

某四组元复合推进剂的热分解规律研究

黄伟佳^{1,2}, 陈明华^{1,2}, 安振涛^{1,2}, 姜志保^{1,2}

(1.陆军工程大学 弹药工程系, 石家庄 050003; 2.特种勤务研究所, 石家庄 050000)

摘要: **目的** 研究某四组元推进剂的热分解特性。**方法** 进行差示扫描量热(DSC)和热重分析(TG)实验。**结果** 分别得到了推进剂在不同温度下的DSC和TG曲线,以及同一温度下推进剂各单组分的DSC和TG曲线,并计算得到了不同升温速率下的反应动力学参数。**结论** 推进剂的热失重主要分为三个阶段,150~220℃的范围主要为RDX的热分解,220~375℃的范围主要为AP热分解,375~515℃的范围主要为部分AP高温分解和橡胶分解。同时推进剂在200~237℃和337~385℃各出现了一个放热峰,在240~248℃出一个吸热峰。推进剂的吸热峰为推进剂中AP晶型转变的吸热峰,推进剂中两个放热峰分别是由于RDX热分解和AP的高温分解产生的。同时计算得到推进剂样品的活化能,推进剂的表现活化能在 $1.6 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^5$ J/mol的范围之间,随着热分解的进行,活化能先降低后升高。

关键词: 推进剂; 热分解性能; 热分析动力学; 反应活化能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.05.000

中图分类号: V512⁺.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)05-0055-04

Thermal Decomposition Rule of a Four Component Composite Propellant

HUANG Wei-jia^{1,2}, CHEN Ming-hua^{1,2}, AN Zhen-tao^{1,2}, JIANG Zhi-bao^{1,2}

(1. Department of Ammunition Engineering of Army Engineering University, Shijiazhuang 050003, China;

2. Special Service Research Institute, Shijiazhuang 050000, China)

ABSTRACT: Objective To study the thermal decomposition characteristics of a four component propellant. **Methods** Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG) experiments were carried out. **Results** DSC and TG curves of the propellant at different temperatures, as well as the DSC and TG curves of single propellant component at the same temperature were obtained, and the kinetic parameters of the reaction were calculated at different heating rates. **Conclusion** The thermal weight loss of the propellant is mainly divided into three stages. The range of 150~220℃ is mainly thermal decomposition of RDX, the range of 220~375℃ is mainly AP thermal decomposition, and the range of 375~515℃ is mainly the pyrolysis decomposition of AP and the decomposition of rubber. At the same time, the propellant has an exothermic peak at 200~237℃ and 337~385℃, and an endothermic peak at 240~248℃. The absorption peak of the propellant is the absorption peak of the AP crystal transition in the propellant, and the two exothermic peaks in the propellant are produced by the RDX thermal decomposition and the high temperature decomposition of the AP. At the same time, the activation energy of the propellant samples is calculated. The apparent activation energy of the propellant is in the range of $1.6 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^5$ J/mol. With the thermal decomposition, the activation energy decreased first and then increased.

KEY WORDS: propellant; thermal decomposition property; thermal analysis kinetics; reaction activation energy

复合固体推进剂是一种以聚合物为基体、固体颗粒 为填料的复合材料,具有强烈的非线性特性。在长期贮

存过程中,推进剂受温度、应变等外界因素的影响,其微观结构会发生改变,而引起复杂的本构响应^[1]。复合固体推进剂具有优良的能量、力学、贮存和加工性能,广泛运用于当今各类火箭、导弹的固体发动机中作为动力源,是固体推进剂研究的主要方向^[2-3]。目前,常用的复合固体推进剂由端羟基聚丁二烯(HTPB)、铝(AL)、高氯酸铵(AP)等成分组成^[4]。

复合固体推进剂的热分解研究是其生产、运输和储存等方面安全性能及相容性和寿命预测评估的基础^[5]。以RDX/Al/AP为主要能量组分的高能推进剂广泛应用于多种弹药发动机中,在长期的储存过程中,推进剂会发生缓慢的热分解,这个过程是自催化的,可导致其贮存安定性和使用安全性的下降,在贮存和使用中可能出现无法预知的危险。因此,研究该复合推进剂的热分解性能变化规律具有重要的意义。国内外,许多文章通过开展热重分析(TG)和差示扫描(DSC)实验,研究某四组元推进剂老化后的热分解性能,计算其热分解反应的参数,通过计算与试验找出其热性能变化规律,可为该类推进剂的贮存和使用提供基础支持。

1 试验

1.1 试样大小及成分组成

HTPB/RDX/Al/AP四组元推进剂的主要组成成分(质量分数)为:端羟基聚丁二烯(HTPB)7%、AL 14%、黑索金(RDX)9%、高氯酸铵(AP)65%,其他成分包括异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和癸二酸二辛酯(DOS)等占5%。试样质量为 (2.5 ± 0.3) mg,每片试样尺寸大小为2.5 mm×1.5 mm左右,厚度小于0.25 mm。RDX、AP、HTPB的质量与试样相同。

1.2 仪器和试验条件

采用美国PE公司的DSC 8000差示扫描量热仪进行DSC试验。试验条件:动态氮气(99.999%)气氛,气压为0.3 MPa,流速为20 mL/min;普通铝池卷边;升温速率分别为2.5、5、10、15、20 °C/min,从100 °C升温至450 °C。

采用Pyris-1型热重分析仪进行TG试验。试验条件:动态氮气(99.999%)气氛,气压为0.3 MPa,流速为20 mL/min;升温速率分别为2.5、5、10、15 °C/min,从100 °C升温至550 °C。

2 结果与分析

2.1 TG 试验

升温速率为15 °C/min,对该推进剂及其各组分进行TG热分解试验,结果如图1所示。

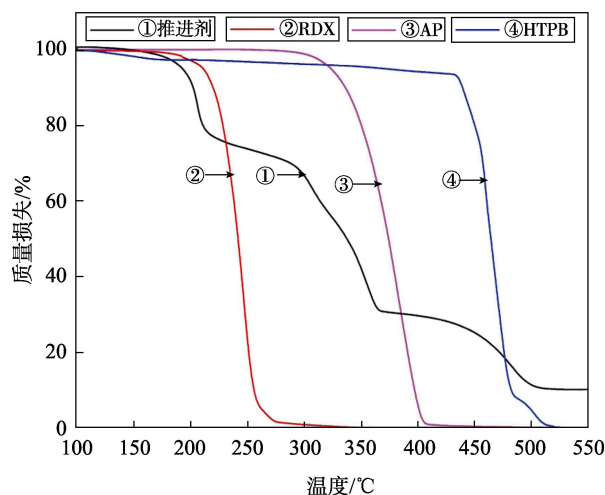


图1 推进剂及其组成成分 TG 曲线

从TG曲线可以看出,推进剂出现了三个热质量损失台阶。第一阶段质量损失出现在150~220 °C的范围内,220 °C时的质量损失约占推进剂质量的20%。在220~375 °C的范围出现第二个阶段质量损失,375 °C时的质量损失约占推进剂质量的70%。第三个阶段出现在375~515 °C的范围内,515 °C左右时质量损失约为90%,最后剩余残渣约为10%。RDX在165~270 °C之间发生热分解,无剩余残渣。AP在265~410 °C温度间发生热分解,无剩余残渣。橡胶在445~550 °C温度间发生热分解,无剩余残渣。分析可知,推进剂的第一阶段主要为RDX的热分解,产生气体,并发生质量损失,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和癸二酸二辛酯(DOS)受热发生分解和挥发,产生质量损失。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)可以与氧化剂发生反应^[6-7],将使得部分的AP提前反应,产生气体,并发生质量损失,约占20%。第二个质量损失台阶为AP的热分解,第三个质量损失台阶为AP在晶型转变之后的高温分解^[8]和部分橡胶的热分解,最后热分解剩余部分为AL粉和反应残渣。

2.2 DSC 试验

在升温速率为15 °C/min时,对该推进剂及其各组分进行DSC热分解试验,结果如图2所示。

从图2中可以看出,推进剂在200~237 °C和337~385 °C范围内各出现一个放热峰,在240~248 °C出现一个吸热峰。在189~206 °C出现吸热峰,这是RDX的热熔产生的,200~260 °C范围内出现的放热峰,是RDX的热分解峰,AP在240.5~249 °C出现吸热峰。这是由于AP固-固相转变,立体晶型转变成斜方晶型^[9-10],AP在受热中经质子转移生成了NH₃(g)和HClO₄(g),并吸附在AP晶体表面上^[11]。分析可知,推进剂的吸热峰为推进剂中AP晶型转变的吸热峰,推进剂中第一个放热峰是由于RDX热分解产生的。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和癸二酸二辛酯(DOS)受热

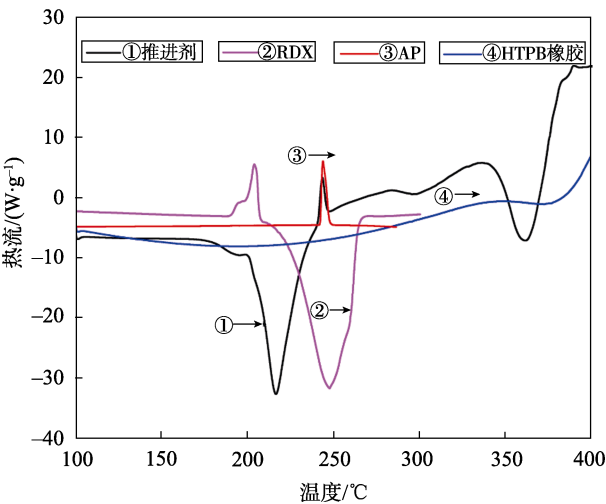


图2 推进剂及其组成成分DSC曲线

发生分解，异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）可以与部分的 AP 发生反应放热，并且推进剂中的其他组分会对 RDX 热熔的吸热起到抑制作用，使得推进剂在 189 ~ 206 °C 范围内出现放热肩峰。这些反应放热和其他组分的抑制使得 RDX 的热熔过程变得更加简短而剧烈，极大地促进了 RDX 的热分解，使得 RDX 的热分解温度降低，并且分解速度提高，对 AP 晶型的转变具有强烈的抑制作用。第二个放热峰主要是 AP 的高温分解，以 NH₃ 解吸为主要特点。

3 热分析动力学参数计算

3.1 TG 试验

使用等转化率的动力学方法计算推进剂的活化能^[12]。在升温速率为 2.5、5、10、15 °C/min 的条件下，对该推进剂进行 TG 热分解试验，结果如图 3 所示。

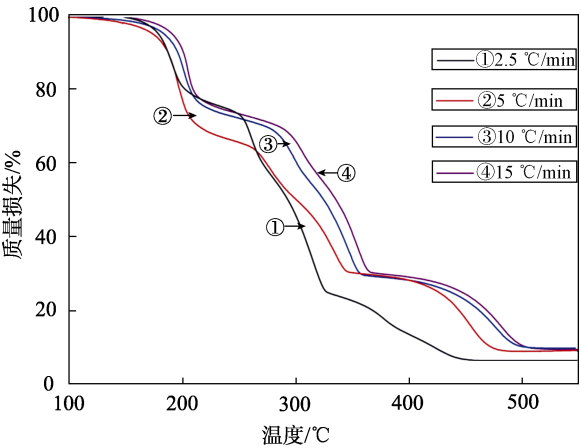


图 3 推进剂的 TG 曲线

使用 Flynn-Wall-Ozawa 法^[13-14]求解活化能，方程式为：

$$\lg(\beta) = \lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中： $G(\alpha)$ 为动力学机理函数， α 为反应转化率； T 为反应温度，K； A 为指前因子； R 为摩尔气体常数， $R=8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})$ ； β 为升温速率， $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ； E 为反应活化能 J/mol 。

根据 $\ln(\beta) - \frac{1}{T}$ 的线性关系，通过计算斜率，得到 E 值。

使用 Starink 法^[15]求解活化能，方程式为：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = C - 1.0037 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中： C 为常数。

用以上两种方法计算不同反应深度的反应活化能 E ，结果见表 1。可以看出，推进剂的表现活化能在 $1.6 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 的范围之间。随着热分解的进行，活化能先降低后升高，说明推进剂的热分解随着反应的进行和温度的升高，其反应壁垒先降低后升高。

表 1 复合推进剂不同反应转化率的活化能（TG）

α	$E/(\times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	积分法（FWO）	微分法（Starink）
0.10	187.96	189.87
0.15	183.01	186.11
0.20	211.70	212.25
0.25	168.05	170.90
0.30	172.77	175.88
0.40	166.49	168.20
0.50	187.49	189.12
0.60	203.27	205.05
0.65	195.67	197.66

3.2 DSC 试验

在升温速率为 2.5、5、10、15、20 °C·min⁻¹ 的条件下，对该推进剂进行 DSC 热分解试验，结果如图 4 所示。

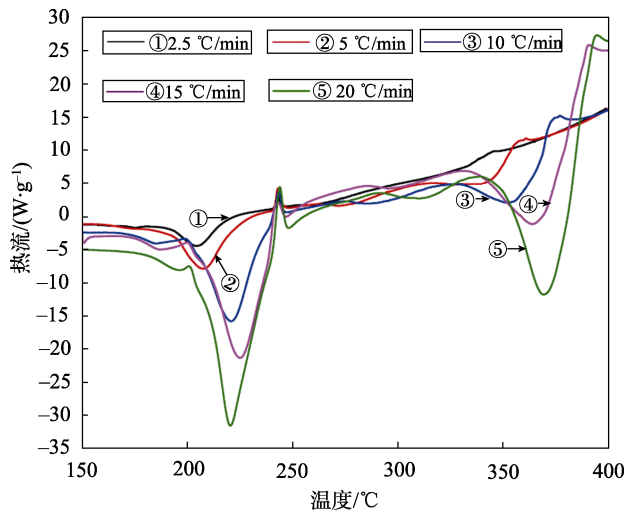


图 4 推进剂的 DSC 曲线

积分法仍然选用 Flynn-Wall-Ozawa 法^[13-14]求解，

其中式(1)的 T 作为峰温。

微分法使用 Kissinger 法^[17]求解活化能, 方程式为:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_K}{E_K}\right) - \frac{E_K}{R} \cdot \frac{1}{T_{pi}} \quad i=1,2,3,\dots \quad (3)$$

由 $\ln\left(\frac{\beta}{T_{pi}^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_{pi}}$ 作图, 得到一条线性曲线,

计算直线斜率从而得到 E_K 。

运用以上的两种方法求解两个放热峰的反应活化能 E , 结果见表2。计算得推进剂的两个热分解峰的活化能的平均值分别为 1.998×10^5 J/mol和 2.1122×10^5 J/mol。

表2 推进剂峰温活化能(DSC)

峰温	$E/(\times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	积分法(FWO)	微分法(Kissinger)
第一个峰温	198.54	201.05
第二个峰温	209.73	212.70

4 结论

1) 第一个质量损失台阶出现在 $150 \sim 220$ °C范围内, 主要为RDX的热分解产生气体。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与癸二酸二辛酯(DOS)受热发生分解和挥发, 与氧化剂发生反应, 将使得部分AP提前反应, 产生气体, 由此产生的质量损失约占20%。在 $220 \sim 375$ °C范围内出现第二个阶段质量损失, 375 °C时的质量损失约占推进剂质量的70%。第三个阶段出现在 $375 \sim 515$ °C的范围内, 515 °C左右时的质量损失约为90%。主要为AP在晶型转变之后的高温分解^[3]和部分橡胶的热分解, 最后热分解的剩余部分为AL粉和反应残渣。

2) 推进剂的吸热峰是因为推进剂中 AP 的晶型转变产生的。第一个放热峰为推进剂中 RDX 的热分解, 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和癸二酸二辛酯(DOS)受热发生分解, 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)可以与部分的 AP 发生反应放热, 并且推进剂中的其他组分会对 RDX 热熔的吸热起到抑制作用, 使得推进剂在 $189 \sim 206$ °C范围内出现放热肩峰。第二个主要是 AP 的高温分解, 以 NH_3 解吸为主要特点。

3) 经过计算推进剂的活化能可以看出, 推进剂的表观活化能在 $1.6 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^5$ J/mol 的之间。随着热

分解的进行, 活化能先降低后升高, 说明推进剂的热分解随着反应的进行和温度的升高, 其反应壁垒先降低后升高。

参考文献:

- [1] 周东漠, 刘向阳, 王庆云, 等. HTPB 推进剂定应变老化损伤本构特性研究[J]. 推进技术, 2017, 38(2): 442-448.
- [2] 罗运军, 刘晶如. 高能固体推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 407-410.
- [3] 庞爱民, 郑剑. 高能固体推进剂技术未来发展展望[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(4): 289-293.
- [4] 张炜, 鲍桐, 周星, 等. 火箭推进剂[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 23-24.
- [5] 张涛, 陈明华, 贾昊楠, 等. 热分解动力学在含能材料中的应用[J]. 爆破器材, 2013, 42(6): 52-56.
- [6] 癸二酸二辛酯技术说明书[Z]. 安全技术说明书编码: 1406.
- [7] 异佛尔酮二异氰酸酯技术说明书[Z]. 安全技术说明书编码: 3007.
- [8] 窦燕蒙, 罗运军, 李国平, 等. 储氢合金/AP/HTPB 推进剂的热分解性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(3): 66-67.
- [9] 龚珊. 碳基复合粒子的制备及其对高氯酸铵热分解催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [10] CHATURVEDI S, DAVE P N A. Review on the Use of Nanometals as for the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2013, 17(2): 135-149.
- [11] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 211-214.
- [12] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] OZAWA T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [14] FLYNN J H, WALL L A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data[J]. J Polym Sci Part B, 1966(4): 323-328.
- [15] STARINK M J. A New Method for the Derivation of Activation energies from Experiments Performed at Constant Heating Rate[J]. Thermochim Acta, 1996, 288(1/2): 97-104.
- [16] KISSINGER H E. Reaction Kinetics on Differential Thermal Analysis[J]. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702-1706.