

文章编号:1006-9941(2019)07-0622-07

高剪切速率下硼与 HTPB、PBT 和 GAP 端羟基的反应活性

张怀龙¹,王勇²,周伟良¹,肖乐勤¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 上海航天动力技术研究所, 上海 201109)

摘要: 含硼富燃料推进剂具有较高的质量热值和体积热值,是固体火箭冲压发动机较理想的燃料之一,而无定形硼与黏合剂中的羟基可发生反应,导致推进剂药浆表观黏度增大快、药浆适用期缩短等问题。计算了分别以端羟基聚丁二烯(HTPB)、3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚(PBT)和聚叠氮缩水甘油醚(GAP)为粘合剂的含硼推进剂的理论体积热值,并采用双螺杆转矩流变仪和红外光谱研究了 B/HTPB、B/PBT 和 B/GAP 体系在高剪切速率混合过程中的流变和红外特性,分析了硼粉表面酸性杂质与粘合剂端羟基的反应活性。结果表明,经过合理配方设计, B/PBT/AP 和 B/GAP/AP 的质量比为 50:20:30 时的体积热值均超过 $64.00 \text{ MJ}\cdot\text{dm}^{-3}$,大于 B/HTPB/AP 体系的体积热值 ($61.08 \text{ MJ}\cdot\text{dm}^{-3}$)。在剪切速率为 355.56 s^{-1} 、 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,含 25% 硼的 B/HTPB 体系表观黏度快速增加到 $260 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,混合 110 min 发生凝胶现象;含 40% 硼的 B/PBT 体系混合 7 h 黏度仅从 $3.63 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 上升到 $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$;含 55% 硼的 B/GAP 体系混合 7 h 黏度由 $5.96 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 下降到 $0.33 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。B/HTPB 混合体系红外光谱 B—O 振动吸收峰随着混合时间的增加而逐渐增强,C—O(伯醇)振动吸收峰随着混合时间的增加而逐渐减弱,而 B/PBT 和 B/GAP 体系混合 420 min 后红外光谱 B—O 振动吸收峰和 C—O(伯醇、仲醇)振动吸收峰几乎没有变化。PBT 和 GAP 端羟基与硼粉酸性杂质的反应活性比 HTPB 的端羟基的活性低很多,这有利于改善含硼推进剂药浆的工艺性能。

关键词: 硼粉;端羟基聚丁二烯(HTPB);叠氮聚醚粘结剂;流变性能

中图分类号: TJ55; V438

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018279

1 引言

含硼富燃料推进剂具有较高的质量热值和体积热值,是固体火箭冲压发动机较理想的燃料^[1-2]。硼粉和端羟基聚丁二烯(HTPB)分别作为含硼富燃料推进剂的常用燃烧剂和粘结剂,混合过程中发生硼粉表面酸性杂质与端羟基的酯化交联反应,导致药浆黏度上升快、适用期短等问题^[3]。学者们对较低剪切作用下(剪切速率小于 10 s^{-1})B/HTPB 体系的流变性能进行了较多研究^[4-8]。如魏青^[5]采用 HAAKE RV20/M5 旋转黏度仪研究了防老剂 H、Mg/Al 粉以及高氯酸铵(AP)级配等对含 AP 包覆硼推进剂药浆的流变特性,

在剪切速率为 $0\sim 10 \text{ s}^{-1}$ 下混合 3 h,料浆黏度呈下降趋势,可见 AP 包覆的硼粉对含硼推进剂的工艺有一定的改善作用。唐汉祥^[8]以 RV20 旋转流变仪考察了改性硼粉对含硼推进剂工艺的影响,在 1 s^{-1} 剪切速率下对含硼料浆进行黏度表征,结果表明,含有 32% 改性硼粉的料浆混合 5 h,黏度均上升超过 $40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

通常为了改善药浆流变性能,硼粉以 HTPB 为粘结剂团聚成小颗粒后加入^[9-10],通过团聚尽管一定程度上解决了工艺问题,但由于配方中丁羟粘合剂密度低,使得团聚粒子和推进剂密度偏低,这在一定程度上降低了推进剂的体积热值。和 HTPB 粘结剂相比,3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚(PBT)和聚叠氮缩水甘油醚(GAP)叠氮粘合剂热值较低,但二者均具有较高的密度,且具有较高的燃烧温度和燃烧速度,有利于提高含硼推进剂的密度、喷射效率和燃烧效率^[11-14]。

HTPB、PBT 和 GAP 三者的端羟基结构不同,会影响羟基的活性及对硼粉的浸润性等,因此有必要对 B/

收稿日期:2018-09-29;修回日期:2018-12-28

网络出版日期:2019-04-23

基金项目:总装预研重点基金(9140A280204BQ02025)

作者简介:张怀龙(1990-),男,博士研究生,主要从事硼粉的改性研究。e-mail:zhhlchxjx@163.com

通信联系人:肖乐勤(1972-),女,副研究员,主要从事发射药与推进剂方面的研究。e-mail:leqinxiao@163.com

引用本文:张怀龙,王勇,周伟良,等.高剪切速率下硼与 HTPB、PBT 和 GAP 端羟基的反应活性[J].含能材料,2019,27(7):622-628.

ZHANG Huai-long, WANG Yong, ZHOU Wei-liang, et al. Reaction Activity of Terminal Hydroxyl Groups of HTPB, PBT and GAP with Boron at High Shear Rate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(7):622-628.

HTPB、B/PBT 和 B/GAP 体系的流变性能进行系统研究。混合过程中硼粉表面酸性杂质与粘合剂端羟基的反应是一种受剪切作用强烈影响的力化学反应^[15-17]。药浆在立式捏合机中混合时,局部剪切速率可达 200 s^{-1} ^[18],所以应该尽可能在相当强度的剪切作用下研究硼粉/粘结剂体系流变性能。

为此,本研究先通过计算比较了 HTPB、PBT 和 GAP 为粘结剂的含硼推进剂的理论热值,再通过 B/HTPB、B/PBT 和 B/GAP 体系在高剪切速率($71.11 \sim 355.56 \text{ s}^{-1}$)混合过程中的流变性能和红外光谱的变化规律,比较了三种粘结剂的端羟基与硼粉表面酸性杂质反应时的反应活性。

2 实验部分

2.1 实验原料

硼粉(B), D_{50} : $1 \sim 5 \mu\text{m}$, 比表面积: $12.76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 纯度 96%, 营口辽滨精细化工有限公司; HTPB, 羟值 $[\text{OH}] = 0.475 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 数均分子量 4200, 上海航天动力技术研究所; PBT, 羟值 $[\text{OH}] = 0.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 数均分子量 5550, 上海航天动力技术研究所; GAP, 羟值 $[\text{OH}] = 0.64 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 数均分子量 3200, 黎明化工研究设计院有限责任公司; 上述粘结剂使用前均经过真空脱水处理。

2.2 性能表征

(1) 硼/水悬浮液酸碱性的测试

采用 pH211(意大利 Hanna)酸度计测试硼/水悬浮液的 pH 值。硼/水悬浮液质量分数为 5%, 搅拌 30 min, 静置 30 min 后测定 pH 值。每隔 20 min 记录一次数据。

(2) 流变性能的表征

采用德国 HAAKE Minilab II 型同向双螺杆转矩流变仪测试硼粉/粘结剂混合体系的黏度, 首先设置温度、转速等测试条件, 待达到设定温度时加入按一定比例预混的药浆。混合 5 min 后, 开始测试并采集黏度-时间数据, 测试 7 h, 若测试过程中 pD1 传感器测试值达到警戒值的 80% 则停止测试。测试过程中, 在特定时间对部分试验进行取样: 调低转速至 10 rpm, 调节月牙形三通取样, 完成后调节月牙形三通恢复循环流道, 继续混合测试。

(3) 红外光谱分析

采用美国 Thermo Fisher Scientific NICOLET 6700 傅里叶红外光谱仪(衰减全反射附件)对黏度测

试时所取的硼粉/粘结剂试样进行测试, 波数范围: $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描 32 次。测试前扣除背景。

3 结果分析与讨论

3.1 硼粉表面酸性杂质的表征

硼粉与 HTPB、PBT 和 GAP 混合过程中, 其表面酸性杂质的含量对反应速率有较大的影响。为了便于与其他相关研究进行比较, 测试硼/水悬浮液的 pH 值对硼粉表面酸性杂质含量进行定量表征。图 1 为含硼 5% 的硼/水悬浮液的 pH 曲线, 经过 300 min 持续测试 pH 值最终稳定为 4.93。在本研究过程, 使用的硼粉均为未经处理的无定形硼粉。

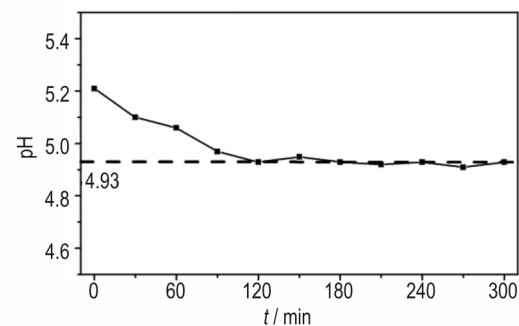


图 1 5% 硼/水悬浮液 pH 值与时间的关系

Fig.1 The pH evolution with time for 5% boron/water slurries

3.2 含硼推进剂配方理论热值的比较

本研究的基础在于 PBT 和 GAP 具有应用于含硼富燃料推进剂的价值。对于冲压发动机来说, 燃料的体积受限, 在体积一定的条件下, 常用体积热值 H_{iv} ($H_{iv} = \rho_r H_{R}$) 评价富燃料推进剂的能量特性^[11]。PBT 和 GAP 能否作为粘结剂应用于含硼富燃料推进剂关键在于以二者为粘结剂的含硼推进剂的理论体积热值能不能达到 HTPB 基含硼推进剂的水平, 若理论体积热值达到 HTPB 基含硼推进剂的水平, 则 PBT 和 GAP 具有应用于含硼推进剂的潜力。表 1 列出了 AP 的质量分数为 30% 时 HTPB、PBT 和 GAP 体系的理论热值。HTPB、PBT 和 GAP 的密度分别为 $0.93, 1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。表中, 对于 HTPB 推进剂配方体系, 考虑到药浆工艺性能、点火性能以及燃烧效率等问题, 硼粉含量一般不超过 45%, 而对于 PBT 和 GAP 的推进剂配方, 经过后文的实验结果表明, 硼粉添加到 50% 仍能满足工艺要求。

可见, 合理的设计配方可使 PBT 和 GAP 基含硼推进剂的 H_{iv} 大于 $64.5 \text{ MJ} \cdot \text{dm}^{-3}$, 表明 PBT 和 GAP 可作为

粘合剂应用于含硼富燃料推进剂。

表1 含硼推进剂配方热值

Table 1 The heating value of boron-based propellants

system	mass fraction	ρ_T /g·cm ⁻³	H_{gr} /MJ·kg ⁻¹	H_{iv} /MJ·dm ⁻³
B/HTPB/AP	40:30:30	1.52	37.35	56.88
	45:25:30	1.61	38.02	61.08
B/PBT/AP	45:25:30	1.80	32.81	59.07
	50:20:30	1.87	34.52	64.57
B/GAP/AP	45:25:30	1.86	31.88	59.29
	50:20:30	1.92	33.78	64.90

Note: ρ_T is theoretical density. H_{gr} is theoretical gravimetric heating value. H_{iv} is theoretical volumetric heating value.

3.3 B/HTPB、B/PBT 和 B/GAP 三种混合体系流变性能的对比

在同一条件下 B/HTPB、B/PBT 和 B/GAP 体系混合过程中,由于三种粘结剂端羟基结构的差异,与酸性杂质反应时端羟基活性不同,从而酯化交联的反应速率会有所差别,进而影响三个混合体系的流变规律。

对于硼与含端羟基粘结剂的混合体系来说,剪切作用和温度影响混合过程中酸性杂质与端羟基的相互作用的程度和反应的活性。在实际的生产中,药浆受到的剪切速率最高可达 200 s⁻¹,剪切应力可达 20 kPa。为了更接近实际生产,分别在螺杆转速 20, 40, 60, 80, 100 r·min⁻¹(对应剪切速率分别为 71.11, 142.22, 213.33, 284.44 s⁻¹和 355.56 s⁻¹)下对 B/HTPB 体系进行研究。此外,还考察了 35~55 °C 内 B/HTPB 体系的流变性能,为了使酸性杂质与端羟基充分反应,选择在较高的剪切速率(355.56 s⁻¹)下进行实验。

对 B/HTPB 体系来说,当硼粉含量达到 30% 时,预混药浆在短时间内较难混合,考虑到混合时间对 B/HTPB 体系黏度的影响,以 25% 的硼粉含量进行测试为宜。图 2 为 50 °C 下含硼 25% 的 B/HTPB 体系在不同剪切速率下的表观黏度(η_a)-时间(t)曲线,从图 2 可知,当剪切速率为 71.11 s⁻¹时,混合 410 min 之后测量数据达到仪器测试上限,经过观察混合体系已达到凝胶状态,达到凝胶状态前(即 410 min 时) η_a 为 1275.8 Pa·s;当剪切速率为 213.33 s⁻¹时,混合 210 min 之后达到凝胶状态,凝胶前的 η_a 为 448.8 Pa·s;当剪切速率为 355.56 s⁻¹时,混合 150 min 之后达到凝胶状态,凝胶前 η_a 为 252.5 Pa·s。可见,B/HTPB 体系达到凝胶状态的时间随着剪切速率的增加而减小。

分析认为,硼粉与 HTPB 混合过程可分为分散、浸

润和反应三个过程,在高剪切速率下,B 粒子能较快地分散于 HTPB 中,且分子链运动加快,使得粘结剂在较短时间内对 B 表面的浸润程度提高,最终导致粘结剂分子链与 B 表面酸性杂质相互作用增强,有效碰撞概率增大,交联反应速率加快,从而导致黏度快速增加,最终达到凝胶状态,且随着剪切作用的增强,凝胶时间变短。

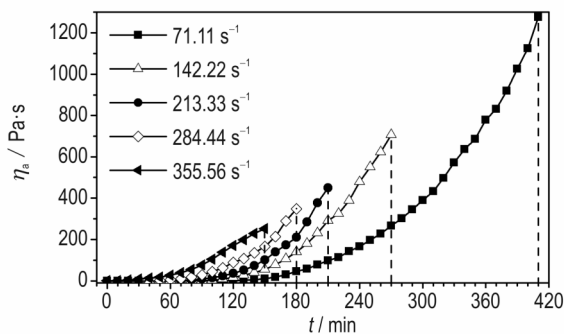


图2 50 °C 下含硼 25% 的 B/HTPB 体系在不同剪切速率下的 η_a - t 曲线

Fig.2 The η_a - t curves for B/HTPB with 25% boron under different shear rate at 50 °C

此外,从图 2 还可知,不同剪切速率下达到凝胶状态前的表观黏度均不一样,一方面是因为剪切速率增加,混合体系剪切变稀,表观黏度下降;另一方面,混合过程中螺杆扭矩的测试结果表明,不同剪切速率下,达到凝胶状态时螺杆扭矩均在 3 N·m 左右,也就是说混合体系受到的剪切应力相差不大,因此,表观黏度随剪切速率的增加而降低。

图 3 为 355.56 s⁻¹ 下含硼 25% 的 B/HTPB 体系在不同温度下的 η_a - t 曲线。图 3 表明,在 355.56 s⁻¹ 剪切速率下,含硼 25% B/HTPB 体系 η_a 快速增加, η_a 达到 260 Pa·s 左右后混合体系达到凝胶状态。35, 40, 45,

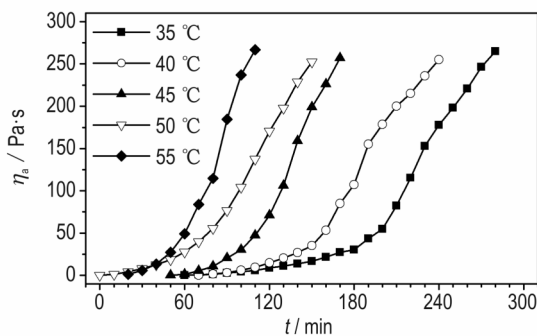


图3 355.56 s⁻¹ 下含硼 25% 的 B/HTPB 体系在不同温度下的 η_a - t 曲线

Fig.3 The η_a - t curves for B/HTPB with 25% boron at different temperature at 355.56 s⁻¹

50 °C 和 55 °C 下各体系分别混合 280, 240, 160, 150 min 和 110 min 后达到凝胶状态。可见, 在 355.56 s^{-1} 剪切速率下, B/HTPB 体系达到凝胶状态的时间随着温度的升高而缩短。

对于 B/PBT 体系而言, 当硼含量为 25% 时, 混合体系 η_a 低于 $1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 低于仪器测试范围下限, 仪器测量误差较大。为此, 对硼含量分别为 30%、35% 和 40% 的 B/PBT 体系进行了测试, 结果如图 4 所示, 由图 4 可知, B/PBT 体系的黏度随着硼含量的增加而增加, 含硼 30% 的体系混合前 240 min, 黏度均低于仪器测试的范围。为了测试的准确性, 以硼含量为 40% 的 B/PBT 体系为研究对象, 对该体系在 355.56 s^{-1} 的剪切速率下开展了不同温度下流变性能的研究, 测得的 η_a - t 曲线如图 5 所示。

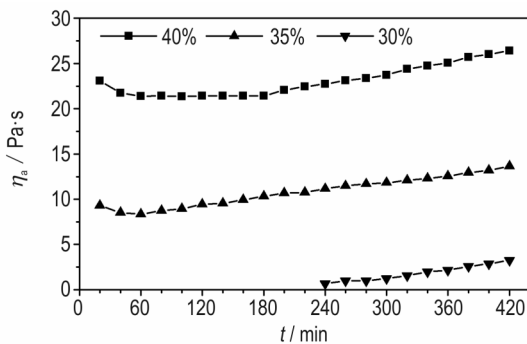


图 4 355.56 s^{-1} 、35 °C 下不同硼含量的 B/PBT 体系在不同温度下的 η_a - t 曲线

Fig.4 The η_a - t curves for B/PBT with different boron content at 355.56 s^{-1} and 35 °C

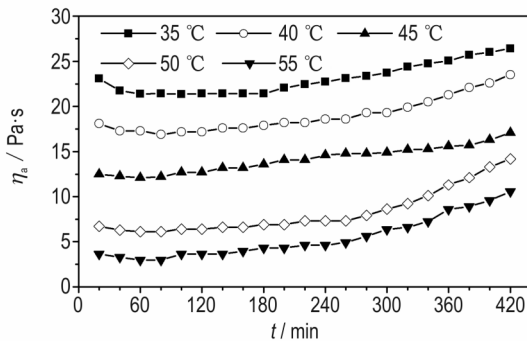


图 5 355.56 s^{-1} 下含硼 40% 的 B/PBT 体系在不同温度下的 η_a - t 曲线

Fig.5 The η_a - t curves for B/PBT with 40% boron at different temperature at 355.56 s^{-1}

从图 5 可见, B/PBT 体系的 η_a 随着温度的升高而下降, 这是因为 PBT 的 η_a 随着温度的上升而下降。混合初始阶段, 由于粒子还未完全被浸润, 粒子之间的摩擦力较大, 随着混合时间的增加, 浸润程度增加, 摩擦力减小, 所以 η_a 随混合时间的增加而降低; 随着混合

时间的增加, 各温度下的 B/PBT 体系的 η_a 缓慢增加。剪切速率为 355.56 s^{-1} 、温度为 55 °C 时, 含硼 40% 的 B/PBT 体系混合 420 min 后其 η_a 由 $3.63 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 上升至 $10.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 具有良好的流动性能。对比 B/HTPB 在同等剪切强度下的黏度变化规律, 尽管 B/PBT 体系的硼含量增加, 端羟基与酸性杂质的反应速率很慢, 420 min 内反应程度仍较低。

对于 B/GAP 体系来说, 当硼含量为 25% 时, 表观黏度低于 $0.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 低于仪器测试范围。因此, 对硼含量为 45%、50%、55% 的 B/GAP 体系进行了研究, 结果如图 6 所示, 由图 6 可知, B/GAP 体系的黏度随着硼含量的增加而增加, 当硼含量为 45% 时, 混合 260 min 后体系黏度低于仪器测量范围。为了测试的准确性, 选择以硼含量为 55% 的 B/GAP 体系进行了不同温度下的流变性能的研究, 测得的 η_a - t 曲线如图 7 所示。

从图 7 可知, 与 B/PBT 类似, B/GAP 体系的 η_a 随着温度的上升而下降。混合初始阶段, 与 B/PBT 体系一样, η_a 随混合时间的增加而降低; 随着混合时间的增

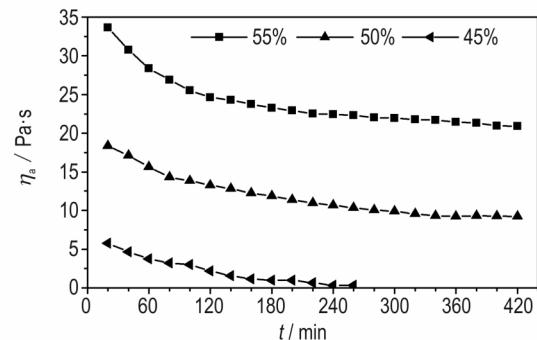


图 6 355.56 s^{-1} 、35 °C 下不同硼含量的 B/GAP 体系在不同温度下的 η_a - t 曲线

Fig.6 The η_a - t curves for B/GAP with different boron content at 355.56 s^{-1} and 35 °C

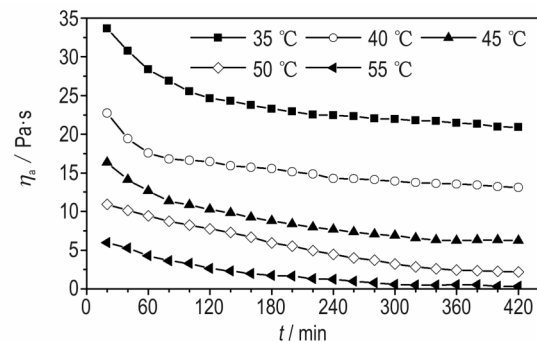


图 7 355.56 s^{-1} 下含硼 55% 的 B/GAP 体系在不同温度下的 η_a - t 曲线

Fig.7 The η_a - t curves for B/GAP with 55% boron at different temperatures at 355.56 s^{-1}

加,每个温度下混合体系的 η_a 仍然缓慢降低。经过420 min混合,55 °C时含硼55%的B/GAP体系的 η_a 由5.96 Pa·s下降到0.33 Pa·s。与B/HTPB体系和B/PBT体系的黏度-时间曲线对比,即使在355.56 s⁻¹高剪切速率下,B/GAP体系中酸性杂质与端羟基之间几乎没有发生反应。

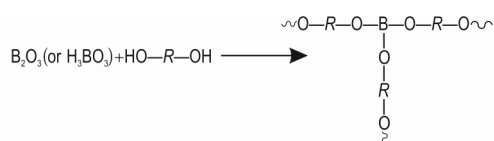
从上述分析可见,含硼25%的B/HTPB体系在355.56 s⁻¹剪切速率下黏度受剪切速率和温度的影响较大,达到凝胶状态的时间随着剪切速率和温度的增加而减小。对于B/PBT体系来说,即使硼含量增加到40%,混合420 min反应程度仍较低,而含硼55%的B/GAP体系混合420 min则几乎没有发生反应。可以初步推断,与酸性杂质反应时PBT和GAP端羟基的反应活性要远低于HTPB端羟基的反应活性。为了进一步确认与酸性杂质反应时端羟基反应活性的大小,需要对混合过程中官能团的变化进行表征。

3.4 混合体系混合过程中红外光谱特征

从羟基结构类型来看,HTPB端羟基主要为烯丙基伯羟基和乙烯基式伯羟基,PBT端羟基为伯羟基,GAP端羟基为伯羟基和仲羟基,如表2所示。硼粉表面酸性杂质主要为硼酸和氧化硼,端羟基与两者发生酯化反应生成硼酸酯,反应式如Scheme 1。该反应本质上是C—O—H键转变为C—O—B键。因此,随着反应的进行,分子链中B—O键的含量逐渐增加,C—O键(伯醇、仲醇)的含量逐渐减小。在红外光谱中,B—O键一般在1350~1310 cm⁻¹处有振动吸收峰^[19],C—O键(伯醇)和C—O键(仲醇)分别在1080~1030 cm⁻¹和1125~1100 cm⁻¹处有振动吸收峰^[20]。基于B—O键和C—O键(醇)在1500~1000 cm⁻¹内有红外特征峰,采用红外光谱的方法可以获得各混合体系反应过程中化学键的变化情况。对B/HTPB、B/PBT在和B/GAP体系流变测试过程中取样并进行了红外表征,所得红外光谱图(1500~1000 cm⁻¹)见图8。

表2 HTPB、PBT和GAP中端羟基结构 Table 2 The hydroxyl structures of HTPB, PBT and GAP

binder	hydroxyl group	structure
HTPB	allyl primary hydroxyl	
	vinyl primary hydroxyl	
PBT	primary hydroxyl	
GAP	primary hydroxyl, secondary hydroxyl	



Scheme 1 Schematic reaction between the acid impurity on the surface of boron particles and the prepolymer (R represents the molecular chain of the polymer except the terminal hydroxyl groups)

图8a中,B—O键在1331 cm⁻¹处有振动吸收峰,C—O(伯醇)键在1077 cm⁻¹处有振动吸收峰。结合图3,混合开始时,混合体系 η_a 为0.3 Pa·s,此时B—O键和C—O(伯醇)键吸收峰的相对强度(相对于峰谷)分别为2.36%和2.54%;混合90 min时, η_a 为76.5 Pa·s,此时两峰的相对强度分别为3.51%和2.33%,混合至150 min时, η_a 达到252.5 Pa·s,两峰的相对强度分别

为3.54%和2.00%。可见,随着 η_a 的增加,B—O键的振动吸收峰越来越强,而C—O(伯醇)键的吸收峰逐渐减弱。说明随着混合时间的增加,分子链中B—O键的含量会逐渐增加,而C—O(伯醇)键则会逐渐减小。

对于B/PBT和B/GAP体系来说,两者的 η_a 变化幅度均比较小。从两者的红外光谱(图8b和图8c)上可以发现,随着混合时间的增加,两体系在1350~1310 cm⁻¹内没有B—O键振动吸收峰,B/PBT体系C—O(伯醇)键的振动吸收峰强度几乎没有发生变化;同样,B/GAP体系的C—O(仲醇)键和C—O(伯醇)键的振动吸收峰的强度也没有明显的强度变化。可见,硼粉与PBT或GAP混合时,硼酸与端羟基反应程度较低。

通过B/HTPB、B/PBT和B/GAP体系混合过程中的红外特征峰的分析,可以推断,与酸性杂质反应时,

PBT和GAP的羟基活性要远低于HTPB端羟基的活性,这与3.3节的研究结果一致。

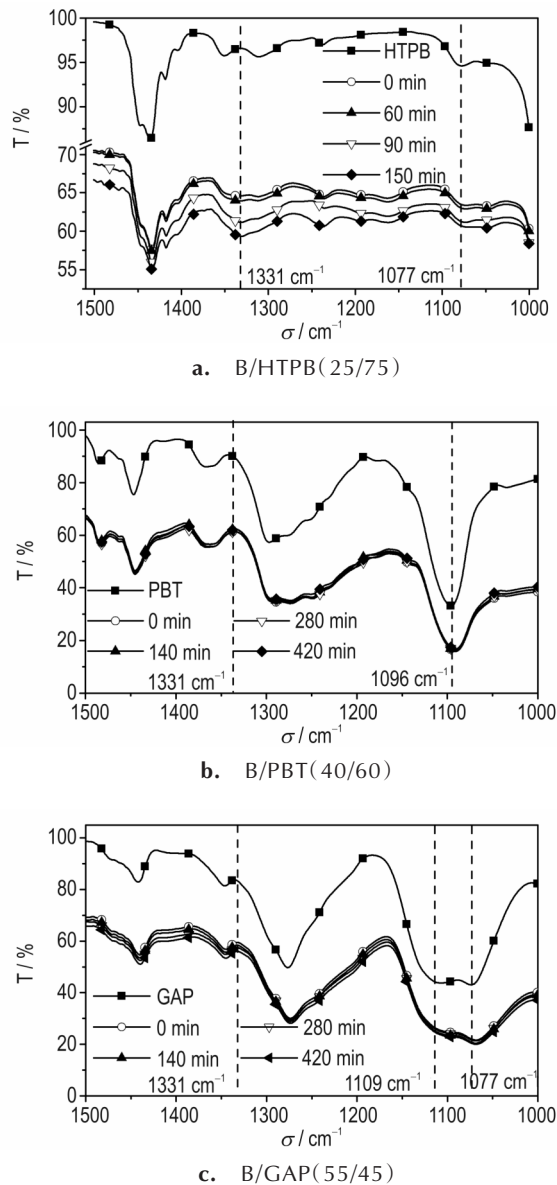


图8 B/HTPB、B/PBT和B/GAP体系不同混合时间的红外光谱图
Fig.8 The FTIR spectrums for B/HTPB, B/PBT and B/GAP after different mixing time at 55 °C and 355.56 s⁻¹

4 结论

(1) 经过推进剂的配方设计及优化,PBT和GAP基配方的 H_v 均大于 $64.50 \text{ MJ}\cdot\text{dm}^{-3}$,高于HTPB基配方的值,表明PBT和GAP作为含硼推进剂的粘结剂具有进一步研究的意义。

(2) B/HTPB体系受剪切速率和温度的影响较大,达到凝胶状态的时间随剪切速率和温度的增加而减

小;B/PBT体系在混合过程中酯化交联的反应速率较低,混合420 min反应程度仍较低;而B/GAP体系在同等混合条件下则几乎没有发生反应。

(3) 随着混合时间的增加,B/HTPB体系的红外光谱中B—O键振动吸收峰逐渐增强,C—O(伯醇)键吸收峰逐渐减弱。而在B/PBT和B/GAP体系的红外光谱中,B—O键和C—O(伯醇、仲醇)键振动吸收峰的强度随着混合时间的增加均无明显的变化。

参考文献:

- [1] Daolun Liang, Jianzhou Liu, Binghong Chen, et al. Improvement in energy release properties of boron-based propellant by oxidant coating [J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 638: 58-68.
- [2] Brain Van Devenner, Jesus Paulo L Perez, Scott Anderson. Air-stable, unoxidized, hydrocarbon-dispersible boron nanoparticles [J]. *Materials Research Society*, 2009 24(11): 3462-3464.
- [3] 胡秀丽, 周伟良, 肖乐勤, 等. 硼及其团聚颗粒在HTPB中流变性能的研究 [J]. *固体火箭技术*, 2014, 37(3): 369-375. HU Xiu-li, ZHOU Wei-liang, XIAO le-qin, et al. Effect of boron powder and agglomerated boron particles on the rheological property of HTPB [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(3): 369-375.
- [4] Liu Yunfei, Chen Yu, Shi Liang, et al. Preparation of BAP composite particals and their effects on rheological properties of HTPB/B/AP slurries [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 32: 2.
- [5] 魏青, 李葆萱, 邵红勤. 功能组分对含硼富燃料固体推进剂药浆流变特性的影响 [J]. *西北工业大学学报*, 2004, 22(1): 100-103. WEI Qing, LI Bao-xuan, TAI Hong-qin. On adjusting function components for optimizing rheological properties of slurry of boron-based fuel-rich solid propellant [J]. *Journal of Northwestern Polytechnical University*, 2004, 22(1): 100-103.
- [6] 魏青, 李葆萱, 邵红勤. AP包覆硼对富燃推进剂药浆流变特性的影响 [J]. *推进技术*, 2003, 24(5): 467-469. WEI Qing, LI Bao-xuan, TAI Hong-qin. Effect of boron coated with AP on the rheological properties of slurry of fuel-rich propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(5): 467-469.
- [7] 胥会祥, 赵凤起, 李勇宏. 硼粉中和改性对B/HTPB混合物流变性能影响研究 [J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 341-344. XU Hui-xiang, ZHAO Feng-qi, LI Yong-hong. Effect of neutralised boron powder on rheological characteristic of B/HTPB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 341-344.
- [8] 唐汉祥, 陈江, 吴倩, 等. 硼粉改性对推进剂工艺性能的影响 [J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 69-73. TANG Han-xiang, CHEN Jiang, WU Qiang, et al. Effect of modified boron powder on propellant processing characteristics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 69-73.
- [9] Weiqiang Pang, Xuezhong Fan, Wei Zhang, et al. Application of amorphous boron granulated with hydroxyl-terminated polybutadiene in fuel-rich solid propellant [J]. *Propellants, Ex-*

- plosives*, *Pyrotechnics*, 2011, 36, 360–366.
- [10] Hui-xiang Xu, Wei-qiang Pang, Hong-wei Guo, et al. Combustion characteristics and mechanism of boron-based, fuel-rich propellants with agglomerated boron powder [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11 (4), 575–587.
- [11] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中航宇航出版社, 2014: 202–372.
PANG Ai-Ming. The theory and engineering of solid rocket propellant [M]. Beijing: China Aerospace Publishing House, China, 2014; pp: 202–372.
- [12] 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.
- [13] R Pein, S Anders. Investigation of fuel-rich boron combustion in a pressurized combustion bomb [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 5(1–6): 427–437.
- [14] Ing-Ming SHYU, Tai-Kang Liu. Combustion characteristics of GAP-coated boron particles and the fuel-rich solid propellant [J]. *Combustion and Flam*, 1995, 100(4): 634–644.
- [15] Glenn H Fredrickson, Ludwik Leibler. Theory of diffusion-controlled reactions in polymers under flow [J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 2674–2685.
- [16] Hong Zheng, Wei Yu, Chixing Zhang. Numerical simulation of morphology of polymer chain coils in complex flows [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2005, 23(5): 453–462.
- [17] 石海信. 机械力化学效应及应用 [J]. 化学教学, 2008, 5: 50–55.
SHI Hai-xin. Chemical effect of mechanical fore and its application [J]. *Education in Chemistry*, 2008, 5: 50–55.
- [18] 姜爱民, 于胜春, 邹长青. 立式捏合机混合釜内推进剂药浆混合过程数值仿真 [J]. 海军航空工程学院学报, 2011, 26(24): 381–386.
JIANG Ai-ming, YU Sheng-Chun, ZOU Chang-qing. Numerical simulation of the mixing of composite solid propellant slurry in a kneading mixer [J]. *Journal of Naval Aeronautical and Astronautical University*, 2011, 26(24): 381–386.
- [19] R L Werner, K G O'Brien. The infra-red spectra of the borate esters [J]. *Australian Journal of Chemistry*, 1955, 8(3): 355.
- [20] 高鸿宾. 有机化学(第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 296–301.
GAO Hong-bin. Organic chemistry (the fourth edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, China, 2005: 296–301.

Reaction Activity of Terminal Hydroxyl Groups of HTPB, PBT and GAP with Boron at High Shear Rate

ZHANG Huai-long¹, WANG Yong², ZHOU Wei-liang¹, XIAO Le-qin¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094; 2. Shanghai Space Propulsion Technology Research Institute, Shanghai 201109)

Abstract: The boron based fuel-rich propellant is considered as one of the ideal fuel for solid rocket ramjet owing to the high gravimetric and volumetric heating value of boron. However, the amorphous boron powder could react with the terminal hydroxyl groups of the binder, causing increase of apparent viscosity and pot-life of the slurry shortening. The theoretical volumetric heating values of three boron-based propellants were calculated, in which hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), 3,3-bis (azidomethyl) oxetane and tetrahydrofuran copolyether (PBT) and glycidyl azide polymer (GAP) was used as the binder. The rheological properties and infrared characteristics of B/HTPB, B/PBT and B/GAP at high shear rate were studied by the co-rotating twin screw rheometer and Fourier transform infrared spectrometer, respectively. The reactivity of terminal hydroxyl groups for the three binders was analyzed. At a rational designed composition of 50:20:30, the volumetric heating values exceeded 64.00 MJ·dm⁻³ for B/PBT/AP and B/GAP/AP, which was higher than B/HTPB/AP system (61.08 MJ·dm⁻³). At shear rate of 355.56 s⁻¹ and 55 °C, the apparent viscosity for B/HTPB slurry with 25% boron rapidly increased to 260 Pa·s and reached gel state after 110 min mixing. After 7 h under same condition, the apparent viscosity increased from 3.63 Pa·s to 10.6 Pa·s for B/PBT with 40% boron, whereas reduced from 5.96 Pa·s to 0.33 Pa·s for B/GAP with 55% boron. For B/HTPB slurry, enhanced B—O vibration absorption and gradually weaken C—O vibration absorption were detected during mixing, which were unchanged for B/PBT and B/GAP slurries. Therefore, considering reacting with the acidic impurities on the surface of boron particles, the reactivity of terminal hydroxyl groups of PBT and GAP were much lower than that of HTPB, which would facilitate processing of boron-based propellant.

Key words: boron powder; hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB); azide polyether binder; rheological properties

CLC number: TJ55; V438

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018279

(责编:张琪)