

文章编号: 1006-9941(2011)05-0553-04

影响 PDSC 特征量燃速关系方程的因素

衡淑云, 刘子如, 谢明召, 张腊莹, 任晓宁, 王晓红

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 分析了燃速催化剂和主要气体产物对燃速的高压差示扫描量热 (PDSC) 特征量关系方程参数的影响, 结果表明, 该方程的压强因子与压强指数线性相关, RDX-CMDB 改性双基推进剂 (R 系列推进剂) 的燃速催化剂影响燃热因子, 主要分解气体产物相对量值比与“燃热因子”和“压强因子”有线性关系或有近线性关系。因此, 该方程除了可以描述 PDSC 的特征量与燃速的关系外, 还可以描述推进剂的催化剂作用, 也可以定量描述气体产物提高燃速和降低压强因子或压强指数的作用, 同时通过它还可揭示燃速催化剂的作用机理。

关键词: 物理化学; 高压差示扫描量热 (PDSC); 燃速; 燃速催化剂; 气体产物

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.016

1 引言

热分解是推进剂燃烧的前提, 是燃烧过程的能量和反应物提供者, 因此, 两者之间的关系一直受到关注, 已有许多人从燃烧基础理论的传热、传质、传能和化学反应出发, 推导出了燃速与化学反应动力学参数之间的关系方程, 初步建立了热分解与燃速关系的物理和数学模型^[1-3]。我们曾用高压差示扫描量热 (PDSC) 的特征量与推进剂的燃速进行了关联, 先后提出了一元回归和二元回归的经验方程^[4-8], 该方程能够描述 PDSC 特征量与推进剂燃速的关系。在先前的报告^[7,9]中还定性地描述了燃速催化剂和主要气体产物的作用对燃速的影响, 并以此解释催化剂的作用机理。为了更深入地了解影响二元回归方程中主要参数的因素, 这些参数与燃速催化剂和主要气体产物之间存在的相关性, 本文利用先前的报告^[7-9]中已获得的数据, 定量或半定量分析这种相关性。

2 推进剂燃速的 PDSC 特征量关系方程

在前文^[7-8]我们曾用 PDSC 的特征量与推进剂的

燃速关联, 获得两者的关系方程:

$$u = k_u \cdot p^m [\Delta H_d / \Delta T]^n = k_u \cdot p^m \cdot \Delta S_d^n \quad (1)$$

式中, u 为推进剂的燃速, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为压力 (压强), MPa ; ΔH_d 为 PDSC 测定的分解热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; ΔT 为 PDSC 分解放热峰的结束温度与起始温度差, $^{\circ}\text{C}$; $\Delta S_d = \Delta H_d / \Delta T$, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$; k_u 、 m 和 n 均为常数。系数 k_u 称为燃热因子。压强因子 (m) 表征了压力 (压强) p 对燃速的贡献, $k_u \cdot \Delta S_d^n$ 项则表示了放热速度 ΔS_d 对燃速的贡献程度。

该方程用于 RDX-CMDB 改性双基推进剂 (简称 R 系列推进剂) 的 PDSC 特征量与燃速的关联, 在 2 ~ 14 MPa 获得的各参数如表 1 所示^[7-8]。该 R 系列推进剂主要成分的质量分数为: 双基 (NC + NG) 黏合剂, 66; 黑索今 (RDX), 26; 其它, 8。燃速催化剂为外加, 含量均为 3%, 其中配方 R1 ~ R4 的铅盐为没食子高铅, R5 ~ R8 为 2,4-二羟基苯甲酸铅, 而铜盐均为对氨基苯甲酸铜; R1 ~ R3 和 R5 ~ R7 的铅盐和铜盐均为纳米材料, 而 R4 和 R8 为非纳米材料。

把表 1 中 R 系列推进剂的压强因子 (m) 与压强指数 (n') 进行线性回归, 如图 1 所示, 获得的回归方程, 见式 (2), r 为回归相关系数:

$$n' = 0.904m + 0.0835 \quad (r = 0.9896) \quad (2)$$

图 1 和式 (2) 的结果表明压强因子 (m) 与压强指数 (n') 有很好的线性关系, 这种相关性与有无催化剂的存在, 催化剂的类型和组合情况无关, 同时也说明 PDSC 的特征量与燃速的关系式 (式 (1)) 中的 p^m 项

收稿日期: 2010-10-20; 修回日期: 2010-00-00

基金项目: 国防科技重点实验室基金 (No. 9140C3505030708)

作者简介: 衡淑云 (1957-), 女, 高级工程师, 主要从事火炸药安定性和热化学热特性研究。e-mail: hengshuyu@sohu.com

通讯联系人: 刘子如 (1940-), 男, 研究员, 主要从事含能材料热分析和热分解动力学研究。e-mail: lizr479@sina.com

可以表示压力对燃速的影响。

表 1 R 系列推进剂的压强指数和方程(1)的系数

Table 1 Pressure exponents and parameters in Equation (1) for R propellants

propellants	mass percent of burning catalyst/%			$\ln k_u$	m	n	$n^{(5)}$
	lead salt ¹⁾	cupric salt ²⁾	CB				
R0	0	0	0	0.160	0.733	0.0870	0.76
R1 ³⁾	3	0	0	0.798	0.597	0.0780	0.62
R2 ³⁾	3	0.8	0	1.064	0.453	0.105	0.50
R3 ³⁾	3	0.8	0.4	2.182	0.185	0.0424	0.20
R4 ⁴⁾	3	0.8	0.4	1.491	0.328	0.0537	0.35
R5 ³⁾	3	0	0	0.223	0.704	0.144	0.72
R6 ³⁾	3	0.8	0	0.527	0.502	0.200	0.53
R7 ³⁾	3	0.8	0.4	1.527	0.110	0.180	0.19
R8 ⁴⁾	3	0.8	0.4	0.611	0.160	0.404	0.29

Note: 1) The lead salt burning catalyst is lead gallate for R1 ~ R4 propellants and the lead salt burning catalyst is lead 2,4-dihydroxybenzoate for R5 ~ R8 propellants. 2) cupric *p*-aminobenzoate. 3) The lead and cupric salts are the nano materials. 4) The lead and cupric salts are the imnano (normal) materials. 5) n' is an average of the pressure exponents in the range of 2 ~ 14 MPa.

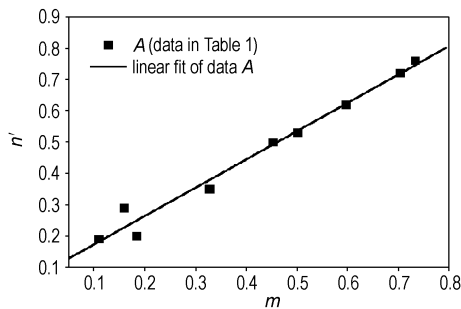


图 1 R 系列推进剂的压强指数 (n') 与压强因子 (m) 的关系
Fig. 1 Relation of pressure exponent n' with pressure factor m for R propellants

3 催化剂对燃热因子 (k_u) 的影响

我们已经知道,燃热因子 (k_u) 能够反映燃速的变化^[4-7]。如果以压强指数 (n') 表示不同催化剂或组合情况对燃速的影响,则从 R 系列推进剂的 $\ln k_u$ 与 n' 的线性关系可看到催化剂对燃热因子 (k_u) 的影响。表 1 中的 n' 与 $\ln k_u$ 数据关系如图 2 所示。

从图 2 可看出,以没食子高铅为燃速催化剂的配方 R1 ~ R4 和以 2,4-二羟基苯甲酸铅为燃速催化剂的配方 R5 ~ R7 (除 R8 外),它们的 $\ln k_u$ 与 n' 数据组分别形成两条都通过 R0 的直线,其线性方程分别为:

$$\text{R0, R1} \sim \text{R4 A 线: } \ln k_u = 2.80 - 3.42n' \quad (r=0.9927) \quad (3)$$

$$\text{R0, R5} \sim \text{R7 B 线: } \ln k_u = 1.93 - 2.41n' \quad (r=0.9902) \quad (4)$$

这种线性关系表明,燃热因子 (k_u 或 $\ln k_u$) 随压强指数 (n') 的下降,也就是随燃速催化剂组元的增加而提高,即铅盐铜盐和炭黑三元者 k_u (或 $\ln k_u$) 大于铅盐铜盐二元者,二元者大于仅有铅盐一元者,后者又大于无催化剂者。同时,这种影响纳米者优于非纳米者。而且图 2 中 A 和 B 两线斜率的不同,也显示了催化剂没食子高铅对 k_u 的影响大于 2,4-二羟基苯甲酸铅。可见,燃热因子 (k_u 或 $\ln k_u$) 可以反映燃速催化剂的影响。

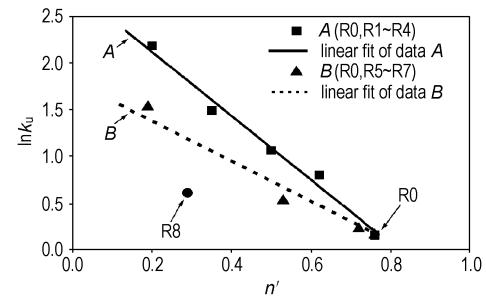


图 2 R 系列推进剂的 $\ln k_u$ 与压强指数 (n') 的关系

Fig. 2 Relationships of $\ln k_u$ with pressure exponents n' for R propellants

4 气体产物的影响

早先的文章^[7,9]已用 TG-DSC-FTIR-MS 联用技术测定了 R 系列推进剂热分解的主要气体产物见表 2。表中 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 、 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 和 $[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 分别表示产物 N_2O 、 CO_2 和 CH_2O 与 NO_2 相对量比值,下同。同时,基于燃速催化剂是使 R 推进剂中主要组分 RDX 初始分解两个竞争反应发生变化的原理,即燃速催化剂的作用有利于 N—N 键断裂生成(放热过程) NO_2 过程,而不利于 C—N 键断裂(吸热过程),使分解放热量提高,认为这是催化剂提高燃速的原因之一。而且,催化剂的作用也使 R 推进剂放出具有负生成热的含碳氧化物(如 CH_2O 和 CO_2) 增加(与有正生成热的含氮氧化物比较)则是燃速提高的另一原因。气体的生成热见表 3。

催化剂这些作用可以从主要气体产物的相对量比值与燃速的 PDSC 特征量关系式(式(1))中参量的相关性得到说明。

(1) 对燃热因子 (k_u) 的影响

表 2 中 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 、 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 和 $[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 三种气体生成量比值的增大,表明分解热的增大,也意味着燃速的提高。把表 1 的 $\ln k_u$ 数据对表 2 中 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 和 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 分别作图,如图 3 所示,可分别获得如下线性回归方程:

$$\ln k_u = 5.88 \times [\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2] - 1.59 \quad (r=0.9268) \quad (5)$$

$$\ln k_u = 9.84 \times [\text{CO}_2]/[\text{NO}_2] - 3.63 \quad (r=0.9642) \quad (6)$$

表 2 R 系列推进剂主要气体产物相对量比值

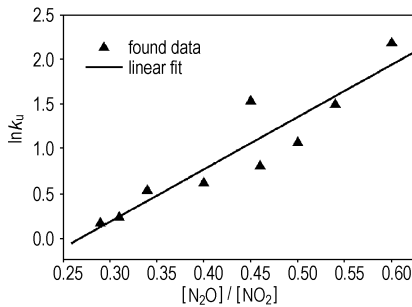
Table 2 Ratios of main gas products for R propellants

propellants	$[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$	$[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$	$[\text{CH}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$
R0	0.29	0.36	2.81
R1	0.46	0.44	3.39
R2	0.50	0.49	4.09
R3	0.60	0.58	5.26
R4	0.54	0.53	3.57
R5	0.31	0.42	2.94
R6	0.34	0.43	2.98
R7	0.45	0.50	3.08
R8	0.40	0.44	3.11

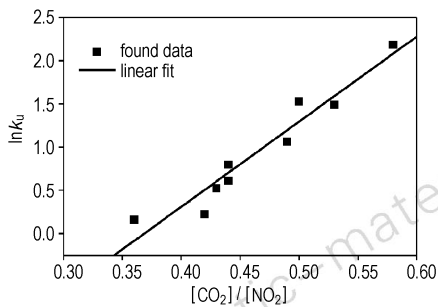
表 3 相关气体产物的生成热 ΔH_f°

Table 3 Formation heat ΔH_f° of relation gas products

gas	CH_2O	CO	CO_2	NO_2	N_2O	NO
$\Delta H_f^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-155.90	-110.54	-393.51	33.20	82.05	90.25



a. relationship of $\ln k_u$ and $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$



b. relationship of $\ln k_u$ and $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$

图 3 R 系列推进剂的 $\ln k_u$ 与气体产物比 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 和 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 的关系

Fig. 3 Relationships of $\ln k_u$ with the ratios of $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ and $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ for R propellants

这些结果表明, $\ln k_u$ 与气体产物比 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 或 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 有近乎线性的关系, 也表明由于 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 和 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 的提高, 导致 $\ln k_u$ 的增

大, 即导致燃速的增大。因此可以认为, RDX 竞争分解反应 C—N 的断裂(生成 N_2O) 占优, 有利于燃热因子 ($\ln k_u$) 或燃速的增大, 同样, 负生成热气体(如 CO_2) 生成量的增加也有利于 $\ln k_u$ 或燃速的增大。

(2) 对压强因子 (m) 的影响

把表 1 的 m 数据对表 2 中 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 和 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 分别作图, 如图 4 所示, 可分别获得如下线性回归方程:

R0, R1 ~ R4 A 线:

$$m = 1.29 - 1.74 \times [\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2] \quad (r=0.9460) \quad (7)$$

R0, R5 ~ R8 B 线:

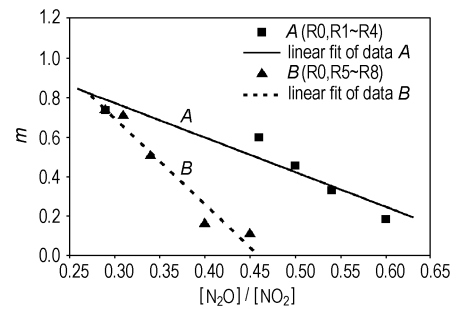
$$m = 1.99 - 4.34 \times [\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2] \quad (r=0.9742) \quad (8)$$

R0, R1 ~ R4 A 线:

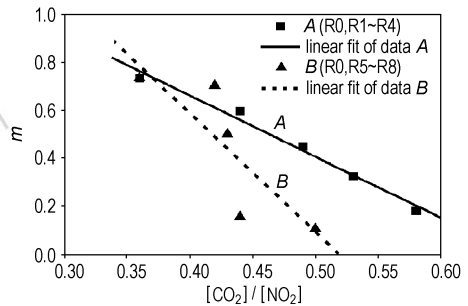
$$m = 1.67 - 2.53 \times [\text{CO}_2]/[\text{NO}_2] \quad (r=0.9918) \quad (9)$$

R0, R6 ~ R7 B 线:

$$m = 2.36 - 4.45 \times [\text{CO}_2]/[\text{NO}_2] \quad (r=0.9890) \quad (10)$$



a. relationship of pressure factors m and $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$



b. relationship of pressure factors m and $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$

图 4 R 系列推进剂的压强因子 (m) 与气体产物比 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 和 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 的关系

Fig. 4 Relationships of pressure factors m with the ratios of $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ and $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ for R propellants

上述数据处理表明, m 是随 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NO}_2]$ 或 $[\text{CO}_2]/[\text{NO}_2]$ 的增大而下降, 而且由于铅盐催化剂的不同, R1 ~ R4 和 R5 ~ R8 系列有不同的线性关系。可见 RDX 竞争分解反应 C—N 的断裂(生成 N_2O) 占优, 有利于压强因子 (m) 或压强指数 (n') 值的降低,

同样,负生成热气体(如 CO_2)生成量的增加也有利于 m 值或 n' 值的降低。

同时,我们知道这些产物相对量的增加仍然要归因于催化剂的作用,因此,通过气体产物对这些参数的影响,可以揭示催化剂的作用机理^[9]。

5 结 论

(1) 燃速的 PDSC 特征量方程的压强因子与压强指数是线性相关的, R 系列改性双基推进剂的燃速催化剂影响“燃热因子”(k_0), 主要分解气体产物相对量比值与“燃热因子”(k_0)和压强因子(m)有线性关系或有近线性关系。

(2) 通过燃速催化剂和主要气体产物对燃速的 PDSC 特征量方程主要参量的线性关系研究,表明该方程除了可以描述 PDSC 的特征量与燃速的关系外,还可以描述推进剂的催化剂作用,也可以定量描述气体产物提高燃速和降低压强因子或压强指数的作用,同时通过它还可揭示燃速催化剂的作用机理。

参考文献:

- [1] Brill T B, Arisawa H, Brush P J, et al. Surface chemistry of burning explosives and propellants[J]. *Journal of Physical and Chemistry*, 1995, 99: 1384 – 1392.
- [2] Pliukhin B I. On the stationary theory for heat balance of powder and explosive condensed phase[C]//8th Symp on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore 1961: 734 – 785.
- [3] Sinditskii V P, Fogelzang A E, Egorshv V Yu, et al. Effect of molecular structure on combustion of polynitrogen energetic materials

[C] // Vigor Yang, Brill T B, W-Z Ren, Edrs. *Solid Propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics*. In: Paul Zarchan, Editor-in-Chief. *Progress in Astronautics and Aeronautics*, 2000, 185: 99 – 128.

- [4] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. LIU Zi-ru. *Thermal Analyses for Energetic Materials* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [5] 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.
- [6] 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. LIU Zi-ru, LIU Yan, ZHAO Feng-qi, et al. Correlation between PDSC characteristic value and burning rate for the solid propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 2008, 31(2): 9 – 17.
- [7] 谢明召. NR-CMDB 推进剂的催化热分解及其与燃速相关性[D]. 中国兵器科学研究院, 2009.
- [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] 谢明召, 刘子如, 衡淑云, 等. 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[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 716 – 720. XIE Ming-zhao, HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, et al. Catalytic decomposition of RDX-CMDB. II. Gaseous products of decomposition and catalytic mechanism [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 716 – 720.

Effect Factors on PDSC Characteristics Equation of the Burning Rate

HENG Shu-yun, LIU Zi-ru, XIE Ming-zhao, ZHANG La-ying, REN Xiao-ning, WANG Xiao-hong

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

Abstract: The influence of burning catalysts and main gaseous products of decomposition on the parameters for pressure differential scanning calorimetry (PDSC) characteristics equation of the burning rate have been analyzed. The results show that the pressure factor m in the equation is correlated with pressure exponent and the “burning-heat factor” k_0 values of RDX-CMDB propellants (R series propellants) are affected by burning catalysts, and a linear correlation or an approximate linear correlation appears in between the relative concentrations of main gaseous products of decomposition and k_0 or m values. Therefore, it is considered that the equation can represent the correlation between PDSC characteristics and burning rate, besides, it can be also used to describe the effects of burning catalysts and to quantitatively describe the effects of gaseous products on the increase in burning rate and the decrease in pressure factor or pressure exponent. And, the active mechanism of burning catalyst could be also revealed by means of the PDSC characteristics equation.

Key words: physical chemistry; pressure differential scanning calorimetry (PDSC); burning rate; burning catalyst; gaseous product

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.016