

文章编号: 1006-9941(2001)03-0111-06

压力对某些含能材料液态热行为的影响

刘艳, 陈沛, 刘子如, 邱刚, 阴翠梅

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用常压差示扫描量热(DSC)和高压差示扫描量热(PDSC)的方法研究了 HMX、RDX、TEGDN、TMETN、NG、PDADN、DATH、GAP 和 TNT 等含能材料液态热分解时的分解放热焓、分解峰温在不同压力下的变化规律。结果表明, 压力可以抑制这些含能材料的升华(挥发), 从而使其分解放热焓增大, 分解峰温相应发生后移。压力可以使某些含能材料(如 TMETN、TEGDN、PDADN、DATH 等)液态分解时的自催化反应、气相产物之间的二次反应、主侧链竞争分解等一系列反应加强, 并使其分解表观活化能发生变化。含叠氮基($-N_3$)的化合物在压力抑制其升华(挥发)后, 分解峰温不再受压力影响, 其热行为呈现较特殊的规律。

关键词: 含能材料; 热分解; 常压差示扫描量热(DSC); 高压差示扫描量热(PDSC)

中图分类号: O621.255

文献标识码: A

1 引言

许多含能材料在实际燃烧时, 在其分解之前, 已经变成了液体状态。因此, 研究其在液态下的热分解特征, 对了解含能材料在燃烧条件下的分解很有意义。本实验选取几种液态含能材料 GAP、NG、TEGDN、TMETN 以及液化后分解的含能材料 DATH、PDADN、TNT、HMX、RDX 作为研究对象, 这些含能材料都是当前低特征信号、高能推进剂配方中的主要组分。压力对这些含能材料液态热行为的影响还未见报导, 本实验旨在研究这些材料在不同压力范围下其热行为的变化及其规律, 为它们在推进剂中的应用提供依据。

2 实验

2.1 样品

黑索今(RDX), 硝化甘油(NG), 2,2-双叠氮甲基-1,3-丙二醇二硝酸酯(PDADN), 1,7-二叠氮-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷(DATH), 三硝基甲苯(TNT), 三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN), 二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN), 聚叠氮缩水甘油醚(GAP), 奥克托今(HMX)。

2.2 仪器和实验条件

常压和高压差示扫描量热(DSC、PDSC)实验是用 TA2910 型 DSC 和 PDSC 仪进行的。升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 常压是用 N_2 净化气, 流速为 $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; 高压气体是 N_2 , 压力范围为 $0.1\sim 7\text{ MPa}$ 。

3 结果及讨论

3.1 压力对分解热焓的影响

3.1.1 HMX 和 RDX 的液态分解

图 1 和图 2 是 HMX 和 RDX 在不同压力下的 DSC 曲线, 表 1 是相关的分解放热数据。

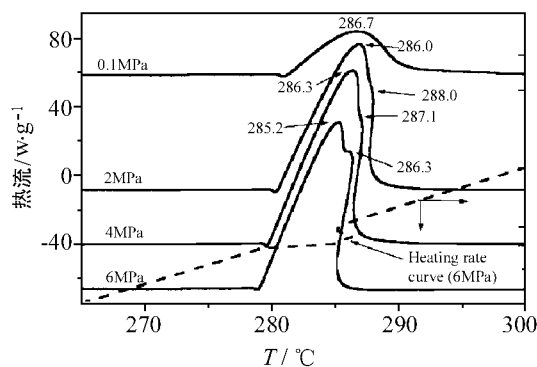


图 1 不同压力下 HMX 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of HMX at different pressure

收稿日期: 2001-03-06; 修回日期: 2001-05-21

基金项目: 重点实验室资助项目

作者简介: 刘艳, 女, (1971-), 女, 博士研究生。

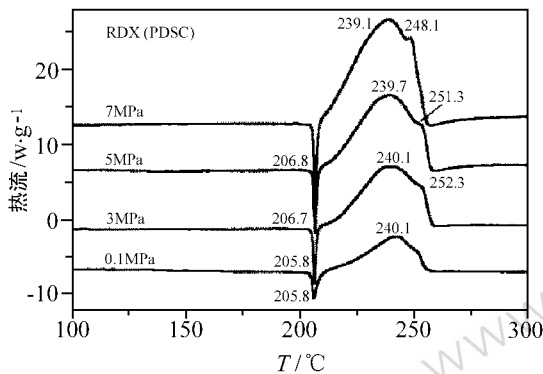


图2 不同压力下 RDX 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of RDX at different pressure

表1 不同压力下 RDX 和 HMX 的分解热

Table 1 Decomposition heat of RDX and HMX

at different pressure

 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$

试样	p/MPa						
	0.1	2	3	4	5	6	7
RDX	2269		3002		3171		3442
HMX	1987	3234		3321		3122	

HMX、RDX 均为环硝胺类炸药,它们熔化后立即进行液态分解。在熔化分解过程中,存在不同程度的升华或挥发,RDX 的升华尤为显著。由于加压抑制了升华过程,使参与热分解的试样量增大,从而使实际测到的分解热焓值随压力的增加而增大。与 RDX 相比,HMX 升华较小,当压力增加到一定程度(2 MPa)时,挥发几乎被完全抑制,在 2~6 MPa 范围内,分解热焓没有随压力的增加而增加的趋势。RDX 的分解热焓则随压力增加逐渐增大(见表 1)。其次,随压力增大,HMX、RDX 气相产物之间的二次反应渐趋剧烈,二次放热峰渐趋明显,导致分解放热不断增加。

从图 1 可知,随着压力的升高,HMX 分解放热峰变得越来越尖锐,且呈现峰形向高温倾斜的现象。这是由于液态 HMX 的放热分解异常剧烈,热量的积累使试样自加热,线性分解加热程序被破坏,加热速度突然加大(见图 1 中的曲线),剧烈放热过后,升温速度又处于线性程序控制之下,放热曲线又回到应该处于的温度,压力增大这种现象愈明显。若试样量增大,则峰形更易出现扭曲,减小试样量或降低升温速度或使气氛处于流动状态,则会减轻曲线这种现象。这种现象会使量热产生较大的误差,所以在 6 MPa 下测定的

HMX 分解放热焓反而比 4 MPa 下的小。

3.1.2 NG、TNT、TMETN 和 TEGDN 的液态分解

图 3~图 6 分别是 NG、TNT、TEGDN 和 TMETN 在不同压力下的 DSC 曲线。表 2 是相关分解放热数据。

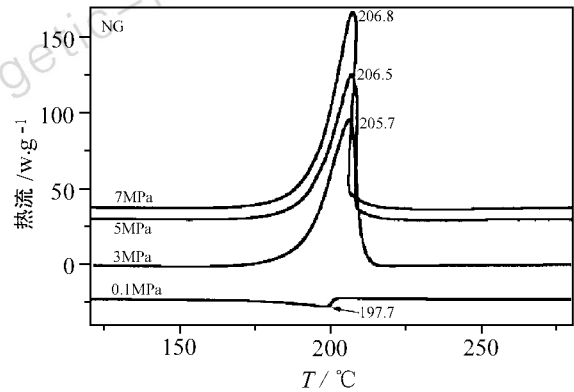


图3 不同压力下 NG 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of NG at different pressure

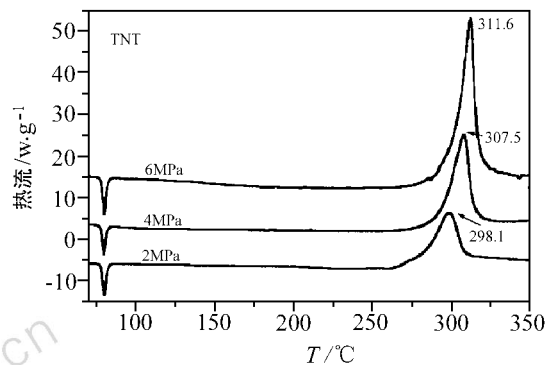


图4 不同压力下 TNT 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of TNT at different pressure

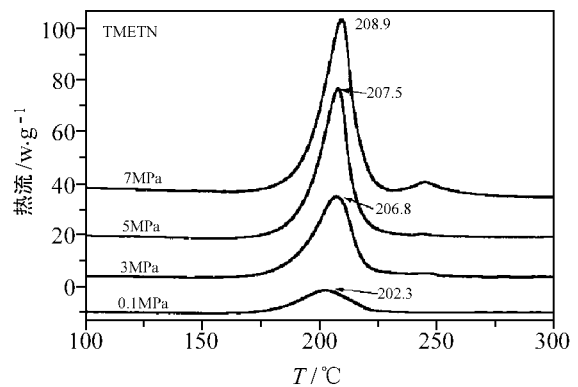


图5 不同压力下 TMETN 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of TMETN at different pressure

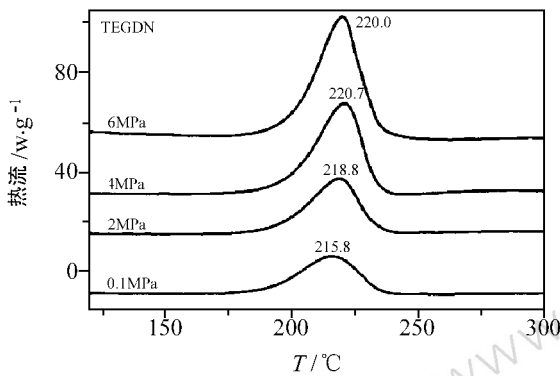


图 6 不同压力下 TEGDN 的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curves of TEGDN at different pressure

表 2 不同压力下 NG、TNT、TEGDN 和 TMETN 的分解放热

Table 2 Decomposition heat of NG, TNT, TEGDN

and TMETN at different pressure J · g⁻¹

试样	p/MPa						
	0.1	2	3	4	5	6	7
NG	-353.8		2776		2990		3198
TNT	1225	1906	2385				
TMETN	686.1		1753		2568		3026
TEGDN	1155		1319		2230		2959

除 TNT 外, NG、TEGDN 和 TMETN 均为液态含能材料。它们在常温下没有挥发现象, 但加热时, 出现较大的挥发。压力增大, 抑制了这些试样的挥发, 它们的分解特征也发生了变化。常压下它们的分解热焓较小 (见表 2), NG 在常压下呈现吸热现象, 分解吸热焓为 353.8 J · g⁻¹。在 3 MPa 下, NG 由常压下的吸热分解变为放热分解, 压力的增加改变了 NG 的分解步骤与历程。TNT 约 80 °C 熔化以后, 同时出现剧烈的挥发, 以至于常压下只观察到其挥发引起的基线向吸热方向偏移, 没有分解峰出现, 在常压实验条件下, 当达到分解温度 (约 298 °C) 时, TNT 已完全挥发。但大于 2 MPa 时, 就观察到了 TNT 的分解放热峰。这几种含能材料分解的共同特点是, 随着压力增加, 它们的分解热焓持续增大。主要原因是压力有效抑制了它们的升华 (挥发), 其次, 压力增大, 气相产物之间会发生二次反应, 生成较稳定产物, 放出大量的热^[1,2], 但没有二次放热峰出现 (见图 3、图 4、图 5 和图 6); 最后, 压力增大, 使气态产物更易于同凝聚相接触, 自催化反应加剧, 反应进一步加深, 使分解放热增大。

3.1.3 PDADN、DATH 和 GAP 的液态分解

图 7 ~ 图 9 分别为叠氮化合物 PDADN、DATH 和 GAP 在不同压力下的 DSC 曲线。表 3 是分解放热的相关数据。

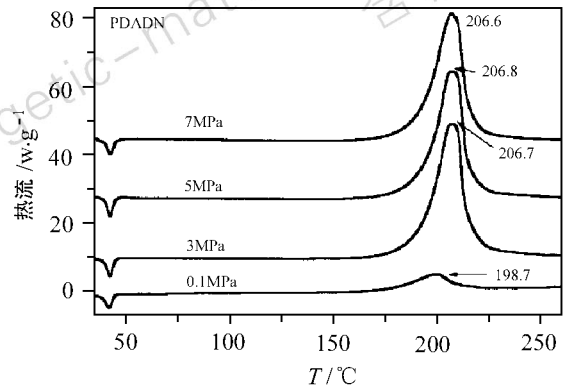


图 7 不同压力下 PDADN 的 DSC 曲线
Fig. 7 DSC curves of PDADN at different pressure

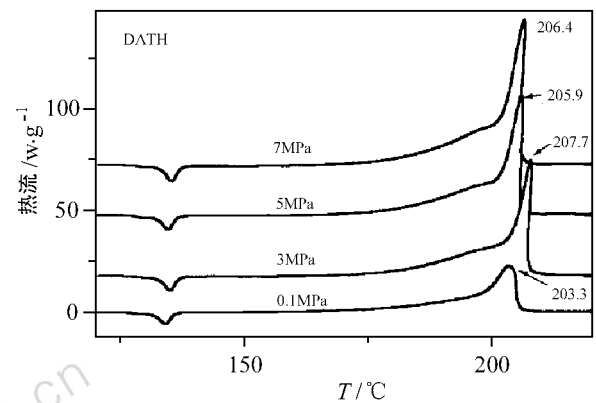


图 8 不同压力下 DATH 的 DSC 曲线
Fig. 8 DSC curves of DATH at different pressure

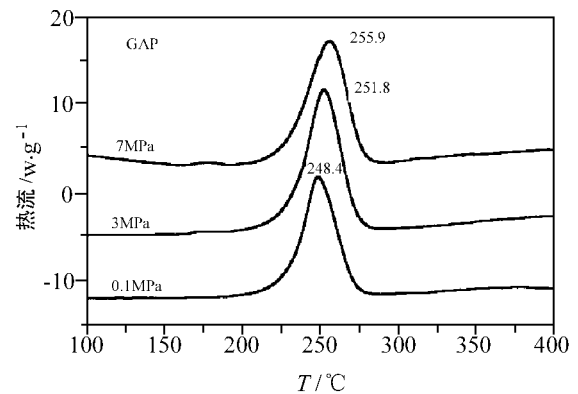


图 9 不同压力下 GAP 的 DSC 曲线
Fig. 9 DSC curves of GAP at different pressure

从表3可以看出,PDADN和DATH的分解放热随压力增大而增大到一定程度时不再继续增大,而GAP(图9)的分解放热随压力增大似乎有减小的趋势(见表3)。

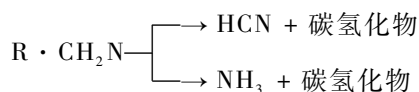
表3 不同压力下DATH、PDADN和GAP的分解放热

Table 3 Decomposition heat of DATH, PDADN

and GAP at different pressure $J \cdot g^{-1}$

试样	p/MPa			
	0.1	3	5	7
DATH	1392	2176	2065	2146
PDADN	644.3	3628	3805	3859
GAP	2655	2915		2608

这几种叠氮化合物熔点都很低(GAP常温下为液态),熔化后同样存在升华(挥发)现象。首先,与3.1.2中化合物同样的原因,压力抑制了这几种含能材料的升华而使分解放热增大,但随着分解进行,它们中的叠氮基 $-N_3$ 失去 N_2 后,生成的“烷基胺” $R \cdot CH_2N$ 会进行两个相互竞争的过程^[3-5]:



NH_3 的生成是放热的,在低温下占优势; HCN 的生成是吸热的,在高温下占优势。压力升高,分解放热增大,不利于 NH_3 的生成^[6-8],因此,这时 HCN 为主要产物^[9]。PDADN、DATH、GAP都存在生成 HCN 的吸热反应,但PDADN、DATH同GAP相比有 $O-NO_2$ 和 $N-NO_2$ 存在,高压条件下比GAP的二次反应放热大^[10],这部分放热抵消了生成 HCN 所吸收的热量,因此,PDADN、DATH的分解放热随压力增大到一定程度后不再增大。而GAP的分解放热出现随压力升高先增大后减小的现象(见表3)。

3.2 压力对分解峰温的影响

(1) 分解峰温基本不变

随压力增大,HMX、RDX的主分解峰温 T_m 基本没有变化(见图1和图2)。许多资料^[1,11]表明,HMX分解的第一个基元反应是硝胺基 $N-NO_2$ 键的断裂,生成 NO_2 或其自由基,压力的增加不利于这个过程,但有利于产物 NO_2 对它们本身或其分解残渣的二次反应。可能由于这两种反应的相互作用抵消了压力的影响,使它们的分解峰温不受压力的影响。

(2) 分解峰温先变大,后不变

从图3及图5~图8中可以看出,NG、TEGDN、

TMETN、PDADN和DATH的 T_m 随压力增大先变大,然后保持不变。这是由于压力抑制挥发后,分解物料增加、分解放热量增大及放热时间持续加长,使 T_m 发生后移。当升华(挥发)完全被抑制时(如3 MPa时的NG、PDADN、TMETN、DATH,4 MPa时的TEGDN), T_m 后移现象相应消失。大于3 MPa时,PDADN、DATH的 T_m 与压力无关,这是许多叠氮化合物热分解时呈现的特殊规律,它们的气相产物浓度与压力无关,这种反应是以凝聚相反应或气相/凝聚相的非均相反应为主的^[1]。

(3) 分解峰温持续增大

图4和图9分别是TNT和GAP在不同压力下的DSC曲线,从图中可以看出,随压力增大, T_m 是持续增大的。随着压力增大,GAP和TNT的升华逐渐得到抑制,使分解放热渐渐增大, T_m 后移;另一方面,GAP分解产生的更具反应性气体产物之间的二次反应加大,特别是碳的氧化作用增强^[12],从而使反应深度增加,放热量增大, T_m 持续增大;TNT中 $C-NO_2$ 官能团热解所需能量较高($252 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),并且由于其处于苯环上更不易裂解,压力增大,分解气态产物在凝聚相浓度提高,使 $C-NO_2$ 的进一步分解变难,这可能是TNT的 T_m 持续增大的另一原因。

3.3 压力对分解表观活化能的影响

对TMETN、TEGDN和PDADN分别在常压(0.1 MPa)和高压(TMETN: 6 MPa,TEGDN: 2 MPa,PDADN: 4 MPa)下,以不同升温速度进行DSC实验,并用Kissinger法处理数据,结果见表4。

表4 TMETN、TEGDN和PDADN的动力学数据

Table 4 Kinetic data of TMETN,TEGDN and PDADN at different pressure

试样	p/MPa							
	0.1		2		4		6	
	E_a	$\ln A$	E_a	$\ln A$	E_a	$\ln A$	E_a	$\ln A$
TMETN	165.6	16.35					119.2	10.97
TEGDN	143.8	13.15	112.7	9.61				
PDADN	106.1	22.26			130.9	28.31		

注: E_a ,表现活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A ,指前因子, s^{-1} 。

不同种类的含能材料,压力变化对它们分解表观活化能的影响也不同。例如硝酸酯TMETN、TEGDN和叠氮硝酸酯PDADN,压力增大,前者的活化能降低,而后者的活化能却升高。

3.3.1 TMETN分解的表观活化能

Chen等人^[12]研究了NC、PGN(聚缩水甘油硝酸

酯)、PVN(聚乙烯硝酸酯)、NMMO(聚甲基硝酸酯基甲基氧丁环)等硝酸酯的热分解,认为O—NO₂键首先断裂,反应表观活化能为163.0~188.1 kJ·mol⁻¹。实验所测TMETN常压(0.1 MPa)下的活化能为165.6 kJ·mol⁻¹(见表4),正落在这个范围内。这表明, TMETN分解的初始步骤也是O—NO₂断裂,释放出NO₂。6 MPa时TMETN的活化能降为119.2 kJ·mol⁻¹,这与Brill等人^[13]在2 MPa时测得NC的活化能113.8~126.8 kJ·mol⁻¹是相近的。Brill认为压力升高时,NC的分解过程存在的强烈的产物气体对凝聚相的自催化反应、产物之间的二次反应、主侧链竞争反应都随之增强,此类反应均在凝聚相中发生,是一个非均相的凝聚相反应^[12]。与NC相似,6 MPa时TMETN的热分解过程也存在自催化反应、二次反应、主侧链竞争分解等一系列氧化还原及质子转移反应等“非均相凝聚相分解”反应,并随压力增高而增强。因此,6 MPa时, TMETN的分解活化能也随之降低。

3.3.2 TEGDN分解的表观活化能

Chen和Brill^[12]用高加热速率(>100 °C·s⁻¹)的方法研究PVN、PGN、NMMO和三种不同含氮量NC(9.45%, 11.75%和13.4% N)硝酸酯的热分解,测得大量的非均相平行反应在凝聚相发生二级反应时的活化能是129.6~142.1 kJ·mol⁻¹。常压下,TEGDN的活化能(143.8 kJ·mol⁻¹)小于初始反应O—NO₂断裂所需的活化能(163.0~188.1 kJ·mol⁻¹,见表4),落在此二级反应或自催化反应活化能范围内;也落在多种方法测定的NC分解自催化阶段的活化能129.7~205.0 kJ·mol⁻¹范围内^[12],可见,此时气态产物大部分来不及逸出就在凝聚相中发生反应。Brill等也认为^[2],TEGDN分解区中的NO₂不能逸出,只存在于凝聚相中,分解主要为骨架裂解。高压(2 MPa)下,TEGDN的活化能(112.7 kJ·mol⁻¹)接近TMETN高压下的活化能(119.2 kJ·mol⁻¹),可见TEGDN同样也存在与TMETN相似的自催化反应、二次反应等“非均相凝聚相分解”过程。

3.3.3 PDADN分解的表观活化能

PDADN常压下分解表观活化能为106.1 kJ·mol⁻¹,而4 MPa下测得的活化能为130.9 kJ·mol⁻¹。压力增大,PDADN分解的气相产物不易从凝聚相中逸出,而PDADN分解初期首先放出N₂,N₂在凝聚相浓度的增加,抑制反应的进一步进行,与常压下比较,反应机理有所改变,因此,高压下分解活化能升高。

4 结 论

(1) 压力可以抑制含能材料液态的升华(挥发),从而使其分解放热焓增大,分解峰温相应发生后移,并使自催化反应、气相产物之间的二次反应等反应加强。还使某些液态反应以“凝聚相反应”或“气相/凝聚相非均相反应”为主。

(2) 压力使TMETN和TEGDN液态分解的表观活化能降低,而使PDADN液态分解的表观活化能增大,这与它们的分解机理发生变化有关。

参考文献:

- [1] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 22: The contrasting effects of pressure on the high-rate thermolysis of 34 energetic compounds [J]. *Combustion and Flame*, 1987, 68: 209–216.
- [2] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 14: Selective products distributions evidenced in rapid, real-time thermolysis of nitrate ester at various pressures [J]. *Combustion and Flame*, 1986, 66: 9–16.
- [3] 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. Lond*, 1992, A 339: 377–385.
- [4] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 12: Infrared spectral and rapid thermolysis studies of azide-containing monomers and polymers [J]. *Combustion and Flame*, 1986, 65: 127–135.
- [5] Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 71: Structure-decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of GAP [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 112: 533–544.
- [6] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 12: Infrared spectral and rapid thermolysis studies of azide-containing monomers and polymers [J]. *Combustion and Flame*, 1986, 65: 127–135.
- [7] Corrin J T, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 26: Simultaneous temperature of the condensed phase and rapid-scan spectroscopy of the gas phase at high heating rates [J]. *Applied Spectroscopy*, 1987, 41 (7): 1147–1151.
- [8] 王伯羲, 冯增国, 杨荣杰, 等. 火炸药燃烧理论 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [9] Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 71: Structure-decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of glycidyl azide polymer (GAP)

- [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 112: 533 – 544.
- [10] Chen J K, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 54: Kinetics and near-surface products of azide polymers AMMO, BAMO, and GAP in emulated combustion[J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87: 157 – 168.
- [11] Brill T B, and Brush P J. Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO[J]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1992, A 339: 377 – 385.
- [12] 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]. *Combustion and Flame*, 1991, 85: 479 – 488.
- [13] Brill T B, Gongwer P E. Thermal decomposition energetic materials 69: Analysis of the kinetics of nitrocellulose at 50 ~ 500 °C [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 38 – 44.

Influence of Different Pressure on the Thermal Decomposition of Energetic Materials at Liquid State

LIU Yan, CHEN Pei, LIU Zi-ru, QIU Gang, YIN Cui-mei

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

Abstract: The thermal decomposition of some liquid energetic materials such as TEGDN, TMETN, NG, and GAP and some energetic materials that could melt when they are heated such as HMX, RDX, PDADN, DATH and TNT are investigated when they were at liquid state by using the differential scanning calorimetry (DSC) and the pressure differential scanning calorimetry (PDSC). At different pressure, the different changes of the thermolysis enthalpy, ΔH , and the peak temperature of the DSC curve, T_m , are discussed. With pressure increasing, ΔH will increase and T_m will be larger because pressure can restrain the sublimation or volatilization of these energetic materials. The autocatalysis reaction, the second reaction between gaseous products and the competition of the decomposition between backbone and branch are intensified by increasing pressure. T_m of DSC curves of the compounds containing $-\text{N}_3$ will not change after pressure restrain their sublimation or volatilization and the thermolysis of these compounds shows special laws compared with other energetic materials.

Key words: energetic material; thermolysis; differential scanning calorimetry (DSC); pressure differential scanning calorimetry (PDSC)