

文章编号: 1006-9941(2007)04-0341-04

## 硼粉中和改性对 B/HTPB 混物流变性能影响研究

胥会祥, 赵凤起, 李勇宏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**为减少硼粉表面的  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  酸性杂质, 无定形硼粉分别用氨水气相(B-1)、氨水液相(B-2)和 NaOH 溶液(B-3)进行了中和处理。通过 HAAKE 流变仪研究了中和硼粉 B-1、B-2 和 B-3 与 HTPB 混合物的流变特性, 结果表明, 随混合时间增加, B-1/HTPB 混合物的表观黏度和屈服值增加快, B-2/HTPB 混合物增加缓慢, B-3/HTPB 混合物几乎不变。通过酸度、TG、IR、XRD 等测试探讨了三种中和处理硼粉的机理, 结果表明, B-1/HTPB 流变性能的改善是由于硼粉表面物理吸附了  $NH_3$ , 其可能隔绝了  $H_3BO_3$  与 HTPB 的反应, 而在混合过程  $NH_3$  的脱附使 B-1/HTPB 混合物凝胶, 流变性能变差, B-2/HTPB 混物流变性能的改善可能由于硼粉表面酸性  $H_3BO_3$  杂质与氨水生成了少量水溶性化合物, B-3/HTPB 混合物良好的流变性能是由于 NaOH 溶液中和处理硼粉过程生成了水溶性的  $NaBO_2$ , 使硼粉表面的  $H_3BO_3$  杂质含量降低。

**关键词:** 分析化学; 含硼富燃料固体推进剂; 中和处理的硼粉; 流变性能; 改性机理

**中图分类号:** TJ763; V512

**文献标识码:** A

### 1 引言

硼的燃烧热大, 单位质量热值 ( $58.3 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 高于已实际应用的金属组分; 密度高 ( $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), 容积热值最高, 几乎是碳氢燃料的三倍; 硼燃烧产物在喷管流动过程中呈气态, 减小了两相流损失, 流动过程优于铝镁, 因此, 硼是高能富燃料推进剂较合适的燃料。在目前几种黏合剂中, HTPB 黏合剂不仅具有良好的理化性能, 而且 C、H 含量是现有黏合剂中最高的, 能大幅度提高富燃料推进剂的能量水平。但以镁还原硼酸得到的无定形硼粉含有  $MgO$ 、 $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  等杂质, 当 B 与 HTPB 混合时生成高黏度的悬浮体系, 随着搅拌会形成弹性丝状凝胶而导致工艺恶化, 对该现象机理的研究认为硼粉表面杂质  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  与 HTPB 中的羟基反应生成硼酸酯, 导致 B/HTPB 的凝胶化<sup>[1]</sup>。

为解决 B/HTPB 凝胶反应问题, 已研究过多种硼粉处理方法<sup>[2-7]</sup>, 如 AP 包覆、GAP 包覆、团聚等, 但研究表明上述方法不能完全解决 B/HTPB 推进剂的工艺问题。为减少硼粉表面  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  酸性杂质, 本研究用氨水、NaOH 溶液对硼粉进行表面改性, 为硼粉处理提供借鉴。

### 2 实验

#### 2.1 硼粉的中和处理

B-1: 在砂芯漏斗中加入 100 g 无定形硼粉原料(B-0),

向滤瓶中加入 200 mL 浓度为 25% 的氨水, 室温下让  $NH_3$  逸出、穿过硼粉表面来改变表面性能, 室温静置处理 7 d。

B-2: 在烧瓶中加入 400 mL 浓度为 25% 的氨水和 100 g 硼粉, 室温搅拌反应 16 h, 密封防止  $NH_3$  逸出, 反应完毕过滤、干燥。

B-3: 在烧瓶中加入 300 mL NaOH 溶液 (1 mol/L) 和 100 g 硼粉, 60 °C 搅拌反应 4 h 后过滤, 将清洗提纯的滤饼 70 °C 烘干, 蒸发滤液并收集残留物待测。

#### 2.2 性能表征

**流变性能实验:** 将 HTPB 黏合剂与改性 B 以 6: 4 的质量比混合均匀, 50 °C 保温 0.5 h 后用 HAAKE 公司 RS-300 流变仪进行 B/HTPB 流变性能测试, 第一次测试装样品后每隔 1 小时连续不断地测试。采用同轴圆筒 Z31 测试系统,  $R_a = 21.7 \text{ mm}$ ,  $R_i = 15.72 \text{ mm}$ 。以屈服值及剪切速率为  $10 \text{ s}^{-1}$  时的表观黏度表征 B/HTPB 的流变性能。

**pH 值测试:** 上海精密科学仪器有限公司 PHS-25 数显 pH 计测量蒸馏水和硼粉悬浮液的 pH 值。在 5g 硼粉中依次加入 25, 8.3, 16.7, 50 mL 蒸馏水, 配置成浓度为 20%、15%、10%、5% 的悬浊液, 搅匀、静置 2 h 后测试悬浮液的 pH 值。测量前用 3 mol/L 的 KCl 缓冲液浸泡测量电极 24 h, 碱性溶液采用四硼酸钠缓冲液标定, 酸性溶液采用邻苯酸氢钾缓冲液标定。

**热重(TG)分析:** 美国 TA 公司 2950 型热重分析仪, 测试气氛为流动  $N_2$ , 流量 60 mL/min, 升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

**IR 分析:** 美国 Nicolet 公司 NEXUS870 型红外光谱仪对改性硼粉进行红外光谱分析, KBr 压片, 图谱分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

**X 射线衍射分析:** 对 NaOH 溶液清洗残留物定性通

收稿日期: 2006-11-13; 修回日期: 2007-02-12

基金项目: 重点实验室基金课题(9140C35030106ZS3504)

作者简介: 胥会祥(1974 - ), 博士生, 从事富燃料推进剂、高能推进剂配方和工艺研究。e-mail: xhx204@yahoo.com.cn

过 XRD 测试完成。XRD 表征用日本理学公司 D/MAX-2400 型 X 光粉末衍射仪,  $\text{Cu K}\alpha$  (0.1504 nm) 辐射源, 扫描角度为  $5^\circ \sim 90^\circ$ , 功率 4.8 kW, 以 JCPCD 确定组成。

X 射线荧光光谱分析: 德国 Bruker 公司 S4 PIONEER 型 X 射线荧光光谱仪分析硼粉的纯度, 制样用压片法。

### 3 结果及讨论

#### 3.1 B/HTPB 的流变性能

中和 B 与 HTPB 黏合剂混合物的屈服值和表观黏度随时间的变化曲线见图 1、2。

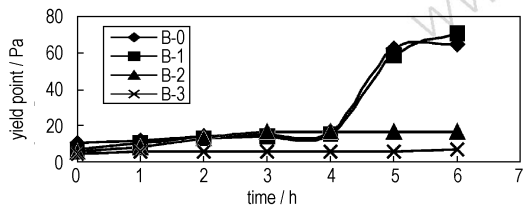


图 1 中和 B 在 HTPB 黏合剂中的屈服值变化趋势

Fig.1 The trend of yield point to neutralised boron in HTPB binder

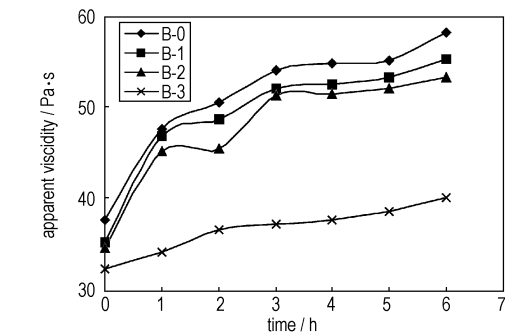


图 2 中和 B 在 HTPB 黏合剂中的表观黏度增长趋势

Fig.2 The trend of apparent viscosity to neutralised boron in HTPB binder

由图 1、2 可见, B-0 与 HTPB 混合物在  $50^\circ\text{C}$  下表观黏度和屈服值持续增长, 4 h 后屈服值增长幅度较大, 两个指标均高于中和处理硼粉, 同时观察到,  $50^\circ\text{C}$  放置 24 h 将发生凝胶反应, 说明硼粉不经处理, B/HTPB 混合物的流变性能差, 而经过几种改性处理, 硼粉与 HTPB 混合物的流变性能有不同程度的改善。

B-1、B-2 与 HTPB 混合物的屈服值 4 h 内的增幅较小, 但在 4 h 后 B-1 的增幅大, 与 B-0 相当; B-1、B-2 的表观黏度增幅均较大, 变化趋势也接近 B-0, 表明 B-1 处理方法效果较差。B-3 的表观黏度及屈服值低且增幅小, 表明 B/HTPB 混合物具有良好的流变性能, 该处理方法效果最好。

#### 3.2 中和处理对 B/HTPB 流变性能影响的机理

为分析中和处理硼粉对 B/HTPB 体系流变性能改善的原因, 在相同条件下测试了硼粉悬浊液的 pH 值, 结果见图 3。

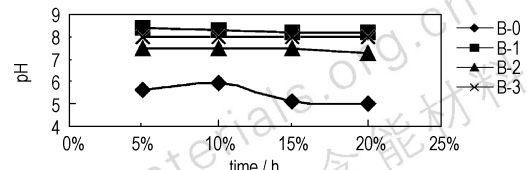
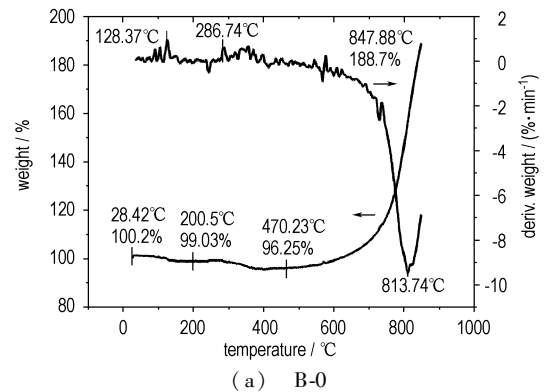


图 3 中和处理硼粉的 pH 值

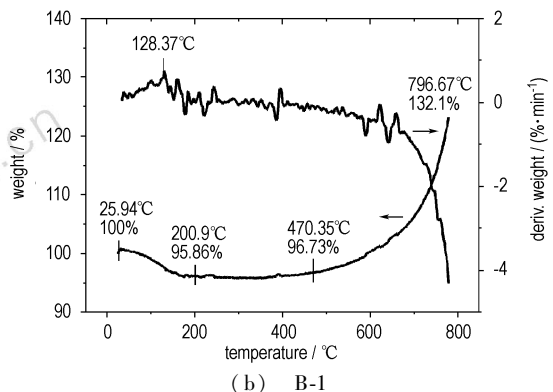
Fig.3 The pH value of neutralized boron

由图 3 可见, 硼粉经过不同碱的中和处理, 表面由酸性中和至中性或弱碱性, 其表面的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  酸性杂质被反应或络合,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  含量已降低, 有利于硼粉在 HTPB 中流变性能的改善。

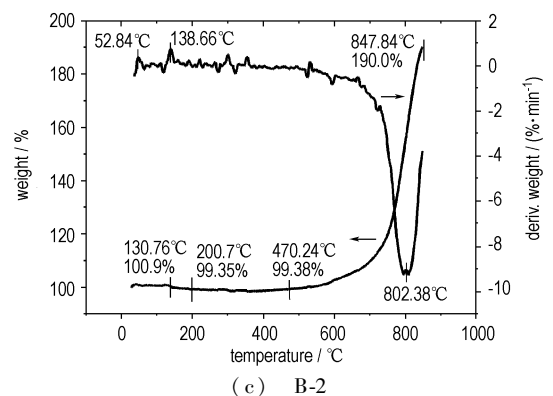
通过 TGA 分析研究了不同改性处理硼粉的热稳定性, 结果如图 4 所示。



(a) B-0



(b) B-1



(c) B-2

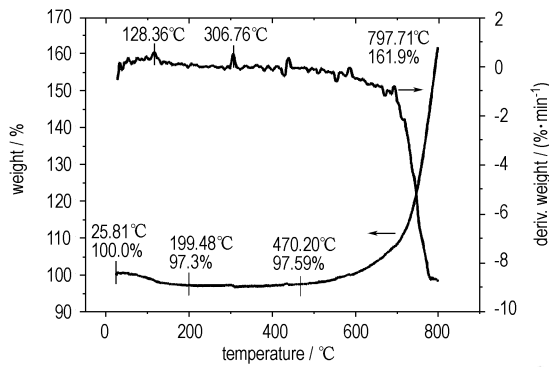


图 4 样品的热重图谱

Fig. 4 TG curves of samples

由图 4 可见, B-0 和中和处理硼粉在  $N_2$  气氛的热重曲线趋势相同, 在 470  $^{\circ}C$  以下, 硼粉表面少量杂质产生热分解, 热重微分曲线上存在几个失重峰; 在 470  $^{\circ}C$  以后, 热重曲线开始缓慢上升, 硼粒子开始与环境气氛中氮气反应, 在 813.74  $^{\circ}C$  热重微分曲线达到峰底。

B-1 从 25.94  $^{\circ}C$  开始发生缓慢分解, 在 200.9  $^{\circ}C$  失重到 95.86%, 与其它处理硼粉相比, 在室温到 200  $^{\circ}C$  区间内失重量最大, 而 B-2、B-3 却与 B-0 的失重程度接近, 说明 B-1 热稳定性最差, B-3 热稳定性最高。分析认为, 在 B-1 制备过程中, 硼粉和  $NH_3$  发生了化学反应, 或者硼粉表面物理吸附  $NH_3$ , 而在逐渐升温过程中  $NH_3$  脱附; B-1 对 B/HTPB 流变性能的改善可能是由于  $NH_3$  吸附于硼粉表面, 隔绝了  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  与 HTPB 中 OH 的凝胶反应。

在 B-2 的热重微分曲线上, 52.84  $^{\circ}C$  和 138.66  $^{\circ}C$  均有较强的失重峰, 但在 200  $^{\circ}C$  之前, 仅失重 0.65%, 可能属于少量的  $NH_3$  脱附失重, B-2 对 B/HTPB 流变性能的改善可能是氨水与  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  杂质反应生成水溶性物质, 降低了  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  含量, 同时吸附的  $NH_3$  对隔绝  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  与 HTPB 凝胶反应也有一定贡献。

对样品 B-1、B-2 进行了 IR 分析(见图 5)。在图 5 中, 由于硼粉的散射, 在高波数曲线的透过率低, 几乎无吸收峰, 在低波数各吸收峰的强度减弱。在 1402  $cm^{-1}$  处的吸收峰属于  $NH_3$  分子中 N—H 键的弯曲振动, B-1 在此处存在明显吸收峰, B-2 吸收峰强度弱, 说明 B-1 中存在一定量吸附的  $NH_3$ , 而 B-2 中较少。结合 TGA、IR 和 pH 测试结果, 说明 B-1 表面的  $NH_3$  以物理吸附形式存在, 在 pH 测试中其水解显示出较强的碱性, pH 达到了 8.38, 其它硼粉却呈弱碱性。

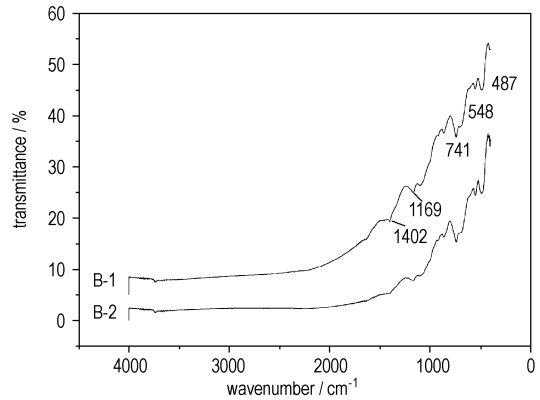
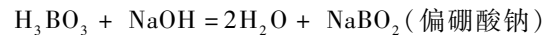


图 5 B-1、B-2 的 IR 图谱

Fig. 5 IR spectrum of samples B-1 and B-2

由于 NaOH 与  $H_3BO_3$  反应生成偏硼酸钠 ( $NaBO_2$ ), 其化学反应式如下:



鉴于偏硼酸钠溶于水, 对 B-3 滤液蒸发得到的白色固体粉末进行了 X 射线衍射分析, XRD 图谱见图 6。在图 6 中,  $2\theta$  为 15 $^{\circ}$ 、17 $^{\circ}$  衍射峰属于  $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ ,  $2\theta$  为 26 $^{\circ}$ 、31 $^{\circ}$  衍射峰属于  $NaBO_2$ , 其余衍射峰属于  $NaCO_3$ 。为使硼粉表面酸性杂质充分反应, 溶液中 NaOH 过量, 反应结束溶液仍呈碱性, 由于 B-3 过滤过程硼粉滤饼暴露于空气, 过量的 NaOH 与空气中  $CO_2$  反应产生了

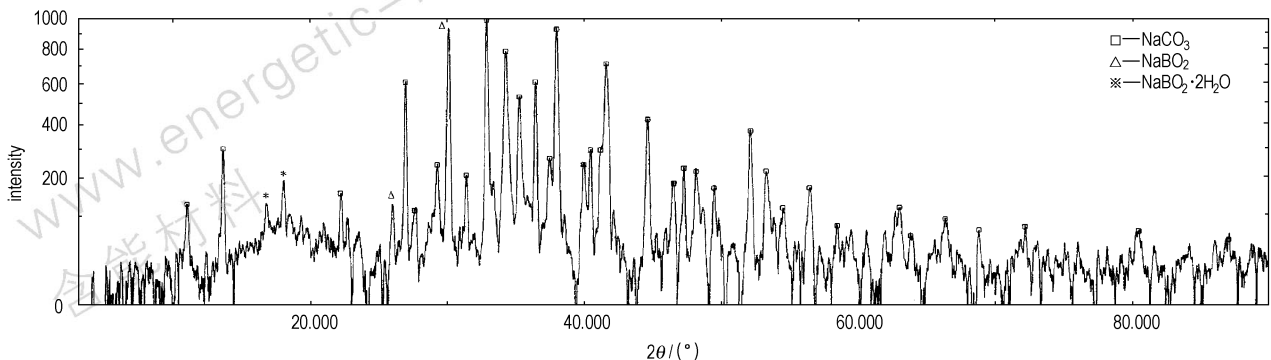


图 6 B-3 滤液残留物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectrum of the residual from the filtrate of sample B-3

NaCO<sub>3</sub>,其衍射峰强度较大;B-3 滤液中 NaBO<sub>2</sub> 量少(部分形成了水合物),NaBO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 NaBO<sub>2</sub> 衍射峰的强度低。为说明 NaOH 溶液处理硼粉过程生成水溶性的 NaBO<sub>2</sub> 使硼粉的纯度提高,用 X 射线荧光光谱仪分析了 NaOH 中和前后硼粉的纯度,结果见表 1。

表 1 NaOH 中和处理对硼粉纯度的影响

Table 1 Effect of neutralization with sodium hydroxide on the purity of boron powder (%)

element	B-0	B-3	element	B-0	B-3
B	91.8	93.4	S	0.0861	0.0782
O	5.3	3.60	Cl	0.00538	0.00635
Mg	2.52	2.52	K	0.00130	-
Na	-	0.136	Ca	0.0218	0.0845
Al	0.0278	0.0291	Ti	0.00554	-
Si	0.111	0.104	Mn	0.0271	0.0274
P	0.0211	0.0123	Fe	0.0326	0.0330

由上表可见,NaOH 溶液中和处理后,硼粉中 B 元素含量提高,O 元素含量降低,说明硼粉表面的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 杂质含量大大降低,纯度提高。综上所述,在 B-3 制备过程中,硼粉表面 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 杂质和 NaOH 发生了化学反应,生成了可溶的 NaBO<sub>2</sub>,使硼粉表面的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 杂质含量降低,B-3 与 HTPB 黏合剂的流变性能改善。

## 4 结 论

(1) 随混合时间增加,B-1/HTPB 混合物的表观黏度和屈服值增幅大,B-2/HTPB 的增加缓慢,B-3/HTPB 几乎不随混合时间变化。

(2) B-1/HTPB 流变性能改善是由于硼粉表面物理

吸附了 NH<sub>3</sub>,其可能隔绝了 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 与 HTPB 的反应,而在混合过程 NH<sub>3</sub> 的脱附使 B-1/HTPB 混合物凝胶,流变性能变差;B-2/HTPB 混合物流变性能的改善可能由于氨水与硼粉表面 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 杂质生成少量水溶性化合物;B-3/HTPB 混合物良好的流变性能是由于 NaOH 溶液处理硼粉过程生成了水溶性 NaBO<sub>2</sub>,使 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 杂质含量降低。

## 参考文献:

- [1] 郑剑,汪爱华,庞爱民. 含硼富燃料推进剂工艺恶化机理研究[J]. 推进技术,2003,24(3): 282-284.  
ZHENG Jian, WANG Ai-hua, PANG Ai-ming. Mechanism of the deteriorated processability in boron-fuel-rich htpb propellants[J]. *Journal of Propellant Technology*, 2003, 24(3): 282-284.
- [2] Bruno J Macri, Springfield. Process for neutralization of amorphous Boron[P]. 1972, US3661525
- [3] Trowbridge J C. Boron particles coated with Boron carbide for use as rocket propellant[P]. 1990, USP5,320,692
- [4] John C. Coating of Boron particles[P]. 1988, USP4,915,753
- [5] Durvell D Boyd, Lewis B Childs. Methods of coating Boron particles with ammonium perchlorate[P]. 1976, USP3,976,521
- [6] 张琼方,张教强,国际英,等. 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[J]. 含能材料,2005,13(3):185-188.  
ZHANG Qiong-fang, ZHANG Jiao-qiang, GUO Ji-ying, et al. Research on the surface coating of superfine boron particles with PBT [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3):185-188.
- [7] 李疏芬,金荣超. 硼粒子的表面包覆及性能分析[J]. 含能材料,1996,4(3):102-108.  
LI Shu-feng, JIN Rong-chao. Surface coating of boron powder and its effect [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1996, 4(3):102-108.

## Effect of Neutralised Boron Powder on Rheological Characteristic of B/HTPB

XU Hui-xiang, ZHAO Feng-qi, LI Yong-hong

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

**Abstract:** In order to reducing the acidic impurity B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, the amorphous boron powder was neutralised respectively with ammonia in gas phase(B-1), ammonia in liquid phase(B-2) and sodium hydroxide in solution(B-3). The rheological characteristics of B-1, B-2 and B-3 with HTPB were researched. The results indicate that the apparent viscosity and yield value of B-1/HTPB mixture increase rapidly with mixing time increasing, those of B-2/HTPB mixture increase slowly and those of B-3/HTPB mixture almost don't increase. The mechanisms of three neutralization methods of the amorphous boron powder were discussed through acidity meter, TG, IR and XRD analysis. The results show that the improvement in rheological property of B-1/HTPB mixture is due to NH<sub>3</sub> absorbed to the boron surface, which maybe obstructs the reaction between H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and HTPB, but disabsorbs in mixing process and results in the gelatinization of B-1/HTPB mixture. Due to a soluble compound formed by the reactation between ammonia and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> on boron surface, the rheological property of B-2/HTPB mixture improves. The better rheological property of B-3/HTPB mixture is owing to the soluble NaBO<sub>2</sub> formed by the reactation between NaOH and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, which reduces the content of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> on the boron powder.

**Key words:** analytical chemistry, boron-based fuel-rich solid propellant, boron powder of neutralised, rheological property, modified mechanism