

过氯酸铵(AP)和 端羟基聚丁二烯(HTPB)混合物 热分解过程中的凝聚相反应

李秋田 张 仁 单 复 骆韞珠

摘 要

AP + HTPB混合物热分解过程中存在凝聚相反应。凝聚相反应热在混合物总的放热量中所占的比例达30%以上,表明了凝聚相反应在混合物(或AP/HTPB复合固体推进剂)燃烧过程中的重要性。此外,文中还讨论了凝聚相反应可能的实际过程。

一、前 言

关于AP基复合固体推进剂的燃烧反应机理有两种不同的看法:〔1〕其一是认为作为AP基推进剂基本组成部分的AP和粘合剂(如HTPB)在凝聚相中不发生相互作用,它们各自以其单独存在时的特征进行热分解反应。AP和粘合剂的热分解产物从固体推进剂基体中逸出后,在气相中发生燃烧反应并放出大量的热。气相反应所放出的热之一部分反馈到推进剂的燃烧表面,维持AP及其粘合剂的热分解和整个推进剂的燃烧过程。这就是所谓气相反应模型。另一种看法即凝聚相反应模型,该模型并不否认气相反应的存在,不过,它认为维持AP和粘合剂热分解所需的能量的一部分是来自于凝聚相反应,也就是认为AP和粘合剂在相互接触的界面上存在着作用。凝聚相反应模型现在已为越来越多的实验事实所证实。〔2~8〕

作为一种简单的“复合固体推进剂”,就是AP和HTPB的二元混合物,关于这种混合物体系内的凝聚相反应,还没有见诸报导。本文的实验结果证实了上述体系内的凝聚相反应。此外,结合过去对AP和HTPB热分解反应机理的研究,〔9〕我们从AP和HTPB混合物分解到达某一温度时的分解程度这一角度出发,探索了体系凝聚相反应的具体内容,有助于加深对复合固体推进剂燃烧过程中凝聚相反应实质的认识。

二、实 验 步 骤

热分析所使用的仪器是上海分析仪器厂出品的WRT-1型微量热天平。AP先用60~80目、100~140目两种粒度按1:1比例混合均匀,然后加入HTPB,使AP与HTPB的重量比为3:1,混合均匀,即得到AP + HTPB混合物的试样。每次分析所使用的样品量为4毫克左右,在氮气流(=40毫升/分)下用2.5、5、10、20、40℃/分的速率进行程序升温。

另一方面,静态空气下的热分析实验,所用的仪器是日本理学(Rigaku) Thermoflex热

分析仪, 程序升温的速率选择为 6、8、10、12、14 和 16℃/分。

为进行分析比较, 在上述实验条件下, 进行了 AP 和 HTPB 单组分的对比实验。

三、凝聚相反应热的数据处理方法

根据差示扫描量热仪 (DSC) 的工作原理, DSC 曲线与其基线所包围的面积 A 之大小正比于试样反应过程能量变化 ΔH 之大小:

$$\Delta H = K \cdot A \cdot R / W \cdot S \quad (1)$$

式中, K 是仪器常数, 可用标准物 (如高纯金属 I_n) 进行标定; R 、 W 和 S 分别是仪器设定的量程、试样重量和记录纸速。关键问题是测量 DSC 曲线与其基线所包围的面积 A , 而这其中最主要的是基线的确定。本文采用如下的公式来确定有关试样的 DSC 曲线基线: [9]

$$\Delta S = \alpha \cdot \Delta M \quad (2)$$

其中, ΔM 是反应开始时和结束时基线间的距离, ΔS 是反应过程中某一时刻基线与开始反应时基线的距离, α 是相应上述时刻的反应分数。

四、结果与讨论

AP 和 HTPB 混合物的热分析曲线示于图 1。对照 AP、HTPB 单组分在相同条件下的热分析曲线, 从形状上来说, 似乎 AP + HTPB 混合物的热分析曲线可以看成是其组分相应曲线的叠加。在 400℃ 之前, 主要显示 AP 热分解的特征; 在 400℃ 之后, 主要显示 HTPB 的热分解特征。但是, 下面的讨论将说明, 这种叠加仅仅是形式上的和粗略的, 仔细分析会发现, 如果不考虑 AP 和 HTPB 间的凝聚相反应, 就不可能解释有关的实验结果。

(一) 峰温

考虑静态空气下, 加热速率为 16℃/分的情况。

这时, AP 单组分存在时, 其低温和高温反应峰温分别为 297℃ 和 402℃; 而在 AP + HTPB 系统中, 相应 AP 这两个反应的峰温分别为 320℃ 和 394℃。所以, HTPB 的存在, 使 AP 低温分解反应峰温后移 (23℃), 同时使 AP 高温分解反应峰温前移 (8℃)。

Pai Verneker 等人 [5] 就 PS/AP 推进剂系统提出的一个简单的凝聚相模型, 此处可以类似地用于解释 HTPB/AP 混合物系统的凝聚相反应对峰温的影响。根据这个模型, AP 粒子 (或粒子团) 被高聚物粘合剂的薄膜所包围, 多孔状的推进剂基体就是这样一些包含 AP 粒子的高聚物壳体紧密填实而构成的。推进剂热分解时, 由于 AP 粒子被高聚物膜所包围, AP 的分解产物将首先在膜内与高聚物相互作用, 最后, 在一定温度下, 高聚物膜破裂, AP 和粘合剂的相互作用发展到高聚物膜的外部。在这个

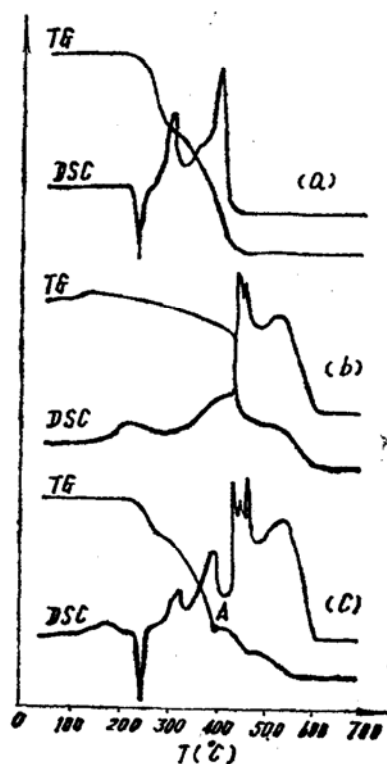


图 1 (a) AP、(b) HTPB、(c) AP + HTPB 程序升温条件下的 TG、DSC 曲线 (静态空气, $\beta = 16^\circ\text{C}/\text{分}$)

过程中, 因为高聚物壳体阻碍了热量向它所包含的AP粒子的传递, AP粒子温度的升高滞后于不被高聚物壳体所包围的AP粒子的温度, 所以此时AP低温分解峰温移向较高温度。AP高温分解时, 同样由于粘合剂对热量传递的影响, 使热量散发出来的过程受到阻碍, AP粒子温度的升高超前于不被高聚物壳体所包围的AP粒子的温度, 所以AP的高温分解峰移向低温。

(二) 凝聚相反反应热

Pai Verneker等人^[5]认为, 在假定DSC曲线记录下的仅仅是固相反应热效应的前提下, 从氧化剂、粘合剂和固体推进剂热分解过程中焓的变化, 可以通过下面的式子计算凝聚相反反应热:

$$(\Delta H)_c = (\Delta H)_p - X(\Delta H)_{POI} - (1 - X)(\Delta H)_{AP} \quad (3)$$

其中:

$(\Delta H)_c$ ——凝聚相反反应热 (千焦/克); $(\Delta H)_p$ ——推进剂的焓变 (千焦/克);

$(\Delta H)_{POI}$ ——高聚物粘合剂的焓变 (千焦/克); $(\Delta H)_{AP}$ ——氧化剂AP的焓变 (千焦/克);

X——粘合剂在推进剂中所占的分数。

根据前面所提到的凝聚相反反应热的数据处理方法, 对上式中各焓变值的计算结果列于表1。

表1 AP、HTPB和AP+HTPB凝聚相反反应热的DSC测定值
(千焦/克, 静态空气)

实 验 条 件	$(\Delta H)_p$	$(\Delta H)_{POI}$	$(\Delta H)_{AP}$	$(\Delta H)_c$	$(\Delta H)_c/(\Delta H)_p$
$\beta = 12^\circ\text{C}/\text{分}$	9.91	23.63	0.99	3.26	32.9%
$\beta = 14^\circ\text{C}/\text{分}$	9.28	19.48	0.98	3.67	39.5%
$\beta = 16^\circ\text{C}/\text{分}$	10.15	19.96	0.94	4.45	43.8%

所谓凝聚相反反应热, 即反应过程中, 推进剂的能量变化与其各组分单独存在时的能量变化之差。从上表中, 显然, AP+HTPB混合物分解时的热量变化不等于各组分热量变化之和, 其中多出来的部分, 即凝聚相反反应热, 占混合物热分解时总热量的30~40%以上。而且有趋势表明, 当升温速率提高时, 凝聚相反反应热所占的比例随之增大。

凝聚相反反应热的存在从能量的角度证明了AP+HTPB混合物内凝聚相反应的存在, 其大小又反映了凝聚相反应在复合固体推进剂燃烧过程中的重要性。

(三) 反应程度

如果从AP+HTPB混合物热分解到达某一温度时的分解程度来探讨AP和HTPB的相互作用, 结果也是有助于说明推进剂的凝聚相反反应模型的。我们选择 N_2 气流下的AP、HTPB和AP+HTPB混合物来考察。当加热速率为 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 时, 选择温度为 390°C ; 当加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 时, 选择温度为 386°C 。在图1中, 上述温度点即相当于A点, 从TG或DSC曲线形状来看, A点在形式上都相应于混合物中AP分解的终点。对应每种加热速度, 可以从相同条件

下AP和HTPB单独分解的TG曲线上分别求得它们在所选择温度下的分解百分数。由此，我们能够求出AP和HTPB间毫无影响条件下AP + HTPB混合物系统相应的“理论分解百分数”

(= AP的分解百分数 × AP在混合物中所占的分数 + HTPB的分解百分数 × HTPB在混合物中所占的分数)。而实际分解百分数可以从AP + HTPB混合物的热分解TG曲线上求出。如果AP和HTPB不存在凝聚相反应，则在一定温度下，由于AP和HTPB的热分解产物随氮气而流走，故它们在混合物基体以外的气相反应，是不可能影响AP + HTPB混合物的分解程度的。因此，如果气相反应模型为真，AP + HTPB混合物之实际分解百分数与理论分解百分数应该相等。但是实际上，由于AP和HTPB之间的凝聚相反应，AP + HTPB混合物的实际分解百分数与理论分解百分数并不相等（其差值记为 $\Delta\%$ = 实际分解百分数 - 理论分解百分数）。有关数据列于表2。

表2 AP + HTPB混合物理论和实际分解百分数之比较 ($N_2 = 40$ 毫升/分)

温度 (°C)	加热速度 (°C/分)	AP 分解 百分数	HTPB分解 百分数	AP + HTPB 理论分解百分数	AP + HTPB 实际分解百分数	$\Delta\%$
386	10	86.47	7.51	66.73	79.71	12.98
390	20	91.85	8.48	71.02	83.27	12.25

现在的问题是，AP和HTPB相互间的凝聚相反应是如何进行的呢？考虑一种极限的情况，即认为HTPB的存在，使AP在所选择的温度下分解达到100%，而HTPB的分解程度不受影响。按照前面计算AP + HTPB混合物理论分解百分数相同的方法，可以算出假设情况下的极限理论分解百分数。结果表明，极限理论分解百分数也小于实际分解百分数（例如，在加热速率为10°C/分的条件下，温度为386°C时，极限理论分解百分数为76.88%，小于实际分解百分数79.71%）。实际分解百分数超过极限理论分解百分数，只能是归结于HTPB的贡献，换句话说，HTPB的热分解因AP的存在而加强了。

我们曾讨论过AP和HTPB单独存在时的热分解反应。^[9] 在 $300^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$ 时，HTPB由于高分子链上的弱键降解，有少量低分子产物逸出，形成缓慢的失重（这个温度区间内主要的反应是高分子链间的交联）。而AP上述温度范围内对应着它的高温反应区。在 $T < 300^\circ\text{C}$ 时，AP发生低温分解，HTPB这时主要是发生交联、固化反应，不表现出可以觉察到的失重，因此高聚物的热解气态低分子产物的逸出可以忽略。综上所述，我们认为，对于AP + HTPB混合物系统，当 $T < 300^\circ\text{C}$ 时，在AP进行低温分解的同时，由于HTPB也在进行交联这种以形成新键为主的反应，AP的低温分解产物，如氧，在逸出途中将有可能参与高聚物链上活性中心的反应，这样，在所形成的包围AP晶粒的高聚物壳体中，将存在着较多的如“—O—”或“—O—O—”键之类的“弱键”部位。结果，当AP + HTPB混合物在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 这一温度范围内分解时，HTPB正处在因弱键断裂而引起失重的反应阶段，由于可断裂的价键较多，反应生成的小分子产物也增多，这就是HTPB分解程度增加了的原因。同时，如前所述，高聚物壳层的热滞性将使AP高温分解峰温降低，那么，相对某一定温度，由于高聚物壳层的作用，AP的高温分解程度也会增加。但从我们对极限情况的讨论，AP + HTPB混合物实际分解百分数超过理论分解百分数不会仅仅是由于AP的分解程度增加了，而同时有HTPB的分

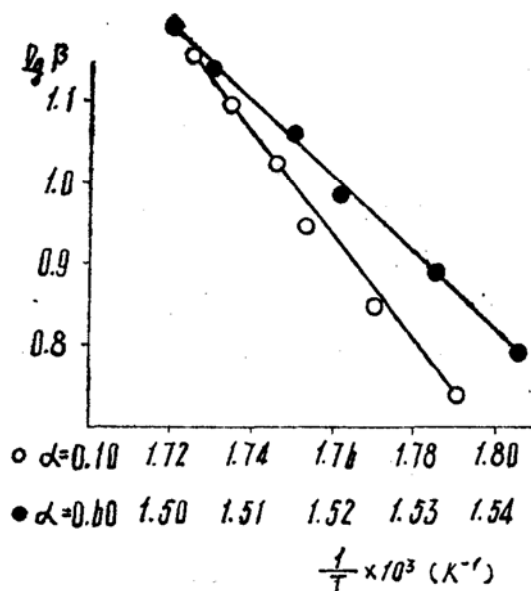


图2 Ozawa法处理AP+HTPB程序升温条件下TG数据的结果(静态空气, β 代表升温速度,下同)

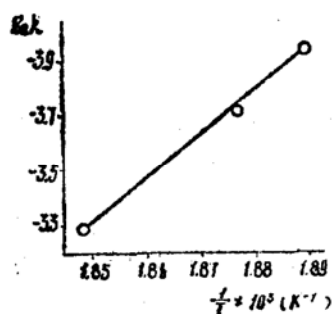
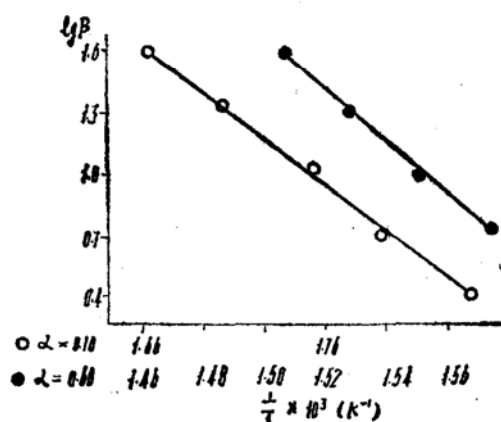


图3 AP+HTPB低温分解阶段恒温条件下TG数据用 $(-\ln(1-\alpha))^{\frac{1}{2}} = kt$ 拟合后得到的 $\lg k$ 值与 $\frac{1}{T}$ 的关系(静态空气)



解程度的增加。

总结以上,我们认为,所谓AP+HTPB混合物(或复合固体推进剂)内的凝聚相反应,既是一个物理作用过程(如对热传导的影响等),也是一个化学反应过程(如可能生成弱键、存在凝聚相反应热等),是一个伴随着物理作用的AP和HTPB间的化学反应,它发生在混合物的基体之内,并和AP、HTPB各自单独存在时的热分解反应相联系。

(四) 活化能

用Ozawa法^[10]和动力学方程拟合法对AP+HTPB混合物热分解反应之TG曲线进行处理,结论示于图2~5和表3。为便于比较,表中也列出了AP和HTPB单独存在时热分解反应活化能数据^[9]。

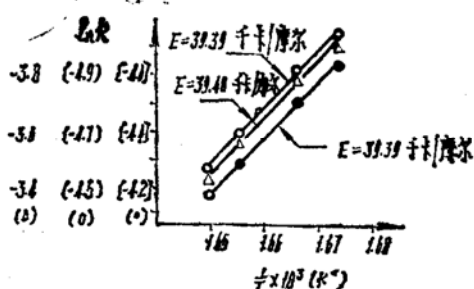


图4 AP+HTPB高温分解阶段恒温TG数据用 $(\bullet) 1-(1-\alpha)^{\frac{1}{2}} = k \cdot t$, $(\circ) 1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k \cdot t$, $(\Delta) -\ln(1-\alpha) = k \cdot t$ 拟合后得到的 $\lg k$ 值与 $\frac{1}{T}$ 的关系(静态空气)

图5 用Ozawa法处理AP+HTPB程序升温条件下TG数据的结果($N_2 = 40$ 毫升/分)

显然,在相应 AP 的低温分解阶段,混合物系统的活化能数据是与 AP 单独存在时的低温分解活化能基本一致的。在这一阶段,因为温度不高,粘合剂 HTPB 尚未参与失重反应,故从 TG 曲线求取体系的活化能只是反映了 AP 的热分解。而在高温分解阶段,系统的活化能显示出随气氛变化的特征,变化规律类似于 HTPB 的慢速分解,^[9]即在 N₂ 气氛下的活化能大于在静态空气下的活化能。但是,AP + HTPB 混合物的反应活化能与其各组分相应的活化能在数值上并不一致。因此,我们认为,在上述 AP + HTPB 混合物的热分解反应中,氧化剂和粘合剂共同影响着混合物的热分解特性,各个组分都对整体的热分解反应作出自己的贡献。

此外,由 AP + HTPB 混合物的恒温热分解,发现在低温阶段符合 Avrami - Erofeev 方程

$$[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}} = k \cdot t \quad (4)$$

而在高温分解阶段,数据符合 Contracting - Volume 方程

$$1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{n}} = k \cdot t (n = 2 \text{ 或 } 3) \quad (5)$$

和方程

$$-\ln(1-\alpha) = k \cdot t \quad (6)$$

因为热分解过程能为不止一种类型的动力学方程来描述,这也说明 AP 和 HTPB 的相互作用使得混合物系统的热分解机理复杂化了。

五、结 论

凝聚相反应理论在复合固体推进剂燃烧模型的发展方面以及对复合固体推进剂热分解、燃烧等反应机理的认识方面,都具有重要的意义。因此,对 AP + HTPB 混合物热分解反应过程中凝聚相反应的证实,将为 AP/HTPB 复合固体推进剂的理论研究和实际应用提供有益的信息。

本文的主要结论是:

(1) 在 AP + HTPB 混合物中,存在着凝聚相反应,凝聚相反应热在 AP + HTPB 混合物总放热量中占 30% 以上,表明凝聚相反应在混合物(或 AP/HTPB 复合固体推进剂)燃烧过程中的重要性。

(2) 凝聚相反应的存在,促进了 AP + HTPB 混合物的热分解反应;同时,也使 AP + HTPB 混合物的热分解机理更为复杂化了。

本工作得到了江瑜副教授的许多帮助,谨致谢意。

表3 AP + HTPB混合物的
热分解反应活化能

样 品	升 温 方 式	气 氛	活化能(千焦/摩尔)	
			$\alpha = 0.10$	$\alpha = 0.60$
AP	程序升温 或恒温	空气	约135	约215
		氮气		162.8
HTPB	程序升温	空气	62.8	238.9
		氮气	315.5	251.9
AP+HTPB	程序升温	空气	123.0	173.6
	恒 温	空气	118.4	164.9
	程序升温	氮气	124.3	243.9

注: 分解程度 $\alpha = 0.10$ 和 $\alpha = 0.60$ 分别对应着样品的低温分解阶段和高温分解阶段。

参 考 文 献

- (1) Kishore K., AIAA J., 17, 1216(1979).
- (2) Sammons G.D., AIAA paper №69—504.
- (3) Waesche R.H.W.et al., AIAA paper №69—145.
- (4) Kishore K. et al., AIAA J., 15(1), 114(1977).
- (5) Pai Verneker et al., AIAA J., 13, 1240(1975).
- (7) Thomas T.J.and Nandi U.S., Propellants and Explosives, 135(1978).
- (8) Kishore K.et al., AIAA J., 14, 966(1976).
- (9) 李秋田, 学位论文资料, 1984.
- (10) Ozawa T., J.Thermal Anal., 7, 601(1975).