

文章编号: 1006-9941(2009)05-0505-05

## HTPB/ADN 推进剂反应气孔产生机理研究

胥会祥, 庞维强, 李勇宏, 张楠楠, 王晓红

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**为揭示 HTPB/ADN/AP/Al 推进剂产生气孔的原因,制备了一系列含 ADN 和 TEA、T-313、MAPO、HX-752 等键合剂的推进剂样品,试验确定与 ADN 反应产生气孔的组分,并通过 DSC/TG-IR/MS 联用仪分析了产生气孔的反应机理。结果表明,含固化剂 TDI、IPDI 和醇胺类键合剂 TEA、T-313 的推进剂样品不产生气孔,而含氮丙啶类键合剂 MAPO、HX-752 的样品固化后均出现气孔。DSC 法证实 MAPO 与 ADN 产生强烈的作用,使 ADN 的主要放热分解峰温度降低 99.7 °C。在 50 °C,MAPO 与 ADN 混合物(质量比 1:1)加热 2 h 的过程形成了气体产物: N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>,并通过质谱检测到其存在。分析认为,推进剂中氮丙啶类键合剂促使了 ADN 的分解,形成反应气孔。

**关键词:**分析化学; 氮丙啶类键合剂; HTPB/ADN 推进剂; 反应气孔; 相互作用; 反应机理

中图分类号:TJ763; V512; O65

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.002

### 1 引言

二硝酰胺铵(ADN)是一种能量高、不含卤素的新型氧化剂,用其取代固体推进剂中广泛使用的高氯酸铵(AP),能大幅度提高推进剂的能量。与 AP 相比,ADN 热稳定性较差,存在自动催化分解问题;在室温下反应活性高,易与推进剂中组分反应;吸湿性强,表面吸收的水分易与黏合剂体系中的异氰酸酯反应产生气孔,上述问题严重制约了 ADN 的应用。由于 ADN 在能量、特征信号等方面的优势,国外对 ADN 的包覆、相适用的固化剂以及 ADN 在端羟基聚丁二烯(HTPB)体系、叠氯缩水甘油醚(GAP)体系和 ADN 基单元液体推进剂应用等方面研究仍在深入开展<sup>[1-5]</sup>。

近年来,国内在 ADN 合成及球形化基础上,对 ADN 与现有的黏合剂体系、组分的相容性及在发射药、推进剂配方中应用开展了研究<sup>[6-9]</sup>。本课题组也选择 HTPB 复合推进剂体系开展了 ADN 的应用研究,研究发现,在 HTPB/ADN/AP/Al 样品制备过程中易产生气孔,影响推进剂性能研究。关于 ADN 推进剂产生气孔的原因和机理,目前尚无系统的分析和研究。如德国的 Pontius Heike 等人<sup>[1]</sup>通过 ADN 的包覆改善了 ADN 与 HTPB/DDI 体系中异氰酸酯之间的相容性,但未研究 ADN 与推进剂组分不相容的结果及其影响机理。

为找到 HTPB/ADN/AP/Al 样品产生气孔原因,本试验设计、制备了一系列的试验配方样品,找到导致气

孔产生的一种或一类化合物,最后借助各种方法分析组分与 ADN 产生气孔的反应机理。通过上述系统的配方试验和分析测试,希望能为 ADN 推进剂的工艺研究奠定基础。

### 2 实验

#### 2.1 试样

ADN 经过球形化处理,淡黄色颗粒, $D_{50} = 375 \mu\text{m}$ ,西安近代化学研究所制备;Al 铝粉, $D_{50} = 13 \mu\text{m}$ ,工业品;AP,100~140 目,工业品;HTPB,无色粘稠液体,羟值为  $0.76 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,黎明化工研究院合成;甲苯二异氰酸酯(TDI),化学纯;异氰尿酸二异氰酸酯(IPDI),化学纯;葵二酸二辛酯(DOS),化学纯;三乙醇胺  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]$ (TEA),化学纯;三(-2 甲基氮丙啶-1)氧化磷(MAPO),纯度大于 85%;T-313,三乙醇胺与三氟化硼的络合物,硼含量大于 2.8%;HX-752,间苯二甲酰(-2 甲基氮丙啶),纯度大于 90%,其中,MAPO、T-313 和 HX-752 均为西安宏达新型化工材料有限公司生产,其余原材料国内采购。

#### 2.2 仪器、试验条件和方法

采用 TA DSC910S 型仪器分析 ADN 与推进剂组分的相互作用。将球形 ADN 与推进剂组分以 1:1 的比例混合均匀,进行测试,通过 ADN 分解峰温的变化为依据研究其相互作用,其中,为保持试验一致性,全部采用密闭坩埚;样品的测试温度区间:室温~350 °C,样品量 2.0~4.0 mg,升温速率:  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,氮气载流。

采用 DSC/TG-IR/MS 联用技术分析气孔产生机理。试验方法:将产生气孔的组分与 ADN 颗粒按

收稿日期:2009-03-05; 修回日期:2009-06-09

作者简介:胥会祥(1974-),男,博士,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

1:1(质量比)混合,加入铝池坩埚,在50℃加热2h,在加热过程,对混合物进行DSC-TG测试,将混合物产生的气体用质谱仪分析,平均每隔2min采集1次质谱图。主要测试仪器为:德国NETZSCH公司QMS403C质谱仪,德国NETZSCH公司STA449C热分析系统,METTLER TOLEDO XS105分析天平。热分析仪坩埚类型:铝池,载气:高纯氩气(纯度99.999%),吹扫气流量:50 mL·min<sup>-1</sup>,保护气流量:25 mL·min<sup>-1</sup>,升温速度:10℃·min<sup>-1</sup>。

### 2.3 试验配方制备

试验推进剂配方的组分及含量见表1,其中,为确保手工混合均匀,配方的固体填料含量均低于一般的

复合推进剂。制备过程:先将HTPB黏合剂、键合剂、固化剂加入玻璃杯用竹筷混合均匀,分别加入Al和AP,手工搅拌混合10min后抽真空除去气泡,然后加入ADN混合均匀,50℃恒温30min后将推进剂药浆加入长方形模具抽真空除气,70℃固化3d,最后切开药面观察固化状况。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 HTPB/ADN推进剂产生气孔的组分

按照表1设计的试验配方,重点观察了含TDI、MAPO推进剂样品的固化状况,依据样品是否产生气孔来宏观确定与ADN不相容的组分,结果见表2。

表1 试验推进剂配方的组成及含量

Table 1 The components and contents of tested propellant formula

No.	HTPB	curing agent	bonding agent	DOS	Al	AP	ADN
1	18.14	1.07(TDI)	0.14(T-313) 0.28(MAPO)	3.49	20.96	41.93	13.97
2	18.22	1.07(TDI)	0	3.51	21.05	42.10	14.03
3	17.94	1.36(IPDI)	0	3.51	21.05	42.10	14.03
4	18.19	1.08(TDI)	0.14(TEA)	3.51	21.05	42.10	14.03
5	18.19	1.08(TDI)	0.14(T-313)	3.51	21.05	42.10	14.03
6	18.17	1.07(TDI)	0.28(MAPO)	3.50	20.99	41.98	14.00
7	17.89	1.35(IPDI)	0.28(MAPO)	3.50	20.99	41.98	14.00
8	18.17	1.07(TDI)	0.28(HX-752)	3.50	20.99	41.98	14.00

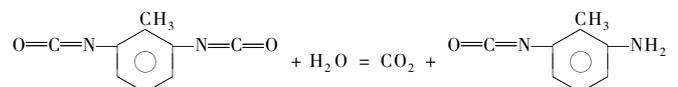
表2 不同固化剂、键合剂对HTPB/ADN推进剂固化工艺的影响

Table 2 Effects of different curing agents and bonding agents on curing process of HTPB/ADN propellants

No.	curing phenomenon	result and conclusion
1	forming pore	ADN can not be applied to the common composite propellant directly
2	curing normally, no pore, but solid filler is easy to dewetting	ADN does not react with curing agent TDI and solid fillers
3	curing normally, no pore, but solid filler is easy to dewetting	ADN also does not react with curing agent IPDI
4	curing normally, no pore, but solid filler is easy to dewetting	ADN does not react with bonding agent TEA
5	curing normally, no pore, but solid filler is easy to dewetting	ADN does not react with bonding agent T-313
6	forming pore	ADN reacts with aziridine bonding agent MAPO in HTPB/TDI system
7	forming pore	ADN also reacts with aziridine bonding agent MAPO in HTPB/IPDI system
8	forming pore	ADN reacts with bonding agent HX-752, which also belong to aziridine bonding agents

由表2可见,对于HTPB复合推进剂的典型配方1,样品固化后产生气孔。依据国内外研究<sup>[3,4,8]</sup>和样品1的结果,认为ADN与HTPB/AP/Al推进剂体系主要组分相容,ADN推进剂产生气孔有以下两种可能:(1)ADN在室温下活性高,ADN与推进剂中异氰酸酯固化剂、键合剂、催化剂等组分中的一种或多种不相容,相互之间反应活性高,但在推进剂制备工艺条件下,这种相互作用仅产生缓慢的化学反应,生成气态产物,导致气孔的形成,而未必产生剧烈反应,对制备的

安全性产生影响,如爆炸反应。(2)球形ADN自身吸湿性强,可能该ADN样品不合格,吸收的空气中水分与异氰酸酯固化剂反应生成CO<sub>2</sub>气体,导致气孔的形成。反应的方程式如下:



对于配方2和3,采用TDI和IPDI固化体系,不添加键合剂情况下,两个推进剂样品均能安全固化,且样品无孔,因此可以排除第二个方面原因,也能确认

HTPB推进剂中常用固化剂 TDI、IPDI 以及固体填料 AP、Al 与 ADN 相容。

由配方 4 和 5 可见,将醇胺类键合剂 TEA、T-313 应用于 ADN 推进剂配方,样品固化正常且无孔,但样品中 AP、ADN 颗粒易脱湿,表明醇胺类键合剂不影响样品的固化,不产生气孔,但对 ADN 的键合作用弱。

对于含氮丙啶类键合剂的配方 6、7 和 8,样品固化后均出现气孔,分析认为,氮丙啶类键合剂 MAPO、HX-752 与 ADN 不相容,导致 ADN 应用于 HTPB 复合推进剂产生气孔。由于 MAPO 和 HX-752 含有共同的基团:亚胺基,推断含亚胺基的键合剂与 ADN 反应,导致气孔的形成。

### 3.2 组分与 ADN 产生气孔的机理

通过 DSC 研究了 ADN 与 MAPO 混合物的化学相容性(反应活性)。参照国军标 GJB772A - 97 502.1 的标准<sup>[10]</sup>,若分解峰温  $\Delta T$  变化在 2 °C 以内,混合体系相容,组分之间相互作用弱;若  $\Delta T$  大于 2 °C,则组分之间相互作用较强,判定混合体系不相容。球形 ADN、MAPO 以及 ADN 与 MAPO 的混合物(试样质量比 1 : 1)的 DSC 曲线如图 1 所示。

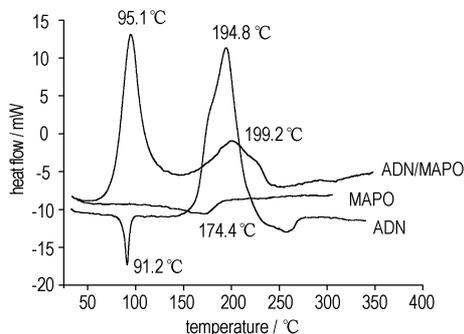


图 1 ADN, MAPO 和 ADN/MAPO 混合物的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of ADN, MAPO and ADN/MAPO mixture

图 1 中单组分的 ADN 在 91.2 °C 存在一个融化吸热峰,在 194.8 °C 出现一个明显的分解放热峰;MAPO 仅在 174.4 °C 有一个较小的吸热分解峰;在 ADN/MAPO 混合物的 DSC 曲线上,ADN 在 91 ~ 92 °C 之间的融化吸热峰消失,出现了两个放热分解峰,较大分解峰的峰温提前至 95.1 °C,前移了 99.7 °C,依据热分析相容性判断标准,ADN 与 MAPO 不相容,两者产生强烈的相互作用。因此,DSC 试验可确认 ADN 与 MAPO 之间存在较强的相互作用,两者之间作用可能产生了气孔,而并非是 ADN 与 HTPB/TDI (或 IPDI)/MAPO 混合体系及其中间产物作用产生了气体。

通过 DSC/TG-IR/MS 联用技术,分析了代表性组

分 MAPO 与 ADN 反应产生气孔的机理。为了使机理研究过程的温度接近 HTPB/ADN/AP/Al 样品制备过程、固化过程温度,选择 MAPO 与 ADN 的反应温度为 50 °C。首先分析了 ADN 和 MAPO 单组分在 50 °C 恒温过程的热稳定性,在 2 h 的测试过程,两种样品质谱图上离子峰数量及其强度恒定,未产生新离子峰,且质谱图完全相同,仅将 ADN 的质谱峰列于图 2。

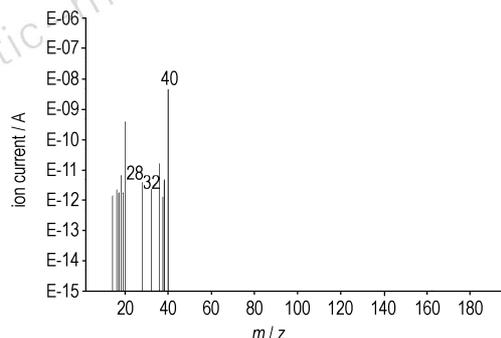


图 2 ADN 在 50 °C 恒温过程的质谱

Fig. 2 The mass spectrum of ADN at 50 °C

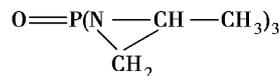
由图 2 可见,质荷比  $m/z$  40 处离子峰强度最大,其属于载气 Ar,  $m/z$  32 处离子峰属于  $O_2$ ,  $m/z$  28 处离子峰属于  $N_2$ 。

将 MAPO 和 ADN 按 1 : 1 的质量比混合后,在 2 h 测试中产生新离子峰。在每隔 2 min 采集得到的多幅质谱峰图中,图 3、图 4 出现的频率较高,对这两幅图进行了重点分析。

在图 3、图 4 中,  $m/z$  44 处离子峰可能属于  $CO_2$  或  $N_2O$ ,  $m/z$  46 处离子峰属于  $NO_2$ , 而  $m/z$  63、 $m/z$  130 和  $m/z$  179 处离子峰可能属于 MAPO 和 ADN 反应产生的中间体或最终化合物,对其结构难以确定,而  $m/z$  44 和  $m/z$  46 处离子峰说明了  $N_2O$  和  $NO_2$  的存在。文献关于 ADN 的热分解研究认为<sup>[11-12]</sup>,ADN 纯品发生缓慢的分解反应,分解形成酸性中间体。分解反应方程式如下:



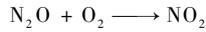
上述分解反应解释了质谱峰中  $m/z$  44 处  $N_2O$  的存在,并非  $CO_2$ , 因为对于 MAPO 和 ADN 混合物, C 原子存在于 MAPO, 其结构式如下:



MAPO 结构中结合最弱的化学键属于  $-N-CH_2^-$ , 不可能存在单个 C 原子与 MAPO 断开形成  $CO_2$  这种反应历程。

对于  $NO_2$ , 分析认为,试验中载气虽然采用纯度高

达 99% 的氩气,但在图 2 ~ 图 4 中均检测到  $m/z$  32 处  $O_2$  的存在,可见  $N_2O$  进一步与载气中的  $O_2$  发生了氧化反应,反应方程式如下:



在图 2 中,并未发现  $N_2O$  的存在,主要因为球形化过程中加入了的稳定剂,阻止了 ADN 的自分解;而当 ADN 与 MAPO 混合后,MAPO 的氮丙啶基团中 N 原子具有孤对电子,属于 Lewis 碱,易于和 ADN 分解形成的酸性中间体反应,可能促使了 ADN 的分解。

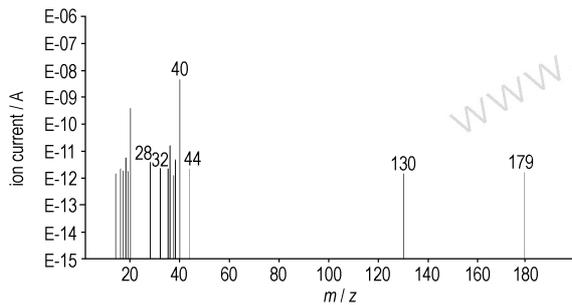


图 3 存在  $m/z$  44 时 ADN/MAPO 混合物的质谱

Fig. 3 The mass spectrum of ADN/MAPO mixture with the ion peak  $m/z$  44

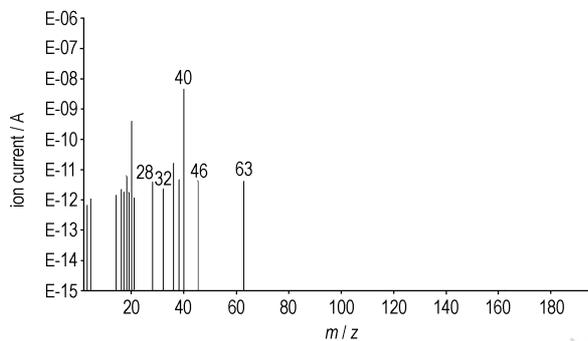


图 4 存在  $m/z$  46 时 ADN/MAPO 混合物的质谱

Fig. 4 The mass spectrum of ADN/MAPO mixture with the ion peak  $m/z$  46

## 4 结论

(1) 含亚胺基的 MAPO、HX-752 键合剂与 ADN 反应,导致 HTPB/ADN 推进剂气孔的形成,而与 ADN 的吸湿无关,也与 TDI、IPDI、AP、Al、T-313、TEA 等组分的存在无关。

(2) 含亚胺基的 MAPO 与 ADN 不相容,两者之间存在强烈的相互作用,混合后发生反应,形成了气体产物:  $N_2O$ 、 $NO_2$ 。

### 参考文献:

[1] Heintz Thomas, Leisinger Karlffred, Pontius Heike, et al. Coating of spherical ADN particles [C] // 37th International Annual Conference

of ICT, Karlsruhe, Germany, 2006, 150/1 - 150/12.

- [2] Pontius Heike, Bohn Manred A, Aniol Jasmin. Stability and compatibility of a new curing agent for binders applicable with ADN evaluated by heat generation rate measurements [C] // 39th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2008, 129/1 - 129/34.
- [3] Klaus Menke, Heintz Thomas, Wenka Schweikert, et al. Approaches to ADN propellants based on two different binder systems [C] // 38th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2007, 15/1 - 15/14.
- [4] Johansson Martin, de Flon john, Petterson Aake, et al. Spray prilling of ADN and testing of ADN-based solid propellants [C] // 3rd International Conference on Green Propellant for Space Propulsion and 9th International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference, 2006, Johanssn/1 - Johanssn/6.
- [5] Bohn Manred A, Aniol Jasmin, Pontius Heike, et al. Stability and stabilization of ADN-water solutions suitable as oxidizer investigated by heat generation [C] // Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar 2006, 33: 329 - 343.
- [6] 魏伦,王琼林,刘少武,等. 高能量密度化合物 CL-20、DNTF 和 ADN 在高能发射药中的应用 [J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 17 - 20. WEI Lun, WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, et al. Application of high energy density compounds CL-20, DNTF and ADN in high energy propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(1): 17 - 20.
- [7] 岳璞,衡淑云,韩芳,等. 三种方法研究 ADN 与几种粘合剂的相容性 [J]. 含能材料, 2008, 16(1): 66 - 69. YUE Pu, HENG Shu-yun, HAN Fang, et al. Compatibilites of ADN with five kinds of binders [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 66 - 69.
- [8] 何少蓉,张林军,衡淑云,等. 量气法研究 ADN 与 (NC + NG) 的相互作用 [J]. 含能材料, 2008, 16(2): 225 - 228. HE Shao-rong, ZHANG Lin-jun, HENG Shu-yun, et al. Study on interaction of ADN and (NC + NG) by gasometric method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 225 - 228.
- [9] 卢国强,黄洪勇,黄卫华. 二硝酸胺按推进剂研究初探 [C] // 21 届宇航学会会议论文集,杭州, 2004. 10. LU Guo-qiang, HUANG Hong-yong, HUANG Wei-hua. The preliminary study of ADN-based propellants [C] // The 21th Annaual Symposium of Solid Rocket Propulsion, Hangzhou, October, 2004.
- [10] GJB772A - 97 502. 1 安定性何相容性试验 DTA 和 DSC 法 [S].
- [11] 徐容,聂福德,刘春,等. ADN 的热分解性能研究 [J]. 含能材料, 2000, 8(4): 175 - 177. XU Rong, NIE Fu-de, LIU Chun, et al. Research of ammonium dinitramide decomposition [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(4): 175 - 177.
- [12] 赵凤起,杨栋,蔡炳源,等. ADN 的热分解及其推进剂燃烧研究的最新进展 [J]. 含能材料, 1999, 7(4): 149 - 151. ZHAO feng-qi, YANG dong, CAI bing-yuan, et al. Advances in study of thermal decomposition of ammonium dinitramide and combustion of ADN propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(4): 149 - 151.

## Reaction Mechanism of Forming Pore in HTPB/ADN Propellants

XU Hui-xiang, PANG Wei-qiang, LI Yong-hong, ZHANG Nan-nan, WANG Xiao-hong

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

**Abstract:** In order to reveal the reasons of forming pore in hydroxyl terminated polybutadiene/ammonium dinitramide/ammonium perchlorate/aluminium (HTPB/ADN/AP/Al) composite propellants, a series of propellant samples containing ADN and triethanolamine (TEA), triethanolamine trifluoroboron complex (T-313), tris (2-methylaziridiny) phosphine oxide (MAPO), isophthaloyl-bis-(2-methylaziridine) (HX-752) were prepared, and the components of reacting with ADN and forming pore were confirmed, and the reaction mechanism was analyzed by DSC/TG-IR/MS. Results show that there are no pores in the propellant samples containing curing agents such as toluene diisocyanate (TDI), isophrone diisocyanate (IPDI) and ethanolamine bonding agents such as TEA, T-313 respectively, but the pores are formed in the samples containing aziridine bonding agents MAPO and HX-752. It is proved by DSC that there is a strong interaction between ADN and MAPO, which decreases the temperature of the main decomposition peak of ADN by about 99.7 °C. When the mixture of ADN and MAPO (mass ratio 1 : 1) was heated continuously at 50 °C for 2 h, the gaseous products N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> are formed and detected by mass spectrum. It is considered that the aziridine bonding agents can accelerate the decomposition of ADN, which form pores in the propellants.

**Key words:** analytical chemistry; bonding agent of aziridine; HTPB/ADN propellant; reaction pore; interaction; reaction mechanism



### 欢迎订阅 2010 年《化学推进剂与高分子材料》

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究院主办,中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊,是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊。

本刊主要报道聚氨酯、胶黏剂、涂料、工程塑料等高分子材料,化学推进剂原材料以及精细化工等相应专业研究论文、专论与综述、生产实践经验总结、新产品和新知识介绍、国内外科技信息及市场动态等。

本刊内容新颖,信息量大,印刷质量好,在全国化工系统中有一定影响。在 1993,1996,2002 年全国石化系统化工期刊评比中连获优秀期刊奖。2006 年荣获第六届全国石油和化工行业优秀期刊(专业技术类)二等奖。

本刊为双月刊。国内刊号为 CN 41-1354/TQ,国际刊号为 ISSN 1672-2191,广告经营许可证号为 4103004000006。采用国际标准大 16 开,由专业印刷厂精心承作。彩色封面印刷,设计装潢精美,正文内容及插页广告均用铜版纸。内地:每期定价 10 元,全年定价 60 元;港澳台:50 美元/年(400 港元/年);国外:60 美元/年。皆含邮资。国内读者可在全国各地邮局订阅(邮发代号 36-399),也可通过银行或邮局汇款至本编辑部订阅,同时本刊又参加了全国非邮发报刊联合发行等,以方便单位和个人订阅。竭诚欢迎订阅者随时来电来函索取订单。

内容丰富

设计精良

印刷精美

发行广泛

真诚欢迎您订阅、投稿以及发布广告!

本刊地址:河南省洛阳市王城大道 69 号(471000)

联系人:徐梅青 王喜荣

联系电话:0379-62301694 62303751

户名:黎明化工研究院

传真:0379-62307056

开户行:工行九都支行营业部

E-mail: lminfo2000@yahoo.com.cn

账号:1705 0240 1920 0032 815