

某些 NTO 盐的热分解特性及在固体推进剂中催化特性的相关性研究^①

关大林 李上文 阴翠梅 张双健 党永战

(西安近代化学研究所, 西安, 710065)

摘 要: 采用高压差示扫描量热仪, 研究了几种 NTO (3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮) 盐在不同压力下的热分解特性, 同时测定了以 NTO 盐为催化剂的固体推进剂的燃速特性。结果认为, 这些 NTO 盐的热分解特性与催化特性间存在某种联系, 热分解行为压力不敏感的 NTO 盐, 可能会是较好的燃速催化剂。因此热分解行为可作催化能力的判据之一。

主题词: 改性双基推进剂, 固体火箭推进剂, 热分解, 催化, 预测

分类号: V512

RELATIVITY STUDY ON PYROLYTIC CHARACTERISTICS AND CATALYTIC ACTIVITIES OF SOME NTO SALTS IN SOLID PROPELLANT

Guan Dalin Li Shangwen Yin Cuimei Zhang Shuangjian Dang Yongzhan

(Xi'an Modern Chemical Research Inst., Xi'an, 710065)

Abstract: The relativity of pyrolytic characteristics and catalytic activities of some NTO salts used as ballistic modifier was discussed. It is believed that there are some relationships between them. Therefore, the pyrolytic characteristics can be used as a criterion to evaluate the catalytic activities.

Subject terms: Modified double base propellant, Solid rocket propellant, Thermal decomposition, Catalysis, Forecasting

1 引 言

一种化合物的结构与性质间有着密切的联系, 热分解实验系统 (尤其是高压热分解实验系统) 是探索含能材料结构与性能关系的重要手段。本文采用该手段对某所开发的几种含能燃速催化剂的热分解特性进行了研究, 结合这些催化剂在推进剂中的表现, 提出了热分解特性与催化特性相关性的概念, 试图从某化合物的热分解特性来预测其在固体推进剂中作为燃速催化剂的性能。

2 实 验

实验选用的 NTO (3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮) 盐有 PNT0 (NTO 铅盐)、CNT0 (NTO 铜盐)、CP-1 (Cu、Pb 同时与 NTO 反应生成的 NTO 盐)、BNT0 (NTO 钡盐) 等。这些盐的性质见文献 [1]。仪器用美国 TA 公司的高压差示扫描热仪 (PDSC)。实验条件为: 氮气气氛,

^① 收稿日期: 1998-06-25, 修回日期: 1998-10-16

10 °C/min 的升温速率, 试样量约为1 mg, 分别在0.1 MPa 及不同压力下进行实验。

3 热分解特性

RDX 的分解峰温随压力增加而向低温方向移动^[2,3], 主要分解反应放热量 ΔH_2 随压力升高而大幅度增加, 特别是从0.1 MPa 到3.0 MPa, ΔH_2 从1229 J·g⁻¹ 增加到2996 J·g⁻¹; 在3.0 MPa 到7.0 MPa 的范围内, ΔH_2 增加的幅度也相当大。这些证明 RDX 的热分解对压力十分敏感, 从而导致含 RDX 推进剂压力指数较高。

在0.1 MPa, 2 MPa, 4 MPa 和6 MPa 下, PNT0, CNT0, CP-1 和 BNT0 的热分解实验数据列于表1中。

Table 1 The DSC data of PNT0, CNT0, CP-1 and BNT0

p/MPa	0.1	2	4	6
PNT0				
$T_1/^\circ\text{C}$	219	214	217	212
$T_2/^\circ\text{C}$	244.3	251.1	244.9	243.2
$\Delta H_2/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	906.1	820.8	846.8	843.7
CNT0				
$T_1/^\circ\text{C}$	207.7	233.8	234.8	233.8
$T_2/^\circ\text{C}$	278.0	279.0	279.0	279.0 275.0
$\Delta H_2/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	748.0	884.0	926.5	973.9
CP-1				
$T_1/^\circ\text{C}$	243.9	243.9	243.9	243.9
$\Delta H_2/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	631.0	701.2	703.6	642.9
BNT0				
$T_1/^\circ\text{C}$	137.5	145.0	143.6	140.1
$T_2/^\circ\text{C}$	154.2	152.8	158.1	160.2
$T_3/^\circ\text{C}$	273.7	289.0	290.1	295.2
$\Delta H_3/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	1130	1200	1063	945

由表1可得, PNT0 的分解峰温从2 MPa 后随压力升高有所前移, 但放热峰的放热量 ΔH_2 基本不变, 说明 PNT0 的热分解对压力不敏感, 而 T_1 可能是 PNT0 晶型转变温度。

CNT0 的热分解行为与 PNT0 有所不同。CNT0 在常压下有两步分解, 分别是207.7 °C 及278.0 °C, 在压力下第一分解峰后移, 但从2 MPa 起基本不变, 第二分解峰温可以说受压力影响, 且从 DSC 及 TGA 图看, CNT0 第二步分解是较迅速的过程。放热量虽随压力升高有所增中, 但幅度很小。一个有趣的现象是 CNT0 在6 MPa 下的第二分解峰出现了一个前置肩峰, 说明 CNT0 在6 MPa 下的分解过程有了变化。因此可以认为 CNT0 的热分解对压力有一定的敏感性。CP-1 的热分解行为看起来复杂, 但实际上是 PNT0 及 CNT0 的迭加, 而且从表1看, CNT0 在6 MPa 的肩峰已观察不到。证明 PNT0 对 CNT0 的高压分解有某种影响, 其最

终结果为 CP-1 只有一个主要分解放热峰,且峰温不随压力变化而改变,放热量也无大的变化,只是在高压下 (6 MPa) 放热量有所减小,可能是 PNT0 对 CNT0 分解产生影响所致。

BNT0 的热分解有三个峰,前两个均为吸热峰,其中 T_1 为失去结晶水的吸热峰, T_2 为 BNT0 晶型转变的吸热峰,而 T_3 则为 BNT0 分解放热峰,在这三个过程中,我们所关心的是分解放热峰。从表1可见,该分解峰温随压力升高而向高温方向移动,同时放热量从2 MPa 以下逐渐减少,证明 BNT0 的热分解在某种程度上受到压力的抑制,也即压力升高 BNT0 分解困难,放热量下降。

从上述 RDX 及几种 NTO 盐的热分解行为来看,可以认为:

(1) NTO 盐作为含能催化剂,其催化活性可能表现在两个方面。其一是 NTO 盐分解生成的金属或金属氧化物具有催化活性;其二是 NTO 所含高能的释放对推进剂燃烧分解具有促进作用,而普通铅铜盐的催化作用只具其一不具其二。

(2) 本文所选的几种 NTO 盐的热分解行为对压力不敏感。具体表现为分解峰值温随压力改变而变化不大或者不变,放热量变化幅度较小。若作为燃速催化剂使用,由它们所催化的推进剂分解及燃烧过程对压力的敏感性不高。

(3) 在所选取的几种 NTO 盐中,CP-1 是较好的品种,因为其分解峰温几乎不因压力变化而改变,放热量变化也最小。其次是 PNT0,而 CNT0 可能较差,因为 CNT0 的热分解行为与其它几种 NTO 盐相比对压力更敏感。

4 催化特性

4.1 催化剂基础配方

催化特性试验的推进剂基础配方为 NC 为18%~28% (N%:12.6%),NG 为28%~38%,RDX 为25%~35%,其它为4%~8%,催化剂含量为2%~5%。

4.2 实验及讨论

将上述几种 NTO 盐进行配方实验,采用配浆浇铸工艺制药,然后取样,尺寸为5 mm×5 mm×100 mm,用靶线法测燃烧性能,结果见表2。

Table 2 The combustion properties of the propellant containing NTO salts

Sample	Catalyst	The burnint rate under different pressure/ (mm/s)							Pressure exponent of burning rate $n_{10\sim 18}$
		5 MPa	7 MPa	10 MPa	13 MPa	15 MPa	18 MPa	20 MPa	
G-0	Common lead copper based salts	13.3	16.8	20.5	22.1	23.3	24.5	26.3	0.303
G-1	PNT0	17.7	20.4	23.6	26.1	26.8	29.6	31.9	0.386
G-2	CNT0	15.8	18.2	22.4	25.9	26.5	29.7	31.0	0.480
G-3	CP-1	17.2	21.2	23.9	26.5	27.2	29.8	32.5	0.375
G-4	BNT0	13.9	16.3	20.7	22.8	24.5	26.0	27.7	0.389

由表2数据可以看出,各种 NTO 盐均不同程度地提高配方燃速。从燃速压力指数来看,在

四种 NTO 盐中以 CP-1 最好, CNTO 最差, 说明 CNTO 的热分解行为对压力敏感, 从而影响了其催化性能; 从提高配方燃速幅度来看, BNTO 增幅是四种 NTO 盐中最低的, 说明其活性最差。这些数据与前述 DSC 结果基本一致。

表2所列实验, 除 G-0 外, 其 G-1 至 G-4 均单独用 NTO 盐未加铜盐及炭黑。如能找到与 NTO 盐相匹配的铜盐及适当的炭黑含量, 则可进一步降低配方的燃速压力指数, 充分发挥 NTO 盐的催化优势。

5 结 论

(1) 所讨论的几种 NTO 盐中, 以 CP-1 的热分解行为对压力最不敏感, PNT0 稍次, 以 CNT0 最差。从催化活性看, CP-1 及 PNT0 相差不多, BNT0 最差。

(2) 本文涉及的几种 NTO 盐热分解行为与其催化活性间确实存在某种相关性。若某 NTO 盐的热分解行为对压力不敏感, 则该盐可能会是较好的燃速催化剂。若对压力敏感, 则可能不会有良好的催化性能。因此, 可用 NTO 盐的热分解特性来预测其在固体推进剂中的催化活性。

参 考 文 献

- 1 李上文. 某些 NTO 盐作为含能燃烧催化剂的探索. 含能材料, 1993 (3): 22
- 2 阴翠梅. 高压下固体推进剂的热分解研究 (I) 高压下固体推进剂的 DSC 特征量的变化. 中国兵工学会火炸药第四届二次年会论文集, 1997.
- 3 刘锁恩. 改性双基推进剂中主要组分的高压热分解特性. 火炸药学报, 1998, 21 (2): 27



通用发动机/威廉姆斯联合研制小型涡轮发动机

通用发动机公司 (GM) 和威廉姆斯国际公司联合研制宇航用无人驾驶飞机的小型涡轮发动机。

公司相信, 对无人驾驶飞机市场齿轮箱可以和推进器合并成一体, 希望原型产品可以维持18个月, 在三年中通用发动机公司能加速生产。同时, 威廉姆斯公司正与贝尔直升机公司商议改造贝尔公司鹰眼无人驾驶飞机发动机事宜, 该飞机目前由 Allison 公司 C20B 涡轮发动机提供动力, 计划改为威廉姆斯公司的 FJX-2 型。

推力为3 kN 的 FJX-2 型发动机目前列入 NASA 的通用航空推进计划的一部分。FJX-2 型将在2000年左右获得涡轮和涡轮螺旋桨发动机应用。

先进低成本动力装置的核心是达到一试验标准, 原型产品将于1999年初进行试验。威廉姆斯国际公司希望该发动机的价格将不超过35万美元。

刘梦威 刘鸣雳 供稿