

纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响^{*}

陈 沛¹, 赵凤起¹, 杨 栋², 李上文¹, 阴翠梅¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 用 DSC 和 TG 研究了纳米级 Cu 和 Ni 粉、超细 Al 粉和超细 Ni 粉以及普通 Cu 粉和 Al 粉对 GAP (聚叠氮缩水甘油醚) 热分解特性的影响。DSC 实验结果表明: GAP/金属粉样品有两个放热峰, 高温区的放热峰是金属的氧化峰, 峰温受气氛影响, 低温区放热峰是 GAP 的分解峰, 不受气氛影响; 金属 Cu 对 GAP 的分解峰影响最大, 其中纳米级 Cu (nmr Cu) 使 GAP 分解放热峰的峰值温度提前了 33.2 °C, 普通 Cu 粉使其提前了 12.9 °C。其它几种金属粉对 GAP 热分解特性的影响均不明显; 在 GAP/nmr Cu 的样品中, 随 nmr Cu 含量降低, nmr Cu 对 GAP 热分解特性的影响程度减小, 但并不成线性关系。TG 实验结果表明, 金属粉没有改变 GAP 分解的阶段性的, 但对 GAP 失重温度有影响。初步提出了 nmr Cu 对 GAP 热分解的作用机理。

关键词: 推进剂粘合剂; 燃烧催化剂; 热分解; 金属催化剂; 金属粉末

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055(2000)05-0073-04

Effect of nano metal powder on thermal decomposition characteristics of glycidyl azide polymer

CHEN Pei¹, ZHAO Feng-qi¹, YANG Dong², LI Shang-wen¹, YIN Cui-mei¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an 710065, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing Univ. of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The effects of nano metal powders (Cu, Ni), super-fine metal powders (Al, Ni) and normal metal powders (Cu, Al) on the thermal decomposition characteristics of glycidyl azide polymer (GAP) was investigated. DSC results shown that there are two exothermal peaks on DSC curve of GAP/metal powder, in which the peak at higher temperature resulted from metal reacting with oxygen is influenced by atmosphere, while the one at lower temperature resulted from GAP decomposition has no relation with atmosphere. The effects of copper powder on GAP is the greatest in different metal powders. The thermal decomposition peak temperature of GAP decreases 33.2 °C in the presence of nano copper powder, and decreases 12.9 °C in the presence of normal copper powder. However, for other metal powders, their influences on thermal decomposition characteristics of GAP are rather small. In GAP/nano copper samples, the influence of nano copper on thermal decomposition characteristics becomes weak with the decrease of the nano copper, while there is no linear relation between nano-copper and its influence degree on GAP. TG results show that metal powders do not change the stage of GAP decomposition, while it influence the GAP mass loss temperature. Lastly, the mechanism for the effects of nano copper on thermal decomposition characteristics of GAP is analyzed.

Key words: Propellant binder; Combustion catalyst; Thermal decomposition; Metal catalyst; Metal powder

1 引 言

GAP/AN 推进剂具有许多优良特性, 但该推进剂燃速低、压力指数和温度敏感系数高, 难以获得应用。为此, 一些研究者常用添加燃速催化剂的办法来改善 GAP 推进剂的燃烧性能。

纳米级 (nmr) 材料尺寸小, 比表面积大, 催化活性位多, 具有很高催化效率。纳米级材料在固体推进剂中的应用已有报道^[1-4]。我们用 DSC 研究了 nmr Cu 和 nmr Ni、超细 Al 和超细 Ni 以及普通 Cu 粉和 Al 粉对 GAP 热分解特性的影响, 以期找到比较合适的燃速催化剂提供一些热分解方面的依据。

* 收稿日期: 1999-09-05; 修订日期: 1999-12-22。

作者简介: 陈 沛 (1974—), 女, 硕士生, 研究领域为推进剂及其相关材料性能。

2 实 验

实验用 GAP 由环氧氯丙烷与四氢呋喃 (80: 20) 的共聚物经叠氮化脱氯制成。平均相对分子质量 3070, 羟值 36.54 molKOH/g。金属粉的粒度由扫描电镜和能谱仪 (分辨率为 3.5 nm) 测试所得, 测试结果见表 1。

Table 1 Average particle size of metal powders

Samples	Average particle size
Nano Cu	90 nm
Normal Cu	3 μm
Nano Ni	80 nm
Supper fine Ni	1.1 μm
Supper fine Al	1.5 μm
Normal Al	4 μm

采用 DSC190S 差示扫描量热仪 (空气气氛、普通氮气气氛) 和 DSC-2C 差示扫描量热仪 (高纯氮气气氛), 测试了 GAP 及 GAP/ 金属粉 (按重量比配制) 常压热分解性能, 试样用量小于 2.00 mg, 升温速率 10 °C/min。常压, 流动氮气气氛, 气流速度 50 ml/min, 用 TGA2950 热重分析仪得到相应的 TG/DTG 数据。

用 PHI5400 型光电子能谱仪, 测定所采样品中铜粉的存在形式。

3 实验结果与讨论

3.1 气氛对 GAP/ 金属粉分解特性的影响

样品 GAP/ 金属粉 (1.5: 1), 在不同气氛 (空气、普氮和高纯氮) 中升温到 500 °C 进行热分解实验, 结果显示, 气氛对低温区 (< 300 °C) 的分解峰没有影响 (从峰值温度 (220 °C) 来看, 此峰属于 GAP 分解放热峰), 而对高温区 (> 400 °C) 放热峰影响很大。以 GAP/nmr-Cu (图 1, 2) 为例, 在空气气氛中, 高温区有一个很大的放热峰, 此峰起始点温度为 400 °C, 峰值温度为 477.0 °C, 由于仪器限制, 此峰峰形不完整; 在普氮气氛中, 高温区放热峰的起始点温度为 450 °C, 在温度达到 500 °C 时峰顶尚未出现; 而在高纯氮气氛中, 高温区无放热峰。从三种气氛低温区 GAP 分解放热峰的一致性来看, 在高纯氮气氛中高温区不存在放热峰这一现象, 不是由仪器不同所引起, 而是由气氛不同造成。

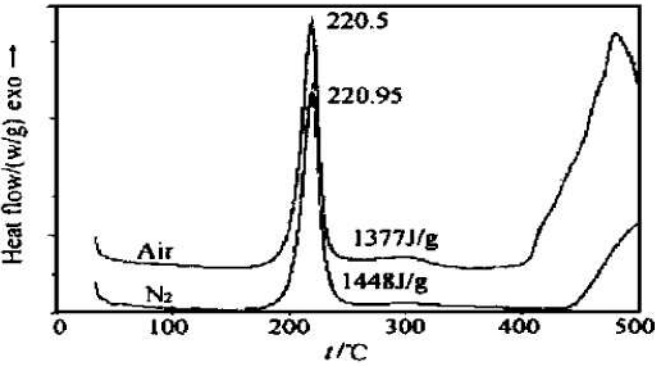


Fig. 1 DSC curves of sample (GAP/ nano-copper) in air and normal nitrogen atmosphere

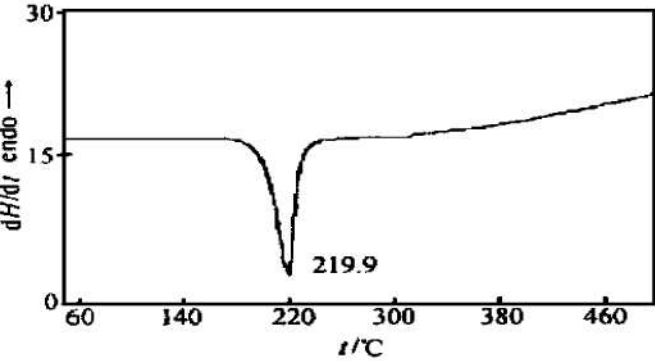


Fig. 2 DSC curves of sample (GAP/ nano-copper) in high pure nitrogen atmosphere

分析认为, nmr-Cu 与 GAP 充分混合后, 由于其粒度小, 易被粘度较大的 GAP 液体包裹。在空气气氛中加热时, GAP 先分解, 暴露出的 nmr-Cu 在高温下与氧气接触发生氧化反应, 从而在高温区产生放热峰; 在普氮气氛 (氮气含量为 99%) 中, 由于存在少量的氧气, 比表面积大、活性高的 nmr-Cu 仍可能被氧化而形成放热峰, 同时因为普氮中氧含量比空气中氧含量低得多, 所以此放热峰后移; 而在高纯氮气 (氮气含量大于 99.9%) 中, 可以认为没有氧气存在, 因此即使将温度升到 500 °C, Cu 仍然不能被氧化, 也就没有放热峰的出现。

为证实此想法, 对 GAP/nmr-Cu 样品作了如下实验: 在不同气氛中, 采集 300 °C (低温放热峰已结束) 和 500 °C (高温放热峰正在出现) 时的热分解残留物, 用光电子能谱仪测定残留物中铜的存在形式。结果表明, 300 °C 时在不同气氛中采集的残留物中, 铜仍以零价铜形式存在; 500 °C 时在空气和普氮气氛中变成氧化铜和零价铜的混合物, 而在高纯氮气中仍是零价铜。此实验结果与预想的一致。

3.2 不同金属粉对 GAP 热分解的影响

不同金属粉对 GAP 热分解影响的实验结果见表

2. 其中峰温为峰顶温度, ΔT 为峰顶温度与起始峰温之差, GAP/ 金属粉= 1.5: 1 (重量比)。

Table 2 DSC data of GAP and GAP/ metal powder

Samples	Peak temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Peak onset temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/ ^{\circ}\text{C}$
GAP	253.7	184.4	69.3
GAP+ Cu (90nm)	220.5	161.9	58.6
GAP+ Cu (3 μm)	240.8	174.8	66.0
GAP+ Ni (80nm)	253.7	184.3	69.4
GAP+ Ni (1.1 μm)	252.2	181.1	71.1
GAP+ Al (1.5 μm)	254.1	198.5	55.6
GAP+ Al (4 μm)	253.6	194.4	59.2

从峰温看, nmr-Cu 的影响最大, 它使 GAP 的分解峰温提前了 33.2 $^{\circ}\text{C}$, 普通 Cu 的影响程度次之, 其它金属粉对 GAP 的分解峰温基本没有影响。从 GAP 分解峰的起始温度来看, nmr-Cu 和普通 Cu 使 GAP 的分解峰的起始温度分别提前了 22.5 $^{\circ}\text{C}$, 19.6 $^{\circ}\text{C}$; nmr-Ni 和普通 Ni 对 GAP 的起始峰温没有影响; nmr-Al 与普通 Al 使 GAP 的起始峰温分别后移了 14.1 $^{\circ}\text{C}$ 、10.1 $^{\circ}\text{C}$ 。而从 ΔT 来看, nmr-Cu, 普通 Cu, nmr-Al, 普通 Al 均比 GAP 自身的 ΔT 小。nmr-Ni、普通 Ni 对 GAP 的 ΔT 影响很小。从以上分析可以看出, nmr-Cu 极大地促进了 GAP 的分解, 而且使 GAP 分解峰的放热量也增大了许多, 因此 nmr-Cu 可能会使 GAP 推进剂的燃速增加, 但对推进剂的安定性可能稍有影响。

3.3 GAP/ 金属粉样品的热失重实验结果

GAP 及其与金属粉的热失重实验结果见表 3。同 GAP 自身相比, GAP/ nmr-Cu 和 GAP/ 普通 Cu 的初始失

重温度和第一、第二阶段的 DTG 峰温均提前, 尤其是 GAP/ nmr-Cu 相应温度提前 30 $^{\circ}\text{C}$ 左右; Ni 和 Al 对 GAP 的 DTG 峰温影响不大。这与表 2 的 DSC 数据基本一致。比较 GAP/ 金属粉和 GAP 自身各阶段的质量损失百分比: GAP/ 金属粉的第一阶段质量损失约为 24%, 金属粉是不可能失重的, 此质量损失是 GAP 受热分解造成的, 因此折合为 GAP 的质量损失, 约为 40%, 这与 GAP 第一阶段质量损失 (39.3%) 非常接近, GAP/ 金属粉的第二阶段质量损失, 同样折合为 GAP 的质量损失, 约为 56.7%, 这与 GAP 第二阶段的质量损失 (57.8%) 也非常接近。这说明金属粉没有改变 GAP 分解的阶段性的, 只是对 GAP 的分解温度有影响。

3.4 nmr-Cu 的添加量对 GAP 热分解的影响

因 nmr-Cu 对 GAP 热分解影响程度最大, 故研究了 nmr-Cu 添加量对其热分解的影响。结果见表 4。

从表 4 可看出, 随着 nmr-Cu 含量的减少, GAP/ nmr-Cu 的分解峰峰温、起始温度均后移, ΔT 逐渐增大, 即反应速率逐渐减小。但 GAP/ nmr-Cu 的重量比从 5: 1 变到 15: 1 时, GAP 分解峰温和 ΔT 均呈现出跳跃性的变化, 而从 1.5: 1 到 5: 1、从 15: 1 到 20: 1 峰温的移动幅度仅为 2 $^{\circ}\text{C}$ ~ 3 $^{\circ}\text{C}$, ΔT 的变化也仅为 0.3 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1.3 $^{\circ}\text{C}$, 这说明 nmr-Cu 的添加量和它对 GAP 热分解峰温的影响程度并不成线性关系。

4 nmr-Cu 影响 GAP 热分解的机理初探

nmr-Cu 使 GAP 初始峰温和分解峰峰温大大提前, 这可能是因为 nmr-Cu 与 GAP 形成络合物中间体, 降低了 GAP 的分解活化能, 从而使 GAP 的分解容易进行。根据实验结果, 初步认为 nmr-Cu 是在液相与 GAP 发生络合作用的。理由如下:

Table 3 TGA data of GAP and GAP/ metal powder (1.5: 1)

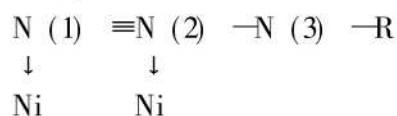
Samples	At the first stage			At the second stage		
	DTG/ $^{\circ}\text{C}$	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Mass loss/ %	DTG/ $^{\circ}\text{C}$	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Mass loss/ %
GAP	238.7	277.7	39.3	337.3	850.0	57.8
GAP/ Cu (90nm)	207.7	249.2	24.0	281.6	850.0	34.6
GAP+ Cu (3 μm)	229.1	268.5	23.0	321.4	850.0	35.3
GAP+ Ni (80nm)	240.8	276.2	24.9	314.3	850.0	33.8
GAP+ Ni (1.1 μm)	240.8	288.8	24.8	329.8	850.0	34.6
GAP+ Al (1.5 μm)	242.3	274.5	26.0	330.0	850.0	33.5
GAP+ Al (4 μm)	242.2	279.0	24.8	330.2	850.0	33.7

**Table 4 DSC data of GAP/ nano copper samples
with different content nano copper**

Samples	Peak temperature/ °C	Onset temperature/ °C	ΔT / °C
GAP	253.7	184.4	69.3
GAP/ Cu (1.5 □ 1)	220.5	161.9	58.6
GAP/ Cu (5 □ 1)	222.6	163.7	58.9
GAP/ Cu (15 □ 1)	234.6	165.3	69.3
GAP/ Cu (20 □ 1)	237.1	166.5	70.6

(1) 倘若金属粉在 GAP 液体中同 GAP 相互作用, 那么 GAP/ nmr-Cu 的热失重温度将比 GAP 自身的热失重温度提前。表 3 中的 GAP/ nmr-Cu 的 DTG 温度的确提前了, 这说明 nmr-Cu 和 GAP 在液相中相互作用, 另外从表 4 的 DTG 峰温可以看出 nmr-Cu 与 GAP 发生作用是在 GAP 分解的初期, 这种作用使 GAP 分解的第一阶段 DTG 峰温提前, 又带动 GAP 后阶段分解温度也相应提前。

(2) GAP 是一种粘性液体, 它粘附在金属粉上。在加热的情况下, GAP 和金属粉之间有可能由物理粘附变为化学吸附, 即通过化学吸附使 GAP 分子 (或原子) 与金属粉表面上的活性中心形成活化络合物, 降低反应的活化能, 从而促进 GAP 的分解。文献 [6] 指出, N_2 , $C \equiv O$, $RC \equiv N$ 和 $RN \equiv C$ 特别倾向于端基络合形成 $\sigma\pi$ 端键 (称为 $\omega 1$ 型)。双氮最易单端基或双端基与过渡金属络合, 只在少数情况下两个端基位置被封闭, 或与两个过渡金属原子 (2Ni) 进行双侧基络合^[7]。由此可以推断: 金属铜的催化作用, 可能是因为 GAP 分子中的叠氮基团以单端基同铜原子络合, 在铜原子和氮原子之间形成配位键 ($Cu-N(1) \equiv N(2)-N(3)-R$), 使得 N(2) 和 N(3) 之间的键被削弱而容易断裂, 从而降低了 GAP 分解反应的活化能, 使 GAP 分解峰温提前; 镍和铜具有相似的电子结构, 金属镍对 GAP 分解峰温没有影响, 是因为 N(1), N(2) 是同两个镍原子进行双侧基络合, 即



由于 GAP 是高分子化合物, 它的 R 链所占的空

间同叠氮基团相比要大得多, 由于空间位阻效应, R 链阻碍叠氮基团同镍原子形成络合物, 故而金属镍对 GAP 的热分解没有影响。金属铝无 d 轨道, 不能同 GAP 形成络合物, 因此对 GAP 的热分解也没促进作用。nmr-Cu 同普通 Cu 相比, 比表面积增大, 活性中心增多, 更容易同 GAP 的叠氮基团形成络合键, 因此 nmr-Cu 的催化效果比普通 Cu 要显著。

5 结 论

(1) GAP/ 金属粉在高温区的大放热峰是金属的氧化放热峰, 此峰的存在与否及其峰的大小、峰温均与实验所用的气氛有关。

(2) 在几种金属粉中, 铜对 GAP 热分解特性的影响程度最大, 其中纳米级铜的影响程度比普通铜粉的要大得多, 纳米级铜使 GAP 分解峰的峰温和初始峰温分别提前了 33.2 °C, 22.5 °C, 峰宽 (ΔT) 减少了 10.7 °C, 而普通铜粉仅使 GAP 分解峰的峰温和初始峰温分别提前了 12.9 °C, 9.6 °C, 峰宽减少了 3.3 °C。纳米级镍、超细镍、超细铝、普通铝对 GAP 热分解特性的影响程度非常小。

(3) 认为铜和液体 GAP 分子形成络合物, 降低了 GAP 分解的活化能, 使 GAP 的分解反应温度提前, 镍、铝无法与 GAP 形成络合物, 故而对 GAP 的热分解性能影响很小。

参 考 文 献

- [1] 李 泉. 纳米粒子 [J]. 化学通报, 1995 (6): 32.
- [2] 连舜华. 超微细氧化剂对固体推进剂燃烧性能的作用 [J]. 推进技术, 1992 (3).
- [3] 田德余, 朱 慧, 陈 力, 等. 新型含铜催化剂对 RDX/HTPB 推进剂燃速影响的研究 [J]. 推进技术, 1995 (6).
- [4] 陈福泰. 纳米级碳酸钙在 NEPE 推进剂中的应用 [J]. 推进技术, 2000, 21 (1).
- [5] 化工部科学技术情报研究所. 第七届国际催化会议论文集 (上册) [C]. 化工部科技情报所, 1982: 282.
- [6] Jonas K, Brauer D J, Krüger C, et al. Side-on dinitrogen transition metal complexes, the molecular structure of $(C_6H_5[Na \cdot O(C_2H_5)_2]_2[(C_6H_5)_2Ni]_2N_2NaLi_6COC_2H_5)_4 \cdot O(C_2H_5)_2$ [J]. J Amer Chem Soc, 1976, 198 (1).

(责任编辑: 龚士杰)