

GAP 和 GAP/B 的红外光谱和热分析研究

王天放, 孙运兰, 李疏芬*

中国科学技术大学化学物理系, 安徽 合肥 230026

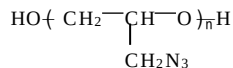
摘要 采用傅里叶红外光谱测试 (FTIR)、热重法 (TG) 和微商热重法 (DTG) 研究了 GAP 和 GAP 处理硼的样品 (GAP/B) 在空气和氮气两种环境中的热分解。结果表明: GAP 在约 170 °C 开始发生叠氮基消除反应, 250 °C 左右结束, GAP 骨架的解聚反应延后了 40 °C 左右; 硼 (B) 改变了 GAP 的热分解过程, GAP/B 在 55~70 °C 开始分解, 明显提前于 GAP 本身, 而且, 叠氮基的消除反应与 GAP 骨架的解聚反应几乎同时发生。基于 Kissinger 热分析数据处理方法, 对 GAP 和 GAP/B 两种体系在叠氮基消除阶段的热分解动力学进行了研究, 结果发现在空气环境中, 两种体系的活化能 E 的数值均较低, 较易于发生反应, 这是由于 GAP 与空气中的氧发生有氧热解所致。

主题词 GAP; 硼; 包覆; 傅里叶变换红外光谱; 热分解动力学

中图分类号: O633.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)06-1022-04

引言

GAP (缩水甘油叠氮聚醚), 是英文 glycidyl azide polymer 的缩写, 典型结构式如下:



它是一种高燃速 ($\sim 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 在 40 个大气压下), 压强指数较低 (~ 0.5) 的高分子聚合物, 为淡黄色粘稠液体。GAP 是一种新型的用于固体火箭推进剂的粘合剂, 它具有较高的密度 ($1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和生成焓 ($+154.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[1-3]。GAP 还具有燃气无腐蚀性、特征信号低、燃温低、感度低等突出优点, 与推进剂中常规使用的粘合剂相比, GAP 在较低温度便开始分解, 产生富燃料的热解产物, 它是研制高能量、钝感和低特征信号推进剂的主要材料之一^[4, 5], 因此研究 GAP 以及含有 GAP 的高能体系的热行为具有重要意义。

红外光谱和热分析技术已经成为研究材料热分解动力学的重要手段, 由此可以得到材料分解过程中的大量信息。本文将研究在空气和氮气条件下, GAP 及 GAP 处理硼粉的样品 (记为 GAP/B) 的热行为和热分解动力学, 旨在进一步探讨 GAP 对硼粉燃烧行为的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验用的 GAP $M_r = 3000$; 硼粉的纯度为 90%, 经过提纯、研磨处理; 在特定条件下, 用 GAP 对硼粉进行表面包覆处理, 形成 GAP/B 样品。

1.2 红外光谱测试

GAP 和 GAP/B 的红外吸收光谱分析, 采用液膜法, 在美国 Nicolet 公司的 MAGNA-IR 750 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 上进行测试, 扫描范围: $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 16 次进行光谱累加, 环境气氛为空气, 升温范围 $25 \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 热分析实验

采用 Shimadzu TG50 型热重分析仪对样品进行热重分析 (TG) 和微商热重分析 (DTG)。实验条件: 空气、氮气气氛, 升温速率分别为: 5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品量为 3~6 mg。

2 结果与讨论

2.1 红外测试

2.1.1 GAP 体系

用原位红外升温 FTIR 技术获得了 GAP 热分解过程中一系列不同温度下凝聚相的红外吸收谱, 为更有利于直观的观测, 部分有明显变化的谱图, 分列于图 1(a), (b) 中。

从图 1(a) 中可以清晰地看到在室温 (25 °C) 时 GAP 叠氮基的特征峰 (2100 cm^{-1}), 温度升至 180 °C 附近, GAP 的特

收稿日期: 2005-01-06, 修订日期: 2005-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50176047) 资助项目

作者简介: 王天放, 1980 年生, 中国科学技术大学化学物理系博士研究生 * 通讯联系人

征基团 $-\text{N}_3$ 的红外吸收强度开始降低,即叠氮基开始发生反应生成自由基或产物,在 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,已达到最大下降速率; $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1\,120\text{ cm}^{-1}$), CH_2 或 CH ($2\,900\text{ cm}^{-1}$) 特征吸收峰强度在 $235\text{ }^\circ\text{C}$ 开始降低,下降较为缓慢, $338\text{ }^\circ\text{C}$ 时基本消失; $\text{C}=\text{O}$ ($1\,729\text{ cm}^{-1}$) 的吸收出现在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,而且峰逐渐增强, $295\text{ }^\circ\text{C}$ 时吸收达到最大,而后又开始下降; $235\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $1\,675\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能为亚胺 $\text{C}=\text{N}-\text{H}$ ($1\,670\text{ cm}^{-1}$) 或烯醛 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ($1\,679\text{ cm}^{-1}$) 吸收,但由于 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 已经出现,故此峰应为亚胺的吸收峰,并随温度升高逐渐达到最大吸收强度。

由图 1(b) 可以看出,特征基团 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰的消失 ($305\text{ }^\circ\text{C}$ 迟于 $-\text{N}_3$ 峰的消失 ($260\text{ }^\circ\text{C}$) 和 $\text{C}=\text{N}-\text{H}$ 峰的出现,这说明在 $-\text{N}_3$ 基团发生分解的同时,虽然 GAP 也开始解聚反应,但明显迟于失去 $-\text{N}_3$ 的反应, CH_2 或 CH 特征吸收峰降低的最大速率出现在 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,也证明了这一点。随着温度的继续升高,反应进入第二阶段 GAP 骨架的分解,从谱图指纹区复杂的小峰可以推断生成了大量的中间体,而且部分中间体又发生了聚合反应,生成具有芳香环特征吸收 ($760, 1\,560, 1\,580\text{ cm}^{-1}$) 的中间体,温度升高,芳香环特征吸收逐渐减弱,至 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 时基本消失。

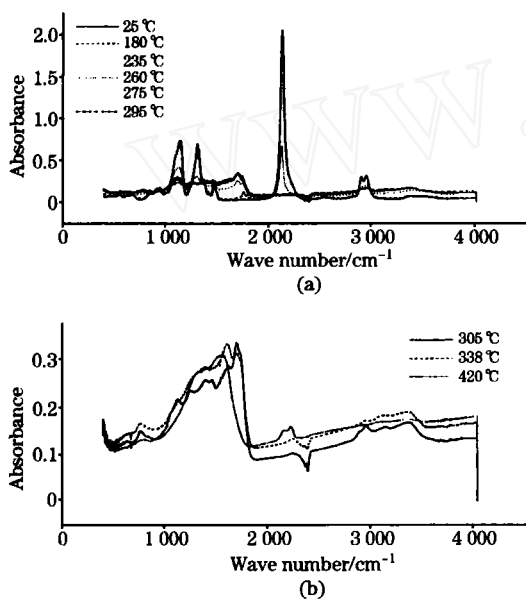


Fig 1 FTIR spectra of residues from thermal decomposition of GAP

2.1.2 GAP/B 体系

图 2 示出了 GAP/B 热分解过程中部分红外谱图,由图可以看出,在高波数段,谱线基线随温度升高而逐渐抬高,这主要是由于硼的红外吸收较强,随着体系热分解的进行硼的含量相对增加所致。

GAP 叠氮基以及体系中的 CH_2 , CH 的特征峰强度在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 附近同时开始减弱, $-\text{N}_3$ 基团的吸收下降较快,于 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 基本消失,而 CH_2 和 CH 在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 时还有微弱吸收; $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 开始下降, $365\text{ }^\circ\text{C}$ 附近消失; $\text{C}=\text{O}$ 的吸收在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时已经存在,表明 GAP 在包覆硼粉

的过程中已与 B 发生了相互作用,生成了少量带有羰基的物质; 腈的吸收 ($2\,250\text{ cm}^{-1}$) 出现在 $260\text{ }^\circ\text{C}$, 并逐渐增强而后减弱, $390\text{ }^\circ\text{C}$ 时消失; 亚胺的吸收出现在 $235\text{ }^\circ\text{C}$, 与单独 GAP 一致; 与图 1(a), (b) 比较, 指纹区有更多的小峰存在, 说明在升温过程中硼与 GAP 发生了复杂的反应。总的看来, 体系中的 GAP 骨架的分解略滞后于 $-\text{N}_3$ 的反应 (两种反应几乎同时发生), 但较 GAP 本身已经明显提前 (约 $20\text{ }^\circ\text{C}$)。

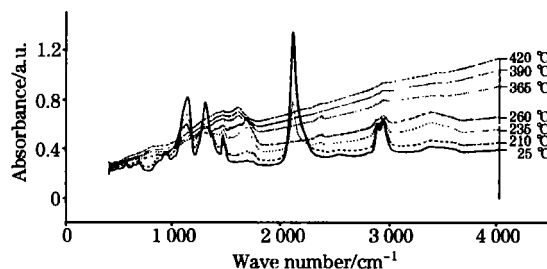


Fig 2 FTIR spectra of residues from thermal decomposition of GAP/B

2.2 热分析

2.2.1 热分解动力学数据处理方法

一般常用的有 Kissinger 和 Ozawa 法^[6], 由于用两种方法计算的活化能值很接近, 所以, 文中仅介绍 Kissinger 法。该方法主要依据两个假设: (1) DTG 图谱上峰值温度 T_m 处的反应速率为最大; (2) 热分解反应速度由下面公式 (1) 描述

$$\frac{d\alpha}{dt} = z(1 - \alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

由上述之假设可导出公式

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \frac{zR}{E} - \frac{E}{RT_m} \quad (2)$$

式中: α 热分解百分数; n 为反应级数; β 为程序升温速度; E 为分解反应的表现活化能, z 为指前因子; R 为气体常数 ($8\,314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

2.2.2 GAP 热分解失去叠氮基阶段动力学研究

图 3 示出了 GAP 在空气和氮气中的热重 (TG) 及微商热重 (DTG) 曲线 (升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。从图中看出失重最明显的区间对应于红外谱图中叠氮基的消失, 而该阶段包含着 GAP 分解放热的主要步骤, 因此, 文中只研究该阶段的动力学过程。

在图 3 中, 将空气与氮气中的结果进行比较, 发现在有

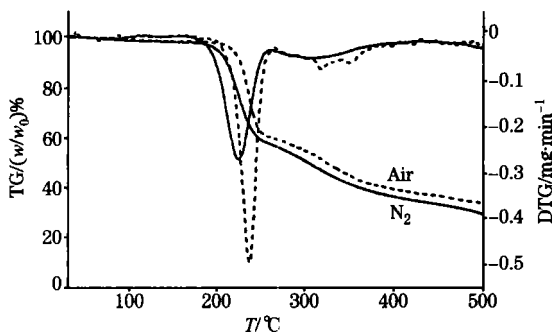


Fig 3 TG and DTG curves of GAP under Air and N_2 ($\beta = 5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

氧条件下, GAP 中叠氮基消除反应的起始温度相对滞后, 结束时的温度相差不多, 说明在有氧条件下, GAP 叠氮基消除的反应初始受到抑制, 但随着温度上升, 反应速度显著加快; 高温阶段, 空气中的 DTG 曲线显示有很多小峰, 可推测有较复杂的反应存在, 实验数据如表 1 所示。

Table 1 Mass loss process of GAP under air and N_2

失重阶段	I		II		III	
	温度区间 / °C	失重 / %	温度区间 / °C	失重 / %	温度区间 / °C	失重 / %
空气	185~261	40	261~370	18	370~500	7
氮气	168~255	41	255~367	20	367~500	10

通过与红外结果的比较可知, 表 1 中空气环境下失重阶段 I 对应于失去叠氮基的反应, 之后的失重阶段对应于 GAP 骨架的分解。

根据 Kissinger 方法, 对 GAP 叠氮基消除阶段的 DTG 谱图峰温数据进行数学处理, 由方程 (2) 获得活化能 E 和指前因子 z , 而一定温度下的速率常数 k 可利用获得的 E 和 z 从 Arrhenius 方程求出, 结果如表 2 所示。

Table 2 Kinetics parameters of GAP calculated by Kissinger's equations under air and N_2

	E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	z/s^{-1}	k/s^{-1} ($T=227^\circ\text{C}$)	r
Air	124.96	6.3858×10^{10}	5.6268×10^{-3}	-0.97727
N_2	140.20	3.3315×10^{12}	7.5061×10^{-3}	-0.99691

由表 2 可以看出, 在 N_2 条件下 GAP 叠氮基消除反应阶段的活化能 E 比空气条件下的增大近 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明这一步反应在 N_2 中比空气中难于发生, 但反应速率较接近, 这是由于 GAP 与空气中的 O_2 发生反应, 逐渐引发了 GAP 的含氧热解, 这时热分解反应变成了无氧热解和含氧热解协同作用的反应, 两种反应互相促进, 使 GAP 在空气中较易发生反应。

2.2.3 GAP/B 热分解失去叠氮基阶段动力学研究

GAP/B 在空气和氮气中的热重 (TG) 及微商热重 (DTG) 曲线 (升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 如图 4 和图 5 所示。

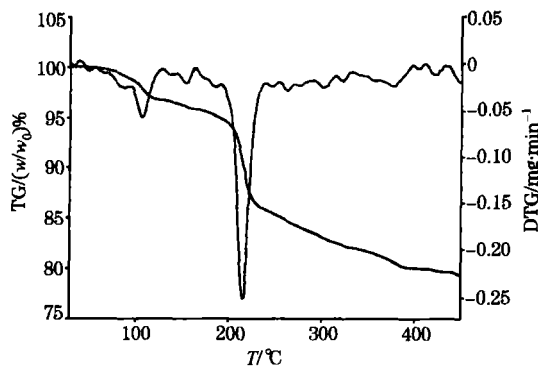


Fig 4 TG and DTG curves of GAP/B under Air

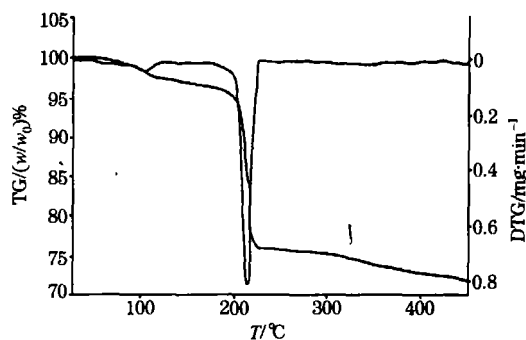


Fig 5 TG and DTG curves of GAP/B under N_2

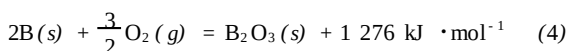
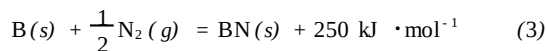
与 GAP 热分解的比较可以看出, GAP/B 在较低温度 (空气中为 55°C , 氮气中为 70°C) 已开始分解, 但从红外谱图判断此阶段的反应并不是叠氮基的分解, 推测为 GAP 包覆 B 过程中形成了某些热稳定性不是很高的物质 (红外谱图显示此类物质含有羰基 $\text{C}=\text{O}$), 随着温度的升高, 发生了分解。在两种气氛中叠氮基都是在 200°C 左右开始分解, 结束于 250°C , 与红外所得结果一致; 图 4 中的 DTG 曲线显示在整个升温过程有很多小峰存在, 表明 GAP/B 体系在空气环境中发生的分解反应比图 5 所示的更为复杂。

对 GAP/B 在叠氮基消除阶段的 DTG 峰温数据进行数学处理, 结果如表 3 所示。

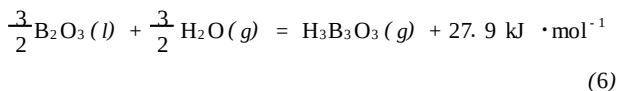
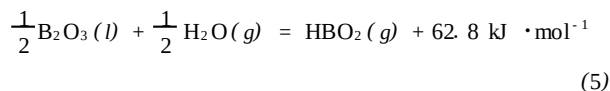
Table 3 Kinetics parameters of GAP/B calculated by Kissinger's equations under air and N_2

	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	z/s^{-1}	k/s^{-1} ($T=227^\circ\text{C}$)	r
Air	112.03	2.6372×10^9	5.2117×10^{-3}	-0.96503
N_2	142.52	1.2806×10^{13}	1.6516×10^{-2}	-0.99737

将表 3 与表 2 数据进行比较, 发现在空气条件下 GAP/B 的活化能 E 比 GAP 的低约 $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 227°C 时的速率常数 k 基本相同。在此条件下, B 主要有下面两个反应^[7]



GAP 分解初期产生的一些产物又与 B_2O_3 进一步反应放热, 如下列反应式所示



(5), (6) 式中的 H_2O 主要来自 GAP 分解产生的 H_2 与空气中的 O_2 反应所生成 (GAP 分解释放出约 32% 的 H_2 ^[8]), 反应持续提供给 GAP/B 体系热量, 而且由于 B 的热容比较小 ($C_p = 11.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[9]), 吸收的热量较少, 大部分热量用于加热 GAP, 使体系在较低温度便开始分解失重, 放出的热量又对体系加热, 使叠氮基消除阶段的反应

易于进行,总的效果体现在活化能减小。

在 N_2 条件下, GAP 和 GAP/B 的活化能 E 基本相同,后者在 227 °C 时的反应速率常数 k 增大了一个数量级,说明这一步失重的反应速率高于 GAP 本身,图 4 中 TG 曲线此失重阶段的温度区间 (200~250 °C) 较图 3 (180~260 °C) 变窄也说明了这一点。由于环境气氛中仅有 N_2 存在,它与 B 反应生成 BN,而 BN 的生成热明显不如 B_2O_3 高^[7],在初期加热阶段有相当一部分热量用于加热 B,使第一个失重阶段的开始温度较空气中滞后。

3 结 论

(1) 在空气中, GAP 的热分解首先发生叠氮基消除反

应,解聚反应延后 40 °C 左右,而对于 GAP/B,两种反应几乎同时发生;

(2) 空气环境中, GAP 会发生有氧热解,较易发生叠氮基的消除反应;

(3) B 的加入改变了 GAP 的热分解过程,使 GAP/B 体系在较低温度开始分解,较 GAP 本身有明显提前,在升温过程中, B 与 GAP 发生了复杂的反应。

参 考 文 献

- [1] Davidson J, Beckstead M. American Institute of Aeronautics and Astronautics, (No.0592), 1997.
- [2] Tang C J, Lee Y J, Litzinger T A. Combustion and Flame, 1999, 117: 244.
- [3] Kubota N, Sonobe T. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1988, 13: 172.
- [4] Arisawa H, Brill T B. Combustion and Flame, 1998, 112: 533.
- [5] Korobeinichev O P, Kuibida L V, Volkov E N. Combustion and Flame, 2002, 129: 136.
- [6] LI Shufen, JIANG Zhi, ZHAO Feng-qi, et al (李疏芬, 江 治, 赵凤起, 等). Chinese Journal of Chemical Physics (化学物理学报), 2004, 17(4): 623.
- [7] XING Xi, LI Shufen. The Journal of Energetic Materials, 2003, 21(1): 63.
- [8] WANG Tian-fang, LI Shufen (王天放, 李疏芬). Chinese Journal of Explosives and Propellants (火炸药学报), 2003, 26(4): 16.
- [9] FU Xian-cai (傅献彩). Physical Chemistry (物理化学). Nanjing: Nanjing University Press (南京: 南京大学出版社), 1987.

FTIR and Thermal Analysis Study of GAP and GAP/B

WANG Tian-fang, SUN Yun-lan, LI Shufen *

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

Abstract The thermal decomposition of GAP and GAP/B in air and nitrogen were studied by FTIR and TG-DTG. The analysis by FTIR and TG-DTG shows that the azide group elimination reactions of GAP begin at about 170 °C and finish around 250 °C, and the depolymerization of GAP delays by 40 °C; Boron changes the mechanism of thermal decomposition process of GAP, and the results show that GAP/B starts losing mass between 55 and 70 °C, which is much earlier than GAP itself does. Furthermore, the depolymerization of GAP almost takes place at the same temperature with the azide group elimination. Some kinetics parameters of the reactions were calculated based on Kissinger's processing methods. The results show that the activation energies of the thermal decomposition of GAP and GAP/B are lower and the reactions are easier to occur under air. The possible reason is that the oxygen containing thermal decomposition of GAP has happened.

Keywords GAP; B; Coat; FTIR; Kinetics of thermal decomposition

(Received Jan. 6, 2005; accepted May 8, 2005)

* Corresponding author