

文章编号: 1006-9941(2005)03-0185-04

超细硼粉的 3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷-四氢呋喃共聚醚包覆研究

张琼方, 张教强, 国际英, 庞维强, 寇开昌

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用直接反应及溶剂蒸发法, 用 PBT 对硼粉进行了表面包覆。并通过透射电镜、精密酸度计、旋转粘度计等仪器对包覆效果进行了分析表征。由 X-光电子能谱和透射电镜图可以看出, 经 PBT 包覆后, 在硼粉的表面明显包覆了一层高分子化合物 PBT, 且包覆效果较好。酸度和粘度分析的结果表明, 经 PBT 包覆后硼粉加水悬浊液体系的 pH 值明显增大, 并有效的降低了 HTPB 体系的粘度。燃烧残渣分析结果表明, 经包覆后的 B 的燃烧效率明显提高, 残渣中 B_2O_3 和 B 的摩尔比由包覆前的 1:22.7 增加到 1:8.51。

关键词: 分析化学; 含硼富燃料固体推进剂; PBT; 表面包覆; 硼

中图分类号: TJ763; V512

文献标识码: A

1 引言

硼由于其高质量热值 ($58.3 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和高体积热值 ($1310 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$) 成为富燃料推进剂首选燃料。然而硼在实际应用中却存在一系列的困难, 点火和燃烧性能都较差, 不容易充分点燃, 且燃烧时在粒子表面形成一层熔融的氧化层, 必须有很高的温度使该氧化层以足够高的速度蒸发掉, 才能使氧化层内的粒子快速燃烧。然而这一高温很难达到, 降低了硼粉的燃烧效率及潜在高热值的发挥^[1,2], 而且硼的表面存在 B_2O_3 、 H_3BO_3 等杂质, 严重影响了硼与推进剂体系相容性。本实验选取 PBT 作为包覆材料, 对硼粉进行表面包覆, 初步研究了 PBT 包覆硼粉对含硼富燃料推进剂的粘度及制药工艺的影响, 并通过透射电镜 (TEM)、X-光电子能谱等手段对硼粉包覆效果进行了评价, 并对推进剂的燃烧残渣进行了初步分析。

2 实验部分

2.1 硼粒子包覆试验

2.1.1 原料及设备

原料: PBT(3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷-四氢呋喃共聚醚), 黎明化工研究院合成; 苯, 分析纯, 天津市化学试剂三厂; LMN-100(多异氰酸酯), 黎明化工研究院合成; 硼粉, 辽宁营口市北方精细化工厂生产, 纯度为 90.15%, 粒度约为 $1 \mu\text{m}$ 。

设备: pH-3C 酸度计, 上海雷磁仪器厂; NDJ-4 型粘度计, 上海精密科学仪器有限公司; PHI-5400 型 X-光电子能谱, 美国 PE 公司; H-600 型透射电镜, 日本日立公司。

2.1.2 实验原理

实验采用直接反应法以及蒸发溶剂的方法对硼粉进行包覆, 直接反应主要基于硼粉表面的 B_2O_3 与 PBT 的羟基进行反应, 来达到包覆的目的。蒸发溶剂法直接将溶剂蒸发, 剩余的溶质就包覆在硼粉的表面。

2.1.3 实验过程

按比例称取 PBT, 加入苯或四氢呋喃溶液中, 溶解后加入硼粉, 超声波分散 30 min, 在高速搅拌下升温至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 充分反应 8~16 h, 抽滤后用苯或四氢呋喃反复洗涤风干后, 重新加入含 25% 固化剂 LMN-100 的苯溶液中, 并分散均匀, 然后加热至 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右固化 6~8 h, 过滤并真空干燥, 即得到 PBT 包覆硼粉粒子。

2.2 实验结果及讨论

硼粉经 PBT 包覆后, 其性能发生了明显的变化。为了表征表面包覆的实际效果, 对硼粉的包覆层、酸度、粘度及燃烧残渣进行了分析。

2.2.1 X-射线光电子能谱分析

为了确定样品表面各元素的含量以及 PBT 与硼粉颗粒表面的作用状态, 我们对样品进行了 X-射线光电子能谱分析。表 1 是 XPS 测定的表面未包覆硼粉以及 PBT 包覆硼粉颗粒表面各元素含量, 从表中可以看出, 在表面包覆 PBT 后的样品中, 除了上述的几种元素外, 又出现了 N 元素, N 元素也由 0 增至 14.34%, B 元素的百分含量由原来的 31.36% 降至 6.01%, 其中碳含量最大, 达到 62.11%, 部分碳是因为粉末样品

收稿日期: 2004-11-17; 修回日期: 2005-03-21

作者简介: 张琼方 (1977-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为超细硼粉的表面改性。

在大气中被污染的缘故,但主要是因为 PBT 在硼粉表面反应以及在相分离后在硼粉表面的沉积,使得硼粉表面主要由聚合物粘合剂 PBT 组成,故此可说明硼粉表面大部分被 PBT 包覆。

表 1 表面未包覆和包覆 PBT 的硼粉的表面各元素含量

Table 1 Element analysis of the surface of boron coated with and without PBT by XPS

sample	element content on the surface			
	C	B	O	N
boron powder	47.22	31.36	21.41	0
boron coated with PBT	62.11	6.01	17.55	14.34

2.2.2 透射电镜分析

透射电镜之所以能看到壳-核型结构,是由于各物质的衬度不同。具体说来,图像衬度与试样物质原子序数、试样厚度、试样密度有关系,轻元素物质比重元素物质的透明系数要高;透射电镜荧光屏上暗的部位对应的试样厚,亮的部位对应的试样薄,试样上相邻部位的厚度相差大时,得到的电子图像反差大;试样中不同的物质或不同的聚集状态,其密度一般不同,也可以形成图像反差。图 1 是表面未包覆(a)和包覆(b) PBT 的透射电镜照片,我们可以看出表面未包覆的硼粉呈无规则形状,其粒径大约在 $1 \mu\text{m}$ 左右,且易团聚。在表面包覆 PBT 的硼粉的电镜照片上(b),我们可以看到硼粉与 PBT 直接反应后,在硼粉的表面有一层透明薄状包覆物,我们认为是 PBT 与硼粉表面的 B_2O_3 发生化学反应,包覆到硼粉表面。

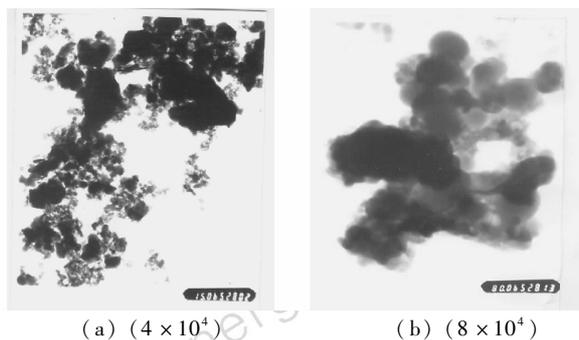


图 1 硼粒子(a)和 B^{PBT} (b) 的透射电镜照片

Fig. 1 Amorphous boron (a) and coated boron (b) under transmission electron microscope

2.2.3 酸度分析

硼本身与丁羟(HTPB)是相容的,对于低纯度的无定形硼粒子,一般认为在它的表面由于氧化作用而存在硼的氧化物 B_2O_3 、 BO_6 和 BO_7 等,当它们与水或

空气中的水蒸气接触时就能产生酸性的硼酸 H_3BO_3 。硼粉与 HTPB 混合搅拌过程中,在 H_3BO_3 的酸性作用下可能会使某些化合物发生缩聚反应生成高聚物,搅拌越充分则生成的高聚物越多,影响了其在推进剂中的使用性能,而且有关研究也表明^[3-5],硼粉中的酸性杂质对工艺十分不利。为此我们测定了硼粉及 PBT 包覆硼粉的酸性。

B_2O_3 微溶于水,易溶于甲醇中,不能直接测定它的酸性,因此把硼粉分散在含 80% 水和 20% 甲醇的混合溶液中,经过充分搅拌后,并借助于 pH S-3C 型精密酸度计测定了硼粉加水和甲醇悬浊液体系的 pH 值,当酸度计的读数保持不变时,说明硼粒子中的酸性物质(H_3BO_3)完全溶解在混合溶液中,图 2 给出了悬浮液的酸度随时间的变化,在 75 min 后,悬浮液的酸度随时间不再变化。根据此变化区间我们考察了未包覆硼粉、 B^{PBT} 的 pH 值随浓度变化关系。所测得的结果如图 3 所示,未包覆硼粉的 pH 值在 3~4 之间,属于中强酸性,经 PBT 包覆后的硼粉表面性质被 PBT 代替,酸性明显减弱,平均 pH 值在 6.50 以上。因此经 PBT 包覆后的硼粉 pH 值得到了改善,这将有效地改善含硼推进剂的制药工艺。

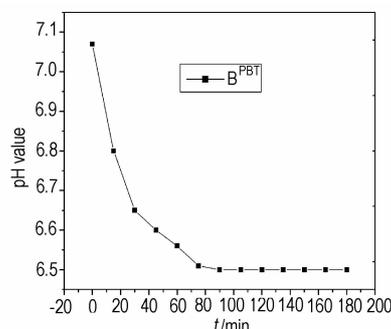


图 2 酸度 pH 随时间的变化(悬浮液浓度 12%)

Fig. 2 Acidity (pH) change with time

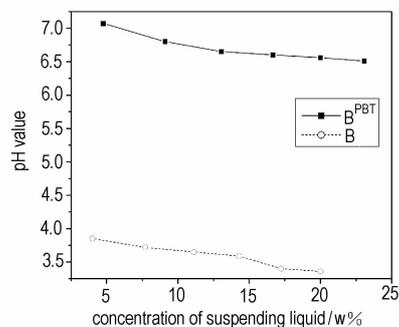


图 3 酸度 pH 随悬浊液浓度的变化/(w%)

Fig. 3 Acidity (pH) change with the concentration of suspended liquid

2.2.4 粘度分析

工艺性能的好坏是由推进剂药浆的流变特性决定的。只有流变性能良好的推进剂药浆才能制备出结构完整、质量均匀的推进剂药柱。药浆的流变性好坏是推进剂的能量、燃烧等性能能否得以进一步调节、改善和提高的先决条件。

本实验选择测定温度为 50 °C, NDJ-4 型旋转粘度

仪及 4[#]转子测定了硼粉与丁羟粘度变化。按设计比例称好液体组分倒入 50 °C 恒温筒中, 搅拌, 然后分批加入称好的无定形硼和包覆硼, 手工混合约 30 min, 混毕, 取适量于测量筒中保温恢复形变 15 ~ 20 min, 然后进行测量。为了尽量避免颗粒沉降的影响, 测定应在混毕后短时间内完成。测定结果如表 2 所示。

表 2 硼粉及 B^{PBT} 与 HTPB 胶混合过程中粘度随时间的变化

Table 2 Viscosity change of the HTPB system with time during mixing with boron or coated boron

viscosity/Pa · s	stir time/min							
	20	40	60	80	100	120	140	160
HTPB + B ^[6]	4×10^3	9×10^3	13.2×10^3	16.4×10^3	19×10^3	22.6×10^3	25×10^3	28×10^3
HTPB + B ^{PBT}	26	835	530	800	960	1225	1364	1389

从表 2 我们可以看出硼粉刚加入时粘度较小, 随时间的变化而不断增大, 而且增幅加大。这一现象表明, 混合物的粘度与搅拌过程密切相关: 搅拌时间越长, 搅拌过程越充分, 硼粒子与粘合剂混合也越充分, 混合物的粘度越大。从影响药浆粘度的因素考虑, 在硼粒子表面可能会发生一种异相反应-硼粒子表面的某种物质和粘合剂的官能团相互反应产生一种高聚物, 该高聚物的含量决定混合物的粘度。对比 PBT 包覆的硼粉与未包覆的硼粉的粘度, 发现 PBT 包覆硼粉能大幅度降低 HTPB 与硼粉混合物的粘度, 说明硼粉表面包覆的 PBT 起着阻隔 B 与 HTPB 胶的作用, 但是随着时间变化粘度仍在不停增大, 可能是由于部分硼粉在包覆时以聚团的形式被包覆上一层 PBT, 然而随着搅拌的充分, 聚团被打开, 颗粒的比表面积变大, 而且未包覆硼粉重新暴露于 HTPB 溶液中, 故使得药浆粘度增大。但从粘度与时间变化总体规律上来看, B^{PBT}/HTPB 体系的粘度大大低于 B/HTPB 体系, 这也充分说明了 PBT 包覆硼粉在改善含硼富燃料推进剂的制药工艺性能方面是非常有效的。

2.2.5 制药工艺分析

推进剂的配方为: HTPB 25%, B 25%, AP 39%, MA 11%。按加料顺序先加入液体组分, 再加入镁铝合金(MA), 然后加入硼粉, 在 45 °C 温度下混合搅拌, 其粘度明显增大, 继续搅拌 10 min, 出现丝状粘胶, 至 20 min 后搅拌无法进行。为了减低药浆粘度, 曾采用加稀释剂苯乙烯的方法, 但药浆粘度无丝毫改进, 以至于难以浇注。

配方同上, 硼粉改为 B^{PBT} (10% 的包覆), 同以上的加料顺序, 该配方的药料在硼粉加入初期粘度适中,

药浆的流动性较好, 但加入微米级的氧化剂 AP 后, 粘度增大, 加入 5% 的苯乙烯后, 流动性好转, 然而随着搅拌时间的延长, 苯乙烯的挥发, 粘度又稍有增大。因加入苯乙烯能降低硼粒子在 HTPB 中的运动阻力, 但不能阻止与 HTPB 之间的化学作用。因此苯乙烯仅能使粘度增加速度有一定程度减小。浇铸时药浆可滴、滴下的药条稍有堆积、表面光亮, 固化后的药块表面有一定堆积。

2.2.6 燃烧残渣分析

为确定含硼推进剂的燃烧效率, 根据文献[7]中化学分析方法测定燃烧残渣样品中 B 与 B₂O₃ 的摩尔比以及各种成分在残渣中质量百分比。测试表明, 硼的燃烧效率明显提高, B/MA/AP/HTPB 推进剂中包覆硼与未包覆硼在燃烧后的比例发生了明显的变化, 残渣中 B₂O₃ 和 B 的摩尔比由包覆前的 1 : 22.7 增加到 1 : 8.51。PBT 包覆硼对含硼推进剂的燃烧效率有很大的促进作用, PBT 属于含能粘合剂, 在燃烧时 PBT 的极大放热促进了硼粉的燃烧, 使得较多的硼转化成氧化硼, 从而放出较多地热量。由于其中氧化剂含量、粒度及 MA 含量不同, 可能对推进剂燃烧也稍有影响。

3 结 论

对硼粉包覆的目的是改善含硼推进剂的制药工艺, 降低粘度, 增加含硼量, 提高固体火箭推进剂的能量, 并改进含硼推进剂的燃烧性能。从实验中可以得到以下结论:

- (1) 通过超声波分散采用 PBT 对硼粉进行包覆处理, 较一般机械分散效果好。
- (2) 经 PBT 包覆后的硼粉酸性明显减弱, 平均

