

文章编号: 1006-9941(2014)06-0762-05

AlH₃ /GAP 混合体系的热解特性

李磊¹,程新丽¹,牛菲²,李军¹,赵孝彬¹

(1. 航天工业固体推进剂安全技术研究中心,湖北襄樊 441003; 2. 武汉大学化学与分子科学学院,湖北武汉 430072)

摘要: 采用原位傅里叶红外光谱法 (FTIR) 研究了 AlH₃/聚叠氮缩水甘油醚 (GAP) 混合体系的热解特性。结果表明: AlH₃ 在 100 °C 开始分解,180 °C 达最大分解速率,250 °C 左右分解完全; GAP 在 200 °C 左右叠氮基开始裂解,并形成亚胺中间体,主链的完全解聚相对滞后; AlH₃ 改变了 GAP 的分解历程,AlH₃/GAP 在 170 °C 开始分解,而且在分解过程中没有出现 C=N、C=O 等不饱和键,推测是由于 AlH₃ 具有较强的还原性。

关键词: 物理化学; AlH₃/聚叠氮缩水甘油醚 (GAP); 热分解特性; 傅里叶红外光谱法 (FTIR)

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.010

1 引言

复合固体推进剂综合性能良好、使用温度范围较宽、能量较高。金属燃料的质量含量占整个复合推进剂的 20% 左右,因此选择更高能量的燃料是有效提升复合固体推进剂能量的方法之一。目前,用于复合固体推进剂配方中的燃料主要是铝粉,而三氢化铝 (AlH₃) 相对于铝粉具有燃烧热更高、可产生小分子气体等优点,是固体推进剂的理想燃料^[1-3]。聚叠氮缩水甘油醚 (GAP) 是一种新型的用于固体火箭推进剂的粘合剂,它较高的密度 (1.3 g·cm⁻³) 和生成焓 (+154.6 kJ·mol)。GAP 还具有燃气无腐蚀性、特征信号低、燃温低、感度低等突出优点,与推进剂常用粘合剂如端羟基聚丁二烯,聚醚胺,聚乙二醇相比,GAP 在较低温度便开始分解,产生富燃料的热解产物,它是研制高能量、钝感和低特征信号推进剂的主要材料之一^[4-5]。AlH₃ 和 GAP 结合使用能较大幅度提高固体推进剂能量,但是目前还未见 AlH₃/GAP 混合体系的热安定性报道,因此研究 AlH₃/GAP 高能体系的热解行为具有重要意义。

原位红外光谱技术已经成为研究材料热分解动力

学的重要手段,由此可以得到材料分解过程中的大量信息。本研究通过原位傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术研究了 AlH₃/GAP 混合体系的热分解行为,旨在探讨 AlH₃/GAP 混合体系在推进剂中使用的热安定性。

2 实验部分

2.1 实验样品

AlH₃ (纯度 99%), GAP, 平均分子量 3000, 均为航天四十二所制备; AlH₃/GAP 按质量比 2 : 1 充分混合。

2.2 试验测试

仪器: 傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电公司 5700 型 (带变温附件)。

制样方式: AlH₃、AlH₃/GAP 采用溴化钾压片法; GAP 采用溴化钾涂片法。

测试条件: 在空气气氛中扫描 20 次, 然后进行光谱累加。扫描范围为 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 升温范围 20~320 °C, 升温速率 2 °C·min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 AlH₃ 的热分解行为

图 1a 为 AlH₃ 在 30~320 °C 下的原位 FTIR 光谱图, 图 1b 为主要特征峰强度随温度的变化曲线。从图 1a 中可以清晰地看出, 随着温度的升高, 低波数段 (1500~400 cm⁻¹) 的波谱基线显著抬高, 这是由于

收稿日期: 2013-12-12; 修回日期: 2014-02-09

基金项目: 总装“十二五”预先研究项目 (51328040101)

作者简介: 李磊 (1987-), 男, 在读研究生, 主要从事固体推进剂安全性研究。e-mail: lilei2009e@163.com

通信联系人: 赵孝彬 (1973-), 男, 研究员, 主要从事含能材料安全技术研究。e-mail: zxb73525@sina.com

AlH₃的分解生成 Al, Al 暴露在空气中不断被氧化, 而氧化铝的红外吸收较强所致。图 1b 为 AlH₃ 主要特征峰 1722, 876, 673 cm⁻¹ 峰强度随温度的变化曲线。从图 1b 中可以看出, 温度升至 100 °C 时, 特征峰强度缓慢减弱, 说明 AlH₃ 开始缓慢释氢, 180 °C 左右时释氢速率达最大, 250 °C 基本释氢完全; 特征峰强度随温度的变化曲线呈 S 型, 为典型的自催化反应, 同文献报道^[6-8] AlH₃ 的释氢过程基本一致。

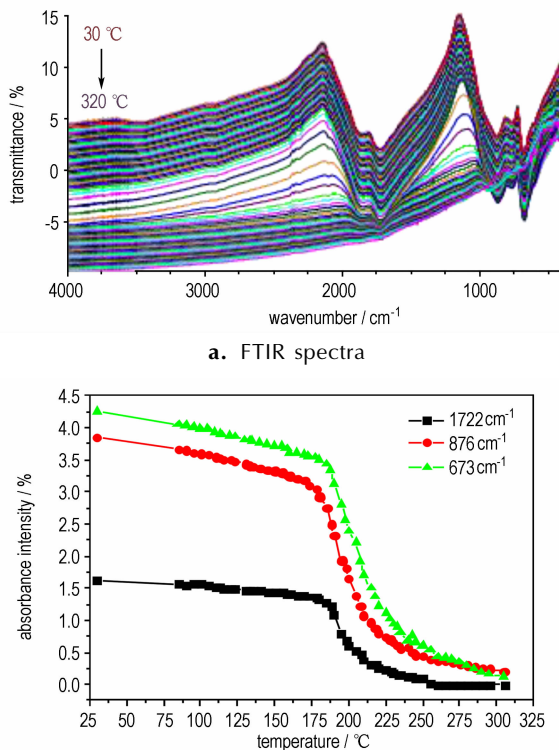


图 1 AlH₃ 分解的凝聚相产物的 FTIR 图谱以及特征峰强度随温度变化曲线

Fig. 1 FTIR spectra of residues from thermal decomposition of AlH₃ and intensity of characteristic peak changing with temperature

3.2 GAP 的热分解行为

图 2 为 GAP 在 30 ~ 320 °C 范围内的原位 FTIR 光谱图, 由于 265 °C 前后峰形发生了显著变化, 为便于观察, 将其分列于图 2a 和图 2b 中。从图 2a 中可以看出, 在 30 ~ 263 °C 下 GAP 的峰形基本不变, 只是相应的特征峰强度随温度有不同程度的减弱。从图 2b 中可看出, 在 265 ~ 320 °C 不仅峰强度有减弱, 峰形也有较大的变化, 尤其是在低波数 (1800 ~ 400 cm⁻¹), 说明此温度范围内 GAP 发生了复杂的反应。

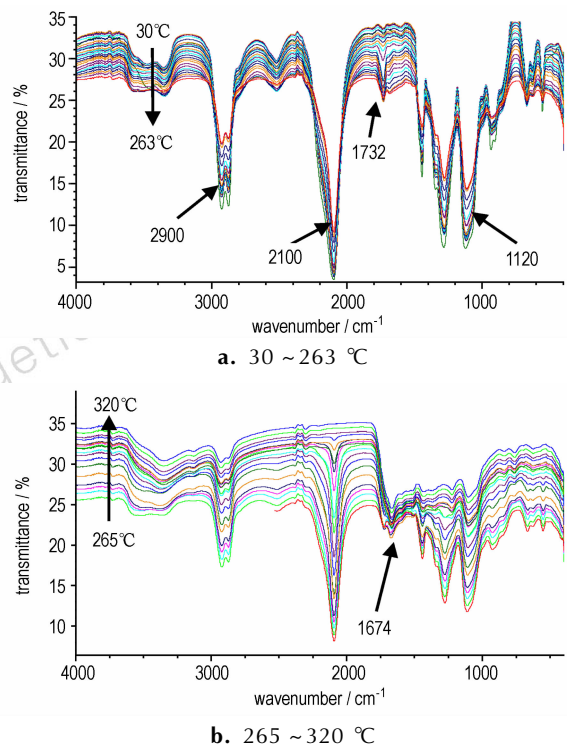
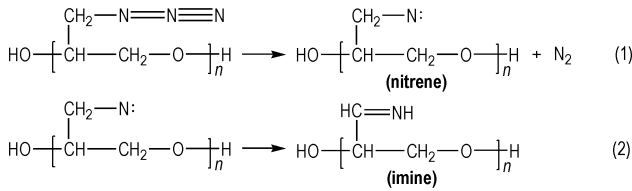


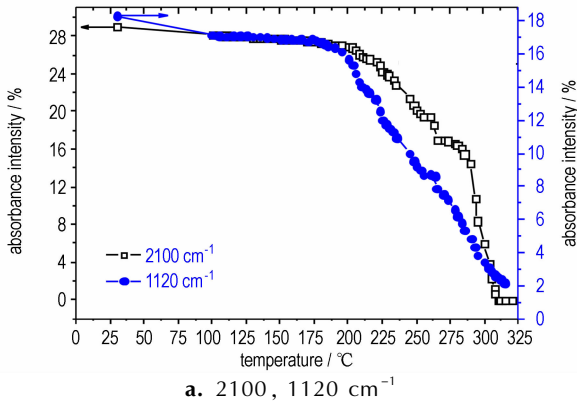
图 2 GAP 分解的凝聚相产物的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of residues from thermal decomposition of GAP

图 3 为 GAP 中典型特征峰的峰强度随温度变化曲线。由图 3a 中可以看出, 叠氮基 (-N₃) 的特征峰 (2100 cm⁻¹) 在 200 °C 之前强度基本保持不变, 温度升至 200 °C, 吸收强度开始降低, 即叠氮基开始发生反应生成自由基或产物, 在 250 °C 左右下降速率达到最大, 310 °C 完全消失; C—O—C (1120 cm⁻¹) 特征吸收峰强度在 190 °C 开始降低, 下降较 -N₃ 缓慢; 结合图 3b 可知, 在 190 °C 左右 C=O (1732 cm⁻¹) 吸收峰出现并逐渐增强, 208 °C 时吸收达到最大, 之后开始下降, 在 270 °C 左右消失; 220 °C 时出现新峰 1674 cm⁻¹, 可能为 C=N (1670 cm⁻¹) 或烯醛 C=O—C=O (1679 cm⁻¹) 的吸收峰, 但由于 C=O 的吸收峰在 200 °C 已经出现, 故此峰应为 C=N 的吸收峰, 该峰峰强度随温度升高迅速达到最大吸收强度, 随后缓慢降低, 在测试温度范围内未完全消失。

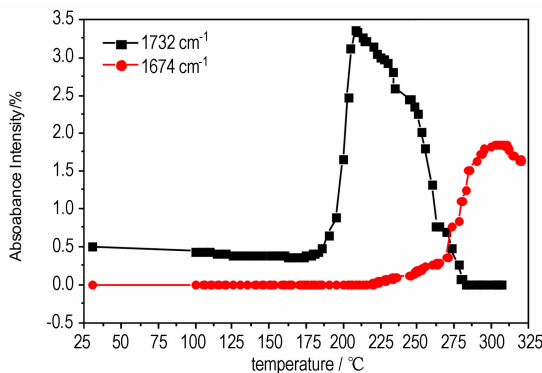
特征基团 C—O—C 吸收峰的消失迟于 -N₃ 峰消失和 C=N—H 峰的出现, 这说明在 -N₃ 基团发生分解的同时, GAP 主链也开始解聚, 但解聚速率明显低于 -N₃ 的裂解, 此过程同国内外研究者^[9-11] 报道的结果基本一致:



即, GAP 首先通过叠氮基的断裂形成氮宾自由基, 然后氮宾自由基经过氢转移形成亚胺中间体, 最后亚胺中间体裂解形成最终产物。



a. 2100, 1120 cm^{-1}



b. 1732, 1674 cm^{-1}

图 3 GAP 特征吸收峰强度随温度的变化曲线

Fig. 3 Characteristic absorption peak intensity of GAP changing with temperature

3.3 AlH_3/GAP 混合体系

图 4 为 AlH_3/GAP 在 30~320 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的原位 FTIR 光谱图。通过对比图 1 和图 2, 将 1732 cm^{-1} 归属于 AlH_3 的特征峰, 此峰在 GAP 的作用下峰形变宽。2104 cm^{-1} 归属于 GAP 叠氮基的特征峰, 在 AlH_3 的作用下峰形较单纯 GAP 尖锐。673 cm^{-1} 难以归属, AlH_3 和 GAP 在此处都有不同程度的吸收, 但是峰形与 AlH_3 在此处的吸收峰相似。1128 cm^{-1} 处的吸收峰为 GAP 中 C—O—C 骨架的特征峰, 峰形不变, 位移向高波数移动 8 cm^{-1} 。

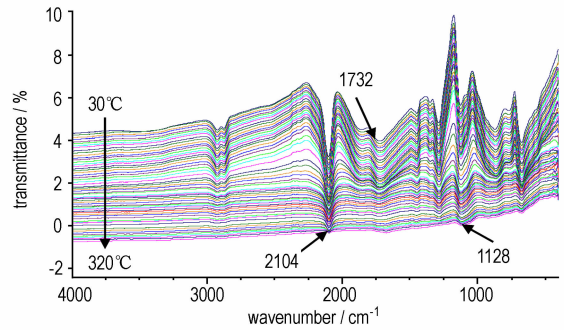


图 4 AlH_3/GAP 混合体系分解的凝聚相产物 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of condensed phase product from thermal decomposition of AlH_3/GAP

图 5 为 AlH_3/GAP 混合体系中 GAP 特征峰强度随温度变化的曲线。叠氮基的特征吸收峰 2104 cm^{-1} 和 C—O—C 骨架特征峰 1128 cm^{-1} 在 170 $^{\circ}\text{C}$ 之前几乎都保持不变, 在 170~225 $^{\circ}\text{C}$ 之间两者同时迅速减弱, 直至两者同时消失。不同于单纯 GAP 的分解过程, C—O—C 骨架分解缓慢, 完全分解温度滞后于叠氮基完全裂解温度, 说明 AlH_3 的存在加速了 GAP 侧链的裂解, 使 GAP 的主链和侧链的裂解同时发生、同时完成。

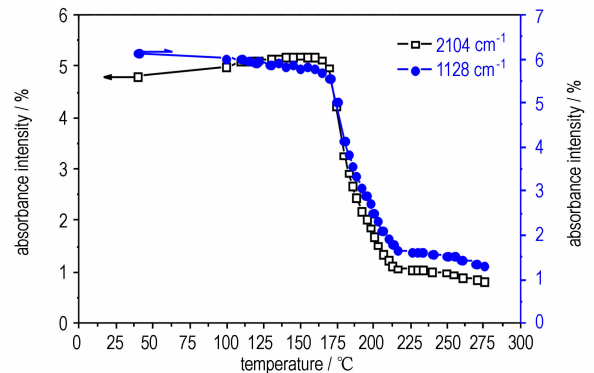
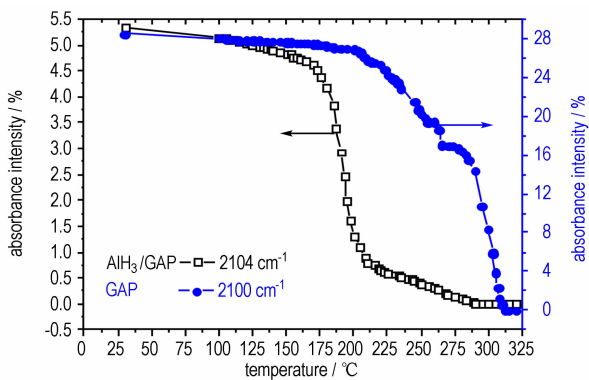


图 5 AlH_3/GAP 中 GAP 特征峰强度随温度的变化曲线

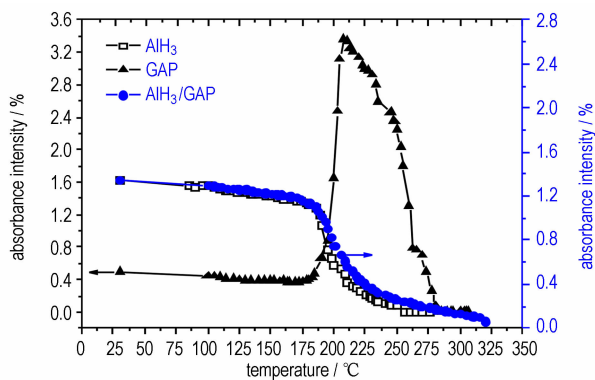
Fig. 5 Intensity of characteristic peak changing with temperature of GAP from AlH_3/GAP

图 6a 为 AlH_3/GAP 体系和 GAP 中叠氮基吸收强度随温度的变化规律。由图 6a 可知, AlH_3 使 GAP 叠氮基的特征峰向左移动了 4 cm^{-1} , 170 $^{\circ}\text{C}$ 开始降低, 并迅速达到最大下降速率, 完全消失也从 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右提前至 275 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 即叠氮基在 170 $^{\circ}\text{C}$ 开始裂解, 并迅速裂解完全, 进一步说明 AlH_3 不仅促进了 GAP 主链的裂解还对叠氮基侧链的分解有较强的促进作用。图 6b 为 AlH_3 、GAP 和 AlH_3/GAP 体系中 1730 cm^{-1}

左右特征峰的变化规律。AlH₃ 1722 cm⁻¹ 归属为 Al-H 的振动峰, 100 °C 开始缓慢降低, 180 °C 时达到最大下降速率, 250 °C 基本消失; GAP 在 195 °C 出现此峰, 迅速达到最大吸收强度, 并在 270 °C 左右消失; 在 AlH₃/GAP 混合体系中, 此峰移动至 1732 cm⁻¹, 在测试温度范围内, 此峰的变化过程和单纯 AlH₃ 一致, 说明 AlH₃/GAP 体系在裂解过程中没有产生亚胺、羰基等不饱和基团。



a. AlH₃/GAP at 2104 cm⁻¹



b. AlH₃, GAP AlH₃/GAP at 1730 cm⁻¹

图6 AlH₃、GAP 和 AlH₃/GAP 混合体系特征峰强度随温度变化对比图

Fig.6 Intensity of characteristic peak changing with temperature of AlH₃, AlH₃/GAP and GAP

综上所述, 在空气气氛下 AlH₃ 较强的还原作用不仅加速了 GAP 侧链的分解, 使其分解过程不经过亚胺等不饱和基团, 而且对 GAP 主链的裂解也有较强的促进作用, 这种作用严重影响了 AlH₃ 与 GAP 混合体系的热安定性; 但是 GAP 对 AlH₃ 的作用不明显, 还需进一步研究。

4 结论

(1) 在 2 °C · min⁻¹ 的升温速率下, AlH₃ 在 100 °C 开始缓慢释氢, 在 180 °C 时释氢速率达到最大, 并在

250 °C 释氢基本完成, 为典型的自催化反应;

(2) GAP 首先发生叠氮基的裂解反应形成亚胺中间体, 主链的解聚反应滞后于叠氮基的断裂反应;

(3) 在空气气氛下, AlH₃ 改变了 GAP 的分解历程, 使 GAP 的起始分解大幅提前, 并且不经过亚胺阶段, 直接被还原成伯胺, 主链和叠氮基的分解几乎同时发生, 这种较强的作用主要是因为制样过程中经过充分的研磨, 破坏了 AlH₃ 表面保护层, 使得亚稳态的 AlH₃ 反应活性增加。因此为了保证 AlH₃/GAP 混合体系的热安定性, 对 AlH₃ 的表面处理尤为重要。

参考文献:

- [1] Luigi T D, Luca R, Charles K, et al. Ballistic characterization of AlH₃-Based propellants for solid and hybrid rocket propulsion [J]. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2009 (45): 1-14.
- [2] Air force rocket propulsion laboratory high energy propellant ingredient research and development [R]. AD30816, 1966.
- [3] Bazyn T, Eyer R, Krier H. Combustion characteristics of aluminum hydride at elevated pressure and temperature [J]. *Propulsion and Power*, 2004, 20(3): 427-432.
- [4] Yehuda H, Yeshayahu B E. Infrared laser-induced decomposition of GAP [J]. *Combustion and Flame*, 1994, 96(3): 212-220.
- [5] Arisawa H, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 71. structure-decomposition and kinetic relationships in flash pyrolysis of GAP [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 112: 533-544.
- [6] Ikeda K, Muto S, Tatsumi K, et al. Dehydrating reaction of AlH₃: in situ microscopic observations combined with thermal and surface analyses [J]. *Nanotechnology*, 2009 (20): 1-4.
- [7] Giannasi A, Colognesi D, Fichtner M, et al. Temperature behavior of the AlH₃ polymorph by in-situ investigation using high resolution Raman Scattering [J]. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 691-699.
- [8] Ismail IMK, Hawkins T. Kinetics of thermal decomposition of aluminium hydride: I-non-isothermal decomposition under vacuum and in inert atmosphere [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 439: 32-43.
- [9] 王天放, 孙运兰, 李疏芬. GAP 和 GAP/B 的红外光谱和热分析研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(6): 1023-1025. WANG Tian-fang, SUN Yun-lan, LI Shu-fei. FTIR and thermal analysis study of GAP and GAP/B [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(6): 1023-1025.
- [10] 张腊堂, 刘子如, 王晓红. 红外光谱法研究 GAP 的热分解 [J]. *固体火箭技术*, 2010, 33(5): 549-553. ZHANG La-ying, LIU Zi-ru, WANG Xiao-hong. An investigation on thermal decomposition mechanism of AlH₃/GAP by FTIR spectroanalysis [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(5): 549-553.
- [11] 陈智群, 潘清, 张敏. 光谱法研究 GAP 热分解机理 [J]. *含能材料*, 2003, 11(3): 158-162. CHENG Zhi-qun, PAN Qing, ZHANG Min. An investigation on thermal decomposition mechanism of GAP by spectroanalysis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 158-162.

Pyrolysis Characteristic of AlH_3 /GAP System

LI Lei¹, CHENG Xin-li¹, NIU Fei², LI Jun¹, ZHAO Xiao-bin¹

(1. Research Center of Solid Propellant Safety Technology of Aerospace Industry, Xiangyang 441003, China; 2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The thermal decomposition of AlH_3 , glycidyl azide polymer (GAP) and AlH_3 /GAP mixed system were studied by in-situ thermolysis-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) coupling techniques. Results show that AlH_3 begins to decompose when temperature raises to 100 °C and the decomposition rate reaches the maximum at 180 °C. The azide group of GAP begins to cleavage to imine intermediate at about 200 °C. The main chain of GAP completely depolymerization is lagging behind. The decomposition process of GAP is changed by AlH_3 . AlH_3 /GAP system loses mass when temperature raise to 170 °C, and during the decomposition of AlH_3 /GAP, Such unsaturated bonds as C=N and C=O are not observed. The possible reason is the strong reduction of AlH_3 .

Key words: physical chemistry; AlH_3 / glycidyl azide polymer (GAP); thermal decomposition characteristics; fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.010



向审稿人致谢

2014年,在各级领导的关心和各位同行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,编辑部特向在2013年11月13日~2014年11月10日为本刊审阅稿件的各位审稿人(以汉语拼音为序)致谢!

安立超 安二峰 霸书红 白颖伟 毕福强 蔡从中 蔡华强 曹端林 曹一林 常双君 陈捷 陈朗 陈利魁
 陈利平 陈鹏万 陈清畴 陈树森 陈网桦 陈小伟 陈智群 程广斌 池旭辉 褚恩义 丛昱 邓琼 丁雁生
 丁玉奎 董海平 堵平 杜仕国 段晓惠 段卓平 方东 方文军 冯晓军 冯增国 符全军 傅华 高大元
 葛红光 葛忠学 贡雪东 顾文彬 关华 郭朋林 韩克华 韩民国 韩勇 韩志跃 郝海霞 何卫东 胡荣祖
 胡松启 胡小华 胡延臣 黄靖伦 黄明 黄平 黄生洪 黄文尧 黄寅生 黄勇 黄振亚 黄志萍 贾传强
 贾瑛 蒋榕培 蒋小华 焦清介 解立峰 金大勇 金柯 居学海 李洪珍 李吉祯 李加荣 李敬明 李军
 李亮亮 李生华 李伟兵 李永祥 李战雄 李志敏 厉刚 梁增友 廖龙渝 刘波 刘大斌 刘少武 刘亚青
 刘玉存 龙源 龙新平 卢斌 卢芳云 卢先明 卢永刚 鲁国林 陆明 陆欣 吕春绪 罗军 罗运军
 马宏昊 马小兵 马中亮 孟征 孟子晖 米镇涛 牟金磊 南宝江 倪培君 聂福德 潘汽配 潘清 潘勇
 庞爱民 庞思平 庞维强 裴重华 彭金华 彭汝芳 彭新华 钱立新 钱新明 强洪夫 乔相信 任慧 荣吉利
 邵自强 沈瑞琪 沈兆武 盛涤伦 宋锦泉 宋浦 苏昌银 孙成辉 孙占峰 谭碧生 谭多望 谭惠民 唐承志
 田德余 涂小珍 万代红 汪斌 王保国 王伯良 王伯周 王海福 王浩 王军 王涪 王晓 王晓川
 王晓东 王晓峰 王新德 王焯军 王玄玉 王英红 王育维 王占江 王肇中 韦兴文 魏光辉 魏建国 魏学涛
 温茂萍 温玉全 闻利群 吴立志 吴耀国 吴玉凯 武双章 向永 肖金武 肖正刚 熊鹰 胥会祥 徐抗震
 闫华 严楠 阳世清 杨光成 杨军 杨立军 杨利 杨威 杨毅 姚维尚 叶迎华 叶志文 仪建华
 易文斌 郁红陶 郁卫飞 袁志华 曾贵玉 曾庆轩 张朝阳 张存林 张公正 张国防 张建国 张江波 张景林
 张军 张蒙正 张明安 张奇 张蕊 张同来 张为华 张伟斌 张炜 张先锋 张晓玉 张玉成 张跃军
 赵凤起 赵尚向 赵晓东 赵孝彬 智小琦 钟发春 周彬 周集义 周霖 周美林 周阳 周遵宁 朱顺官
 朱卫华 祝明水

《含能材料》编辑部

二〇一四年十二月