

文章编号: 1006-9941(2011)01-0023-05

纳米铅盐对双基推进剂的催化热分解

谢明召¹, 冯小琼², 衡淑云¹, 王晓红¹, 陈智群¹, 潘清¹, 王明¹, 刘子如¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西安瑞联近代电子材料有限责任公司, 陕西 西安 710065)

摘要: 用 TG-DSC-IR 联用技术和原位热裂解-IR 联用技术研究了两种纳米铅盐燃速催化剂, 纳米 2,4-二羟基苯甲酸铅 ($n\text{-}\beta\text{-Pb}$) 和纳米邻苯二甲酸铅 ($n\text{-PhtP}$) 对某配方双基推进剂热分解的作用。实时测定了催化剂对双基推进剂 TG-DTG 和 DSC 特征量凝聚相特征基团和热分解气相产物的影响。结果表明: 纳米铅盐燃速催化剂使双基推进剂热分解特征量发生变化, 分解历程缩短, 热分解放热速率加快; 促进双基组分中 O—NO₂ 键的断裂和 NC 环的分解; 使热分解气体产物中有负生成热 ΔH_f° 的 CH₂O、CO 和 CO₂ 的相对生成量增加。与空白配方相比, 添加催化剂 $n\text{-}\beta\text{-Pb}$ 和 $n\text{-PhtP}$ 的配方的热分解放热速率由 $29.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ 分别增大至 $31.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ 和 $31.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$; 热分解气体产物中 CH₂O/NO₂ 的值由 1.77 分别增大至 2.45 和 2.60, CO/NO₂ 的值由 0.071 分别增大至 0.079 和 0.090。添加 $n\text{-PhtP}$ 的配方热分解放热速率最快, 气体产物中 CH₂O 和 CO 相对生成量最大, 燃速最高。

关键词: 物理化学; 纳米燃速催化剂; 热分解; 双基推进剂

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.006

1 引言

双基推进剂的燃烧与催化研究一直以来都是研究的热点, 纳米催化剂作为第四代催化剂在推进剂中的应用已经成为固体推进剂研究的前沿^[1-2]。有研究^[3-5]表明纳米 2,4-二羟基苯甲酸铅 ($n\text{-}\beta\text{-Pb}$)、纳米邻苯二甲酸铅 ($n\text{-PhtP}$) 对双基推进剂有良好的催化性能。热分解是燃烧的基础和前提, 研究催化剂对推进剂热分解的影响有重要意义。先前关于催化剂催化性能的研究主要是通过传统热分析手段, 研究推进剂及其主要组分在催化剂作用下质量和热量的变化, 很少有催化剂影响推进剂热分解气相产物的相关报道。本实验运用热重-差示扫描量热-红外联用 (TG-DSC-IR) 和原位热裂解-IR 联用技术, 研究某配方的双基推进剂在纳米铅盐催化剂作用下热分解凝聚相反应物和气相产物的组成和变化, 探讨纳米铅盐燃速催化剂促进双基推进剂燃速提高的作用机理。

2 实验部分

2.1 样品

实验中所用双基推进剂的基础配方 (代号为 S) 各

主要成分的质量分数为: 双基 (NC + NG) 黏合剂, 89%; 其它, 11%。燃速催化剂为外加, 含量均为 3%, S0 为不加催化剂的配方。所选用的燃速催化剂为纳米 2,4-二羟基苯甲酸铅 ($n\text{-}\beta\text{-Pb}$) (配方 S1)、纳米邻苯二甲酸铅 ($n\text{-PhtP}$) (配方 S2)。

2.2 仪器设备

热重-差示扫描量热-红外 (TG-DSC-IR) 联用分析系统: 德国 Netzsch 公司 449C 型 TG-DSC 同步热分析仪和美国 Nicolet 公司 5700 型红外仪; 固体原位反应池, 厦门拓斯仪器公司制造; 静态恒压燃速仪, 中国兵器 204 研究所研制。

2.3 试验条件

(1) TG-DSC-IR 联用实验条件: 铝制坩埚; 试样量约 1.0 mg; 载气为 Ar, 流量为 $75 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温速率为 $10 \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$; 热分析仪与红外仪连接管温度为 180 C , 红外原位气体池温度为 190 C 。除了获得 TG 和 DSC 数据外, 还从该联用分析获得主要气体产物的红外吸收强度和温度的关系曲线。

(2) 原位热裂解-IR 联用实验条件: 试样量约 0.7 mg, 加入溴化钾 150 mg, 充分研磨后压片; 固体原位池升温速率为 $10 \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3) 燃速测定: 在 20 C 时按 GJB-770B-2005 方法 706.1 “燃速-靶线法”测定样品燃速。

收稿日期: 2009-02-25; 修回日期: 2010-09-19

作者简介: 谢明召 (1984-), 男, 硕士, 从事含能材料热分解研究。

e-mail: xiemzcsc@163.com

3 结果与讨论

3.1 S 系列推进剂的燃速

S 系列各配方的燃速测定结果见表 1。

表 1 各配方推进剂的燃速

| propellants | p/MPa | | | | | | |
|-------------|----------------|------|-------|------|------|------|-------|
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
| S0 | 2.15 | 3.59 | 5.20 | 6.49 | 7.81 | 8.99 | 9.77 |
| S1 | 4.81 | 9.01 | 9.65 | 8.78 | 8.55 | 9.40 | 10.42 |
| S2 | 5.66 | 9.07 | 10.38 | 9.86 | 8.93 | 9.73 | 11.17 |

从表 1 中可以看出, 纳米铅-有机酸配合物作为燃速催化剂加入双基推进剂配方后, 能改善推进剂燃烧性能, 提高推进剂燃速, 这与文献[4]的结果一致。

3.2 S 系列推进剂的 TG-DTG 和 DSC 特征量

图 1 为 S0 的 TG-DTG 和 DSC 曲线, 其他配方的与此相似。从联用分析获得的各配方的热分解 TG-DTG 和 DSC 特征量列于表 2。

表 2 各配方推进剂的 TG-DTG 和 DSC 特征量

Table 2 Characteristic values of TG-DTG and DSC of several propellants

| formulation | $T_{p1}/^{\circ}\text{C}$ | $T_{p2}/^{\circ}\text{C}$ | $T_0/^{\circ}\text{C}$ | $T_p^1/^{\circ}\text{C}$ | $T_p^2/^{\circ}\text{C}$ | $T_e/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta T/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_d/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | $\Delta S_d/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ |
|-------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|---|---|
| S0 | 142.2 | 204.6 | 186.6 | 143.0 | 205.9 | 226.8 | 40.2 | 1188 | 29.5 |
| S1 | 144.1 | 205.4 | 187.3 | 145.7 | 205.7 | 225.7 | 38.4 | 1195 | 31.1 |
| S2 | 143.0 | 204.9 | 186.5 | 144.6 | 205.7 | 225.8 | 39.3 | 1235 | 31.4 |

Note: T_{p1} and T_{p2} are the peak temperatures on DTG curve, respectively; T_0 and T_e are onset and end temperatures of heat release on DSC curve, respectively; T_p^1 and T_p^2 are the peak temperatures on DSC curve, respectively; ΔH_d is decomposition heat; $\Delta T = T_e - T_0$; $\Delta S_d = \Delta H_d / \Delta T$.

从表 2 的数据可以看出: 与空白配方 S0 相比, 加有催化剂的配方 S1 和 S2 的第一个 DTG 峰温有一定推后; 热分解结束温度 T_e 与起始温度 T_0 之差 ΔT 减小; 热分解放热量有不同程度的提高, 热分解放热速率 ΔS_d 增大。这表明加入催化剂后, 推进剂分解历程缩短, 分解放热速率加快, 这可能是燃速催化剂使推进剂燃速提高的原因之一。而且, 比较这三个配方的 ΔS_d 和燃速(见表 1)可以发现: 在 2~14 MPa 范围内 ΔS_d 值越大的配方燃速越高, 即配方 S2 的燃速最大。

3.3 S 系列推进剂热分解的凝聚相红外结果

图 2 是原位热裂解-IR 联用实验中配方 S0 不同时刻的红外光谱图, 其他配方与之相似。

图 3 是 S 系列各配方推进剂凝聚相反应物特征基团红外吸收峰强度随时间(温度)变化的曲线。1654 cm^{-1} 代表的是反应物中 O—NO₂ 的特征吸收;

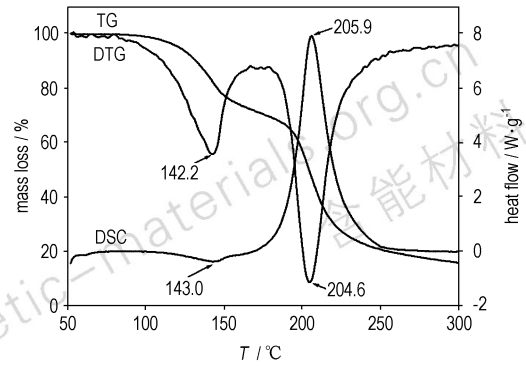


图 1 S0 的 TG-DTG 和 DSC 曲线

Fig. 1 TG-DTG and DSC curves of S0 (without catalysts)

从图 1 可以看出 DTG 曲线呈现两个质量损失过程: 第一个峰(峰温为 142.2 $^{\circ}\text{C}$)对应的主要是 NG 的挥发或(和)分解, 第二个峰(峰温为 204.5 $^{\circ}\text{C}$)对应的主要是 NC 的分解; 从 DSC 曲线上也可以分别看到一个较平稳的吸热过程和一个很大的放热峰。前者峰温为 143.0 $^{\circ}\text{C}$, 对应于 DTG 曲线中 NG 挥发峰; 后者峰温为 204.6 $^{\circ}\text{C}$, 与 NC 热分解质量损失的 DTG 峰温一致。

1067 cm^{-1} 代表的是反应物中 NC 环间 C—O 伸缩振动吸收; 1160 cm^{-1} 代表的是反应物中 NC 环内 C—O 伸缩振动吸收。

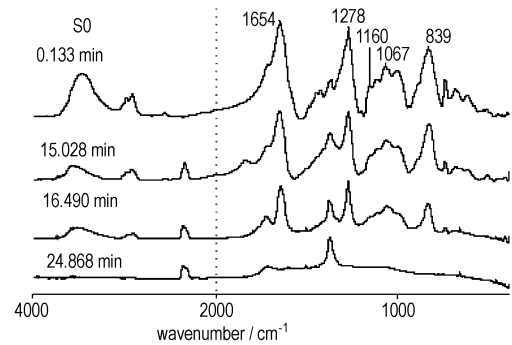


图 2 S0 不同时刻凝聚相红外光谱

Fig. 2 IR spectra of S0 (without catalysts) condensed phase at different time

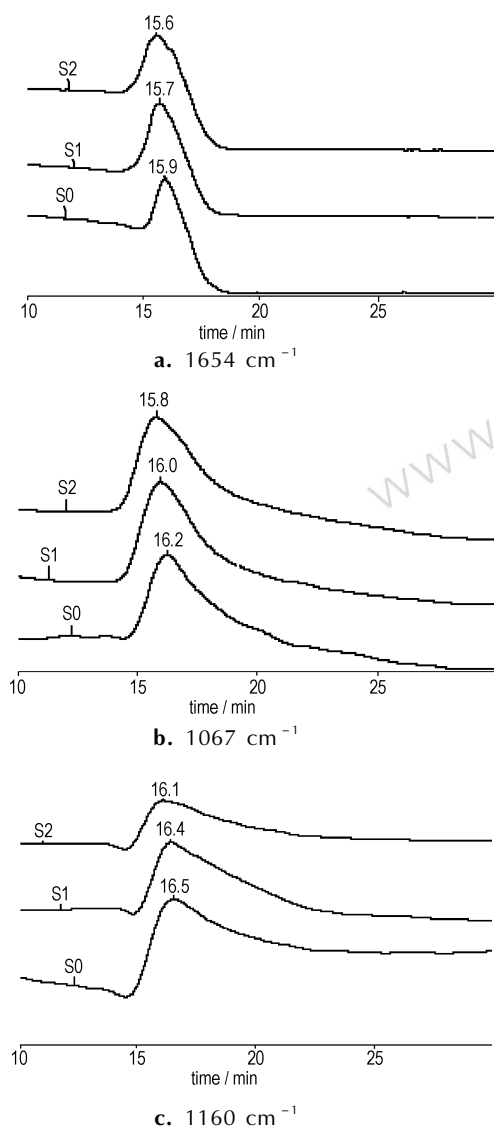


图3 各配方推进剂热分解凝聚相反应物及产物红外特征吸收随时间的变化

Fig.3 IR characteristic absorption peak intensity of condensed phase decomposition products of several propellants vs time

有研究表明^[1,6-8],硝化甘油等硝酸酯的热分解分为两步:第一步是O—NO₂的断裂,放出NO₂,生成RCHO类物质;第二步是NO₂对硝酸酯的自催化加速过程。硝化棉的分解过程,初始阶段是仲O—NO₂脱硝逸出NO₂;而后是环间氧桥的断裂;最后是环内氧桥和碳骨架的断裂。本实验证实了这一过程并进一步表明:纳米铅盐催化剂的存在对双基体系的热分解过程有影响。

从图3中可以看出,S系列各配方双基推进剂在原位热裂解过程中,代表O—NO₂的1654 cm⁻¹特征吸收峰下降的时间(温度)早于代表NC环振动吸收

的1160 cm⁻¹和1067 cm⁻¹特征吸收峰。这证实了双基组分的分解历程首先是O—NO₂的断裂,然后是NC环断裂,同时也存在NO₂对分解残渣或其他分解产物的自催化加速过程。

加有催化剂的配方S1和S2与空白配方S0相比,O—NO₂的断裂(图3a)和NC环的断裂(图3b和图3c)均有所提前,其中加有纳米邻苯二甲酸铅(n-PhtP)催化剂的S2则提前的时间(温度)更多些。这表明催化剂促进了双基体系中O—NO₂的断裂和NC环的分解,使双基组分的分解历程缩短,放热速率加快。这与TG-DTG和DSC结果中,催化剂的加入使推进剂热分解各特征量变化相吻合。这进一步表明,纳米铅盐催化剂的存在对双基体系的热分解过程有较大影响,而纳米邻苯二甲酸铅(n-PhtP)的影响更大。

3.4 S系列推进剂热分解的主要气体产物及催化剂作用机理分析

用TG-DSC-IR联用仪对S系列配方热分解的主要气体产物进行了跟踪测定。图4是不同温度下配方S0分解气体产物红外光谱,图5是S0的主要气体产物的红外吸收强度和温度关系曲线,其它配方与之相似。

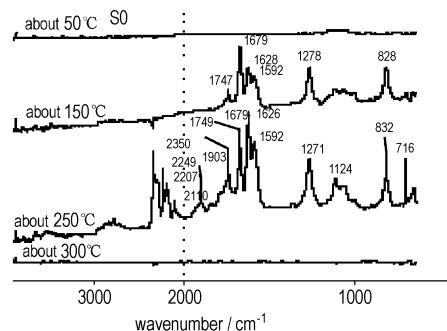


图4 S0在不同温度下分解主要气体产物的红外光谱

Fig.4 IR spectra of S0 (without catalysts) thermolysis gas products at different temperature

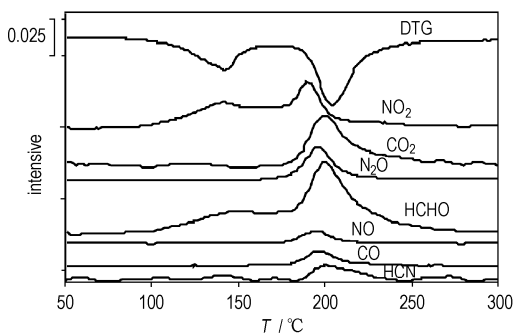


图5 S0分解主要气体产物的红外吸收强度与温度关系

Fig.5 IR characteristic absorption peak intensity of S0 (without catalysts) thermolysis gas products vs temperature

从红外中检测到的 S 系列双基推进剂的主要气体产物有 NO_2 、 CO_2 、 N_2O 、 NO 、 CO 、 CH_2O 和 HCN 等。这与 Brill 等人^[9-10]用 T-jump/FTIR 联用技术获得的结果是一致的。

从图 4 和图 5 可以看出双基组分分解气体产物的生成有两个阶段: 第一阶段是 NG 的挥发或(和)分解, 生成的气体产物有 NO_2 和 CH_2O , 红外同时还检测到 NG; 第二阶段是双基体系(主要是 NC)分解, 生成有 NO_2 、 CO_2 、 N_2O 、 NO 、 CO 、 CH_2O 和 HCN 等。因此, 红外检测到吸收药热分解的气体产物中, NO_2 和 CH_2O 的吸收有两个峰。第一个吸收峰对应的是 NG 的分解生成 NO_2 和 CH_2O , 第二个峰对应的是双基体系(主要是 NC)分解产生的 NO_2 和 CH_2O 。 CO_2 、 N_2O 、 NO 、 CO 和 HCN 则只有一个吸收峰, 主要由双基体系(主要是 NC)分解产生。这与各配方的 TG-DTG 曲线上两个质量损失过程以及 DSC 曲线上相应的峰是吻合的。

加入催化剂后, 各配方的分解气体产物的种类并没有变化, 但是主要气体产物的相对组成比例发生了变化。为了说明在催化剂作用下各相关气体产物的变化, 表 3 列出了各配方主要气体产物的相对组成比例关系。表中的气体产物间的相对比例关系是根据气体产物的红外吸收强度与温度的关系曲线计算出它们各自的相对生成产量, 然后相互之间进行比例计算。

表 3 各配方推进剂主要气体产物比例关系

Table 3 Proportional relationship of primary gas products for several propellants

| propellants | $\text{CH}_2\text{O}/\text{NO}_2$ | CO/NO_2 | CO_2/NO_2 |
|-------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| S0 | 1.77 | 0.071 | 0.80 |
| S1 | 2.45 | 0.079 | 1.06 |
| S2 | 2.60 | 0.090 | 1.12 |

从表 3 可以看出, 加有催化剂的配方 S1 和 S2 的气体产物中 $\text{CH}_2\text{O}/\text{NO}_2$ 、 CO/NO_2 和 CO_2/NO_2 的值比配方 S0 相应的比值大。这说明催化剂的作用, 使双基推进剂热分解气体产物中 CH_2O 、 CO 和 CO_2 的相对含量增大。配方 S2 (n-PhtP) 的气体产物中 CH_2O 、 CO 和 CO_2 的相对含量比配方 S1 (n- β -Pb) 大, 其燃速 (2~14 MPa 范围内) 也高于配方 S1。

Brill 等人^[11]认为, 有些化合物具有高的爆热是由于能生成更多有负生成热 ΔH_f° 的产物如 CH_2O 、 CO 和 CO_2 , 而正生成热 ΔH_f° 的产物如 NO_2 、 NO 和 N_2O 等

较少。本课题组的研究也表明^[12-13], 推进剂热分解特征量与燃速有相关性, 可用公式 $u = k_u p^m [\Delta H_d / \Delta T]^n$ 来表示, 这说明推进剂的热分解放热速率 $\Delta H_d / \Delta T$ 对燃速有贡献。从上述结果可以看出, 燃速催化剂促进双基组分分解气体产物中有较高负生成热的 CH_2O 、 CO 和 CO_2 的相对生成量增大, 从而影响分解过程的放热量和放热速率, 使放热速率因催化剂的加入而加快, 从而促进燃速提高。

4 结论

(1) 纳米铅盐催化剂使双基(S 系列)推进剂热分解特征量发生变化, 热分解历程缩短, 分解放热速率加快, 促进燃速提高。

(2) 纳米铅盐催化剂对双基(S 系列)推进剂的催化作用体现为: 凝聚相特征基团 $\text{O}-\text{NO}_2$ 以及 NC 环的断裂提前, 分解历程缩短; 促进双基组分热分解气体产物中有较高负生成热 ΔH_f° 的 CH_2O 、 CO 和 CO_2 的相对生成量增大; 影响分解过程的放热量和放热速率, 使放热速率因催化剂的加入而加快, 促进燃速提高。 CH_2O 、 CO 和 CO_2 的相对生成量越大的配方, 热分解的放热速率越大, 燃速越高。

参考文献:

- [1] 王伯羲. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [2] 欧海峰, 卫芝贤. 燃速催化剂在固体推进剂中的应用研究[J]. 科技情报开发与经济, 2006, 16(9): 168-170.
OU Hai-feng, WEI Zhi-xian. Research on the application of the combustion catalyst in the solid propellants[J]. *Sci-Tech Information Development & Economy*, 2006, 16(9): 168-170.
- [3] 付小龙, 李吉祯, 刘小刚, 等. 铅盐对高能无烟改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 229-231.
FU Xiao-long, LI Ji-zhen, LIU Xiao-gang, et al. Influences of lead salts on combustion characteristics of high energy smokeless modified double-base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 229-231.
- [4] 王晗. 纳米金属-有机酸配合物催化剂制备及其应用研究[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2006.
- [5] 洪伟良, 刘剑洪, 邱超儿, 等. 纳米 2,4-二羟基苯甲酸铅(II)配合物的合成及其燃烧催化性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(5): 889-893.
HONG Wei-liang, LIU Jian-hong, QIU Chao-er, et al. Synthesis and combustion catalytic activity of nanoparticle $\text{Pb}(\text{II})$ -resorcylic acid complex[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2005, 26(5): 889-893.
- [6] 赵凤起, 李上文, 汪渊, 等. NEPE 推进剂的热分解(I)黏合剂的热分解[J]. 推进技术, 2002, 23(3): 249-251.
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, WANG Yuan, et al. Study on the thermal decomposition of NEPE propellant (I) Thermal decomposition of binder[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3): 249-251.

- [7] 潘清,汪渊. 铅铜复盐对硝化棉热分解反应的影响[J]. 火炸药学报,1999,22(3): 53-54.
PAN Qing,WANG Yuan. The effect of complex salt of lead/copper on the thermal decomposition reaction of NC [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1999,22(3): 53-54.
- [8] 潘清,汪渊,陈智群,等. NEPE推进剂的热分解研究(IV)[J]. 固体火箭技术,2003,26(4): 45-47.
PAN Qing,WANG Yuan,CHEN Zhi-qun, et al. Study on the thermal decomposition of NEPE propellant (IV) [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,2003,26(4): 45-47.
- [9] Chen J K, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 50. Kinetics and mechanism of nitrate ester polymers at high heating rates by SMATCH/FTIR spectroscopy[J]. *Combust and Flame*,1991,85: 479-488.
- [10] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 5. High-rate, in situ, thermolysis of two nitrosamine derivative of RDX by FTIR spectroscopy [J]. *Combust and Flame*,1985,62(3): 233-241.
- [11] Brill T B, James K J. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives [J]. *Chemical Reviews*,1993,93(8): 2667-2692.
- [12] 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.
LIU Zi-ru, LIU Yan, ZHAO Feng-qi, et al. Catalytic decomposition of RDX-CMDB and its correlation with burning rate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2007,15(4): 301-304.
- [13] 谢明召,刘子如,衡淑云,等. RDX-CMDB推进剂的催化热分解 I. 高压热分解与燃速相关性研究[J]. 含能材料,2008,16(4): 364-367.
XIE Ming-zhao, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, et al. Catalytic decomposition of RDX-CMDB I. Thermal decomposition at high pressure and its correlation with burning rate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2008,16(4): 364-367.

Effect of Nano Lead Salt on Catalytic Thermal Decomposition of Double-based Propellants

XIE Ming-zhao¹, FENG Xiao-qiong², HENG Shu-yun¹, WANG Xiao-hong¹, CHEN Zhi-qun¹, PAN Qing¹, WANG Ming¹, LIU Zi-ru¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Xi'an Ruilian Modern Electronic Chemicals Co. Ltd, Xi'an 710065, China)

Abstract: The effects of two nano burning rate catalysts (nano lead 2,4-dihydroxybenzoate and nano lead phthalate) on thermal decomposition of double-based propellants were studied using TG-DSC-IR simultaneous techniques and combined solid reaction cell in-situ and RSFT-IR. The characteristic values for TG-DTG and DSC of the condensed phase and the gas products were measured in real time. Results show that the nano lead salt catalysts change on the characteristic values of the thermal decomposition, and shorten the decomposition course and accelerate the exothermic rating. The split of O—NO₂ bond and framework in NC/NG component are facilitated. The relative quantities of CH₂O, CO and CO₂ (with negative forming heat ΔH_f°) produced from the decomposition of NC/NG components increase. Compared with the blank control propellant, the exothermic rating of the propellants with n- β -Pb and n-PhtP increase from 29.5 J · g⁻¹ · °C⁻¹ to 31.1 J · g⁻¹ · °C⁻¹ and 31.4 J · g⁻¹ · °C⁻¹ respectively; the ratios of CH₂O/NO₂ increase from 1.77 to 2.45 and 2.60 respectively; the ratios of CO/NO₂ increase from 0.071 to 0.079 and 0.090 respectively. The propellant with nano lead phthalate has the rapidest exothermic rating, and the largest relative quantity of CH₂O and CO, and the highest burning rate too.

Key words: physical chemistry; nano burning rate catalyst; thermal decomposition; double-based propellant

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.006