

# NEPE 推进剂的热分解

## ( iv) 粘合剂的热分解\*

赵凤起, 李上文, 汪 渊, 潘 清, 袁 潮, 罗 阳

( 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 利用快速热裂解原位反应池 ( 气体原位反应池) / 快速扫描傅里叶变换红外光谱 ( RSFT-IR) 和固体原位反应池/RSFT-IR 联用装置, 实时测定了 NEPE 推进剂粘合剂气相及凝聚相热裂解产物, 研究获得了在线性升温条件下 NEPE 推进剂粘合剂的热分解特征, 并讨论了其热分解机理。

**关键词:** 聚醚推进剂; 推进剂粘合剂; 含能增塑剂; 热分解

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2002) 03-0249-04

## Study on the thermal decomposition of NEPE propellant

### ( iv) Thermal decomposition of binder

ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, WANG Yuan, PAN Qing, YUAN Chao, LUO Yang

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

**Abstract:** Two simultaneous devices of the fast thermolysis reaction cell ( gas reaction cell ) in situ in conjunction with rapid scan fourier transform infrared spectroscopy ( RSFT-IR ), were the solid reaction cell in situ / RSFT-IR are used to measure the gas products and condensed phase products of the thermal decomposition of the NEPE propellant binder in real time. Under Linear temperature increase condition, the thermal decomposition characteristics of NEPE propellant binder was studied. On the basis of the results obtained, the thermal decomposition mechanism was discussed.

**Key words:** Polyether propellant; Propellant binder; Energetic plasticizer; Thermal decomposition

## 1 引 言

NEPE 高能推进剂是一种以混合硝酸酯增塑的聚醚为粘合剂、填充以 HMX、AP 等固体氧化剂和金属燃料 Al 粉而组成的全新推进剂系统, 它集改性双基推进剂和复合推进剂的优点于一身, 具有能量高和低温力学性能好的特点, 但其燃烧性能比较难以调节, 表现为压力指数偏高, 燃速范围不宽<sup>[1]</sup>。为清楚了解和分析 NEPE 推进剂的热分解机理, 作者<sup>[2]</sup>曾用高压 DSC 研究了 NEPE 推进剂的热分解行为, 本文则利用快速热裂解原位反应池/RSFT-IR 和固体原位反应池/RSFT-IR 联用装置, 对 NEPE 推进剂粘合剂进行了热分解研究。

## 2 实验部分

### 2.1 试样

NEPE 推进剂的粘合剂( 简称 NEPE 粘合剂) 由聚乙二醇( PEG)、硝化甘油( NG) 和 1, 2, 4-丁三醇三硝酸酯( BITN) 的混合酯( 质量比 NG: BITN= 1: 1)、中定剂 C<sub>2</sub> 和固化剂组成。PEG 和混合酯的质量比为 1: 3。实验用的试样为固化制得的胶片, 称 NEPE 胶片。

### 2.2 仪器设备

60SXR 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司制造; 快速热裂解探头和快速裂解反应池, 由美国 CDS 公司制造; 固体原位反应池, 厦门大学制造。

\* 收稿日期: 2001-06-18; 修订日期: 2001-11-19。

作者简介: 赵凤起 (1963—), 男, 博士, 研究员, 研究领域为固体推进剂配方, 热分析化学和燃烧技术。

### 2.3 实验条件与数据处理

(1) 快速热裂解原位反应池/RSFT-IR 联用实验: 试样量约 1mg, 薄薄一层均匀平铺于热裂解探头的热丝片上; 裂解探头升温速率为  $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 温度范围  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 红外光谱分辨率为  $8\text{ cm}^{-1}$ ; 光谱采集速率为  $5\text{ files}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $2\text{ scan}\cdot\text{file}^{-1}$ ; MCT-A 型检测器。

(2) 固体原位反应池/RSFT-IR 联用实验: 试样量约为 0.7 mg, 加入溴化钾 150 mg, 充分研磨后压片; 固体原位池升温速率为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 温度范围  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 红外光谱分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ; 光谱采集速率为  $17.8\text{ files}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $8\text{ scan}\cdot\text{file}^{-1}$ ; DTGS 型检测器。

选择样品中的反应物、分解产物结构相应的特征谱峰为工作谱带, 绘制各红外特征吸收峰强度随时间(温度)变化的二维曲线图。

### 3 结果与讨论

NEPE 粘合剂的热分解比较复杂。它包含硝酸酯和聚乙二醇等组分的分解, 及组分间、分解产物与组分间的众多影响和作用。

在从室温以  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的升温速度升至  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  后持续 3 s 的条件下, 采集了不同温度(时间)的气相产物进行红外分析。图 1 是第 5.64 s 时的气相红外光谱图, 反映了 NEPE 粘合剂突然分解时具有红外活性的气体产物:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{NG}$  (g),  $\text{BITN}$  (g),  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , 醚,  $\text{HCN}$  和  $\text{HNO}_3$ 。  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_3$  及  $\text{CH}_2\text{O}$  与硝酸酯有关。  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  是 NEPE 粘合剂各组分分解的最终产物。图 2 展示了各种裂解气体产物的红外特征吸收峰强

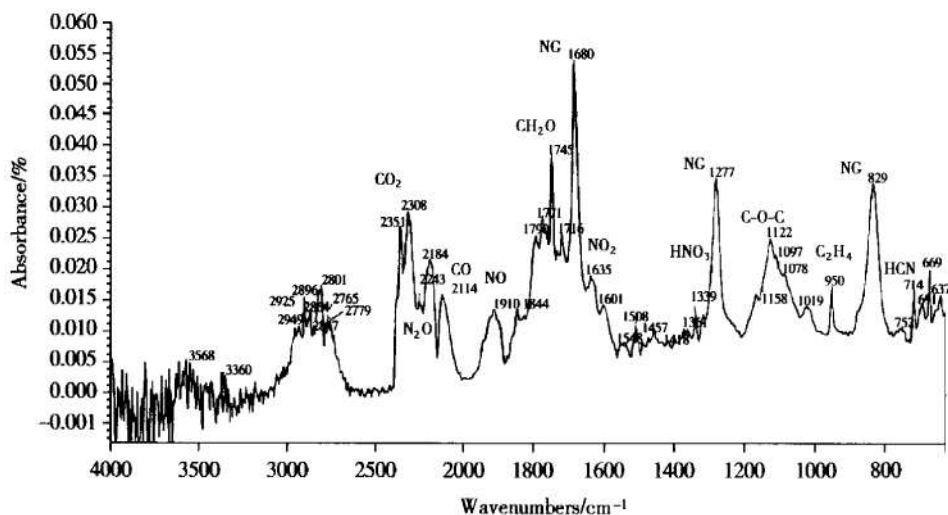


Fig. 1 IR spectrum of gas phase decomposition products of NEPE binder(5.64 s)

度( $T$ )随温度(时间)的变化曲线。在 2.4 s 即约  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  时首先检测到微量的 NG, 表明此时 NEPE 胶片中的 NG 已有挥发, 随温度升高硝酸酯的挥发量逐渐加大, 约 5 s 即  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  时挥发量迅速增大, 至 5.45 s (热丝温度约  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 时达到最大。同时在裂解气体池中已出现了微量的  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  和  $\text{NO}$ 。最早检测到的是  $\text{NO}_2$  和  $\text{CH}_2\text{O}$  (4 s), 表明热丝温度达到  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  时 NEPE 胶中已有微量的 NG 和 BITN 分解。紧随 NG 挥发量达到最大(5.65 s)约 0.2 s 后气相中突然出现了大量的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNCO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , 醚,  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCN}$ 。表明 NEPE 胶发生了剧烈分解, 此时热丝温度为  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右。由于分解速度迅猛, 产生爆燃现象和大量的  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}_2$ 。此后分解速

率减慢, 但在  $335\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,  $\text{CO}_2$  吸收强度又呈上升趋势, 表明了 NEPE 胶的凝聚相分解残基的进一步分解气化。

实验获得了 NEPE 粘合剂的凝聚相原位变温红外图。根据各组分的特征基团谱带吸收峰强度随温度变化绘制成图 3。图中  $\text{O}-\text{NO}_2$  (1) 为不对称伸缩振动的硝基,  $\text{O}-\text{NO}_2$  (2) 为对称伸缩振动的硝基,  $\text{O}-\text{NO}_2$  (3) 为  $\text{O}-\text{N}$  单键伸缩振动的硝酸酯基。由图 3 可见,  $1677\text{ cm}^{-1}$  硝酸酯的  $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$  吸收强度在  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右即开始缓慢下降, 由于未见有其它新峰出现, 说明 NG 开始挥发。在  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$  时红外图上出现了  $1744\text{ cm}^{-1}$  的  $\nu_{\text{C=O}}$  谱带和  $1384\text{ cm}^{-1}$  的  $\nu_{\text{NO}_3^-}$  谱带, 证明硝酸酯已开始分解。初始分解是从较弱的  $\text{O}-\text{NO}_2$  键的断裂

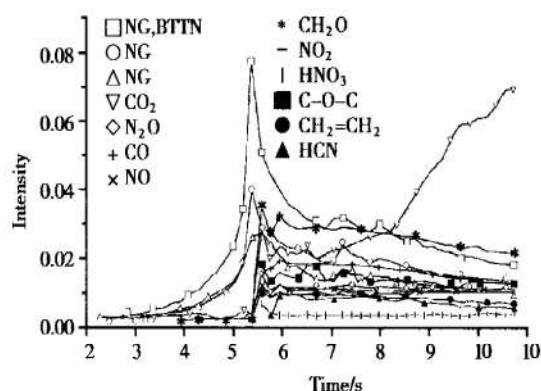


Fig. 2 IR characteristic absorption peak intensity of NEPE binder thermolysis gas products vs time (temperature)

开始,放出 $\text{NO}_2$ ,产生醛基  $\text{R}-\text{CHO}$ ,  $\text{NO}_3^-$  的产生是  $\text{KBr}$  吸收  $\text{NO}_2$  所致<sup>[3]</sup>。在  $65^\circ\text{C}$  时  $\nu_{\text{NO}_2}$  吸收强度开始有明显下降,而同时  $\nu_{\text{NO}_3^-}$  吸收强度也呈上升趋势。在  $130^\circ\text{C}$  左右红外图上出现了  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , 且  $1744\text{ cm}^{-1}$  的  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  吸收强度明显加大,同时可以看到  $1122\text{ cm}^{-1}$  处  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  的振动吸收强度也开始有显著的下降,这表明  $\text{NG}$  分解加剧,到  $180^\circ\text{C}$  时,  $\nu_{\text{NO}_2}$  强度急剧下降,随  $\text{NO}_2$  吸收强度降为零,  $\nu_{\text{NO}_3^-}$  和  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  强度也达到最大,图中表明  $190^\circ\text{C}$  时硝酸酯的  $\text{O}-\text{NO}_2$  已全部断裂,脱硝反应结束,而此时  $1110\text{ cm}^{-1}$  处的醚键吸收仍很强,说明  $\text{NEPE}$  粘合剂中仍含有聚醚尚未分解。直到  $320^\circ\text{C}$  时  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  的吸收强度才降为零,此时的醚键及醛类物质分解完全,但  $\nu_{\text{CH}}$  的吸收强度是在  $380^\circ\text{C}$  后才降为零,这表明  $\text{NEPE}$  粘合剂凝聚相裂解产物在  $380^\circ\text{C}$  后才完全转变为气态产物。

从上述结果看,  $\text{NEPE}$  粘合剂的分解是按各组分单独存在时的特性进行的,看不到彼此间有影响。这可能是由于  $\text{NEPE}$  粘合剂与  $\text{KBr}$  一起研磨,各组分被分散开而减弱了彼此间的相互作用和影响。

纯  $\text{NG}$  的分解机理已有较多研究<sup>[4]</sup>。硝化甘油易于挥发,  $38^\circ\text{C}$  时即已开始,在  $204^\circ\text{C}$  以前已挥发尽。硝酸酯的热分解分为两步。第一步是  $65^\circ\text{C}$  以前的初始分解:由较薄弱的  $\text{O}-\text{NO}_2$  键首先断裂,放出  $\text{NO}_2$  生成含有  $\text{RCHO}$  类物质,这个单分子分解反应在  $56^\circ\text{C}$  左右开始,过程缓慢。第二步是在  $65^\circ\text{C}$  以后的自催化加速过程:由分解产物  $\text{NO}_2$  对硝酸酯分解的催化作用,随温度升高,  $\text{NO}_2$  浓度增大而加大,在  $120^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$  分解最剧烈,到  $190^\circ\text{C}$  已基本结束。从

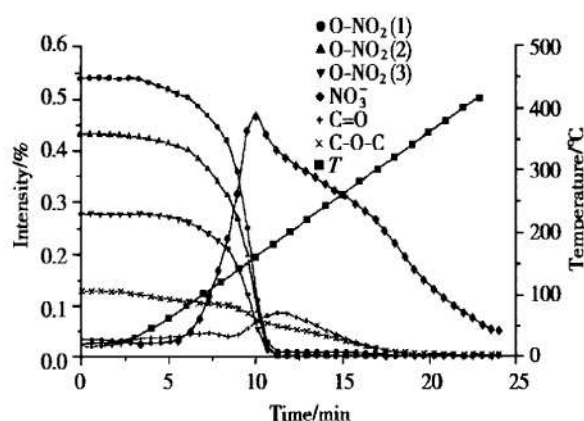


Fig. 3 IR characteristic absorption peak in intensity of the condensed phase decomposition products of NEPE binder vs time and temperature

图3看,  $1110\text{ cm}^{-1}$  处的  $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$  吸收强度在  $2.5\text{ min} \sim 7.5\text{ min}$ , 即  $30^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  之间有一缓慢的下降现象,随后在  $110^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$  间有明显的下降,这与硝酸酯的挥发和初始分解有关。硝酸酯在此处也有较弱的吸收谱带。在  $160^\circ\text{C}$  时出现拐点,下降速率变慢,趋于等速,至约  $320^\circ\text{C}$  时降为零。这一变化反应了聚醚的分解,其起始分解温度约在  $130^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$  之间。中定剂等其它组分的分解在凝聚相红外图上未能得到体现。

气相原位反应池/RSFT-IR 光谱实验结果与凝聚相反应不同,它表明  $\text{NEPE}$  粘合剂的分解不是硝酸酯和聚醚等各纯组分热分解的简单加和。由于受聚醚等其它组分的包裹作用,热传递受阻,  $\text{NEPE}$  粘合剂中的  $\text{NG}$  气化后不易逸出,使  $\text{NG}$  的挥发滞后,起始挥发温度由  $40^\circ\text{C}$  推迟到  $120^\circ\text{C}$  左右。挥发速率最大时的温度由  $200^\circ\text{C}$  左右上升到  $270^\circ\text{C}$  左右,并且由于中定剂的存在,吸收了大量的微量  $\text{NO}_2$ ,从而阻止了硝酸酯  $\text{NG}$  的分解,使  $\text{NG}$  的初始分解温度由  $56^\circ\text{C}$  提高到  $120^\circ\text{C}$ 。从实验结果看,  $\text{NEPE}$  粘合剂中的硝酸酯不少呈气态逸出,但有部分  $\text{NG}$  由于被其它组分包裹而不易逸出。 $\text{NG}$  的气化及受热分解后的气体产物增加了  $\text{NEPE}$  胶内部的压力,随温度升高,硝酸酯不断分解,中定剂不断被消耗,使  $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等在胶内不断积累;压力增大,又使  $\text{NO}_2$  更易水解产生  $\text{HNO}_3$ 。而  $\text{NO}_2$  和  $\text{HNO}_3$  对残余的硝酸酯及聚醚等均起着催化分解及气化作用,大大加快了聚醚的分解。反应释放出大量能量,又加速分解反应,使内部压力骤增,包裹破裂而导致  $280^\circ\text{C}$  时的大量气体猛烈逸出。若无法及时释放出裂解气体和能量, (下转第 264 页)

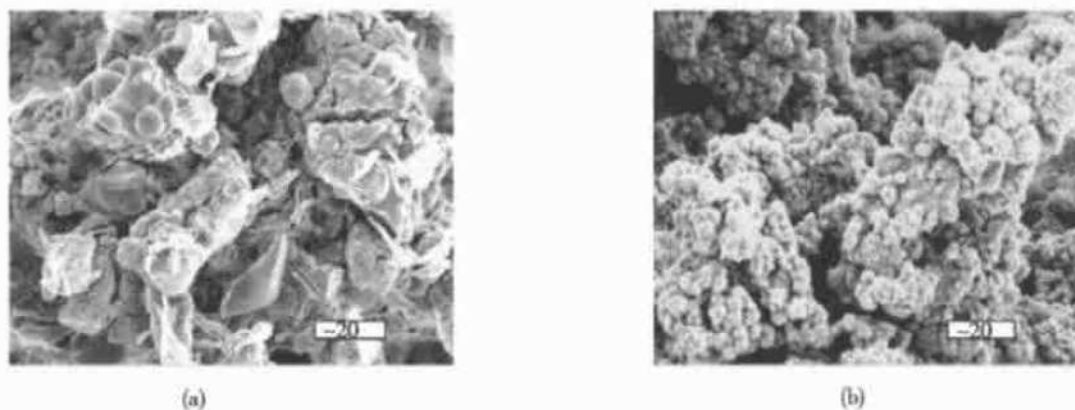


Fig. 2 SEM photos of combustion residues of samples 1-1 and 1-2

(a)  $1\ 000 \times 10\text{ kV}$ ; (b)  $1\ 000 \times 10\text{ kV}$

## 4 结 论

GAP 包覆硼粉可提高含硼推进剂的点火能力和含硼推进剂的燃烧残渣分散性,从而会提高含硼推进剂的燃烧效率和喷射效率;采用 GAP 作粘合剂也是解决含硼推进剂的燃烧问题的一个途径。

### 参考文献:

- [1] Liu T K, Luh S P, Perng H C. Effect of boron particle surface coating on combustion of solid propellants for ducted rockets

[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16: 156.

- [2] 李疏芬. 提高含硼固体燃料燃烧性能的研究[J]. 推进技术, 1997, 18(5).  
[3] Shyu I M, Liu T K. Combustion characteristics of GAP-coated boron particles and the fuel-rich solid propellants[R]. *The Proceedings of 25th ICT*, 1994.  
[4] Eisenreich N, Krause H H, Pfeil A, et al. Burning behavior of gas generators with high boron content[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 161.

(编辑: 盛汉泉)

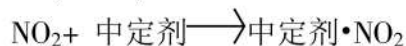
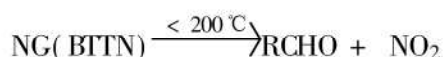
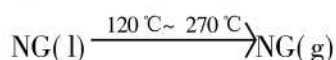
(上接第 251 页) 就会发生爆燃, 而产生大量最终产物  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。此后随着反应物的大大减少而使分解速率骤然下降。

研究中也发现, NEPE 粘合剂的热分解气体产物中  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  的含量甚高,  $\text{NO}_2$  甚少, 此外有  $\text{HCN}$  产生。

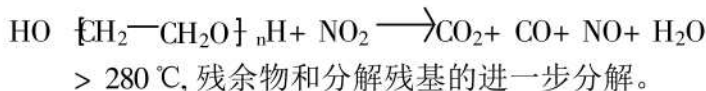
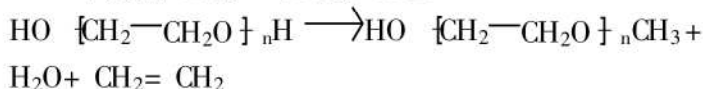
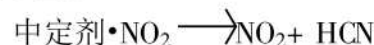
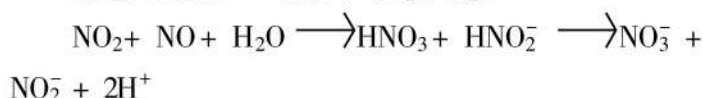
## 4 结 论

(1) 组分间的相互作用和影响使硝酸酯的挥发和分解温度推后, 聚醚和中定剂分解温度提前。

(2) NEPE 粘合剂的热分解可分为三个阶段:  $< 270^\circ\text{C}$ , 部分硝酸酯的挥发及初始分解, 中定剂消耗。



$270^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ , 分解产物、组成物彼此间相互作用, 分解不断加速, 直至爆燃。



### 参考文献:

- [1] 卢 焱, 邢浴仁. 火炸药技术现状与发展[M]. 北京: 中国北方化学工业公司, 1995.  
[2] 李 丽, 赵凤起, 李上文等. 高压 DSC 研究 NEPE 推进剂的热分解[J]. 火炸药学报, 1997, 19(3): 11~14.  
[3] 刘 蓉. 高氮量硝化棉的热行为[D]. 西安近代化学研究所, 1997.  
[4] 王伯羲, 冯增国, 杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版, 1997.

(编辑: 盛汉泉)