

端羟基聚丁二烯热分解系统研究*

张德元 杜廷发 童乙青

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文采用热分析—气相色谱—质谱联用技术和红外光谱法系统地研究了端羟基聚丁二烯(HTPB)热分解行为与气体产物组成,考察了影响HTPB热分解的几种因素,推测了HTPB热分解的可能机理。

关键词 有机化学,端羟基聚丁二烯,热分解,粘合剂

分类号 O659.33

引 言

目前HTPB在宇航技术方面主要用作复合固体推进剂中的粘合剂。推进剂燃烧经历了一系列复杂的物理化学过程^[1,2]。到目前为止,尚无一种简单的数学模型能解释所有的燃烧反应,燃烧过程以不同的方式在气相或在推进剂表面发生,凝聚相反应也可能起重要作用^[3,4]。因此,推进剂的组成,微观结构和燃烧条件在反应的不同阶段具有不同的影响,这些通常是难以测定的。推进剂的材料热分解动力学与机理如此重要,以致于必须了解它的热分解过程才能建立较好的燃烧模型。过去,有关粘合剂热分解的报导并不多。Nianan和Krishnan^[5]研究了端羧基聚丁二烯(CTPB)和HTPB热分解动力学参数,但未讨论其机理。Thomas研究了CTPB动力学参数与机理。然而,HTPB热分解机理未见系统报导。HTPB中的羟基含量、分子量大小和微观结构对其热分解的影响几乎未见公开报导。本文采用TA—GC—MS联用技术和IR,分析了HTPB热分解逸出气体产物,研究了羟基含量、分子量和微观结构对其热分解的影响。基于实验结果,讨论了HTPB热分解的可能机理。

1 实验部分

1.1 HTPB热重与差热分析

TG—DSC与多路自动取样器(日本理学)—GC(北京分析仪器厂)联结。TG—DSC的出口用过滤剂填充,以免大分子化合物进入取样器。以15℃/分的升温速度将HTPB进行热分解。高纯氮气作为载气,流速40毫升/分,取样器与保护管的温度保持在

* 本文被第39届国际宇航联合会录用,并收集于会议录。
1989年1月17日收稿

200℃左右。本实验所用HTPB为抚顺化工厂产品,羟值 4.8×10^{-4} 克当量/克,数均分子量4600。

用GC分析HTPB热降解的气体产物,分析条件如下:将涂有15%的四氯邻苯二甲酸二异辛酯硅烷化担体(60—80目)填入两根不锈钢管(2000×3×0.5mm)内;高纯氮作载气,流速30毫升/分;氢焰检测器,氢气流速20毫升/分,空气流速300毫升/分;柱温采用程序升温,从35℃开始,以5℃/分升温到80℃,然后以10℃/分升温到135℃,直到基线平直。

1.2 HTPB热分解气体产物的收集和GC—MS分析

现有的实验室尚无TG—DSC—MS联用仪,因此,HTPB热分解气体产物收集于用液氮冷却的不锈钢管。为了检测出所有逸出气体产物的质量,收集产物的温度从355℃至500℃。

MS分析条件如下:玻璃管柱(2000×2×0.5mm)填充涂有15%四氯邻苯二甲酸二异辛酯硅烷化担体(60—80目);入口温度150℃;柱温采用程序升温;用氮气作载气。计算机处理数据,打印出气体产物MS图,将其与标准MS图比较,确定分子量及可能的的气体产物结构。

2 结果与讨论

2.1 HTPB热分解的两个阶段

HTPB热分解曲线如图1所示,大约2%含碳残余物残留于505℃。TG曲线表明HTPB经历了两个失重阶段。第一失重阶段在342℃至440℃,相应的DSC曲线显示出放热峰;第二失重阶段在440℃至505℃,相应的DSC曲线显示出吸热峰。

2.2 HTPB热分解的气体产物

按照TG曲线(如图1所示)特征点,HTPB热分解逸出气体产物分别收集于440℃和480℃。其成分用GC—MS分析。

图2(a)说明了在440℃HTPB热分解主要产物是乙烯、甲基丁烯、乙烯基环己烯及异构体、苯乙烯和丁二烯。图2(b)说明了在480℃HTPB热分解产物——丁二烯、环

戊烯、环己二烯相对含量增加;而苯、4-乙烯基环己烯相对地减小。这一事实解释了HTPB某些弱键在第一失重阶段的断裂,分子中反应活性中心产生,导致一系列的低分子环化和大分子交联反应。虽然小分子挥发和弱键断裂需要能量,但由于分子间的交联、环化反应起主导作用,反应仍然是放热。在第二失重阶段,活性中心继续引发和产生,迅速传播到整个高分子链。HTPB以这样的方式分解为4-乙烯基环己烯、丁二烯和许多低分子碎片。很明显,在这一阶段一开始,分子间的交联反应已经完成,主要反应是分子键的断裂,需吸收能量。因此,DSC曲线在453℃出现吸热峰。

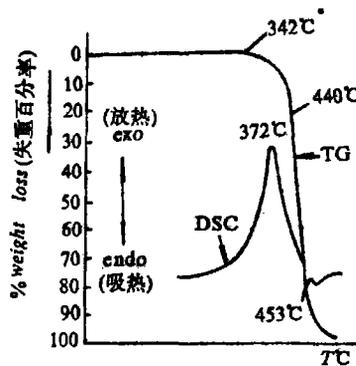


图1 HTPB TG—DSC曲线
样品10mg; 加热速度15℃/分; N₂气氛

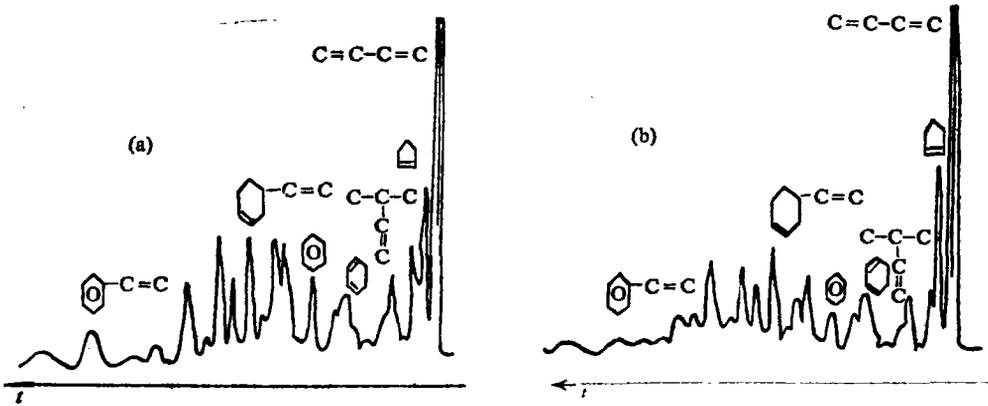


图 2 HTPB热分解气体产物色谱图
(a) 440℃; (b) 480℃; 样品10mg; 加热速度15℃/分

业已报导HTPB热分解产物中具有质量28以上的物种有16个^[6]。现有实验中的气体产物具有20个质量为28以上的物种被检测出。其质量数为：28, 42, 44, 54, 56, 68, 70, 78, 80, 82, 84, 92, 96, 104, 106, 108, 110, 112, 120, 122。其中质量为82的有4个异构体；质量为96, 106, 108的有3个异构体。

2.3 HTPB羟基含量对热分解的影响

在相同的实验条件下，分别分析三个不同羟基含量的 HTPB 样品 (0.376, 0.518, 1.216meq·g⁻¹)。热分析曲线和气体产物色谱图表明 HTPB 分子链羟基含量对其热分解

无影响。HTPB热分解行为与CTPB的不同。CTPB 粘合剂^[3]的活性基团—C(=O)OH 中的羟基易于电离，形成质子H⁺，H⁺引发主链断裂。羰基在CTPB分解过程中可能起了催化作用。因此，CTPB 热分解气体产物量随着羧基含量增加而增加。HTPB 中的羟基几乎是中性，难于电离和引发加速主链断裂。

2.4 HTPB分子量对其热分解的影响

三个不同分子量 HTPB 样品在相同的条件下进行分析。结果 (如图 3 所示) 表明高

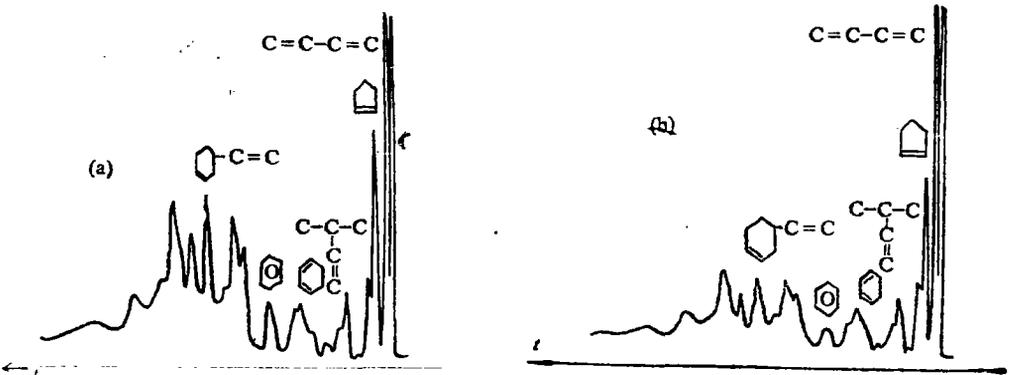


图 3 HTPB440℃气体产物色谱图
(a) HTPB分子量 (\bar{M}_n)6010; (b) HTPB分子量 (\bar{M}_n)1480
样品10mg; 加热速度15℃/分

分子量HTPB热分解温度低,热稳定性小。可以想象高分子量长链的缠结比小分量的要严重得多。碳—碳单键的断裂被加速。因此,高分子量分解温度低^[7,8]。

2.5 HTPB微观结构对热分解的影响

从TG—DSC曲线上来看,HTPB顺/反1,4结构和1,2-结构对其热分解影响并未显示出来。因此,将HTPB加热到不同温度点,用IR分析残余物的结构。如图4所示,HTPB在第一失重阶段链的断裂主要发生在1,2结构和顺式的1,4结构。HTPB残余物的环化结构在图4中可以观察到。在相应的温度下GC分析气体产物表明乙烯基环己烯占很大的比例。在第一分解过程中,具有高含量的1,2结构和顺式1,4结构产生高含量的乙烯、4-乙烯基环己烯。很可能顺式1,4-结构的断裂优于反式1,4-结构,4-乙烯基环己烯易形成:

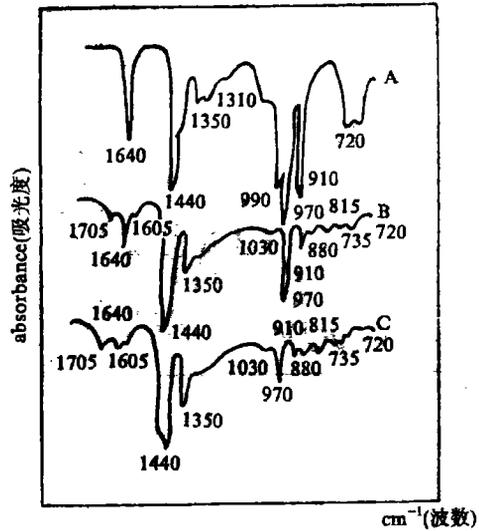
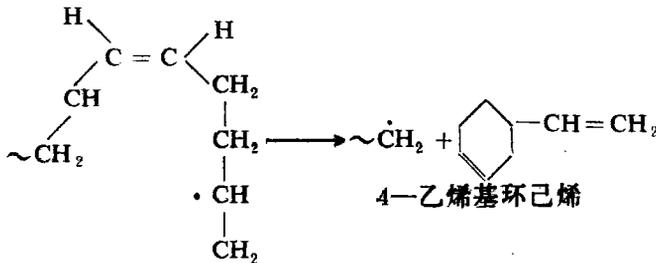


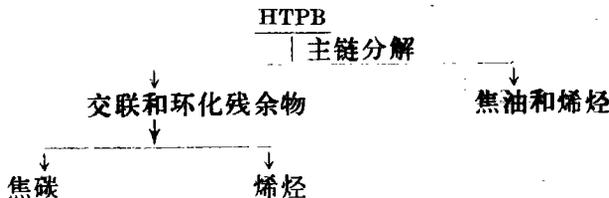
图4 HTPB残余物红外光谱图

A 未加热; B 360°C; C 400°C

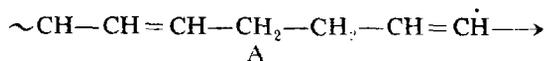


2.6 HTPB热分解机理

歧化反应发生在HTPB初始分解阶段。富氢裂解产物挥发成主要气体产物—烯烃类低分子物质及焦油;另一部分则形成残余物。残余物在第二阶段分解,在这一阶段主要反应是脱氢,气体产物进一步形成,直到大约2%含碳残余物。整个分解过程如下:



如上所述,HTPB的羟基对其热分解没有影响,HTPB分解机理不可能是CTPB典型的正碳离子机理。HTPB的主链结构类似于聚丁二烯(PB)。基于本实验观察到的事实,本文建议HTPB热分解机理类似于PB。第一(失重)阶段,主要气体产物乙烯基环己



3 结 论

用TG—DSC—GC—MS和IR在 N₂气氛中分析HTPB, 可得出如下结论:

- (1) HTPB热分解经历了两个阶段;
- (2) HTPB热分解与其分子量有关, 与羟基含量无关;
- (3) HTPB热分解机理属于自由基机理。

参 考 文 献

- [1] Steinz J A, Stang P L and Summerfield M. AIAA Paper, 1968; No.68-658
- [2] Beckstead M W, Deer R L and Price C F. AIAA J, 1970; 8:2200
- [3] John T, Thomas and Krishnamurthy, V N, Appl J Polym.Sci 1979; 24(8), 1797
- [4] Pai Verneker V R, Kishore K and Nair M N R. AIAA Paper, 1975;No. 75-1202
- [5] Ninan K N, et al. AIAA Paper, 1982; No.82-4045
- [6] Cohen N S, Eleming R W and Deer R L. AIAA J, 1974; 12: 212
- [7] He Man Jun. Polymer Physics Fudan Press, 1982
- [8] Pan Zhu Ren. Polymer Chemistry Chemical Industry Press, 1982
- [9] Golub M A, et al. Polym. Lett. 1972; 10: 41
- [10] Ibid, 1973; 11: 129
- [11] Brazier D W, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1978; 22: 113
- [12] Tamura S and Cillhall J. J. Appl. Polym. Sci, 1978; 22: 1867

Systematical Studies on Thermal Decomposition of Hydroxy-Terminated Polybutadiene (HTPB)

Zhang Deyuan Du Tingfa Tong Yiqing

Abstract

The physicochemical behavior and the composition of gas products of HTPB thermal decomposition have been investigated systematically in this paper by combining with the technique of thermal analysis—gas chromatography—mass spectrometry (TA—GC—MS), and infrared spectrometry. Some factors that affect the thermal decomposition of the HTPB have been discussed. The possible mechanism of HTPB thermal decomposition has been suggested.

Key words: organic chemistry, hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB), thermal decomposition; binder