

文章编号: 1006-9941(2008)01-0066-04

三种方法研究 ADN 与几种粘合剂的相容性

岳璞, 衡淑云, 韩芳, 张腊莹, 何少蓉

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用真空安定性试验仪(VST)研究了 ADN 与端羟基聚丁二烯(HTPB)、3,3-双叠氮甲基氧丁环与四氢呋喃(BAMO-THF)聚合物、双基粘合剂(NG+NC)、聚乙二醇(PEG)、共聚酯粘合剂(PET)五种粘合剂的混合体系的相容性,还利用差示扫描量热仪(DSC)和拉瓦尔试验仪(LAWA)研究了其中的三种体系。这三种不同方法都一致判断 ADN 与(NG+NC)和 PEG 为不相容,但对 AND/PET 体系的相容性判断不一致,VST 法判断为不相容,而 LAWA 和 DSC 法却判断为相容。从试验条件的差异,组分相互作用是发生在凝聚相还是在气相与凝聚相之间等方面,探讨了产生这种不同结论的原因。

关键词: 物理化学; ADN; 推进剂; 粘合剂; 相容性

中图分类号: TQ560.71; TJ55; O64

文献标识码: A

1 引言

二硝酰胺铵(ADN),是一种新型高能量密度氧化剂。该分子中不含卤素,能量密度高,安全性能好^[1-2],是新一代低特征信号推进剂的高能氧化剂。但 ADN 在应用过程中还存在起始分解温度较低,熔融后即开始缓慢分解,在光照和潮湿的环境下易变质等问题,这些现象说明 ADN 自身具有较强的反应活性,若应用于推进剂中必须保证与粘合剂体系具有良好的相容性。ADN 与粘合剂的相容性直接影响到推进剂的贮存和使用的安全性。

为此本文选出性能好、正在广泛应用或推广使用的五种粘合剂 3,3-双叠氮甲基氧丁环聚合物、端羟基聚丁二烯、聚乙二醇、环氧乙烷共聚酯和双基粘合剂,采用 DSC、VST 和 LAWA 仪,用量热法和量气法重点研究了这五种粘合剂与 ADN 的相容性,为 ADN 在推进剂中的实际应用提供了先期探索研究的结果。所用三种方法中 VST 法和 DSC 法都有国军标。VST 法是量气法,测定恒定温度下规定时间内的分解放气量。该法试验温度低、样品量大,比较接近实际情况,但试验周期长,缺少分解全过程的试验数据。DSC 法是量热法,程序升温条件下根据样品的分解放热峰的变化判断相容性。该法快速、操作简单、试样量少、安全性高,可作为一种快速筛选方法,但实验温度高,离实际环境状况较远。LAWA 法是一种新建立的方法,它实

际上与 Bourdon 压力计法一样,也是测定恒定温度下分解放气量,可以获得样品的较大深度分解或分解全过程的试验数据。三种方法从放气和放热两个不同的角度进行评价,可互为补充。对于试验温度范围内无气体产生的反应体系,VST 和 LAWA 方法则不适用。对于有气体放出并有热效应变化的反应体系,三种方法均适用,但需综合考虑。本文利用三种方法对三种混合体系进行了相容性研究,从试验条件的差异,组分相互作用是发生在凝聚相还是在气相与凝聚相之间、气相加速以及热积累产生自加热等方面,进行了探讨。

2 实验

2.1 试样

ADN 二硝酰胺铵 $[\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2]$,球形化处理过,淡黄色细颗粒;HTPB 端羟基聚丁二烯无色稠状液体,未固化;PET 共聚酯,稠状液体,未固化;BAMO-THF 3,3-双叠氮甲基氧丁环与四氢呋喃聚合物,无色液体;PEG 聚乙二醇,白色颗粒;(NG+NC)双基吸收药浅棕黄色颗粒。

2.2 仪器和实验条件

真空安定性试验(VST)采用 YC-1C 型真空安定性试验仪,试样量为 0.5 g,混合试样质量比为 1:1,实验条件为 90 °C 加热 40 h,测量被测试样产生的气体量,计算混合试样净增放气量。

拉瓦尔试验(LAWA)用俄罗斯引进的气体综合测量计算系统,试样量为 5 mg,混合试样质量比为 1:1,实验条件:真空条件下恒温 130 °C,连续测量试样分解产生的气体体积。差热扫描量热仪 NETZSCH DSC204,试样量为

收稿日期: 2007-06-05; 修回日期: 2007-08-13

作者简介: 岳璞(1978-),男,助理工程师,主要从事含能材料的热分析和安定性研究。e-mail: yue1680168@sina.com

1.0 mg, 混合试样质量比为 1 : 1, 实验条件: 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 流动气氛高纯氮气 $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 量气法 (VST) 研究 ADN 与粘合剂的相容性

VST 试验是以含能材料与接触材料质量比为 1 : 1, 在真空状态下规定的反应温度和加热时间内, 测量混合物的净增放气量来评价两者的反应能力。计算公式为:

$$R = C - (A + B)$$

式中, R 为混合物的净增放气量, mL; C 为混合物放气量, mL; A 、 B 为单独组分放气量, mL。混合物的净增放气量 R 值愈大反应性愈强, 当 R 值超过一定值时, 即可确认两种材料是不相容。对 ADN/HTPB、ADN/BAMO-THF、ADN/PEG、ADN/PET 和 ADN/(NG + NC) 进行真空安定性试验, 其结果见表 1, 表中相容性的判据是 $R < 0.60\text{ mL}$ 相容; $0.60\text{ mL} \leq R \leq 1.00\text{ mL}$ 中等反应; $R > 1.00\text{ mL}$ 不相容^[3]。

表 1 真空安定性试验结果

Table 1 VST results for the studied systems

mixed systems (0.5 g/0.5 g)	the volumes of product gases of the components or mixed systems for 40 h at 90 °C				
	C/mL	A/mL	B/mL	R/mL	rating
ADN/HTPB	0.67	0.47	0.24	-0.04	compatible
ADN/PET	5.63	0.47	0.20	4.96	incompatible
ADN/BAMO-THF	1.16	0.47	0.10	0.59	compatible
ADN/(NG + NC)	over range	0.47	0.56	> 11	incompatible
ADN/PEG	over range	0.47	0.04	> 11	incompatible

表 1 数据表明, ADN/HTPB 和 ADN/BAMO-THF 两种混合物的放出气体量较少, 净增放气量在 0.6 mL 以下, 说明 ADN 与 HTPB 和 BAMO-THF 两种粘合剂有良好的相容性。而 ADN 与另外三种粘合剂混合后, 在规定的温度时间下混合物放出的气体量很大, ADN/(NG + NC) 和 ADN/PEG 放气量超出测量范围, 说明在试验温度下较短时间内 (不足 40 h) 体系中已发生剧烈化学反应, 放出大量气体, ADN/(NG + NC)、ADN/PEG 是不相容的。值得注意的是从 VST 的数据来说 ADN 与 PET 也有明显反应, 虽比前两种反应程度弱得多, 但根据 VST 的判据是不相容的, 这与下述两种评价方法的结果是不一致的。

3.2 从分解反应全过程研究混合体系的相互作用

为进一步了解混合体系相互作用的全过程, 用拉瓦尔试验仪对上述三种 VST 法判为不相容的混合体系跟踪测量, 即对 ADN 及其混合体系 (5 mg : 5 mg)

ADN/(NG + NC)、ADN/PEG、ADN/PET 在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分解生成气体的体积 (V) 进行连续实时跟踪测试, 直至完全分解, 结果见图 1。图中曲线是样品放出气体在标准状态下的体积与加热时间的关系。

从图 1 可以看出在分解初期 (约 300 min 前) ADN/(NG + NC) 混合体系 (1 线) 的反应速率远大于 ADN, 放出气体量大约是 ADN 的 2 倍; 而 ADN/PEG 混合体系 (3 线) 虽然最终放出气体量与 ADN 相当, 但初期的分解速率也远大于 ADN (2 线) 的分解速率。该两混合体系的完全分解过程大约只需要 5 h, 反应已基本完成; 而 ADN 单独分解完全时约需 30 h, 说明这两种黏合剂对 ADN 有明显的促进作用, 它们加快了 ADN 的分解, 与 ADN 不相容, 这与 VST 的判断是一致的。

为进一步考察 (NG + NC) 粘合剂与 ADN 之间存在的剧烈相互作用, 图 2 比较了 ADN/(NG + NC) 混合体系 (5 mg : 5 mg) 与 ADN (10 mg)、(NG + NC) (10 mg) 全分解曲线的对比, ADN 的分解反应速率与 (NG + NC) 的分解反应速率相当, 但混合后的分解速率大大加快。

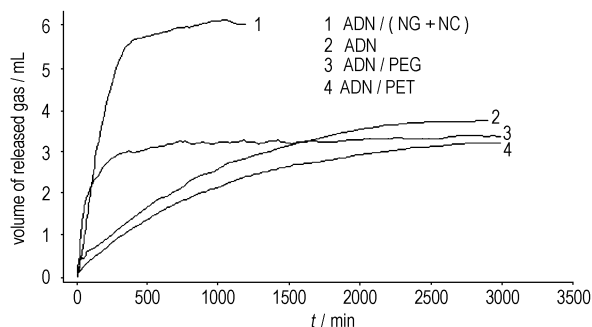


图 1 ADN、ADN/(NG + NC)、ADN/PEG、ADN/PET 在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的放气量与时间关系图

Fig. 1 Volume of released gas vs time curves of complete decomposition for ADN and its mixed systems at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$

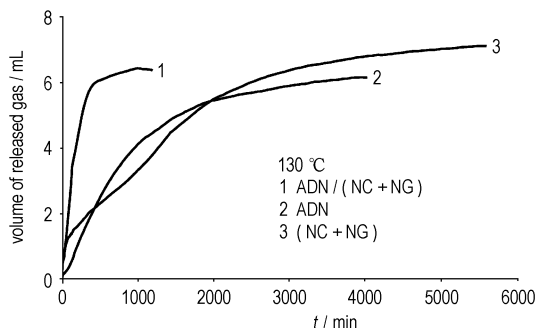


图 2 ADN/(NG + NC) 与 ADN、(NC + NG) 在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的放气量与时间关系图

Fig. 2 Volume of released gas vs time curves of complete decomposition for ADN/(NG + NC), ADN and (NC + NG) at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$

从图1中ADN/PET混合体系的放气标准体积(V_H)-时间(t)曲线可以看出,ADN/PET混合体系(4线)的分解气量始终都低于ADN(2线)。说明PET并没有加速ADN的分解,应该说两者有较好的相容性,显然这与VST的判断是不同的。

3.3 从分解热研究ADN与粘合剂的相容性

差示扫描量热法(DSC)是通过混合物与单一物质的放热分解曲线的比较,评估混合体系的相容性。如果混合体系的初始放热分解温度 T_0 和放热分解峰值温度 T_p 大幅度地向低温方向移动,则说明混合体系存在相互作用。参照国军标GJB 772A-97 502.1^[4]的标准,若分解峰温 T_p 变化在2℃以内,混合体系是相容的,若提前2℃以上,则判定此体系不相容。此外,从 T_0 的下降也可以在一定程度上判定混合体系的反应性。

ADN、粘合剂以及ADN与粘合剂的混合物(试样配比1:1质量比)的DSC曲线如图3~图5所示,相关特征量表2。

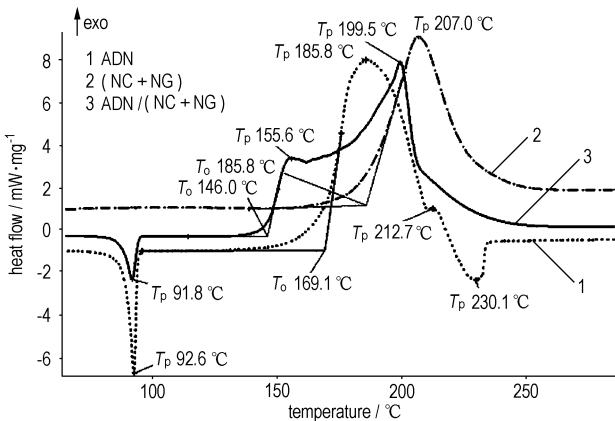


图3 ADN, (NC + NG)和ADN/(NC + NG)混合体系的DSC曲线
Fig. 3 DSC curves of ADN, (NC + NG) and ADN/(NC + NG) system

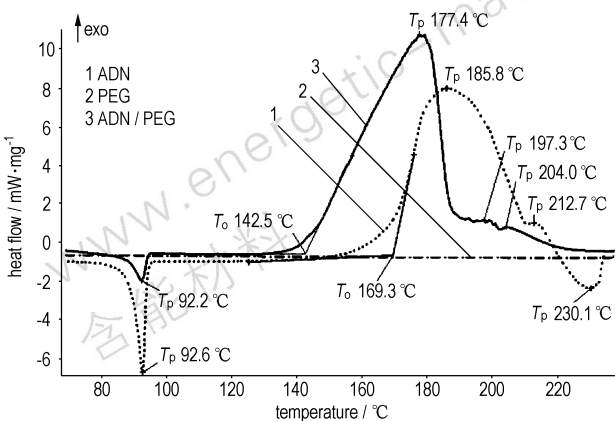


图4 ADN, PEG和ADN/PEG混合体系的DSC曲线
Fig. 4 DSC curves of ADN, PEG and ADN/PEG system

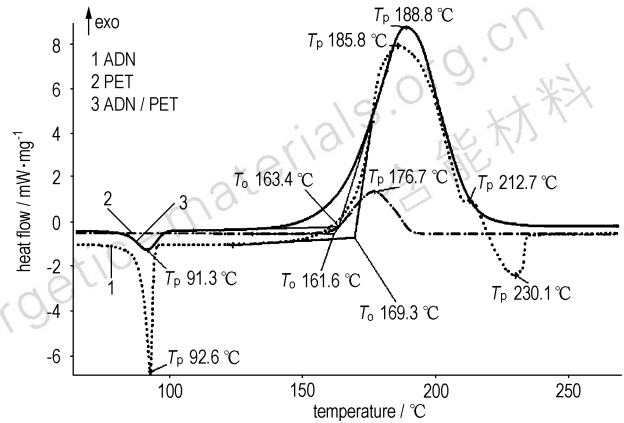


图5 ADN, PET和ADN/PET混合体系的DSC曲线
Fig. 5 DSC curves of ADN, PET and ADN/PET system

表2 DSC试验结果

Table 2 DSC results for the studied systems

samples	ADN		binders		mixed systems			ΔT_p /°C	rating
	T_0 /°C	T_p /°C	T_0 /°C	T_p /°C	T_0 /°C	T_p^1 /°C	T_p^2 /°C		
ADN/ (NG + NC)	169.1	185.8	185.8	207.0	146.0	155.6	199.5	-30.2	incompatible
ADN/PEG	169.3	185.8	-	-	142.5	177.4	-	-8.4	incompatible
ADN/PET	169.3	185.8	161.6	176.7	163.4	188.8	-	3.0	compatible

Note: ΔT_p is the subtraction of T_p^1 from T_p of ADN.

图3中ADN单组分在92.6℃出现了一个熔融吸热峰,在185.8℃出现一个很明显的分解放热峰,之后还有一个吸热峰,是ADN的分解产物 NH_4NO_3 的分解;(NG + NC)的分解放热峰出现在207.0℃。ADN/(NG + NC)混合体系有155.6℃和199.5℃出现两个放热分解峰,前者为NG的分解,后者为NC和ADN的分解,与(NG + NC)相比,ADN/(NG + NC)混合体系中的NG提前至155.6℃分解,提前了30.2℃, T_0 也明显提前(见表2)。显然,混合体系是不相容的。这与VST和LAWA的结果是一致的。

图4中PEG从70℃到230℃在DSC上未见任何热效应;ADN/PEG体系曲线上,出现了PEG和ADN的吸热峰,混合体系的 T_0 明显提前,从混合体系的 T_p 与单组分ADN的 T_p 比较,可看出ADN的 T_p 由185.8℃提前到177.4℃,提前了8.4℃。说明ADN与PEG也存在明显的反应,体系不相容。这也与VST和LAWA的结果是一致的。

图5中PET在176.7℃有一较小的分解放热峰,ADN/PET体系曲线上,虽然混合体系初始分解温度 T_0 有所提前,但是ADN的 T_p 不但没有提前,反而由185.8℃推后到188.8℃,后移了3℃,根据热分析的

相容性判断标准,该体系是相容的,这与 VST 的结果不同。另一方面,混合体系的 DSC 峰形,除了没有出现 ADN 的后一个吸热峰外,与 ADN 基本相似,没有太大变化,这与上述两体系的 DSC 曲线是不同的。这种情况却与 LAWA 相似,因此其判断结果也是相同的。

3.4 三种方法评价相容性结果的比较

VST、LAWA 和 DSC 三种方法对 ADN 与 (NG + NC) 和 PEG 的相容性都有一致的判断,这说明 ADN 与 (NG + NC) 和 PEG 是不相容的。但是对于 ADN/PET 混合体系的相容性,DSC 和 LAWA 的判断结果与 VST 不同,我们认为,VST 法与 LAWA 法相悖,可能是由于两者的装填密度(装药量与试管容积)有很大不同,VST 法(试管容积约为 16 mL)的装填密度是 LAWA 法(试管容积约为 26 mL)的 160 多倍,由于在 VST 中的高装填密度,ADN 分解出来的高氧化性产物(如 NO_2) 有更高的浓度,所以更易催化 ADN/PET 体系或体系中的 PET 组分的分解。此外 VST 法试验用的样品量(500 mg)比其它两种试验用的样品量都大(大约 100 ~ 500 倍)。在试验过程中,较大的样品量可能会因热积累产生自加热作用,这也会加速混合体系 ADN/PET 的放气分解。DSC 的试验是在流动气氛中进行,ADN 的高氧化性气相产物被带离反应区,也不会对混合体系和 PET 组分的分解产生加速。因此,可以认为该三种方法对 ADN/PET 体系的相容性评价的不同,是分解气体产物的作用和热积累产生自加热作用造成的。

此外,我们从图 1 的 1 和 3 线可知,ADN/(NC + NG) 和 ADN/PEG 两混合体系在反应之初,就开始加速分解,此时分解气体极少,这说明它们组分之间的作用是凝聚相反应,它们的不相容主要是由于凝聚相之间相互作用强烈。由于不涉及的气相的加速反应,因此该

三种方法对这两个体系的相容性判断是一致的。

有关这些混合体系相互作用的更深入的原因有待更进一步探讨。

4 结 论

(1) 五种粘合剂与 ADN 的反应性顺序由强到弱为: $\text{ADN}/(\text{NG} + \text{NC}) > \text{ADN}/\text{PEG} > \text{ADN}/\text{PET} > \text{ADN}/\text{BAMO-THF} > \text{ADN}/\text{HTPB}$ 。

(2) VST 法结果表明 ADN 与端羟基聚丁二烯 (HTPB)、3,3-双叠氮甲基氧丁环与四氢呋喃 (BAMO-THF) 聚合物两种粘合剂有良好的相容性。ADN 可以用于以 HTPB、BAMO-THF 为粘合剂的推进剂配方中。

(3) VST、LAWA 和 DSC 三种方法评价 ADN 与 (NC + NG) 和 PEG 两种粘合剂的相容性,获得了一致结果。ADN 与 (NG + NC)、PEG 不相容,不能直接混合使用。

(4) 对 ADN 与 PET 混合体系,按 VST 的结果判断是不相容的,而按 DSC 和 LAWA 判断是相容的,其原因可能是前者有分解气体产物的加速作用和热积累产生自加热作用,而后两者没有。

参考文献:

- [1] Lobbecke S, Krause H H, Pfeil A. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition [J]. *Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 1997, 22: 184 - 188.
- [2] 李上文, 赵凤起, 袁潮, 等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势 [J]. *固体火箭技术*, 2005, 25(2): 36 - 42.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, YUAN Chao, et al. Tendency of research and development for overseas solid propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 36 - 42.
- [3] GJB737.13 - 1994. Compatibility test pressure transducer method [S].
- [4] GJB772A - 97 502.1. Stability and compatibility DTA and DSC [S].

Compatibilities of ADN with Five Kinds of Binders

YUE Pu, HENG Shu-yun, HAN Fang, ZHANG La-ying, HE Shao-rong

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

Abstract: The compatibilities of ammonium dinitramide (ADN) with five kinds of the binders including hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB), 3,3-azidomethyl-3-methyloxetane-tetrahydrofuran (BAMO-THF), nitroglycerine/nitrocellulose (NG + NC), polyethylene glycol (PEG) and poly (epoxy ethane tetrahydrofuran) (PET), were studied by vacuum stability test (VST). Meanwhile the compatibilities of ADN with three kinds of the binders were studied by DSC and LAWA techniques. The results show that the systems of PEG and (NG + NC) with ADN have strong reactivity and is rated to be incompatible using three methods. The system of PET with ADN is judged to be incompatible by VST, while to be compatible by DSC and LAWA. The reasons causing different conclusion from different methods were discussed.

Key words: physical chemistry; ammonium dinitramide (ADN); propellant; binder; compatibility