

新型高能聚合物 GAP 的热分解和燃烧

王天放, 李疏芬

(中国科学技术大学化学物理系, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 简要回顾了 GAP 的研究历程及应用情况, 介绍了有关 GAP 的特点及研究现状, 着重阐述了 GAP 热分解及燃烧过程的特点, 给出了目前比较先进的实验方法及手段, 如色谱- 质谱联用、热解质谱、分子束质谱、红外激光、紫外激光、CO₂ 激光诱导热解等, 可供进一步研究 GAP 参考。

关键词: 聚合物; 推进剂黏合剂; GAP; 热分解; 燃烧性能

中图分类号: TJ 55; O 631.3⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2005)01-0005-04

The Thermal Decomposition and Combustion of a New Type High Energy Polymer GAP

WANG Tian-fang, LI Shu-fen

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract The research process and the status of the applications of GAP are summarized. The experimental studies of the thermal decomposition and the combustion of GAP are introduced, and the calculation studies of the combustion products of GAP are also mentioned. The results are compared and discussed in a certain extent. Some new effective investigating methods, such as GCM S, pyrolytic M S, M B M S, IR/UV/CO₂ laser-induced decomposition, laser-supported decomposition, etc. are presented.

Key words: polymer; propellant binder; GAP; thermal decomposition; combustion performance

引 言

GAP (缩水甘油叠氮聚醚) 是一种含有烷基叠氮基团的端羟基脂肪族聚醚。GAP 具有生成热高、密度大、燃气无腐蚀性、特征信号低、燃温低、感度低等突出优点, 被认为是研制高能、钝感和低特征信号推进剂的关键材料之一, 是固体推进剂的理想黏合剂。与一般常用的黏合剂(如 HTPB, CTPB 等)相比, GAP 在较低温度便开始分解, 产生富燃料的热解产物, 其进一步燃烧产生的大量热量和相对分子质量较小气体的高紊流性, 使推进剂组分中金属粒子更容易由表面反应区扩散到主反应区, 因此加速了金属粒子的燃烧, 提高了金属粒子的燃烧效率, 进而提高了推进剂的比冲, 而且可减少推进剂燃烧时产生的烟焰, 增加发动机的安全性, 降低火箭导弹的目标特征并减弱对制导系统的干扰。早在 20 世纪 90 年代, 美国便将 GAP 正式列入国防部关键技术计划, GAP 作为高能量密度材料, 用于发展低感度、低特征信号和低污染固体火箭推进剂。

从 20 世纪 70 年代起美国海军、空军以及一些公司和大学的研究机构对 GAP 的合成方法、使用性能进行了广泛深入的实验研究, 已经研制成功高燃速少烟 GAP 推进剂, 证明了 GAP 可降低甚至消除红外及紫外信号^[1-4]。

为了使 GAP 推进剂能在实际型号发动机中应用, 世界各国都在寻求改善 GAP 机械和抗老化性能的方法和途径。美国 3M 公司研制出了一种新型的 GAP 多元醇, 使 GAP 推进剂的安定性与 HTPB 推进剂相当, 提高了 GAP 的生产效率, 大幅度地降低了 GAP 的生产成本。英国、加拿大等国相继发展了性能更好的支化 GAP, 专家们认为支化 GAP 从其价格和性能控制方面均优于其它类型, 是改进 GAP 力学性能、降低成本的重要方向。

1 GAP 的热分解研究

为了更好地应用 GAP, 需要对 GAP 在温度升高时的热解反应历程有一个较为清楚的认识, 应用多种方法进行了广泛的实验及理论计算研究。结果

收稿日期: 2004-07-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50176047)

作者简介: 王天放(1980-), 男, 博士生, 研究方向为燃烧化学。

显示, GAP 的热分解包含着一个相当复杂的动力学过程, 至今未能就全过程得到统一的结论。Farber^[5]等用质谱研究了相对分子质量为 2 000 的黏性液态 GAP 的热分解, 发现直到 393 K 才有 N_2 释放出来, 443 K 时出现第二个分解阶段, 有少量 HCN 产生。Haas^[6]等通过激光诱导的方法使橡胶状的 GAP 在真空环境中分解, 首先用相对分子质量为 1 170 的 GAP 预聚物与相对分子质量 1 800~2 000 的 IPDI 和 N-100 以 3:2:1 比例进行聚合, 实验发现有少量挥发性气体和黄色粉末产生。Tang^[7]等自行设计了探针四极质谱系统和热电偶相结合的实验装置, 并同步检测了经环己二异氰酸酯(NCO-OH=1.5)处理的 GAP 的激光诱导热分解过程, 所用的 GAP 密度为 1.3 g/cm^3 , 相对分子质量为 5 500, 不仅证实了前人所推测的产物, 如 N_2 , HCN、CO、 CH_2O , 还进一步检测出了亚胺以及其他一些小分子碳氢化合物; 当激光能量为 100 W/cm^2 或 200 W/cm^2 时, GAP 的表面温度为 1 050 K。据此提出 GAP 的热分解主要发生于凝聚相, 第一个分解过程伴随着 H 的转移和 RCH_2N-N_2 叠氮键的断裂生成亚胺和 N_2 。

一般认为 GAP 的分解包括两个阶段, 第一个阶段由 475 K 到 537 K, 放出大量的热, 失重 42%, 失去本身所含氮的 68%; 第二个阶段是温度高于 537 K, 放热较少且进行得较为缓慢, 光谱分析显示叠氮基在第一阶段分解产生 N_2 , 接着分子发生重排生成聚亚胺和聚丙烯腈, 伴随着生成 H_2 。热解的最终产物包括 N_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO, HCN, NH_3 , CH_2O , CH_4 , C_3H_8 , CO_2 , C_2H_4O , C_2H_2 和 H_2O 等, 而且, 还检测到一些相对分子质量较大的分子, 如苯、呋喃、吡咯、嘧啶等。Tang^[7]通过实验提出处在一个大气压的氩气环境下, GAP 的热解反应基本发生在凝聚相, 气相几乎没有反应发生, 而在气相中发现较大的固体粉末, 进一步检测为亚胺。Ping Ling^[8]用紫外激光、红外激光进行 GAP 分解实验, 所得产物与 GAP 热解产物基本一致, 还观察到两个独立的反应阶段: 放出氮气, 生成相应构型的亚胺; 亚胺基团间发生交联反应进而形成相对分子质量较高的聚合物。

Takeo Satio^[9]等利用 CO_2 激光 ($1 \sim 20 \text{ W/cm}^2$) 加热在不同环境气氛 (Ar , N_2 , O_2), 低于标准大气压下 GAP 的高温分解实验。他们将镍铬合金热电偶嵌于固化后的样品表面用以测量温度变化, 结果观测到伴随分解放热的陡然增加而出现温度的震荡衰减过程, 若激光器能量增大, 这种衰减将减小, 而且其受周围环境的影响较小。实验发现这种衰减对于 GAP 的热解产物几乎没有影响。在热分解过

程中, 表面温度的变化分为 3 个阶段: 溶解温度 (T_1), 热分解开始温度 (T_{ad}), 表面最高温度 (T_{ms}); 实验中测到的 T_1 为 493 K, T_{ad} 为 513 K, T_{ms} 可达 700~800 K, 基本与测量得到的热分解表面主要受放热反应控制的自持燃烧所达到的温度一致。

在诸多用于观测聚合物 GAP 热解产物的实验方法中, 热解质谱是很有效的一种。在高真空条件下, 若尽量减小第二阶段反应的影响, 甚至可以检测出热解反应中间不稳定的相对分子质量小的产物, 并将其含量的变化与时间联系起来, 最终确定出函数关系。若配合色谱联用, 将对 GAP 热分解的过程和产物有更充分的了解。Hatice Fazlıoğlu 和 Jale Hacıoğlu^[10]应用色谱、质谱联用的方法对 GAP 的热分解进行了观测。实验装置主要由热解反应装置、红外气体室、FTIR (Nicolet 510, 温度测试范围为 25~500), 直插式探针质谱系统 (5 973 HP 质谱仪连接 SIS 直插式探针) 组成。探针的最高检测温度为 445。初始阶段, 气室及热解反应装置中的压强为 $9.869 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。通过对热解质谱的谱图分析, GAP 热解反应的温度范围是 255~300, 生成物最多的位置是 280 附近, 如图 1 所示。这个结果与图 2 所示的 TG/DTG 的数据一致^[11]。

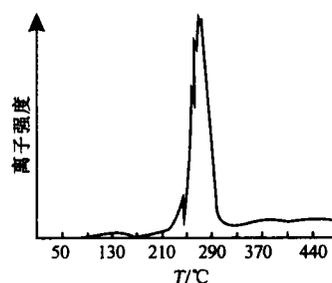


图1 质谱检测到的离子强度与温度的对应关系 (电压 19 eV, 扫描频率 2 s^{-1})

Fig 1 The temperature dependence of the total ion yield recorded using 19 eV electrons at a scanning rate of 2 s^{-1}

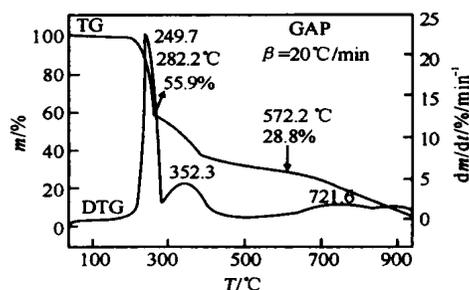
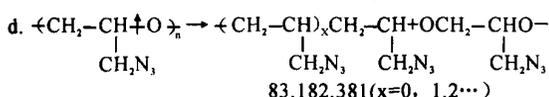
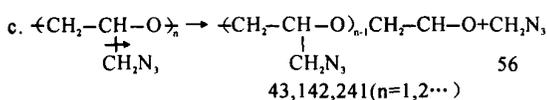
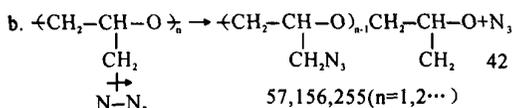
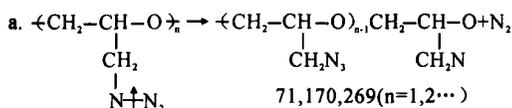


图2 GAP 的 TG/DTG 热分解曲线 ($\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$, $M_r = 2000$)

Fig 2 TG/DTG curves for the decomposition of GAP ($\beta = 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$, $M_r = 2000$)

质谱的基峰在 28 amu (与 N_2 对应), 表明叠氮

基的断裂是热解反应初期的主要反应, 而根据质谱检测出的结果可以推断出几种简单的过程^[9]:



由此可见, GAP 本身的热解是一个很复杂的过程, 对实验方法和实验仪器的要求都很高, 因而限制了对 GAP 的研究。

1993 年 M. D. Ger^[12] 等曾进行了含能黏合剂和硝胺混合物热分解的研究。将 GAP、PEG 与 HMX、RDX 组成不同的混合物, 将不同体系的 TGA、DTA 曲线与纯组分相应曲线进行对比研究, 得出混合体系组分之间存在某种类型的相互作用, 并根据热分解峰高低, 得出从能量角度 HMX 优于 RDX、GAP 优于 PEG 的结论。同时还考察了黏合剂 PEG 与 GAP 分解反应中环境气氛的影响, 发现用 O₂ 作清除气时, 由于 PEG 和 GAP 在 O₂ 环境中产生氧化降解反应而使分解反应速度显著增加。

同年, Shen Shinming 等^[13] 对含卡特辛的 GAP/AP 推进剂热分解进行了研究。通过相同条件下 DTA 和 TGA 测定并辅以真空压强安定性实验, 研究了不同粒度 AP 对 GAP/AP 推进剂热分解的影响。结果显示, 不同粒度的 AP 其热行为有明显差异, 但并未改变热分解反应具有两个明显失重阶段的特点, 同时燃速调节剂卡特辛对 AP 和 GAP 分解起了重要作用。

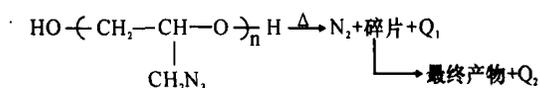
陈沛、赵凤起等^[14] 用 TG/DSC 联用的方法研究了不同粒度的几种金属粉对 GAP 热分解的影响, 发现纳米 Cu 对 GAP 的分解峰影响最大(峰值温度提前了 33.2 K), 而且随着纳米 Cu 含量的降低, 其对 GAP 的热解特性影响程度减小; TG 结果表明, 纳米 Cu 没有改变 GAP 分解的阶段, 只是提前了 GAP 的分解温度。朱慧、张炜等^[15] 也应用类似的方法研究了 7 种 TMO 催化剂对 GAP 热分解特性的影响, 结果显示催化剂对 GAP 的热分解影响很小,

略微提前了峰温。

2 GAP 的燃烧研究

GAP 的燃烧研究分为理论计算和实验研究。理论计算主要是对在一定压强下燃烧产物的组成、反应放热、燃烧温度等的计算, 所用计算方法也很多, 如从头计算法、PM 3-MO 方法、密度泛函理论(DFT)中的杂化 B3LYP 方法等。本课题组^[16] 曾采用最小自由能方法计算未经固化处理的 GAP(初始时的量为 1) 在绝热等压条件下的燃烧产物, 其组成为 0.2238N₂+0.2842C+0.1402CO+0.0012CO₂+0.0219CH₄+0.3220H₂+0.0067H₂O, 燃烧温度为 1475 K。Kubota^[16] 采用平衡近似的方法得出如下结果: 燃烧产物组成为 0.2234N₂+0.2847C+0.1395CO+0.0013CO₂+0.0215CH₄+0.3219H₂+0.0071H₂O, 燃烧温度为 1465 K; 固化处理的 GAP 的燃烧产物组成为 0.1902N₂+0.2983C+0.1393CO+0.0035CO₂+0.0368CH₄+0.3152H₂+0.0159H₂O, 燃烧温度为 1365 K。可见, 不同方法的计算结果非常接近, 可以互相验证, 无论是否经过固化处理, GAP 的燃烧产物中均有相对较多的固体 C、气体 H₂、CO 等可以再燃烧的物质, 若加入合适的氧化剂, 可使 GAP 的能量更充分地释放出来, 有可能提高 GAP 基推进剂的比冲。

GAP 的燃烧反应分为两个阶段, 如下式所示:



首先, 随着温度的升高, 处于液相的 GAP 的叠氮基团分解产生 N₂ 并放出大量热, 以 Q₁ 表示, 在此过程中, 形成许多小分子的碎片和一些低数均相对分子质量的聚合物碎片; 之后, 这些碎片再与氧原子反应生成最终产物, 放出热量 Q₂。

Kubota 等^[17] 研究了 GAP 基推进剂(GAP HMDI TM P=84.2/12.0/3.2) 的燃烧波结构和热分解过程, 发现热分解存在一个两阶段的失重过程。在初始温度为 293 K, 环境压强为 5 MPa 的条件下测得样品燃速 10.7 mm/s, 压强指数 0.44, 温度敏感系数 0.0103 K⁻¹。同时还发现从气相传递到凝聚相的热量与燃烧表面释放的能量相比可以忽略, 所以表面的放热反应是 GAP 燃烧波的主要热量来源。

经固化处理的 GAP 燃烧时的火焰分为 3 个区域: GAP 固相升温区, 液相反应区, 气相反应区。燃烧表面温度为 700 K, 实验显示燃烧所放出的绝大部分热量来自于区域^[18]。O. P. Korobeinichev, L. V. Kuibida 等^[18]应用分子束质谱 (MBMS), 研究了 GAP 燃烧产物的组成, 结果显示产物在一定程度上依赖于 GAP 的结构和实验条件, 区域的表面并不规则, 而是一个成烟斗形状的燃烧阱, 阱深取决于实验中燃烧池的深度, 燃速与环境气氛的压强有一定的关系。在较低压强时 (小于 3.95 Pa), 燃速与压强是线性相关, 之后则显著下降, 可能是燃烧机理改变所致。燃烧产物含量 (摩尔分数) 为: $1.08\text{N}_2 + 0.32\text{CO} + 0.07\text{H}_2 + 0.014\text{CH}_4 + 0.26\text{H}_2\text{O} + 0.035\text{NH}_3 + 0.016\text{C}_2\text{H}_4 + 0.014\text{CO}_2 + 0.005\text{C}_3\text{H}_6 + 0.004\text{C}_3\text{H}_3\text{N} + 0.003\text{C}_2\text{H}_6 + 0.003\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + 0.001\text{C}_4\text{H}_4\text{O} + \text{凝聚物} + \text{目前无法确定的产物}$ 。

由此可见, GAP 的燃烧是一个看似简单其实非常复杂的过程, 而上面只是对 GAP 本身的特性进行了探讨。至于 GAP 应用到推进剂中时, 还必须考虑与其它组分之间的相互作用, 反应机理和动力学过程将更加复杂, 这也是需要进一步研究的重要内容。

3 结束语

GAP 的诸多优点及其在物理、化学方面的特性使其成为火箭推进剂的理想组分。但由于 GAP 在加热直至燃烧的整个过程中, 其反应历程及动力学过程非常复杂, 有待于进一步的深入研究, 这将更有利于 GAP 推进剂性能的提高。

参考文献

- [1] 龚士杰. GAP 推进剂综述[J]. 推进技术, 1991, (1): 67-74
- [2] 张海燕, 陈红. 降低推进剂特征信号的新材料——支化 GAP[J]. 火炸药学报, 1996, (3): 46-48
- [3] Golrier M. New energetic molecules and their applications in energetic materials [A]. The Proceedings of 29th ICT [C], 1998
- [4] Calabro M. Large SRBS for future launchers [R] A-IAA. 1997.
- [5] Farber M, Harris S P, Srivastava R D. Mass spectrometric kinetic studies on several azido polymers [J]. Combust Flame, 1984, (55): 203-211.
- [6] Haas Y, Ben-Eliahu Y, Welner S. Welner infrared laser induced decomposition of GAP [J]. Combust Flame, 1994, (96): 201-211.
- [7] Tang C J, Lee Y J, Litzinger T A. Simultaneous temperature and species measurements of the glycidyl azide polymer (GAP) propellant during laser-induced decomposition [J]. Combust Flame, 1999, (117): 244-256
- [8] Ling P, Wight C A, Laser J. Photodissociation and thermal pyrolysis of energetic polymers [J]. Phys Chem. B, 1997, 101(12): 2126-2131.
- [9] Takeo Saito, Masataka Shimoda, Tsuyoshi Tsuyuki, et al. CO₂ laser-induced pulsating regression behavior of GAP at sub-atmospheric pressures [J]. Combust Flame, 2001, (124): 611-623
- [10] Hatice Fazlıoğlu, Jale Hacıoğlu. Thermal decomposition of glycidyl azide polymer by direct insertion probe mass spectrometry [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, (63): 327-338
- [11] 陈智群, 刘艳, 刘子如, 等. GAP 热分解动力学和机理研究 [J]. 固体火箭技术, 2003, 26(4): 52-54
- [12] Ger M D. Study on thermal decomposition of mixtures containing energetic binder and nitramine [J]. Thermochimica Acta, 1993, (224): 127-140
- [13] Shen Shiming. Thermal decomposition of cured GAP-AP propellants containing catocene [J]. Thermochimica Acta, 1993, (216): 255-265
- [14] 陈沛, 赵凤起, 杨栋, 等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响 [J]. 推进技术, 2000, 21(5): 73-76
- [15] 朱慧, 张炜, 王春华, 等. GAP 贫氧推进剂组分的常压热分解特性研究 [J]. 火炸药学报, 2001, 24(1): 57-59
- [16] 王天放, 李疏芬. 最小自由能法计算 GAP 的燃烧产物 [J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 16-19
- [17] Kubota N, Sonobe T. Combustion mechanism of azide polymer [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1988, (13): 172-177.
- [18] Korobeinichev O P, Kuibida L V, Volkov E N. Mass spectrometric study of combustion and thermal decomposition of GAP [J]. Combust Flame, 2002, (129): 136-150