

文章编号: 1006-9941(2007)02-0105-04

DSC-FTIR 联用研究 HTPB/AP 和 HTPB/AP/Al 体系的热分解

施震灏, 刘子如, 陈智群, 赵凤起

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用高压差示扫描量热 (PDSC)、热重 (TG-DTG) 以及热红联用 (DSC-FTIR) 技术研究了 HTPB/AP 复合体系热分解及压力和铝粉对该体系的影响。结果表明, 端羟基聚丁二烯 (HTPB) 包覆去活作用推迟了 AP 的热分解过程, 但 AP 加速了 HTPB 的分解。增大压力和加入铝粉均能加速 HTPB/AP 复合体系的热分解过程, 燃速也因此而提高。同时增大压力也使 HTPB 分解放热产生多峰现象, 而铝粉会抑制该现象。此外, AP 还使 HTPB 发生“后固化”过程, 随着压力的增大, 该过程的固化热也增大。

关键词: 物理化学; 端羟基聚丁二烯 (HTPB); 热分解; DSC-FTIR

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引言

以端羟基聚丁二烯 (HTPB) 为粘结剂的复合推进剂, 综合性能较好, 比冲较高。HTPB 本体粘度低, 力学性能好, 可容纳比较高的固体含量。HTPB 推进剂已经广泛应用于各种火箭、导弹发动机。HTPB 推进剂中含有 86% ~ 88% 固体的高氯酸胺 (AP), 在燃烧中起了决定性的作用, 金属铝 (Al) 粉对提高 HTPB 推进剂燃烧性能起了重要的作用^[1]。因此研究它们的热分解和相互作用对了解燃烧性能和机理有重要的意义。实际上, 人们对 HTPB 推进剂及其组分 (AP、HMX 和 Al) 的相互作用及其与燃烧性能关系已经进行了很多研究^[2-6], 若能对它们的热分解或相互作用的产物及一定压力下的热行为进行较系统研究, 则对 HTPB 类推进剂的燃烧性能的研究会有更大帮助。因此本试验利用热分析与红外联用技术 (简称热红联用), 对 HTPB/AP 和 HTPB/AP/Al 体系的热分解进行了研究。

2 实验

2.1 样品

甲苯二异氰酸酯 (TDI) 交联固化的 HTPB/AP 体系 (质量比为 10 : 60); HTPB/AP/Al 体系 (质量比为 10 : 60 : 5)。

2.2 仪器和试验条件

差示扫描量热 (DSC) 试验是在美国 TA 公司

TA910S 型 DSC 仪上进行, TG-DTG 试验是用 TA 2950 型热重分析仪完成。DSC 试样量约 1 mg, 动态气氛, 氮气流量为 60 mL · min⁻¹, 高压差示扫描量热 (PDSC) 试验通过充高压氮气来调节压力, 铝样品池, 升温速率 β 为 10 °C · min⁻¹。TG-DTG 试样量为 1 ~ 1.5 mg, 氮气流量为 100 mL · min⁻¹, 升温速率 β 为 10 °C · min⁻¹。

热红 (DSC-TGA-FTIR) 联用分析是在德国 Nttsch STA 409 型 DSC-TGA 联合分析仪和 Bruker Equinox 55 型 FTIR 仪上进行, 试样量为约 2 mg, 氮气流量为 100 mL · min⁻¹, 升温速率 β 为 10 °C · min⁻¹, 红外检测器为碲镉汞 (MCT) 型, 分辨率为 4 cm⁻¹, 光谱采集速率为 22.9 files · min⁻¹, 16 scans · file⁻¹, 热分析与红外仪间的气相产物传送连接管和红外原位池温度为 185 °C。

检测气体是通过选取红外特征吸收带进行积分而获得其相对吸收强度随时间 (温度) 分布曲线, 各气体选取的吸收特征带分别为 N₂O 2238 cm⁻¹, CH₂O 1781 cm⁻¹, CO 2176 cm⁻¹, CO₂ 2362 cm⁻¹, H₂O 1615 cm⁻¹。

燃速试验采用燃速靶线法, 试验温度 20 °C, 按国军标 GJB770A - 97 方法 706.1。

3 结果与讨论

3.1 HTPB/AP 的热分解

3.1.1 热分解特征量

图 1 和图 2 分别是 TDI 交联固化 HTPB/AP 体系与 AP 和 HTPB 的 DSC 和 TG-DTG 曲线比较图。属于 AP 分解的放热峰 (367.0 °C) 或质量损失峰 (368.2 °C) 与纯 AP 相比都发生了较大的变化, 混合体系中 AP 高低温分解 DTG 峰温和高温分解 DSC 峰温均移向高温

收稿日期: 2006-05-23; 修回日期: 2006-07-11

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金项目

作者简介: 施震灏 (1982 -), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的热分析和动力学研究。

(低温分解 DSC 峰已与高温分解峰叠合无法区分),显然这与 AP 分解的局部化学性质有关^[7],即 HTPB 被包覆在混合体系中 AP 晶体的表面上,对 AP 上潜在的反应中心有去活化作用。HTPB/AP 体系 DTG 曲线上 228.1 °C 和 276.9 °C 的两个肩峰表明,与 HTPB(DTG 峰温分别为 336.0 °C 和 387.2 °C)相比,HTPB/AP 体系的分解过程大幅度提前,这应该与 HTPB 的“脱羧”和低分子量 HTPB 和热裂解的各种小裂片的蒸发有关。

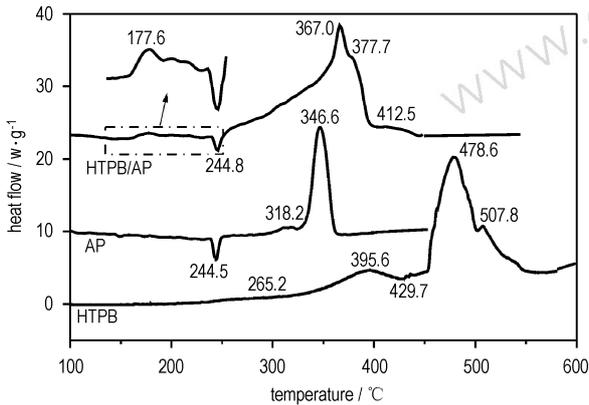


图 1 HTPB/AP 与 AP、HTPB 的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of HTPB/AP, AP and HTPB

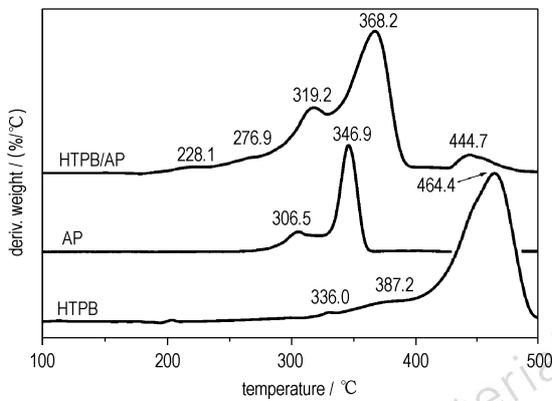


图 2 HTPB/AP 与 AP、HTPB 的 DTG 曲线
Fig. 2 DTG curves of HTPB/AP, AP and HTPB

从图 1 可知,在 AP 转晶吸热峰(244.8 °C)前,混合体系存在一个较明显的放热峰,其峰温在 177.6 °C 处。在相应的温度区间(177.6 °C 左右)未见 DTG 曲线上的质量变化,因此,这被认为是部分 HTPB 的交联、环化或称为“后固化”过程。显然这个过程与 AP 的存在有关。此外,HTPB 分解的主要放热峰(DSC)478.6 °C 和质量损失峰(DTG)464.4 °C 在混合体系中也大大提前。由 TG 曲线(见图 3)经计算可知,图 2 中 HTPB/AP 曲线上 444.7 °C 的 DTG 峰(剩余 HTPB 组分的分解)相应于质量损失 6.2%,以 HTPB 计,则为 43.4%,可见大部分

HTPB 已在 AP 组分分解之前或与之一起分解。

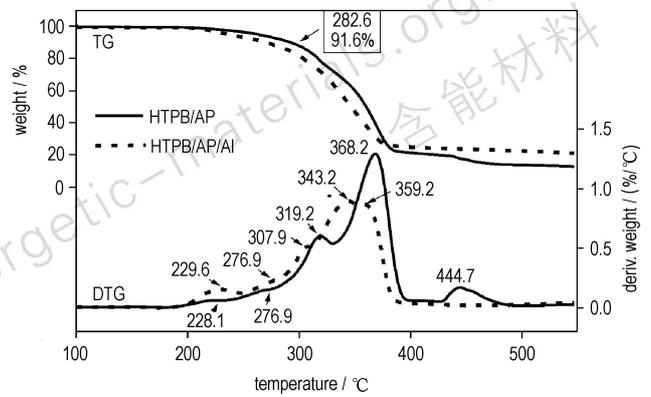


图 3 HTPB/AP 与 HTPB/AP/Al 的 TG-DTG 曲线
Fig. 3 TG-DTG curves of HTPB/AP and HTPB/AP/Al

3.1.2 分解的气体产物

由于 HTPB 和 AP 分解的主要气体产物,除 H₂O 为可能的共同产物外,各分别为含碳和含氮化合物,因此可跟踪检测这些产物,研究它们的分解历程。

图 4 是从热红联用获得的固化 HTPB/AP 分解气体产物的红外相对吸收强度与温度的关系(图中上部是联用分析的 DSC 曲线)。该混合体系中 HTPB 分解气相产物(含碳化合物 CO₂、CH₂O 和 CO,少量含氮交联剂 TDI 分解生成的含氮化合物可忽略)大量地出现在 AP 的分解温度区间(250 ~ 420 °C),就足以证明有大量 HTPB 在 AP 组分分解之前或与之一起分解,这与上述 DSC 和 DTG 的结果是一致的。AP 分解逸出的 N₂O 有两个峰温为 300.1 °C 和 357.7 °C 的红外相对吸收强度峰,表明在混合体系中 AP 仍然有两个可明显区分的两个阶段,这也证明了 DSC 和 DTG 的结果。含碳气相产物

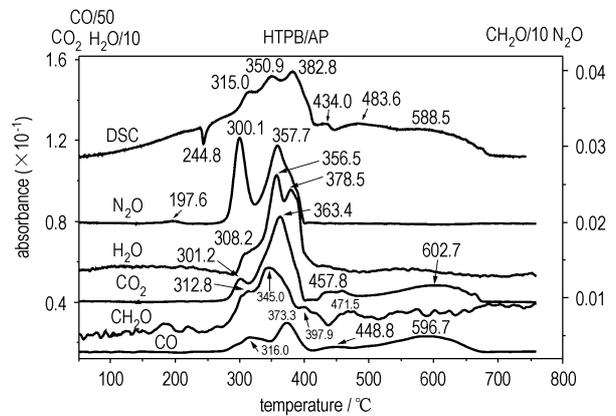


图 4 固化 HTPB/AP 分解气体产物的红外相对吸收强度与温度关系
Fig. 4 Relation of FTIR absorbance to temperature for HTPB/AP gaseous products

(CO_2 、 CH_2O 、 CO) 红外相对吸收强度在 AP 的温度区间 (250 ~ 420 $^\circ\text{C}$) 也存在与 AP 分解对应的两个峰, 这证明它们的产生是由于 AP 分解阶段放出高氧化性中间产物 (如 HClO_4 、 HClO_3 等) 与 HTPB 作用的结果。

另一方面, 从含碳气相产物 (CO_2 、 CH_2O 、 CO) 的红外相对吸收强度随时间分布曲线可知, 仍有部分 HTPB 在较高温度下分解, 这也与 DSC 和 DTG 的结果一致。

在 AP 转晶峰 (此处 DSC 上为 244.8 $^\circ\text{C}$) 前温度区间没有检测到任何气体产物, 这表明此时 AP 和 HTPB 都还未明显地分解, 因此上述 DSC 在此处出现的放热峰不是混合体系的分解, 这为该放热峰被认为是 HTPB “后固化” 的推测提供了另一证据。

3.2 压力和铝粉对 HTPB/AP 热分解的影响

3.2.1 压力的作用

从混合体系 HTPB/AP 的 PDSC 曲线 (见图 5) 可知, 压力的增大使分解过程后移, AP 与 HTPB 分解温度区间的后移与纯组分 AP 的高温分解峰随压力的后移有关^[5]。同时, 在压力作用下第二阶段的分解出现

多峰现象, 而且压力越高多峰现象越严重。这是由于同时存在吸热解聚和放热的氧化反应 (HTPB 或其裂解产物为 AP 的产物所氧化), 因此放热与吸热过程往往交织在一起, 随压力的增大, AP 的高氧化性气相产物的作用增强, 这种情况就愈严重。当然高压也使混合体系的分解热 ΔH_d 有较大的提高, 见表 1。

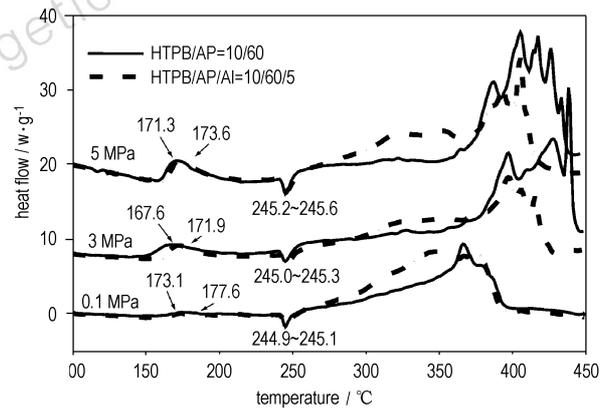


图 5 HTPB/AP 与 HTPB/AP/Al 的 PDSC 曲线
Fig.5 PDSC curves of HTPB/AP and HTPB/AP/Al

表 1 HTPB/AP 和 HTPB/AP/Al 的 PDSC 特征量比较

Table 1 Comparison of the characteristic quantity of HTPB/AP and HTPB/AP /Al

mixed system	p/MPa	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$\Delta H_d/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
HTPB/AP	0.1	177.6	97.6	244.9	322.9	367.0	395.7	1959
HTPB/AP/Al	0.1	173.1	97.2	245.1	347.6	374.9	392.2	1706
HTPB/AP	3	167.6	258.7	245.0	327.6	397.0	440.9	2591
HTPB/AP/Al	3	171.9	232.5	245.3	355.4	397.1	422.3	2617
HTPB/AP	5	171.3	409.9	245.2	322.0	405.0	436.2	2963
HTPB/AP/Al	5	173.6	398.9	245.6	352.7	404.8	414.8	2668

Note: T_p is temperature of exothermic peak, T_c is temperature of crystallization, T_e is final temperature, ΔH is value of exothermic peak, T_p is temperature of curing exothermic peak, T_{p1} is temperature of the first exothermic peak, T_{p2} is temperature of the second exothermic peak, ΔH_c is value of curing peak, ΔH_d is value of decomposition peak.

此外, HTPB “后固化” 过程的固化热 ΔH_c 随压力增大显著增加。若认为 AP 促进了 HTPB 的 “后固化”, 则可以认为是少量 AP 低温分解气相产物催化了这个过程, 压力的提高不利于这些气相产物的逸出, 加强了这种催化作用, 因此 ΔH_c 随压力增大而增加。

3.2.2 Al 粉对 HTPB/AP 体系热分解的作用

3.2.2.1 HTPB/AP/Al 与 HTPB/AP 热分解特征量的比较

从图 5 和表 1 中的数据可知, Al 粉对 AP 转晶温度 (244.9 ~ 245.6 $^\circ\text{C}$) 前的 HTPB “后固化” 过程没有明显的影响。但使 HTPB/AP 混合组分第一阶段的分解放热过程明显加强, 峰温 T_{p1} 由 322.9 $^\circ\text{C}$ 后移至 347.6 $^\circ\text{C}$ 。主要分解过程放热峰的结束温度 T_e 由 395.7 $^\circ\text{C}$ 下降至

392.2 $^\circ\text{C}$ (以 0.1 MPa 为例), 下降幅度随压力的增大而加大, 即分解时间缩短, 分解速率提高。比较 TG-DTG 曲线 (见图 3), 也有同样的结果, 此外, 从图 3 可知 444.7 $^\circ\text{C}$ 的 DTG 峰在 HTPB/AP/Al 已消失, 说明后期分解的 HTPB 或其产物的分解也因 Al 的加入而提前。同时, 在一定压力下, Al 粉使第二阶段分解的 PDSC 多峰减少的趋势, 这可能是由于 Al 参与了 AP 的氧化性气相产物的氧化还原反应, 强烈的放热过程部分掩盖了 HTPB 裂解的吸热过程。

3.2.2.2 HTPB/AP/Al 与 HTPB/AP 热分解气相产物的比较

DSC-FTIR 联用分析获得的 HTPB/AP/Al 体系分解气体产物红外相对吸收强度的温度关系曲线如图 6 所

示,图中上部是联用分析的 DSC 曲线。

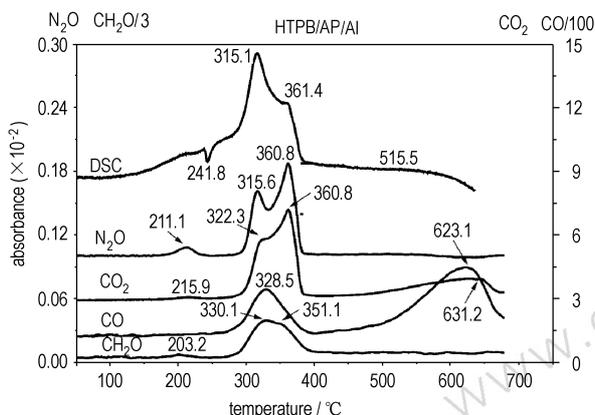


图6 HTPB/AP/Al 分解气体产物的
红外吸收强度与温度关系

Fig. 6 Relation of absorbance to temperature
for HTPB/AP/Al gaseous products

与图4比较可知,Al粉使HTPB/AP混合组分中AP分解的标志性气体产物 N_2O 的三个峰(197.6℃、300.1℃、357.7℃)都后移(211.1℃、315.6℃、360.8℃)。也使标志HTPB分解的 CO_2 在混合组分第一阶段分解的两个峰301.2℃、363.4℃变成322.3℃、360.8℃, CO 由316.0℃和373.3℃合并成328.5℃, CH_2O 由312.8℃和345.0℃变成330.1℃和351.1℃,以致使原可明显分辨的双峰变成单峰或几乎变成单峰。在混合组分的第二阶段(主要为HTPB)分解,也因Al的作用, CO 的逸出量明显增大。此外,加入铝粉后,分解气相产物主要红外相对吸收强度峰的结束温度也都由图4时的大于400℃,下降到图6时的小于400℃,这是Al加速HTPB/AP推进剂分解的又一证明。

3.2.3 Al粉对HTPB/AP体系燃速的作用

HTPB/AP和HTPB/AP/Al的燃速测试结果见表2,由表2可看出加入铝粉后推进剂燃速有所增加。

表2 HTPB/AP和HTPB/AP/Al的燃速

Table 2 Burning rate of HTPB/AP and HTPB/AP/Al

(mm · s⁻¹)

mixed system	p/MPa				
	2	4	6	8	10
HTPB/AP	4.22	5.73	7.44	8.33	9.29
HTPB/AP/Al	5.48	7.13	8.77	10.06	11.01

4 结论

(1) HTPB与AP之间存在强烈的相互作用。由于HTPB的包覆去活作用,使得AP高低温分解DTG峰温和

高温分解DSC峰温均移向高温。另一方面,AP使HTPB分解的主要DSC放热峰和DTG峰大大提前,标志HTPB分解的气相产物大量地出现在AP的分解区域,大部分HTPB已在AP组分分解之前或与AP一起分解。

(2) 虽然压力使HTPB/AP混合体系分解过程后移,但压力也使混合体系的分解热 ΔH_d 有较大的提高。同时,压力使第二阶段的分解出现多峰现象

(3) Al粉使HTPB/AP主要分解过程的放热和气相产物逸出时间缩短,分解速率提高。使气体产物 N_2O (标志AP分解)的三个峰都后移,也使HTPB或其产物的分解提前。同时Al粉有使压力下第二阶段分解的PDSC多峰减少的趋势。

(4) AP催化了部分HTPB的“后固化”过程,压力的增大增强了该过程,但Al粉对HTPB“后固化”过程没有明显的影响。

参考文献:

- [1] 夏强,李疏芬,王桂兰,等. 超细铝粉在AP/HTPB推进剂中的燃烧研究[J]. 固体火箭技术,1994,17(4): 35-42.
XIA Qiang, LI Shu-fen, WANG Gui-lan, et al. Combustion research on superfine aluminium powder in AP/HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1994, 17(4): 35-42.
- [2] Yano Y, Kubota N. Combustion of HMX-CMDB propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1985, 10: 192-196.
- [3] Cohen N S. A pocket model for aluminium agglomeration in composite propellants[J]. *AIAAJ*, 1983, 21(5): 720.
- [4] 江兴宏,李葆萱,王克修,等. 复合推进剂燃烧性能与组分热分解特性的关系实验研究[J]. 固体火箭技术,1992,19(2): 53-62.
JIANG Xing-hong, LI Bao-xuan, WANG Ke-xiu, et al. Experimental study of the correlation between combustion of solid composite propellant and thermal decomposition of its components[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1992, 19(2): 53-62.
- [5] 周学刚. 高性能特性丁羟推进剂研究[J]. 推进技术,1996,17(2): 71-76.
ZHOU Xue-gang. A research on HTPB propellant with high performance[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1996, 17(2): 71-76.
- [6] 邓鹏图,田德余,唐宋清,等. 含铜催化剂对RDX/AP/HTPB推进剂燃烧特性的影响[J]. 火炸药学报,1996,19(2): 1-3.
DENG Peng-tu, TIAN De-yu, TANG Song-qing. The effect of copper-containing catalysts on combustion characteristics of AP/RDX/HTPB composite propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1996, 19(2): 1-3.
- [7] 刘子如,阴翠梅,孔扬辉,等. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 75-79.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. The thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 75-79.

(下转 117 页)

(2) 包覆后的黑火药撞击感度降低 60%、摩擦感度降低 57%, 静电感度降低 56%, 真空安定性、爆发点、火焰感度、输出特性参数与包覆前相当。

参考文献:

- [1] Blau R J. Moisture resistant black powder substitute, methods for its production in granular form and the resulting ballistic properties[A]. Proceedings of the 18th International Pyrotechnics Seminar[C], New Jersey, 1992: 553 - 562.
- [2] Low humidity uptake solid pyrotechnic compositions and methods for making the same[P]. US 0148541 A1. 2002.
- [3] Lang K, Sourirajan S, Matsuura T, et al. A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing[J]. *Desalination*, 1996(104): 185 - 196.
- [4] Hussain G, Rees G J. Combustion of black powder, Part IV: Effect of carbon and other parameters[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992(17): 1 - 4.
- [5] Voigt H W, Downs D S. Holographic observation of black powder combustion[A]. 16th JANNAF Combustion Meeting[C], Monterey, California, 1979.
- [6] Griffiths, Trevor. Dynamic vapour sorption studies of pyrotechnics[A]. Int Annu Conf ICT[C], 2001.
- [7] Kosanke K B, Kubota N, Sturman B, et al. Pyrotechnic Chemistry[M]. Journal of Pyrotechnics, Inc. USA, 2004.
- [8] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. DU Zuo-dong. Chemistry of Organic Silicon[M]. Beijing: High Education Press, 1990.

Study on Moisture-Resistant Black Powder

CUI Qing-zhong¹, JIAO Qing-jie², REN Hui², YANG Rong-jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The black powder were coated with GZ-1 type silicon resin. Structure and morphology of the coated black powder were characterized by SEM. Combustion behaviors were studied by measuring sensitivities and output properties. The results show that coating agent is firmly coated on the surface of black powder, and moisture absorption of the coated black powder is reduced by about 58%, and impact sensitivity, friction sensitivity and electrostatic sensitivity are reduced by about 60%, 57% and 56%, respectively. However, flame sensitivity and output properties of the powder with and without coating are almost same.

Key words: military chemistry; black powder; surface coating; moisture absorption; sensitivity; combustion property

(上接 108 页)

Thermal Decomposition of HTPB/AP and HTPB/AP/Al Studied by DSC-FTIR

SHI Zhen-hao, LIU Zi-ru, CHEN Zhi-qun, ZHAO Feng-qi

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

Abstract: The thermal decomposition of HTPB/AP composite propellants and the influence of pressure and Al powder on the thermal decomposition were investigated by PDSC, TG-DTG and simultaneous DSC-FTIR. The results show that the thermal decomposition of AP component in HTPB/AP is delayed due to the coating deactivation of HTPB on AP. The thermal decomposition of HTPB component is accelerated with AP. The thermal decomposition of HTPB/AP system can be accelerated by both the pressure and Al, and the burning rate is increased as well. The pressure causes a phenomenon of multiple peaks which appear on DSC curves of the thermal decomposition for HTPB component, but Al can restrain the phenomenon. Furthermore, the "after-solidify" process of HTPB result from AP component and the pressure strengthens this process.

Key words: physical chemistry; HTPB; thermal decomposition; DSC-FTIR