程,说明GFP并未从本质上改变AP的分解历程。

3.3 热分解机理探讨

基于以上讨论得出卡托辛对AP的热分解有一定影响。在分解过程中,AP的分解起始于AP经电子转移离解为 NH_3 和 HClO_4 ,其低温分解是 NH_3 和 HClO_4 吸附在AP晶体表面之间的反应,由于低温下AP晶体表面吸附的 NH_3 不能全部由 HClO_4 的氧化产物所氧化,当 NH_3 覆盖AP晶体表面的活性中心时,低温分解中止^[8]。AP/GFP在分解过程中表现为2维成核成长(核成长因子 $m=2$),而AP表现为1/4维成核成长(核成长因子 $m=1/4$),这就意味着卡托辛的加入使得AP晶体表面热分解过程中核成长的数目增多。

4 结论

(1)AP/GFP体系与AP放热分解相比,在180℃左右多出一个放热峰,归属于卡托辛的氧化分解。

(2)Ozawa法求得AP/GFP体系的低温分解活化能相比单质AP下降了 $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,高温分解活化能下降了 $7.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Kissinger法求得AP/GFP体系与单质AP活化能相比,低温分解活化能下降了 $13.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,高温分解活化能下降了 $7.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结果基本上是一致的,说明处理方法较为可靠。

(3)卡托辛的加入使得低温DTG峰几乎没有变化,高温DTG峰提前了12.4℃,AP与AP/GFP的高低DTG之差从73.3℃下降到59.4℃,说明卡托辛加速了AP的分解。

(4)AP/GFP体系与AP热分解的机理函数都同属于“随机成核和随后生长”的Avrami-Erofeev方程系列的函数,说明卡托辛并未从本质上改变AP低温分解历

程。AP/GFP体系在低温分解过程中表现为2维成核成长(核成长因子 $m=2$),而AP表现为1/4维成核成长(核成长因子 $m=1/4$),说明卡托辛的加入使AP晶体表面热分解过程中核成长数目的增多。

参考文献:

- [1] 柴玉萍,张同来. 国内外复合固体推进剂燃速催化剂发展[J]. 固体火箭技术,2007,30(1): 44-48.
CHAI Yu-ping, ZHANG Tong-lai. Advances on burning rate catalyzer of composite solid propellant at home and abroad[J]. *Journal of Solid Propellant Technology*. 2007,30(1): 44-48.
- [2] 唐松青,丁宏勋. 丁羟推进剂的高效燃速催化剂[J]. 化学推进剂与高分子材料,2004,2(1): 8-11.
TANG Song-qing, DING Hong-xun. High efficient burning-rate catalysts in HTPB propellant[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2004,2(1): 8-11.
- [3] Charles U, Pittman J R. Location of action of burning-rate catalysts in composite propellants AIAA Journal[J]. Vol. 7, No. 2, Feb, 1969: 328-334.
- [4] Nguyen T T. The Effect of Ferrocenic and Carborane Derivative Burn Rate Catalysts in AP Composition Propellants Combustion; Mechanism of Ferrocene-Catalysed Combustion. DSTO-TR-0121[R]. 1995.
- [5] 大弓义夫,等. 工业火药协会志[J],1981,42(3): 144-149.
- [6] Bircomshaw L, Newman B. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Proc Roy Soc*, A227 (1955) 228-237.
- [7] SHI Qi-zhen, ZHAO Feng-qi, YAN Kai-ke, et al. Thermal analysis kinetics and thermodynamics[M]. Xi'an: Science and Technology of Shanxi Press, 2001.
- [8] 刘子如,阴翠梅,孔扬辉,等. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料, 2008(2): 75-79.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008,2(2): 75-79.
- [9] 李疏芬,江治,赵凤起,等. 纳米金属粉对高氯酸铵热分解动力学的影响. 化学物理学报[J]. 2004(17): 623-628.
LI Shu-fen, JIANG Ye, ZHAO Feng-qi. The effect of nano metal powders on the thermal decomposition kinetics of ammonium perchlorate[J]. *Acta Phys-Chim sin*, 2004(17): 623-628.
- [10] 胡荣祖,史启祯,高胜利,等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社,2001.

Effect of Catocene on Thermal Decomposition Kinetics of Ammonium Perchlorate

LI Yan-rong, ZHAO Xiao-bing, WANG Ning, LUO Lan

(Aerospace Industry Research Center Of Solid Propellant Safety Technology, Xiangfan 441003, China)

Abstract: The thermal decomposition behaviors of AP and AP/Catocene were studied by DSC and TG analysis, and the activation energy E_{a1} , E_{a2} , E_{a3} and the pre-exponential factor $\lg A_1$, $\lg A_2$, $\lg A_3$ were calculated by Ozawa and Kissinger method. In results of DSC, there is a additional exothermic peaks at 180℃ with Catocene which belongs to the decomposition of Catocene. GFP makes the values of E for low and high temperature decomposition reaction of AP decrease $13.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $7.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The most probable mechanism functions of the thermal decomposition reaction of AP and AP/catocene were determined based on Satava-Sestak method. The mechanism of accelerating effects was discussed.

Key words: analysis chemistry; composite solid propellant; ammonium perchlorate; catocene; thermal decomposition kinetics

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.010