

文章编号: 1006-9941(2001)03-0100-04

钾盐消焰剂与 TMETN 和燃烧催化剂 相互作用的实验研究

赵凤起, 陈 沛, 李上文, 阴翠梅, 罗 阳

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用高压差示扫描量热仪(PDSC)研究了不同钾盐与三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)和燃烧催化剂在热分解过程中的相互作用。热分析数据表明, 钾盐与 TMETN 和燃烧催化剂 Pb-Cu-CB之间存在着明显的相互作用。在三种钾盐中, K_3AlF_6 对催化剂 Φ -Pb 分解出活性组分 PbO 有破坏作用, 这可能是导致推进剂平台效应消失的一个重要原因。

关键词: 钾盐; 三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN); 燃烧催化剂; 热分解; 高压差示扫描量热仪(PDSC)

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

1 引言

低特征信号推进剂是当前国内外研究的热点^[1]。实现推进剂低特征信号的一个技术关键是消除或抑制推进剂燃烧过程中发动机排气羽焰的二次燃烧(亦称后燃)。通常, 消除后燃的方法有内消焰法和外消焰法两种^[2], 而最直接、最方便的方法是在推进剂配方中添加钾盐消焰剂。但是, 我们研究^[3,4]发现, 某些钾盐虽然对抑制二次燃烧效果明显, 可却对推进剂的平台燃烧效应产生了不利影响, 如在 NC/TMETN 双基系推进剂中, KNO_3 和有机钾盐 KD 仍能使推进剂具有平台燃烧特性(尽管平台区已发生了改变), 而钾冰晶石(K_3AlF_6)却使推进剂平台燃烧效应消失了。众所周知, 燃烧催化剂是双基系推进剂能否产生平台效应的关键^[5,6], 催化剂的热分解特性及其变化规律直接关系到它的催化效果和推进剂的平台燃烧效应^[7]。因此对影响催化剂的分解产物和分解历程的成分进行研究是十分必要的。

本研究利用 PDSC 考察了不同钾盐与 TMETN 和 NC/TMETN 钝感推进剂所用燃烧催化剂之间的相互作用, 试图从热分析的角度揭示钾盐对推进剂平台燃烧作用所产生的影响。

收稿日期: 2001-04-16; 修回日期: 2001-05-28

基金项目: 国防基金资助项目

作者简介: 赵凤起(1963-), 男, 研究员, 博导, 研究方向为高性能固体推进剂、热分析化学和燃烧技术。

2 实验部分

2.1 实验方法

为了弄清钾盐消焰剂与燃烧催化剂和 TMETN 的相互作用情况, 以便进一步分析钾盐对推进剂平台效应的影响机理, 本研究设计的配方见表 1。其中, Pb-Cu-CB 三元催化剂为邻苯二甲酸铅(Φ -Pb)、己二酸铜(A-Cu)和炭黑(CB)按 10:3:2 比例组成的复合催化剂, 该比例同文献[4]中配方的配比一致。

表 1 TMETN/钾盐/催化剂的试样(质量配比)

Table 1 Sample composition (mass ratio)

样品	TMETN	Pb-Cu-CB	KD	KNO_3	K_3AlF_6
TM0	3	0	0	0	0
TM1	3	1	0	0	0
TM2	3	0	1	0	0
TM3	3	1	1	0	0
TM4	3	0	0	1	0
TM5	3	1	0	1	0
TM6	3	0	0	0	1
TM7	3	1	0	0	1

实验所用的 TMETN 为自制, 质量合格, 纯度 99.5%; 邻苯二甲酸铅和己二酸铜亦为自制; 炭黑由抚顺化工厂生产; 三种钾盐均为化学纯。

2.2 试验仪器及条件

试验仪器: 美国 TA 公司制造的 910S 型高压差示扫描量热仪。

试验条件: 试样用量 1.5 mg 左右; 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 压力为 4 MPa; 气氛为氮气, 氮气流量 $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.3 实验结果

对表 1 中的样品进行热分解研究, 获得的 4 MPa 下 DSC 曲线如图 1~4 所示。热分解数据见表 2, 其中 T_{onset} 为起始分解温度, T_m 为分解峰温, ΔH 为表观分解热。

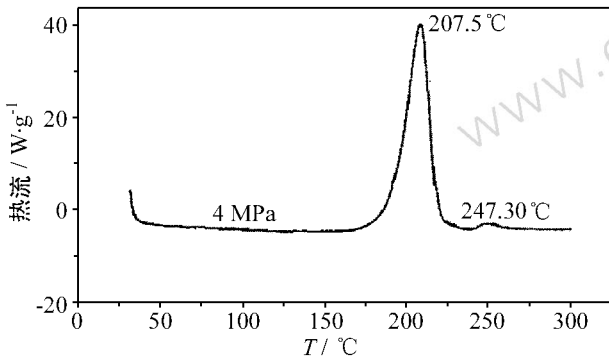


图 1 TM0 样品的热分解曲线
Fig. 1 DSC curve of TM0 sample

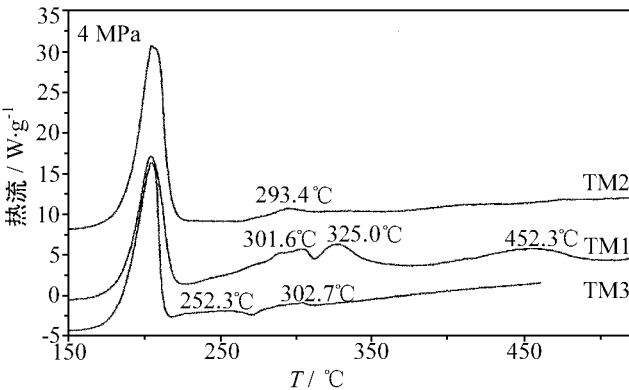


图 2 TM1, TM2 与 TM3 样品的热分解曲线
Fig. 2 DSC curves of TM1, TM2 and TM3 samples

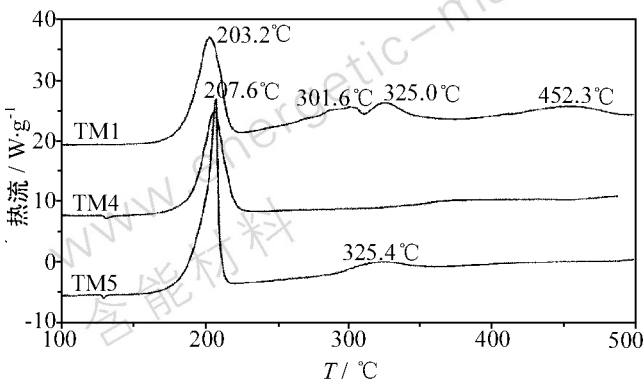


图 3 TM1, TM4 与 TM5 样品的热分解曲线
Fig. 3 DSC curves of TM1, TM4 and TM5 samples

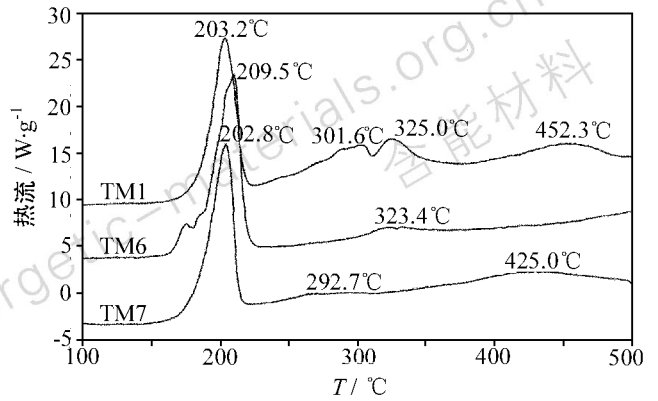


图 4 TM1, TM6 与 TM7 样品的热分解曲线
Fig. 4 DSC curves of TM1, TM6 and TM7 samples

表 2 TMETN/钾盐/催化剂的热分解数据 (4 MPa)

样品	第一个分解放热峰			其它峰的峰温/ $^\circ\text{C}$		
	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	T_{m2}	T_{m3}	T_{m4}
TM0	190.1	207.5	2550	247.3		
TM1	180.6	203.2	2777	301.6	325.0	452.3
TM2	185.3	204.5	3571	293.4		
TM3	181.4	204.5	3566	252.3	302.7	
TM4	186.3	206.5	2481			
TM5	187.7	207.6	3541	325.4		
TM6	182.3	209.6	3452	323.4		
TM7	179.3	202.8	2736	292.7	425.0	

3 讨论

根据文献[8]中对 $\Phi\text{-Pb}$ 、A-Cu、Pb-Cu-CB 以及三种钾盐热行为的研究, 比较 TM0 和 TM1 的 DSC 曲线可以发现, 复合催化剂和 TMETN 之间存在着相互作用。复合催化剂降低了 TMETN 的分解峰温, 增大了它的 ΔH ; TMETN 使复合催化剂中 $\Phi\text{-Pb}$ 和 A-Cu 在 $312.3\text{ }^\circ\text{C}$ 处的分解峰分裂成两个, 这两个峰的峰温 ($301.6\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $325.0\text{ }^\circ\text{C}$) 与 $\Phi\text{-Pb}$ ($296.7\text{ }^\circ\text{C}$)、A-Cu 的峰温 ($323.6\text{ }^\circ\text{C}$) 相近。

在 TM2 样品中, 加入 KD 降低了 TMETN 的分解峰温, 增大了它的 ΔH 。对 KD 来说, 在 TMETN 分解峰后有一个很小的放热峰, 此峰的峰温 ($293.4\text{ }^\circ\text{C}$) 同 KD 自身的放热峰峰温 ($290.0\text{ }^\circ\text{C}$) 接近, 但看不到 KD 的熔化峰 ($276.6\text{ }^\circ\text{C}$), 这说明 TMETN 分解释放的热量使 KD 吸热液化与放热分解同时进行, 分解释放的热量掩盖了熔融吸热。

TM3 同 TM1 相比, TMETN 的峰温后移了 $1.3\text{ }^\circ\text{C}$,

ΔH 增大了 $789 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; TMETN 分解峰后有两个很平缓的放热峰 ($252.3 \text{ }^\circ\text{C}$, $302.7 \text{ }^\circ\text{C}$), 与 KD/Pb-Cu-CB 二元体系的分解进行比较, 认为 $252.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 处的平缓放热峰是 KD 加强了催化剂分解前期的反应而产生的, $302.79 \text{ }^\circ\text{C}$ 处的峰归属于 Φ -Pb 的分解。TMETN、KD 及催化剂三者相互作用的结果导致了 A-Cu 和炭黑的放热峰变成了一个缓慢的放热过程, Φ -Pb 的分解峰变小, 这说明 TMETN 对 KD 与催化剂的相互作用影响明显。 Φ -Pb 的分解峰虽变小, 但依然存在, 这表明 KD 虽对 Φ -Pb 分解有影响, 但 Φ -Pb 仍能分解出对推进剂平台燃烧起关键作用的活性组分 PbO, A-Cu 和炭黑表现出的缓慢放热过程亦说明二者对 PbO 的催化反应仍可起到促进作用。

再分析比较 KNO_3 的影响。在 TM4 的 DSC 曲线上 (图 3), KNO_3 的转晶峰 ($131.2 \text{ }^\circ\text{C}$) 仍存在, 熔化吸热峰 ($334.3 \text{ }^\circ\text{C}$) 消失, KNO_3 使得 TMETN 的表观生成热降低, 这说明 KNO_3 不仅不能催化 TMETN 的分解放热反应, 反而消耗了热量, 故导致推进剂燃速下降^[3]。

TM5 样品的 DSC 曲线 (图 3) 显示, TMETN 的峰温比 TM1 中的高 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, ΔH 增大了 $764 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 在高温区, 只有 $325.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一不大的放热峰, 很明显此峰属于 A-Cu, 看不到 Φ -Pb 和炭黑的放热峰。这说明 KNO_3 同 TMETN 相互作用产物对 Φ -Pb 分解出活性组分有消极作用。

图 4 中 TM6 的 DSC 曲线显示, 受 K_3AlF_6 转晶吸热的影响, 在 TMETN 分解峰的前半峰上出现了一个肩峰, 在高温区 ($323.4 \text{ }^\circ\text{C}$) 有一个很小的放热峰, 而 K_3AlF_6 只在 $253.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $267.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 有小放热峰, 因此 $323.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的峰是 K_3AlF_6 和 TMETN 相互作用产生的新峰。

从图 4TM7 的 DSC 曲线中可以看出, K_3AlF_6 对 TMETN 自身的峰温和 ΔH 几乎没有影响, 但在 $292.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 处产生了一个极平缓的峰, 从峰温上看, 既不是属于 K_3AlF_6 自身也不属于 K_3AlF_6 和 TMETN 相互作用产生的新峰, 从峰形上看也不属于催化剂, 这说明在 TMETN 存在下, K_3AlF_6 可能同 Φ -Pb 反应生成了难分解的铅氟化物。

众所周知, Φ -Pb 和碳是决定平台效应存在与否的重要因素, 三种钾盐对二者热分解行为的影响, 必会给推进剂的平台化作用带来某些改变。 KNO_3 对 TMETN 的放热反应有负催化作用, 同时给 Φ -Pb 分解出活性

组分带来消极影响, 故导致推进剂燃速降低, 平台压力指数变大; K_3AlF_6 与 Φ -Pb 反应消耗了催化活性组分 Pb 或 PbO, 使推进剂燃烧平台消失; KD 使 Φ -Pb 仍能分解出活性组分, 且 KD 的有机部分分解产生对平台有利的碳物质, 这可能是含 KD 的 NC/TMETN 推进剂产生较宽压力范围平台效应的原因之一。

4 结 论

TMETN、钾盐和 Pb-Cu-CB 复合催化剂之间的热分解行为相互影响。TMETN、KD 及催化剂三者相互作用导致 A-Cu 和炭黑的放热峰变成缓慢的放热过程, Φ -Pb 主分解峰的峰形变小, 但生成活性组分 PbO 的过程依然存在, 这对推进剂具有平台燃烧效应是极为有利的。TMETN、 KNO_3 及催化剂相互作用的结果, 使得 Φ -Pb 分解出活性组分的过程受到不利的影 响; 在 TMETN 存在下, K_3AlF_6 同 Φ -Pb 的分解产物反应生成了难分解的铅氟化物, 这不利于铅盐催化作用的发挥。

参考文献:

- [1] 李上文, 赵凤起. 2000 年国外固体推进剂技术的发展目标[J]. 兵工学报·火化工分册, 1996, (2): 52-57.
- [2] 杨栋. 用添加剂减少固体火箭发动机排气二次燃烧的研究[D]. 西安近代化学研究所, 1992.
- [3] 赵凤起. NC/TMETN 基钝感低特征信号推进剂研究[D]. 南京理工大学, 2000.
- [4] 赵凤起, 陈沛, 杨栋, 等. 含钾盐消焰剂的硝化棉基钝感推进剂燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(1): 10-13.
- [5] Kubota N, Chlemiller T J, Caveny J H, et al. Site and mode of action of platonizers in double base propellants[J]. AIAA Journal, 1974, 12: 1709.
- [6] Sharma J, Wilmot G B, Campolattaro A A, et al. XPS study of condensed phase combustion in double-base rocket propellant with and without lead salt-burning rate modifier[J]. Combustion and Flame, 1991, 85: 416-426.
- [7] 杨栋, 李上文, 宋洪昌. 复合催化剂热分解特性与平台推进剂催化燃烧性能关系初探[J]. 含能材料, 1994, 2(3): 13-19.
- [8] 赵凤起, 陈沛, 李上文, 等. 钾盐消焰剂对推进剂用催化剂热分解行为的影响[J]. 固体火箭技术, 2001, (已接收).

Interaction of Potassium Salt Flame Suppressors with TMETN and Burning Catalysts During Decomposition

ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, YIN Cui-mei, LUO Yang

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

Abstract: The pressure differential scanning calorimetry (PDSC) was used to an investigation of the interaction of potassium salt flame suppressors with trimethylolthene reinitiate (TMETN) and burning catalyst used in NC/TMETN insensitive propellants during thermal decomposition. The data from thermal analyses show that there is an obvious interaction during thermal decomposition of the mixtures of potassium salt with Pb-Cu-CB catalyst and TMETN. Among three kinds of potassium salts, K_3AlF_6 has a destructive action for catalyst lead phthalate (Φ -Pb) decomposing into active component PbO. This may be one of the reasons that K_3AlF_6 make the propellant plateau effect disappear.

Key words: potassium salt; trimethylolthene reinitiate (TMETN); combustion catalyst; thermal decomposition; pressure differential scanning calorimetry (PDSC)