

文章编号: 1006-9941(2008)06-0716-05

RDX-CMDB 推进剂的催化热分解 II. 分解气体产物和催化作用机理

谢明召, 衡淑云, 刘子如, 王 晗, 王晓红, 赵凤起

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用热重-差示扫描量热-傅立叶转换红外-质谱(TG-DSC-FTIR-MS)联用技术研究了 RDX-CMDB 推进剂在所选用燃速催化剂(没食子高铅、对氨基苯甲酸铜和炭黑)作用下的热分解。对添加催化剂(纳米和普通)和不添加催化剂的 RDX-CMDB 推进剂热分解主要气体产物变化进行了分析, 讨论了燃速催化剂对热分解特征量的影响, 初步探索了催化剂的作用机理。结果表明, 所研究的燃速催化剂能改变推进剂中 RDX 的初期热分解机理, 使放热的 C—N 键断裂在与吸热的 N—NO₂ 键断裂的竞争反应中占优, 放热量增大; 也使双基组分放出有负生成热的 CH₂O 的相对量增加; 纳米铝盐-铜盐-炭黑三元复配催化效果最好。

关键词: 物理化学; 热重-差示扫描量热-傅立叶转换红外-质谱(TG-DSC-FTIR-MS); 热分解; 燃速; RDX-CMDB; 纳米燃速催化剂

中图分类号: TJ55; O64; V512

文献标识码: A

1 引 言

为了了解热分解产物, 探索可能的分解机理, 在含能材料的热分解研究中, 越来越多使用先进的联用技术。近年来, 许多研究者^[1-4]通过热分析与红外分析(TG-DSC-FTIR)和质谱(TG-DSC-MS)联用技术来了解热分解过程, 本课题组在这方面也发表过多篇文章^[5-7]。TG-DSC-FTIR-MS 联用技术, 除了提供热量和质量变化的热分析特征量外, 能比较全面给出分解气相产物的组成和相对量的变化, 并跟踪分解全过程, 可为探索可能的分解机理提供有力的技术手段。本文是在前一报^[8]的基础上, 用目前较先进的 TG-DSC-FTIR-MS 联用技术研究一种 RDX-CMDB 推进剂(代号为 R 系列)在催化剂(没食子高铅、对氨基苯甲酸铜和炭黑)不同组合作用下的热分解, 尤其是分解气相产物的组成变化。同时比较了纳米与普通催化剂的不同影响, 初步探讨了燃速催化剂的作用机理。

2 试 验

2.1 样 品

实验中所用改性双基推进剂的基础配方, 外加燃速催化剂与第一报^[8]相同, 即样品 R0 和 R1~R4。为了比较, 选一种与 R 系列有相近 NC/NG 配比的双基

推进剂 S0 和 S1, S0 为其基础配方, 在 S1 中外加 3% (质量分数) 催化剂纳米没食子高铅(见表 1)。

表 1 R 推进剂的催化剂含量和类型
Table 1 The ingredients and types of catalysts for RDX-CMDB propellants

propellant	lead-gallate	Cu(II)-p-aminobenzoic acid	carbon black	types
R0	-	-	-	-
R1	3	-	-	nano
R2	3	0.8	-	nano
R3	3	0.8	-	nano
R4	3	0.8	0.4	general
S0	-	-	-	-
S1	3	-	-	nano

2.2 仪器和试验条件

TG-DSC-FTIR-MS 联用分析是在德国 Netzsch 公司 449C 型 TG-DSC 同步热分析仪, QMS 403C 质谱仪和美国 Nicolet 公司 5700 型红外仪上进行。铝制坩埚, 试样量约 0.5 mg, 载气为 Ar, 流量为 75 mL · min⁻¹, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 热分析仪与质谱和红外仪连接管温度为 190 °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质谱离子流强度的温度关系曲线。

3 结果与讨论

3.1 R 系列推进剂在联用分析中的 TG-DTG 和 DSC 特征量

从联用分析获得的 R0、R3 和 R4 热分解 TG-DTG

收稿日期: 2008-01-31; 修回日期: 2008-04-16

作者简介: 谢明召(1984-), 男, 硕士研究生, 从事含能材料热分解研究。e-mail: xiemzsc@163.com

曲线示于图 1, 其他配方的 TG-DTG 曲线与此相似。DTG 的峰温数据列于表 2。

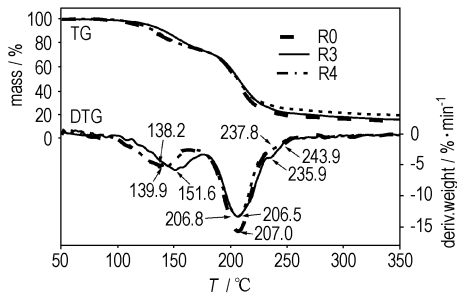


图 1 R0、R3 和 R4 的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of R0, R3 and R4

表 2 R 系列推进剂的 DTG 峰温

Table 2 Peak temperatures on DTG curves of RDX-CMDB propellants

propellant	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}
R0	138.2	207.0	243.9
R1	152.7	206.6	243.6
R2	151.9	206.9	243.2
R3	151.6	206.8	235.9
R4	139.9	206.5	237.8

从图 1 可以看出 DTG 曲线呈现三个质量损失过程: 第一个峰对应的主要是 NG 的挥发或(和)分解, 第二个峰对应的主要是 NC 的分解, 第三个峰对应的主要是 RDX 的分解。由于第二个峰和第三个峰太靠近, 第三个峰变成了第二个峰的“肩峰”。从表 2 的数据可知, 与 R0 相比, 加有催化剂者, 虽然第二个 DTG 峰温变化不大, 但第一个 DTG 峰温 T_{p1} 有不同程度的提高, 纳米催化剂比普通催化剂提高更多; 含催化剂三元复配的配方(R3 和 R4)第三个峰温(主要为 RDX 的分解) T_{p3} 有较大幅度降低。

图 2 为各配方的 DSC 曲线, 表 3 为各配方在 0.1 MPa 下的 DSC 特征量。为了更好地表示催化剂对燃烧性能的影响, 在表 3 中还列出了各配方在 2 MPa

下的燃速。表 3 中 $\Delta H_2/\Delta H_d$ 为第二个分解峰的放热量 ΔH_2 与总放热量 ΔH_d 之比, 表示 RDX 的相对放热量; ΔH_2 是以两放热峰峰谷的温度为界划分的。

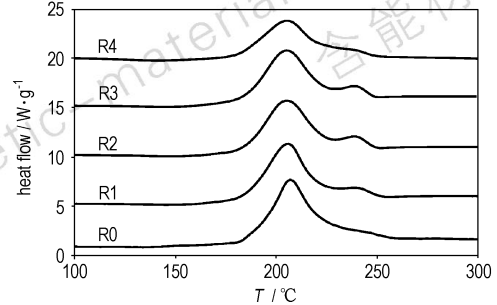


图 2 R 系列推进剂的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of RDX-CMDB propellants

从图 2 可以看出, DSC 曲线有两个放热分解峰, 主要分别对应双基组分和 RDX 的放热分解。从表 3 的数据可知, 加入催化剂后, 分解放热量 ΔH_d 增大, 分解起始温度 T_0 和结束温度 T_e 下降, 两者之差 ΔT 也下降, 这意味着分解速度加快; 而且主要属于 RDX 的分解放热峰(即 DSC 曲线上的第二个峰)明显出来, RDX 的相对放热量 $\Delta H_2/\Delta H_d$ 也随着催化剂加入提高。R3(纳米催化剂)这些变化甚于 R4(普通催化剂); 对含纳米催化剂的配方 R1 ~ R3 而言, 这些变化的程度 R3(铅铜盐和炭黑三元复配)甚于 R2(铅铜盐二元复配), R2 又甚于 R1(铅盐)。这与催化剂的作用使燃速增加的效果一致。

3.2 R 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

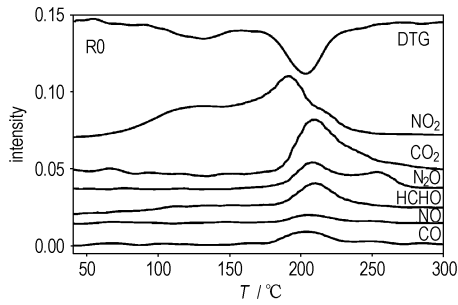
用 TG-DSC-FTIR-MS 联用仪对 R 系列配方热分解的主要气体产物进行了跟踪测定。图 3 是 R0 的主要气体产物的红外吸收强度和质谱离子流强度的温度关系曲线, 其它配方的与之相似。图 4 比较了各配方的主要气体产物(NO_2 和 N_2O) 红外吸收强度与温度关系曲线, 图 5 比较了各配方的主要气体产物(HCN 和 CH_2O) 质谱离子流强度与温度关系曲线。

表 3 R 系列推进剂的 DSC 特征量

Table 3 The characteristic values of DSC of RDX-CMDB series propellants

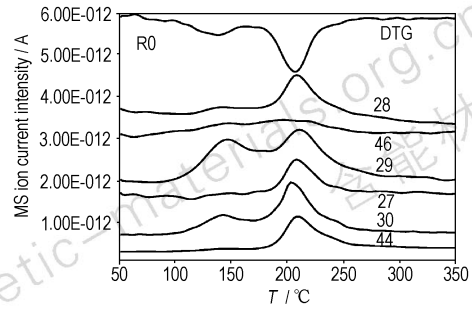
propellants	T_0 /°C	T_{p1} /°C	T_{p2} /°C	T_e /°C	ΔT /°C	ΔH_d /J·g ⁻¹	$\Delta H_2/\Delta H_d$ /%	u /mm·s ⁻¹
R0	185.3	207	—	257.3	72.0	908	—	2.63
R1	184.5	205.8	238.3	256.4	71.9	940	9.6	4.64
R2	182.0	205.0	238.6	250.0	68.0	987	12.1	5.79
R3	181.2	205.3	238.3	248.5	67.5	1025	12.6	11.31
R4	181.5	205.2	237.6	249.5	68.0	998	12.3	7.65

Note: T_0 and T_e are onset and end temperatures of heat release on DSC curve, respectively; T_{p1} and T_{p2} are the peak temperatures on the first and second exothermic peaks, respectively; ΔH_d is decomposition heat; ΔH_2 is the decomposition heat of the second exothermic peak; $\Delta T = T_e - T_0$; u is burning rate.



a. 红外吸收强度与温度的关系曲线

a. The relationship between IR absorption intensity and temperature (IR-T)



b. 质谱离子流强度与温度的关系曲线

b. The relationship between MS ion current intensity and temperature (MS-T)

图3 R0分解主要气体产物的红外-温度和质谱-温度曲线

Fig. 3 The IR-T and MS-T curves of primary gas products of R0

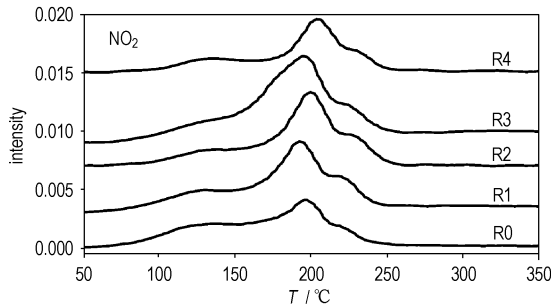
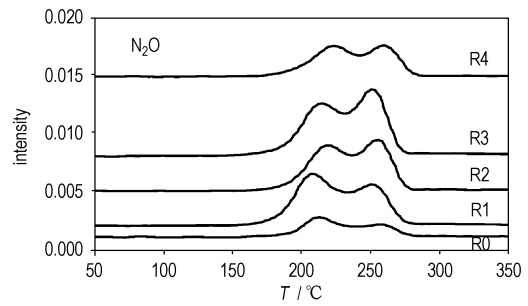
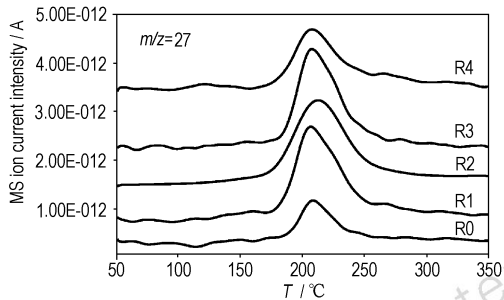
a. NO₂b. N₂O

图4 R系列推进剂主要气体产物的红外吸收强度与温度关系曲线

Fig. 4 The FTIR-T curves of primary gas products of RDX-CMDB propellants



a. HCN

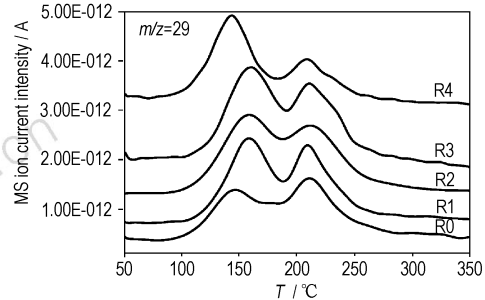
b. CH₂O (CHO)

图5 R系列推进剂分解的主要气体产物质谱离子流强度与温度关系曲线

Fig. 5 The MS-T curves of primary gas products of RDX-CMDB propellants

从红外中检测到的R系列改性双基推进剂的主要气体产物有NO₂、CO₂、N₂O、NO、CO和CH₂O等。在质谱中检测到质荷比为46、44、30、29、28和27等的离子,它们分别归属的可能气体产物为NO₂、CO₂、N₂O、NO、CH₂O(HCHO)、CO和HCN。由于HCN量少,在红外中未能检测到。质荷比为29的离子对应产物为CHO,它是在MS检测中由CH₂O产生的,被视同CH₂O(HCHO)。

为了说明在催化剂作用下各相关产物的变化,表

4列出了同一配方主要气体产物的组成比例,同时为了比较推进剂中双基和RDX两组分各自气体产物组成的异同,在表4中也列出了S0和S1的结果。

从双基推进剂S0和S1的联用分析中跟踪检测到的主要气体产物有CH₂O、NO₂、CO₂、NO、CO和N₂O等。改性双基R系列与之比较可知,CH₂O、NO₂、CO₂、NO和CO等产物是双基组分和RDX都有的主要产物,N₂O是RDX的主要产物,不是双基(或NC)组分的主要产物,这与Brill等人^[9-10]用T-jump/FTIR联用

技术获得的结果是一致的。

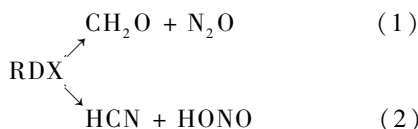
从表4中可以看出,使用纳米催化剂的R1~R3的 N_2O/HCN 的比值都比R0大,而且随着催化剂的一元、二元和三元复配而增大。同时, CH_2O/NO_2 和 CH_2O/NO 的比值变化与 N_2O/HCN 的比值变化相似。这说明催化剂使推进剂分解放出更多的 N_2O 和 CH_2O ,二元者比一元者效果更明显,而三元者最明显。R4与R0相比,上述气体产物的三种比值也是增大的,说明普通催化剂(R4)同样使推进剂分解放出更多的 N_2O 和 CH_2O ,该三种气体产物比值要低,但催化效果不如纳米催化剂(与R3比)好。

表4 R系列推进剂主要气体产物比例关系

Table 4 The proportion relations of primary gas products of RDX-CMDB propellants

propellant	N_2O/HCN	CH_2O/NO_2	CH_2O/NO
R0	0.41	2.81	1.78
R1	0.54	3.39	1.96
R2	0.59	4.09	2.33
R3	0.66	5.26	2.82
R4	0.52	3.57	2.59
S0	-	4.23	1.2
S1	-	12.33	5.11

RDX的初期分解过程是C—N键断裂(放热)与N— NO_2 键断裂(吸热)的竞争过程^[7]:



上述结果已经表明:加入催化剂后,生成了更多的 CH_2O 和 N_2O ,说明在RDX两个竞争过程中,反应(1),即C—N键断裂占优。反应(1)是一个放热过程,这意味着催化剂的加入,使反应机理发生变化,促进了放热分解过程增强,使RDX分解放出更多的热量。其中,纳米催化剂作用效果比普通催化剂要好,二元复配比一元的作用效果好,三元复配最好。此外,与上述过程相似,从 N_2O 前后两个峰相对强度对比(见图4b)可以看出,后一个峰较第一个峰增大的顺序也有同样的变化趋势。这也就解释了上述DSC结果中,有无催化剂、是否纳米类型以及催化剂的不同复合组成引起的 $\Delta H_2/\Delta H_d$ 变化趋势。

表4中S1的 CH_2O/NO_2 和 CH_2O/NO 的比值增加得更明显,这表明催化剂不但促使RDX生成了更多的HCHO或(CHO),而且也促使双基组分生成更多的HCHO或(CHO)。从双基组分的角度来说, CH_2O 或(CHO)相对生成量的增多(见表4),说明上述催化剂

也促进了NC(或NG)骨架中C—C键的断裂过程或高氧化性的氮氧化物(如NO和 NO_2)对双基碳氢骨架的氧化还原作用。Brill等人^[11]在总结多硝基芳香族化合物的热分解时认为,有些化合物有高的爆热是由于能生成更多负生成热 ΔH_f° 的产物如CO、 CO_2 ,而正生成热 ΔH_f° 的产物如NO较少。 CH_2O 是有较高的负生成热 ΔH_f° ($-115.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),整个分解过程 CH_2O/NO 比值因催化剂的作用而提高,连同上述因催化剂的作用使RDX的C—N键断裂(放热)占优,都说明分解过程的放热量将因催化剂的加入而增大。表3中R系列推进剂的 ΔH_d 增大的变化趋势与表4中 CH_2O/NO 和 N_2O/HCN 两比值的变化完全一致,而这又与燃速的提高一致,其中含有纳米三元复配的R3催化效果最好,也有最大的燃速。这与杨栋等人^[12]的研究结果“CHO基团是催化作用的活性中心,其含量越多,越有利于催化作用的产生,使燃速提高”相一致。

4 结论

(1) 燃速催化剂使RDX-CMDB(R系列)推进剂热分解特征量发生明显的变化,第一个DTG峰温 T_{p1} 有不同程度的提高,分解放热量 ΔH_d 增大,分解起始温度 T_0 和结束温度 T_e 及其两者之差 ΔT 下降,RDX的相对放热量 $\Delta H_2/\Delta H_d$ 也随着催化剂加入提高。

(2) 催化剂促进了RDX中放热的C—N键断裂在与吸热的N— NO_2 键断裂的竞争中的占优,同时也使NC和NG的骨架分解生成更多有较高负生成热 ΔH_f° 的 CH_2O ,这不但使分解中RDX放热量相对比值 $\Delta H_2/\Delta H_d$ 提高,也使配方的分解热 ΔH_d 增大。它们变化的趋势与 CH_2O/NO 和 N_2O/HCN 两比值的变化完全一致,也与燃速(8 MPa以下)的提高一致。

(3) 纳米铅盐-铜盐-炭黑三元复配催化效果最好,使各特征量变化最明显,也使燃速提高幅度最大。

参考文献:

- [1] 陈智群,潘清,张敏,等. 光谱法研究GAP研究热分解机理[J]. 含能材料,2003,11(3): 158-159.
CHEN Zhi-qun, PAN Qing, ZHANG Min, et al. An investigation on thermal decomposition mechanism of GAP by spectroanalysis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 158-159.
- [2] 金朋刚,常海,陈智群,等. PYX红外热行为研究[J]. 火炸药学报,2006,29(2): 76-80.
JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun, et al. Investigation on thermal behavior of PYX by infrared spectral analysis [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 76-80.

- [3] Naidu S R, Prabhakaran K V, Bhide N M, et al. Thermal and spectroscopic studies on the decomposition of some aminoguanidine nitrates [J]. *Therm Anal Calorim*, 2000, 61(3): 861–871.
- [4] Sergey Vyazovkin, Charles A Wight, Ammonium dinitramide: Kinetics and mechanism of thermal decomposition [J]. *J Phys Chem*, 1991, 101: 5653–5658.
- [5] 刘子如, 施振灏, 阴翠梅, 等. 热红联用技术研究 AP 与 RDX 和 HMX 混合体系的热分解 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(5): 57–61. LIU Zi-ru, SHI Zhen-hao, YIN Cui-mei, et al. Investigation on thermal decomposition of mixed of AP with RDX and HMX by DSC-TG-FTIR [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(5): 57–61.
- [6] 刘子如, 刘艳, 赵风起, 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.
- [7] 王晓红, 刘子如, 汪渊, 等. PET/N100 粘合剂体系固化过程 FTIR 研究 (I): TIR 曲线 [J]. *固体火箭技术*, 2005, 28(3): 208–211. WANG Xiao-hong, LIU Zi-ru, WANG Yuan, et al. Study on curing course of PET/N100 binder system via FTIR (I): TIR curves [J]. *Chinese Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(3): 208–211.
- [8] 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.
- [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*, 62: 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] 杨栋. 平台推进剂燃的预估 [C] // 固体推进剂燃烧机理研究最新进展. 2002: 233–242.
- [13] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.

Catalytic Decomposition of RDX-CMDB Propellants

II. Gaseous Products of Decomposition and Catalytic Mechanism

XIE Ming-zhao, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, WANG Han, WANG Xiao-hong, ZHAO Feng-qi

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Thermal decomposition of RDX-CMDB propellants with burning rate catalysts (lead-gallate, Cu(II)-p-aminobenzoic acid and carbon black) was investigated by using TG-DSC-FTIR-MS simultaneous techniques. On the basis of changes in main gaseous products, the effect of the catalysts with various components on the characteristic values for TG-DTG and DSC was discussed. Results show that the burning rate catalysts change the initial thermal decomposition mechanism of RDX. The C—N bond split which is in exothermic process has a predominance over competing branch reaction N—NO₂ bond split which is in endothermic process. The relative quantity of CH₂O (with negative heat of formation ΔH_f^0) produced from the decomposition of NC/NG component increases. The burning rate catalysts can make decomposition heats of the propellants increase and thus the burning rate rise. The compositions composed of nano-sized lead salt-copper salt-carbon black have the best catalytic effect on RDX-CMDB, and make the most obvious changes of the characteristic values and make the biggest enhancement of burning rate.

Key words: physical chemistry; TG-DSC-FTIR-MS; thermal decomposition; burning rate; RDX-CMDB; nano burning rate catalyst