

含硼 HTPB 富燃料推进剂工艺恶化机理研究^{*}

郑 剑, 汪爱华, 庞爱民

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄樊 441003)

摘 要: 采用 X 射线电子能谱法 (XPS)、傅里叶变换红外光谱法 (FTIR) 和粘度测试等实验手段, 确定了含硼 HTPB 富燃料推进剂工艺恶化的主要原因, 证实硼粉表面杂质 H_3BO_3 , B_2O_3 与 HTPB 中羟基反应生成硼酸酯, 引起凝胶化反应, 是导致 B/HTPB 不相容的根本原因。并利用交联反应出现凝胶的临界反应程度 P_c 理论解释了其作用机理。

关键词: 贫氧富燃料推进剂; 端羟基聚丁二烯推进剂; 胶凝作用; 硼; 可加工性

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2003) 03-0282-04

Mechanism of the deteriorated processability in boron-fuel-rich HTPB propellants

ZHENG Jian, WANG Aihua, PANG Aimin

(Hubei Inst. of Aerospace Chemotechnology, Xiangfan 441003, China)

Abstract: By X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and viscosity measurement, it is affirmed that the poor processability in boron-contained HTPB propellants is originated from the gelation between the HTPB and boron surface impurities, namely boric acid and boric oxide, so as to form borate. The theory of critical reaction degree is used to explain the mechanism of the deteriorated processability.

Key words: Oxygen-poor fuel-rich propellant; Hydroxy-terminated polybutadiene propellant; Processability; Gelation; Boron

1 引 言

硼由于其高质量热值 (58.3MJ/kg) 和高体积热值 (1.310MJ/m^3) 成为富燃料推进剂的首选燃料; HTPB 粘合剂以其优良的性能和良好的工业基础成为含硼富燃料推进剂比较现实的粘合剂选择。但是, 含硼 HTPB 推进剂获得应用, 首先要解决硼粉表面杂质与 HTPB 之间不相容引发的推进剂工艺恶化问题。

关于该现象的机理, 目前有两种观点: (1) 硼粉表面的杂质 B_2O_3 与 HTPB 的碳碳双键形成三中心二电子键, 产生较强的吸附作用而导致体系粘度大, 影响含硼 HTPB 推进剂的制药工艺^[1]; (2) 硼粉表面的杂质与 HTPB 发生了缩合反应^[2], 产生了大分子化合物, 其本征粘度很大, 从而使体系的粘度迅速上升而工艺恶化; 除此以外, 硼原料中的其他杂质如镁粉,

$MgCl_2$, MgO , MgB_2 , MgB_4 , B_2O_3 , BO_6 , BO_7 等, 有的易吸湿, 很容易使硼粒子表面吸附着大量水分, 也造成了硼粉与推进剂体系不相容^[3]。可见, 凝胶化反应与硼粉中的杂质有关。对此, 本文展开了相关实验研究。

2 实验结果与分析

2.1 XPS 分析

硼粉中一般含有 Mg, Al, Fe, Mn, Si, Ca, Ni, Pb 等元素^[4]。我们也对硼粉的理化性能如总硼含量, 水溶性硼含量, PH, 过氧化氢不溶物及粒度等进行了测试^[5], 但此结果不能确切地说明硼粉中含有哪些杂质。XPS(X 射线光电子能谱) 是确定固体表面层原子种类和价电子态的有效手段, 因而 XPS 不仅能够分析物质表面的元素组成, 而且能够确定元素的化学状态, 同时也能给出必要的定量信息。对不同厂家的两

^{*} 收稿日期: 2002-09-28; 修订日期: 2003-01-15。

作者简介: 郑 剑 (1966—), 男, 研究员, 研究领域为固体推进剂。

批硼粉(硼 A 和硼 B)进行了 XPS 分析,结果见表 1 和图 1。

Table 1 Surface elemental composition of boron A and boron B

Elemental composition	C/%	O/%	B/%	Fe/%	Cr/%
Boron A	43.38	21.28	34.91	0.22	0.22
boron B	48.96	18.70	32.05	—	0.29

由表 1 可见,硼粉表面主要存在的元素是 C 和 O,原因是所测试的硼粉均为超细硼粉,粒度仅为 1 μm ~2 μm ,为降低其表面能,吸附了碳氧化物或其它化合物,表面不“新鲜”,导致测定结果中 C、O 含量偏高,样品表面的真实情况被掩蔽。由图 1 中各峰的结合能数值判断,硼 A 中的硼元素以单质硼和硼的化合物 H_3BO_3 、 B_2O_3 等形式存在,硼 B 同样如此^[5]。

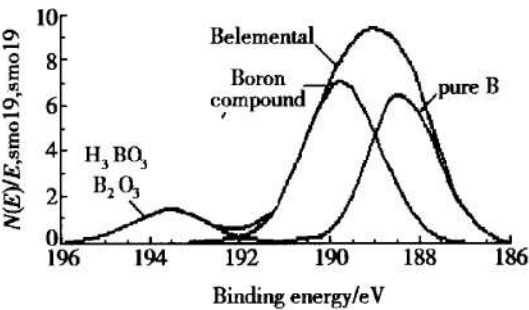


Fig. 1 Elemental composition of boron in boron A

2.2 粘度测试

将高纯硼粉(硼含量>98%)和普通硼粉(硼含量 $\approx$ 90%)分别与 HTPB 以质量比 4:6 相混,置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 油浴上恒温加热。发现两者均有凝胶生成,测得两体系的粘度和屈服值,结果见表 2 和表 3。

Table 2 Comparison of viscosity

$\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$ t/h	1	2	3	4	5
System					
Purified boron/HTPB	228.5	325.8	367.9	389.2	424.5
Common boron/HTPB	293.4	412.0	497.1	501.9	581.6

Table 3 Comparison of yield point value

τ_y/Pa t/h	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
System					
Purified boron/HTPB	23.6	29.8	32.9	36.0	38.3
Common boron/HTPB	24.9	35.6	39.4	43.1	48.8

由表 2 和表 3 可见,高纯硼/HTPB 体系粘度和屈服值的增长比普通硼/HTPB 体系慢,这说明随着硼粉中的杂质增加使含硼 HTPB 推进剂的工艺更加恶化。

XPS 分析显示硼粉中含有 H_3BO_3 、 B_2O_3 ,而根据

无定形硼的镁还原法^[6]制备流程,判断硼粉中主要的杂质应是原料 H_3BO_3 、Mg 和反应副产物 MgO 、 MgCl_2 和中间产物 B_2O_3 等。设计了模拟实验来考察硼粉中的杂质(H_3BO_3 、 B_2O_3)以及可能含有的杂质(镁粉, MgO)与 HTPB 的反应情况。实验如下:在 1:1 的 HTPB/Al 体系中分别加入 5% 的镁粉, MgO 、 H_3BO_3 、 B_2O_3 ,将各体系恒温 50 $^{\circ}\text{C}$ 保存,发现加了 H_3BO_3 、 B_2O_3 的体系分别在第 90h 和 25h 凝胶化,其它体系无异常。各体系粘度测试结果见表 4。由上述现象及表 4 结果可见,硼粉表面杂质 H_3BO_3 、 B_2O_3 引起了硼粉与 HTPB 的凝胶化反应,为验证 H_3BO_3 、 B_2O_3 是不是与 HTPB 的双键发生了不良作用,以 CTPB/Al=1:1 的体系进行同样的实验。结果见表 5。由表 5 可见,CTPB 与 H_3BO_3 、 B_2O_3 没有发生导致粘度急剧增长的反应,即 H_3BO_3 、 B_2O_3 与双键无显著不良作用。

Table 4 Effect of H_3BO_3 、 B_2O_3 、 MgO and Mg on the viscosity of HTPB/Al system

$\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$ t/h	1	6	9	14	25	32	48	56	72
System									
HTPB/Al	12.8	12.6	12.4	11.2	12.6	15.4	13.7	14.4	14.2
HTPB/Al/ H_3BO_3	27.8	37.2	43.3	59.7	85.1	173.4	278.7	309.8	436.6
HTPB/Al/ B_2O_3	58.9	117.0	258.0	497.6	Gelatination				
HTPB/Al/ MgO	22.3	23.0	24.3	25.2	25.8	25.3	29.4	29.7	29.1
HTPB/Al/Mg	16.5	16.8	17.3	16.9	20.5	17.0	16.5	17.3	18.9

Table 5 Effect of H_3BO_3 、 B_2O_3 on the viscosity of CTPB/Al system

$\eta/\text{Pa}\cdot\text{s}$ t/h	1	3	8	15	24	32	48	72
System								
CTPB/Al	35.8	35.5	35.7	36.2	37.2	37.6	38.4	38.9
CTPB/Al/ B_2O_3	47.5	45.1	42.9	43.3	46.6	50.4	51.2	51.8
CTPB/Al/ H_3BO_3	46.5	46.7	45.8	47.9	50.5	48.0	49.5	51.3

2.3 红外分析

将 H_3BO_3 、 B_2O_3 各 2g 分别与 10g HTPB 相混,置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 油浴上反应,取生成的凝胶进行红外分析。发现相对于 HTPB 的红外图谱, H_3BO_3 /HTPB 凝胶产物和 B_2O_3 /HTPB 凝胶产物的红外图谱分别在 1348 cm^{-1} 和 1336 cm^{-1} 处有新峰生成^[5]。两个新峰均位于硼酸酯中 B-O 键的红外振动吸收谱带 1350 cm^{-1} ~1310 cm^{-1} 之间^[7]。由此推断 HTPB 与 H_3BO_3 、 B_2O_3 的反应产物应当是相同的,反应产物都是硼酸酯。

将 B_2O_3 和硼粉各 2g 分别与 10g HTPB 相混合,使用红外原位分析法检测 1h 内混合体系的反应情况,其中前者测了四个时间点,结果见图 2 和图 3。

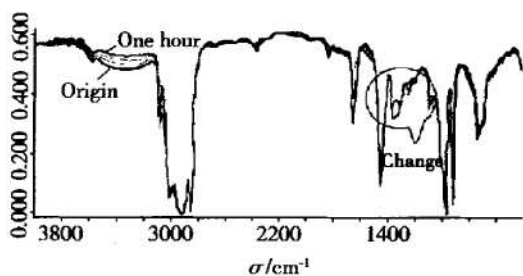


Fig. 2 Change of B_2O_3 /HTPB system's infrared spectrum with the time

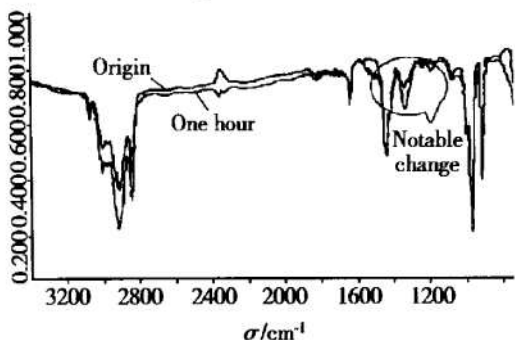


Fig. 3 Change of boron powder/HTPB system's infrared spectrum with the time

从图 2 可见: (1) HTPB 与 B_2O_3 的反应混合体系随着混合时间的延长, 3350cm^{-1} 处的羟基峰强度在逐渐下降; (2) 在 1340cm^{-1} 处出现新峰, 且此峰的强度在逐渐增强, 结论是 B_2O_3 与 HTPB 中的羟基发生酯化反应生成了硼酸酯。在硼粉/HTPB 体系的红外原位分析中, 由于硼粉的散射作用, 其红外光谱图(图 3)中 HTPB 的羟基峰变化不明显, 但在 1340cm^{-1} 处明显产生新峰, 证明该体系也有硼酸酯生成。这说明硼粉中的 H_3BO_3 , B_2O_3 杂质与 HTPB 的羟基发生了酯化反应。值得注意的是, 硼粉/HTPB 混合物的红外原位谱图在混合初期就明显出现了 1340cm^{-1} 峰, 这是由于硼粉表面积大, 硼粉表面的 H_3BO_3 , B_2O_3 与 HTPB 的接触面积非常大, 反应速度更快。

3 含硼 HTPB 推进剂工艺恶化的机理分析

在 HTPB 与 H_3BO_3 , B_2O_3 的酯化反应中, H_3BO_3 相当于 3 官能度, B_2O_3 由于其结构的特殊性官能度应该大于 3, 甚至大于 6(具体分析见文献[5]), 而 HTPB 则相当于 2 官能度。当 H_3BO_3 与 HTPB 在一起进行酯化反应时, 相当于一个 2~3 官能度体系反应, 由于有一种单体的官能度 > 2 , 其反应历程^[8]必然是先形成支链, 进一步反应则交联成体型聚合物。在这种体系中, 聚合反应到某一程度时, 就开始交联, 体系

粘度突升, 气泡也难以上升, 体系形成凝胶。这个过程与 HTPB 和 H_3BO_3 , B_2O_3 , 硼粉的反应现象极为一致。因而, 可推断 H_3BO_3 , B_2O_3 , 硼粉与 HTPB 的酯化反应是一交联形成凝胶的过程。

体系形成凝胶时的临界反应程度^[8] P_C 为

$$P_C = 2/\bar{f} \quad (1)$$

式中 $\bar{f}$ 代表体系的平均官能度, 当两官能团非等量的单体在发生凝胶化反应时, 体系的平均官能度 $\bar{f}$ 等于非过量官能团数的两倍除以体系所有分子数。即

$$\bar{f} = 2f_A \cdot N_A / (N_A + N_B) \quad (2)$$

从上面两式可看出, P_C 的大小由 $\bar{f}$ 的大小决定。 $\bar{f}$ 越大, P_C 越小, 即凝胶出现的越早。

对于 H_3BO_3 , B_2O_3 与 HTPB 的凝胶化反应来说, HTPB 过量^[5], 体系平均官能度可用式(2)来表示。

在研究 H_3BO_3 , B_2O_3 对 HTPB/铝粉体系粘度的影响时, H_3BO_3 , B_2O_3 的加入量均是 5g。由于 H_3BO_3 , B_2O_3 的摩尔质量分别为 61.8 和 69.6。二者的摩尔质量相差不大, 故设二者的分子数 $N_{H_3BO_3} = N_{B_2O_3}$, 又因为 H_3BO_3 的官能度 $f_{H_3BO_3} = 3$, B_2O_3 的官能度 $f_{B_2O_3} > 3$, 即 $f_{H_3BO_3} < f_{B_2O_3}$ 。根据式(1), 有

$$P_{C(B_2O_3)} < P_{C(H_3BO_3)} \quad (3)$$

式(3)反映出 H_3BO_3 和 B_2O_3 与 HTPB 发生酯化交联反应时, B_2O_3 与 HTPB 形成凝胶更快更早。这与模拟实验一致。

硼粉与 HTPB 反应形成凝胶的过程, 也可用式(1)和式(2)来计算所发生凝胶化反应的临界反应程度 P_C 。设 HTPB 与硼粉(硼 B)的质量比为 1:1, HTPB 的质量为 100g, 与之相混的硼粉也为 100g, 根据硼 B 的组成^[5], 估算 100g 硼粉中 H_3BO_3 为 3.79g, B_2O_3 为 0.76g。用式(1)来计算体系的平均官能度为

$$\bar{f} = \frac{2(f_{H_3BO_3} \cdot N_{H_3BO_3} + f_{B_2O_3} \cdot N_{B_2O_3})}{N_{H_3BO_3} + N_{B_2O_3} + N_{HTPB}} \quad (4)$$

所用 HTPB 的羟值为 0.482mmol/g, 相对分子质量为 4150。设 B_2O_3 参与酯化反应的官能度为 3, 代入各已知值, 解得 $\bar{f} = 4.50$ 。所以 $P_C = 2/\bar{f} = 44.5\%$ 。

若设 B_2O_3 参与酯化反应的官能度为 6, 代入各已知值, 解得 $\bar{f} = 5.18$ 。所以 $P_C = 2/\bar{f} = 38.6\%$ 。

计算结果表明, 当硼粉与 HTPB 以 1:1 相混时, 出现凝胶的临界反应程度最高为 44.5%, 即只要硼粉表面的 H_3BO_3 , B_2O_3 各反应 44.5%, (下转第 288 页)

模拟镍基单晶合金蠕变损伤规律。

(2) 该模型得到单轴应力状态和复杂应力状态的考核。

(3) 模拟叶片和双剪切试样可以用来考核复杂应力状态时蠕变损伤本构模型。

(4) 对单晶叶片在真实工况下的蠕变相应进行分析, 结果合理。对叶片两个不受控取向对叶片蠕变性能影响的分析表明, 对叶片进行三维取向优化, 可以很大的提高叶片的蠕变寿命。

参考文献:

- [1] Yue Z F, Lu Z Z, Zheng C Q. The creep damage constitutive life predictive model for nickel-base single crystal superalloys [C]. *Metallurgical and Material Transaction*, 26A (1995): 1815~ 1821.
- [2] 岳珠峰, 吕震宙, 郑长卿, 等. Ni 基单晶叶片粘塑性分析 [J]. *推进技术*, 1996, 17(3).
- [3] Kanda M, Sakana M, Ohnami M, et al. High temperature low

cycle fatigue of CMSX-2 Ni-base single crystal superalloy [J]. *J. Eng. Mat. Tech.*, 1997, 119: 153~ 160.

- [4] Meric L, Poubanne P, Caillaud G. Single crystal modeling for structure calculations: Part I-model presentation [J]. *Eng. Mater. Technol.*, 1991, 113: 162~ 170.
- [5] Mayr C, Eggeler G, Webster G A, et al. Double shear creep testing of superalloy single crystal at temperatures above 1000 °C [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, 199: 121~ 130.
- [6] Arrell D J, Valles D J. Rafting prediction criterion for superalloys under a multiaxial stress [J]. *Scripta Materialia*, 1996, 35: 727~ 732.
- [7] Yue Z F, Lu Z Z. Rafting prediction criterion for nickel-base single crystals under multiaxial stresses and crystallographic orientation dependence of creep behavior [J]. *Acta Metallurgical Sinica*, 1999, 12: 149~ 152.
- [8] 尹泽勇, 岳珠峰, 杨治国, 等. 各向异性单晶合金结构强度与寿命 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.

(编辑: 王居信)

(上接第 284 页)

体系即凝胶化。由于硼粒子的表面被大量的 H_3BO_3 , B_2O_3 覆盖, 硼粉粒度又很细, 所以 H_3BO_3 , B_2O_3 与 HTPB 的反应面积非常大, 交联反应的速度也就很快, 很快就能达到 44.5% 这个反应程度。而且, 在实际的药浆里, 硼粉所占的比例还要高, HTPB 的相对量减少, 即药浆的平均官能度更高, P_c 更小; 捏合机的强力搅拌又使反应物料的接触更为充分, 交联反应的速度更快。从硼粉与 HTPB 体系出现凝胶的临界反应程度 P_c 更小和交联反应速度更快, 可推断该体系会急速凝胶化而使整个体系粘度骤升而工艺恶化。

4 结 论

(1) 通过 XPS 和粘度测试, 确定了硼粉中杂质 H_3BO_3 , B_2O_3 是导致含硼 HTPB 富燃料推进剂工艺恶化的主要原因;

(2) FTIR 实验表明, H_3BO_3 , B_2O_3 与 HTPB 的羟基反应生成了硼酸酯, 引起了凝胶化反应, 是导致 B/HTPB 不相容的根本原因。

参考文献:

- [1] 汤中权, 王锐鑫. 含硼固体推进剂 [A]. 国防科工委固体推进剂专业组, 特种推进剂研讨会论文集 [C]. 1997.
- [2] Michel M. Mixing of Hydroxy-terminated polybutadiene and boron [A]. In: K K Kuo. *Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels* [C]. Boca raton: CRC Press, 1993.
- [3] 李疏芬. 提高含硼推进剂燃烧性能的研究 [A]. 航天四院科技委, 整体式固体冲压发动机文集 [C]. 2000.
- [4] 臧令千. 硼用作推进剂燃料组分的研究 [J]. *推进技术*, 1990, 11(4).
- [5] 汪爱华. 高能含硼富燃料推进剂研究——硼粒子的表面处理技术研究 [D]. 湖北化学技术研究所. 2002, 3.
- [6] 陶连印. 化工百科全书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [7] 曾昭抡主编. 元素有机化学 (第三分册) 一有机硼化合物化学 [M]. 北京: 科学出版社. 1965.
- [8] 潘祖仁主编. 高分子化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.

(编辑: 朱立影)