

文章编号: 1006-9941(2008)04-0364-04

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

谢明召, 刘子如, 衡淑云, 王 晗, 张腊莹, 赵凤起

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用高压差示扫描量热仪(PDSC)研究了一种 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, 并对比了纳米和非纳米催化剂对其热分解的影响。结果表明, 压力和不同复合组成的燃速催化剂对 PDSC 特征量和 RDX 的相对放热量有影响; 在 14 MPa 压力范围内 PDSC 的特征量和压力可用一经验方程, 通过二元回归与燃速关联。该方程能得到表征压力(压强)和放热速度对燃速的贡献程度的参数, 能反映较高压力(8~14 MPa)下推进剂燃速的平台效应和不同复合组成的燃速催化剂的影响。

关键词: 物理化学; 高压差示扫描量热仪(PDSC); 热分解; 燃速; RDX-CMDB 推进剂; 燃速催化剂

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引言

燃速催化剂对推进剂燃烧性能有很大的影响, 是改善推进剂燃烧性能的有效方法, 各种燃速催化剂已在推进剂中得到广泛的应用。热分解是燃烧过程的重要步骤, 研究燃速催化剂对推进剂热分解的影响也就非常重要。研究推进剂在燃速催化剂作用下的热分解已有许多报道^[1-3], 本课题组也曾报道过用高压差示扫描量热(PDSC)技术获得热分解特征量并与燃速关联^[4-5], 由于研究仅限于较低压力(7 MPa)范围, 有些影响因素无法考虑。本文研究一种 RDX-CMDB 推进剂(代号为 R 系列)在所选用没食子高铅(GDPb)、对氨基苯甲酸铜(PAC)和炭黑催化剂不同组合作用下的热分解, 并对比了纳米和非纳米催化剂对其热分解的影响。用 PDSC(14 MPa 范围内)研究其热分解特征量, 尝试把 14 MPa 内的 PDSC 特征量与燃速相关联, 研究它们的相关性。

2 试验

2.1 样品

实验中所用改性双基推进剂的基础配方各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。样品 R0 为不加催化剂的配方。所选用的燃速催化剂为没食子高铅(GDPb)、对氨基苯甲酸铜(PAC)和炭黑, 添加量

见表 1。其中, 样品 R1~R3 所加的是纳米催化剂, R4 所加的是普通催化剂。

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

propellants	GDPb	PAC	CB	types
R0	-	-	-	-
R1	3	-	-	nano
R2	3	0.8	-	nano
R3	3	0.8	0.4	nano
R4	3	0.8	0.4	general

2.2 仪器和试验条件

高压差示扫描量热(PDSC)分析是在德国 Netzsch 公司 DSC 204 HP 型 PDSC 上进行。铝制坩埚, 试样量约 1 mg, 动态高压 N₂ 气氛, 流量为 50 mL·min⁻¹, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。燃速测定使用静态恒压燃速仪, 在 20 °C 按 GJB-770B-2005 方法 706.1“燃速-靶线法”测定样品燃速。

3 结果与讨论

3.1 R 系列推进剂的 PDSC 特征量

图 1 和图 2 分别为 R0 和 R3 的 PDSC 曲线, 其他配方的 PDSC 曲线与此相似。表 2 为各配方的 PDSC 特征量和燃速。表 2 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。

从图 1 和图 2 可以看出, PDSC 曲线有两个放热分解峰, 主要分别对应双基组分(NC + NG)和 RDX 的放热分解。由表 2 可知, 对于同一配方, 随着压力升高,

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

分解起始温度 T_0 和结束温度 T_e 有一定程度地提前; 加压后, T_0 和 T_e 之差 ΔT 与常压下相比减小, 说明压力使分解速度加快, 这是燃速提高的原因之一。从表 2 还可以看到, 同一压力下, 含催化剂的配方 R1 ~ R4

与 R0 相比, T_0 和 T_e 均有所下降; 在大多压力点, 配方 R1 ~ R4 的 T_0 和 T_e 之差 ΔT 与 R0 相比减小。这表明, 压力的提高和催化剂的加入都会使分解速度加快, 从而使燃速提高。

表 2 R 系列推进剂的 PDSC 特征量和燃速

Table 2 The characteristic values of PDSC and burning rates for RDX-CMDB propellants

propellants	p /MPa	T_0 /°C	T_{p1} /°C	T_{p2} /°C	T_e /°C	ΔT /°C	ΔH_d /J · g ⁻¹	ΔS_d /J · g ⁻¹ · °C ⁻¹	$\Delta H_2/\Delta H_d$ /%	u /mm · s ⁻¹
R0	0.1	185.3	207	—	257.3	72.0	907.9	13.4	—	—
	2	184.8	206.1	235.2	245.3	60.5	2477	40.3	13.1	2.63
	4	184.3	204.4	231.7	241.4	57.1	2899	55.1	12.6	4.62
	6	183.5	204.2	230.0	241.2	57.7	3130	51.3	13.3	6.39
	8	182.6	200.4	230.4	240.7	58.1	3484	58.7	13.6	7.71
	10	182.0	201.3	229.5	240.4	58.4	2866	46.4	13.1	8.87
	12	181.5	203.2	229.3	245.0	63.5	4432	72.7	14.4	10.81
	14	180.0	201.9	231.2	239.8	59.8	3347	62.0	15.0	11.41
R1	0.1	184.5	205.8	238.3	256.4	71.9	940	13.1	9.6	—
	2	184.0	206.1	232.9	243.4	59.4	2395	40.3	14.0	4.64
	4	183.7	207.2	230.6	239.4	55.7	2604	46.8	12.4	6.75
	6	183.4	203.6	228.8	238.9	55.5	3258	58.7	14.1	8.46
	8	182.3	204.2	229.9	238.6	56.3	3193	56.7	16.1	10.12
	10	181.7	201.3	229.5	240.3	58.6	2686	45.8	17.8	11.86
	12	181.1	204.0	230.6	242.5	61.4	4004	65.2	15.9	13.64
	14	179.7	200.6	228.8	239.5	59.8	4014	67.1	16.8	15.43
R2	0.1	182.0	205.0	238.6	250.0	68.0	987	14.5	12.1	—
	2	181.6	206.5	229.6	235.6	54.0	2641	48.9	14.5	5.79
	4	181.3	204.2	229.1	235.3	54.0	2724	50.4	14.5	8.51
	6	181.1	205.0	230.6	240.5	59.4	3029	51.0	16.0	10.26
	8	180.8	203.1	227.2	237.2	56.4	3191	56.6	15.3	11.33
	10	180.5	202.4	230.1	240.1	59.6	3141	52.7	16.3	11.98
	12	180.3	203.6	227.5	239.6	59.3	4188	70.6	19.2	13.38
	14	179.5	203.0	225.3	235.1	55.6	3957	71.2	16.9	15.26
R3	0.1	181.2	205.3	238.3	248.5	67.5	1025	15.2	12.6	—
	2	181.1	207.7	234.6	242.3	61.2	2199	35.9	14.5	11.31
	4	180.8	205.5	231.3	238.1	57.3	2666	46.5	13.1	13.81
	6	180.4	203.7	228.1	237.4	57.0	3404	59.7	16.1	15.17
	8	180.2	200.0	227.3	236.9	56.7	3361	59.3	16.4	15.92
	10	179.9	204.2	231.3	241.8	61.9	2707	43.7	15.1	16.18
	12	179.4	202.6	227.3	239.0	59.6	4282	71.8	16.6	16.29
	14	179.2	203.1	228.0	238.7	59.5	3878	65.2	17.0	16.81
R4	0.1	181.5	205.2	237.6	249.5	68.0	998	14.7	12.3	—
	2	181.3	207.0	235.7	242.8	61.5	2322	37.8	14.6	7.65
	4	181.1	203.8	225.9	233.7	52.6	2902	55.2	14.9	8.30
	6	180.7	205.6	232.0	241.7	61.0	3096	50.8	15.0	8.61
	8	180.5	203.4	230.1	239.9	59.4	3646	61.4	16.1	9.85
	10	180.2	204.1	230.4	241.9	61.7	2903	47.1	15.9	11.38
	12	180.0	203.9	229.8	241.0	61.0	4304	70.6	17.1	13.22
	14	179.3	202.6	224.9	233.3	54.0	3296	61.0	15.0	15.22

Note: p is pressure; 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; $\Delta T = T_e - T_0$; $\Delta S_d = \Delta H_d/\Delta T$; u is burning rate.

从图1和图2可以看出,常压下,加入催化剂后,RDX的分解放热峰明显出现。从表2可以看到,对含纳米催化剂的配方R1~R3而言,除个别数据外, $\Delta H_2/\Delta H_d$ 随着催化剂加入种类增多而增大。这说明多种纳米催化剂的共同作用促进了RDX的分解,使RDX的分解相对放热量增加。含三元催化剂的R3和R4与R0相比,同一压力下,R4(普通催化剂)和R3(纳米催化剂)的RDX相对放热量都高于R0,虽然它们之间没有明显差异,但是从不同压力下的燃速来看,R3明显高于R4。这说明催化剂的使用可以促进RDX的分解,使RDX的分解相对放热量增加,但纳米催化剂的催化效果要优于普通催化剂。

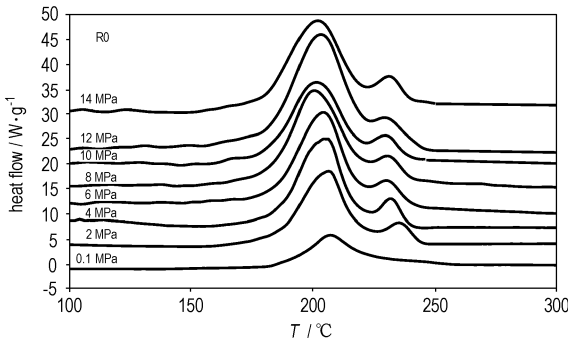


图1 R0的PDSC曲线

Fig. 1 PDSC curves of R0

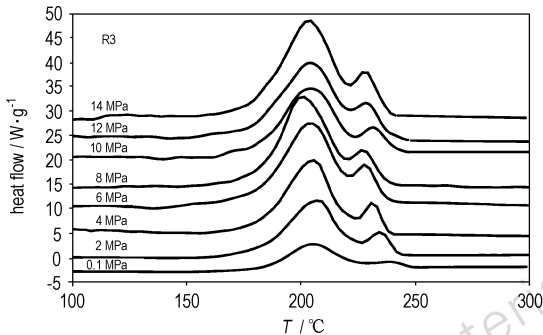


图2 R3的PDSC曲线

Fig. 2 PDSC curves of R3

此外,同一配方的 ΔH_d 随压力的升高,有增大的趋势,这表明压力对促进R系列推进剂热分解的贡献。而在某些压力点 ΔH_d 的增量有所下降,这正是燃速增长减缓,出现平台效应的原因之一。

3.2 PDSC特征量与燃速相关性

本课题组曾研究了多种推进剂的PDSC与燃速的相关性^[4-5],获得了很好的结果,但由于仪器的局限性,研究仅限于7 MPa范围内,在较高压力下有明显燃速平台的推进剂未被包括在内。为了在更高的压力范围内把PDSC特征量与燃速相关联,我们把PDSC特征

量与燃速的相关性经验式: $u = k_u [p \cdot \Delta H_d / \Delta T]^{1/2}$ 中的压力(压强) p 和放热速度 $\Delta H_d / \Delta T$ 两影响因子分开考虑,引入一个新的经验方程:

$$u = k_u \cdot p^m [\Delta H_d / (T_e - T_0)]^n \quad (1)$$

或

$$u = k_u \cdot p^m [\Delta H_d / \Delta T]^n = k_u \cdot p^m \cdot \Delta S_d^n \quad (2)$$

其中, u 为燃速, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为压强,MPa; ΔH_d 为分解热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; T_0 为放热起始温度, $^{\circ}\text{C}$; T_e 为放热结束温度, $^{\circ}\text{C}$; $\Delta T = T_e - T_0$, $^{\circ}\text{C}$; $\Delta S_d = \Delta H_d / \Delta T$ 。 k_u 为与推进剂有关的常数,我们称之为“燃速与热分解特征量相关因子”或“燃速与PDSC特征量相关因子”,简称为“燃速因子”,指数 m 和 n 分别表征了压力(压强) p 和放热速度 ΔS_d 对燃速的贡献程度。

对方程(2)两边取对数得:

$$\ln u = \ln k_u + m \cdot \ln p + n \cdot \ln \Delta S_d \quad (3)$$

令 $\ln u = Y$; $\ln k_u = a$; $\ln p = X_1$; $\ln \Delta S_d = X_2$,方程(3)简化为:

$$Y = a + m \cdot X_1 + n \cdot X_2 \quad (4)$$

用表2中的数据按方程(4)进行二元回归,得到各配方的 $\ln k_u$ 、 m 和 n 值,如表3所示。R0和R3回归后计算的燃速值与实测值对比如图3所示。

表3 压力指数和二元回归获得方程(1)

的各项系数及相关系数 r

Table 3 The pressure exponent, r and parameters in Eq. (1) obtained by the binary regression

propellants	$\ln k_u$	m	n	r	pressure exponent (2-14 MPa)
R0	0.160	0.733	0.0870	0.999	0.76
R1	0.798	0.597	0.0780	0.997	0.62
R2	1.064	0.453	0.105	0.995	0.50
R3	2.182	0.185	0.0424	0.976	0.20
R4	1.491	0.328	0.0537	0.908	0.35

从表3可知,从R0到R4, $\ln k_u$ 上升和 m 值下降的顺序都是:R0→R1→R2→R4→R3。而就纳米催化剂的影响而言,除了加有纳米没食子高铅和纳米对氨基苯甲酸铜二元催化剂的R2外, n 值也是按燃速上升的顺序而下降的,即R0→R1→R3。 m 值的下降说明压力(压强)对燃速的贡献程度越来越小,这与压力指数的变化规律基本一致(见表3)。由于放热速度 ΔS_d 还受其它因素,如热分解机理的影响,因此对燃速的贡献程度也会受到影响。另一方面,由于二次反应和热反馈加剧,分解反应区局部温度上升,而高温会使组分RDX的分解机理改变^[6-7],减弱催化剂作用的效果,

燃速增加减缓,出现较宽压力范围的燃速平台。也就是说 R 系列配方中,压力和分解热对燃速的影响因子 m 和 n 下降(除 R2 的 n 值),与压力指数的变化趋势有一致性。

由表 3 可以看出,按方程(4)进行二元回归得到的相关系数较高,即使是 r 最低的 R4 配方,经过统计检验,置信度也在 0.99 以上。对在较高压力下平台效应的配方 R3(见图 3),按照先前研究获得的相关性方程^[5]对 u 和 $[p \cdot \Delta H_d / \Delta T]^{1/2}$ 进行线性回归,得到的相关系数 r 为 0.7666,可见原方程并不能很好地描述较高压力下平台效应的推进剂的燃速与压力及热分解特征量之间的关系。同时,从图 3 可以看到,按方程(4)进行二元回归,按回归结果计算出各压力下的燃速,不论数值还是变化趋势与实测值之间都吻合较好。R 系列的其他配方各压力下计算的燃速与实测值也吻合较好。这表明:方程(1)可以更好地描述压力和热分解或催化剂对燃速的影响,也可反映较高压力下推进剂燃速的平台效应。

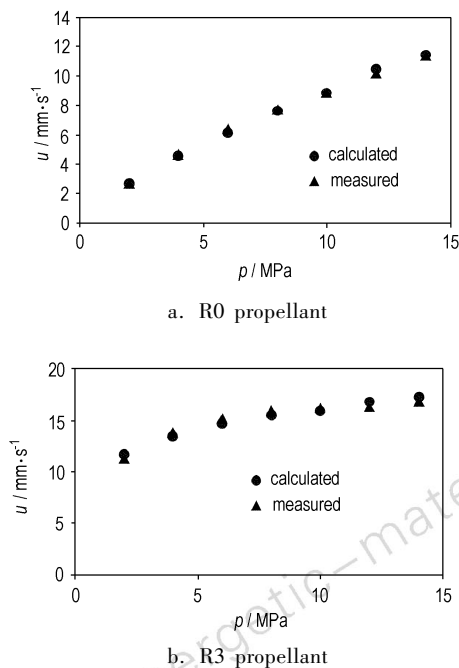


图 3 燃速回归计算值与测量值对比

Fig. 3 Comparison between calculated and measured values of burning rate for R0 and R3

4 结论

(1) 压力和燃速催化剂都使 R 系列推进剂的分解起始温度 T_0 和结束温度 T_e 有一定程度地提前,分解速度加快,使 RDX 相对放热量增加,促使燃速提高。铅、铜盐和炭黑三元复配的催化效果最好。纳米催化

剂的催化效果优于普通催化剂。

(2) PDSC 特征量和压力与燃速有相关性,所得到的相关性方程可以描述压力和热分解或催化剂对燃速的影响,也可反映较高压力下推进剂燃速的平台效应。

参考文献:

- [1] 阴翠梅,刘子如,刘所恩,等. Al-RDX-CMDB 推进剂的高压热分解与燃烧性能的相关性[J]. 固体火箭技术, 1998,21(3): 35-39.
- [2] 阴翠梅,刘子如,孔扬辉,等. 固体推进剂热分解的高压 DSC 特征量[J]. 含能材料,1998,6(4): 173-178.
- [3] 王宁飞,刘子如,汪亮,等. 催化硝酸推进剂的高压热分解及燃烧性能[J]. 推进技术,2000,21(6): 74-78.
- [4] 任晓宁,李笑江,刘子如,等. RDX-CMDB 推进剂的高压热分解与燃烧性能的相关性[J]. 含能材料,2007,15(1): 47-49.
- [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.
- [6] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 3. A high-rate, in situ, FTIR study of the thermolysis of RDX and HMX with pressure and heating rate as variable[J]. Combust and Flame,1985,62: 213-224.
- [7] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 待出版.

(下转 375 页)

- the structure and properties of 1,3,5,7-tetranitroadamantane [J]. *Acta Chim Sinica*, 2005, 63: 27-32.
- [22] Z X Chen, J M Xiao, H M Xiao, et al. Studies on heats of formation for tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method [J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 8062-8066.
- [23] 许晓娟, 邱玲, 肖鹤鸣. 高能量密度材料分子设计 [J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 505-508.
- XU Xiao-juan, QIU Ling, XIAO He-ming. Molecular design of high energetic density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Supplement): 505-508.

Thermodynamic Properties and Detonation Performance for Nitro Derivatives of THDCPD by Density Functional Theory

SONG Jing¹, LI Chun-ying², YANG Jian-ming², Lü Jian², WANG Wen-liang¹

(1. Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;
2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The geometries of tetrahydrodicyclopentadienes (THDCPD) and its derivatives were optimized at the B3LYP/6-31G level, vibration frequency analysis was also involved. The heat capacity and enthalpy at different temperatures were obtained by statistic thermodynamics. In order to calculate standard enthalpies of formation for the derivatives of THDCPD, isodesmic reactions were designed. The average molar volume and theoretical density were estimated using the Monte-Carlo method based on $0.001 \text{ e} \cdot \text{bohr}^{-3}$ density space. Furthermore, the detonation velocity and pressure of the derivatives were estimated by the Kamlet-Jacobson equation. Results show that the total energies with the number of nitro groups are linear, and the derivatives of endo-THDCPD is more stable than the exo ones. The possible mechanism may be started by C—NO₂ bond breaking, not the homogeneous cleavage of framework C—C bond. With the temperature increasing, the heat capacity and enthalpy increase, and the increments of heat capacity is degressive, which is conversed to the enthalpy. Also, the detonation velocity and pressure increase evidently with the increasing of the nitro groups' number.

Key words: physical chemistry; tetrahydrodicyclopentadienes (THDCPD); nitro derivative; density functional theory; thermodynamic property; detonation velocity; detonation pressure

(上接 367 页)

Catalytic Decomposition of RDX-CMDB

I. Thermal Decomposition at High Pressure and its Correlation with Burning Rate

XIE Ming-zhao, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, WANG Han, ZHANG La-ying, ZHAO Feng-qi
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition of RDX-CMDB propellants with burning rate catalysts [lead-gallate (GDPB), Cu(II)-p-aminobenzoic acid (PAC) and carbon black (CB)] was investigated by pressure differential scanning calorimetry (PDSC). The effect of nano and un-nano catalysts on its thermal decomposition was compared. Results show that the pressure and the burning rate catalysts with different components affect the characteristic values of PDSC and the relative releasing heat of RDX. The characteristic values of PDSC ($\leq 14 \text{ MPa}$) and pressure can be correlated to burning rate using an empiric equation by binary regression. The equation includes parameters that show the contributions of pressure and exothermic rate to burning rate. At high pressures (8-14 MPa), the plateau effect of propellants and the effect of composite catalysts with different components on burning rate can be described by this equation too.

Key words: physical chemistry; pressure differential scanning calorimetry (PDSC); thermal decomposition; burning rate; RDX-CMDB propellant; burning rate catalyst