

# 氟橡胶/镁/硝酸钠富燃料体系的热分析

邹美帅, 郭晓燕, 杨荣杰, 邱日尧

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘 要:**采用 TG-DTA 研究了镁粉、硝酸钠、氟橡胶以及混合组分的热分解过程, 揭示了高含量镁粉/硝酸钠体系的凝聚相热分解反应机理。单组分的热分析曲线显示, 镁粉熔化后有一个大的失重过程, 硝酸钠的分解可分为不同的阶段, 氟橡胶在较窄的温度范围内发生完全失重。混合组分的热分析结果表明, 镁粉与氟橡胶之间也存在若相互作用, 硝酸钠与氟橡胶的分解产物之间也有相互反应; 镁/硝酸钠体系的快速分解温度发生在 535℃ 附近, 添加氟橡胶的镁/硝酸钠体系的分解温度发生在 380℃ 附近。

**关键词:**分析化学; 富燃料推进剂; 硝酸钠; 氟橡胶; 热分析

**中图分类号:** TJ55; O657

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2009)03-0056-04

## Thermal Analysis of Viton A/Mg/NaNO<sub>3</sub> Fuel Rich System

ZOU Mei-shuai, GUO Xiao-yan, YANG Rong-jie, QIU Ri-yao

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The thermal decomposition processes of magnesium, sodium nitrate, viton A and their mixing components were studied by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) in order to obtain the condensed phase reaction mechanism of magnesium/sodium nitrate system. DTA and TG results showed that magnesium had a large mass loss after melting, the decomposition of sodium nitrate included different stages, and viton A decomposed completely in the narrow range of temperature. The thermal analysis for the mixtures indicated that the decomposition products of the viton A might react with magnesium, and with the decomposition products of sodium nitrate. The results suggest that fast decomposition of Mg/NaNO<sub>3</sub> happened at 535℃, while it happened at about 380℃ after adding viton A to the system.

**Key words:** analytical chemistry; fuel rich propellant; sodium nitrate; viton A; thermal analysis

## 引 言

高含量镁粉/硝酸钠烟火复合物具有高密度和高能量、燃烧温度高且稳定、燃烧产物分散均匀、制备工艺简单等优点, 作为富燃料推进剂已应用于冲压发动机中<sup>[1-3]</sup>。国外对镁/硝酸钠富燃料推进剂的燃烧行为和燃烧产物<sup>[1-4]</sup>以及镁/硝酸钠在燃烧中的相互作用机理<sup>[5-6]</sup>进行了研究。文献[6]报道了在空气和氩气氛围下镁/硝酸钠(镁粉质量分数为 60%)烟火剂的燃速未发生明显改变, 认为富燃料镁/硝酸钠体系的凝聚相对燃烧起决定作用。

为研究镁/硝酸钠富燃料推进剂凝聚相中各组分的热分解机理, 揭示各组分之间的相互作用对于

调节推进剂燃烧性能的意义, 本研究利用 TG-DTA 研究了氟橡胶应用于镁/硝酸钠体系的热分解行为, 分析了各个组分热分解过程中的反应机理。

## 1 实验部分

**实验原料:** 镁粉, 粒度 50 μm, 广东西陇化工厂; 硝酸钠, 粒度 50 μm, 北京化工厂; 氟橡胶, 工业品, 晨光化工研究所。

用 Diamond TG/DTA 型综合热分析仪分析镁粉、硝酸钠、氟橡胶及其二元和三元复合物的热分解行为。镁与硝酸钠和氟橡胶的质量比分别为 7:3 和 7:1。

样品约 2 mg, 采用三氧化二铝坩埚, 氩气氛围,

收稿日期: 2009-05-15; 修回日期: 2009-06-06

作者简介: 邹美帅(1982-), 男, 博士研究生, 从事推进剂研究工作。

常压,气体流速30 mL/min,加热速率10 °C/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一组分的热分解行为

图1为镁粉、硝酸钠和氟橡胶的TG-DTA曲线。由图1(a)可以看出,镁粉在645°C有一小的吸热峰,是镁粉的熔化吸热峰,在517°C附近时开始发生幅度较大的增重;镁熔化峰出现后,体系出现一个较大的质量损失过程。分析认为,体系的增重可能由于流动气氛中外来的有水、氧、氮等与镁发生反应;质量损失则归于镁粉的物理状态发生了改变,引起镁粉上方蒸气压的变化而造成挥发;接近750°C时,达到蒸气压平衡,质量开始恒定。

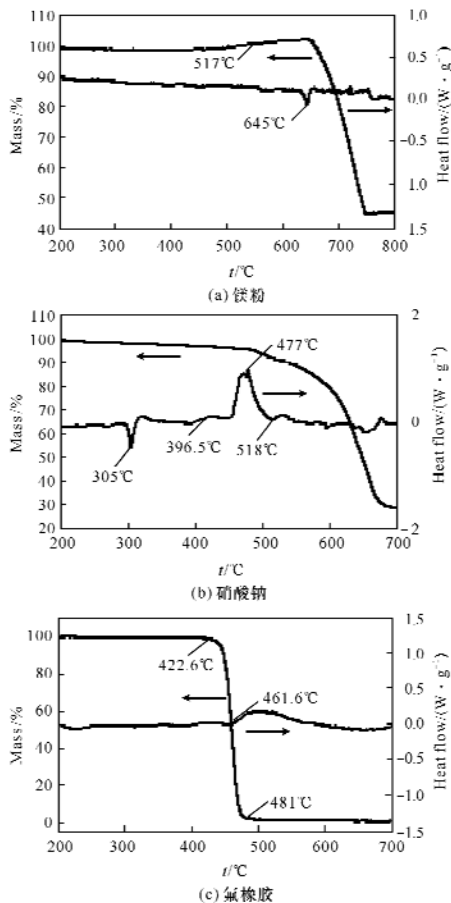


图1 镁粉、硝酸钠和氟橡胶的TG-DTA曲线

Fig. 1 TG-DTA curves for Mg, NaNO<sub>3</sub> and Viton A

由图1(b)可看出,硝酸钠在305°C有一吸热峰,此时样品质量未发生任何变化,该峰属于硝酸钠的

晶型转变峰。396~518°C左右出现大的放热峰,同时伴有质量损失,分析认为是硝酸钠的分解放热所致。随着温度的继续升高,硝酸钠的分解速度快速增加,DTA曲线显示快速分解的这一过程并无大的热量变化。

分析认为<sup>[6-7]</sup>,硝酸钠在390°C左右开始分解,首先放出氧气和生成了亚硝酸钠(NaNO<sub>2</sub>),这个过程生成大量的热,随着温度的进一步升高会放出N<sub>2</sub>、NO等气体。600°C以后,分解进一步加快,700°C时,物质的残留质量为总质量的27.86%,残留固相主要为Na<sub>2</sub>O等。

由图1(c)可看出,氟橡胶的快速分解发生在423°C附近,从TG曲线可以看出,氟化物的分解非常彻底,在481°C时发生完全分解。从DTA曲线可以看出,氟化物分解的后期,释放出一定量的热。该过程充分说明了该氟化物可以在短时间内完全分解并释放出一定量的热。

### 2.2 混合物的热行为

#### 2.2.1 镁/硝酸钠的热分解

图2为镁/硝酸钠的TG-DTA曲线。该体系在535°C时发生了快速失重,DTA曲线显示体系快速放出热量,TG曲线显示体系瞬时失重超过50%。结合图1,说明体系中的两种物质发生了快速反应,生成新物质,并放出气体。

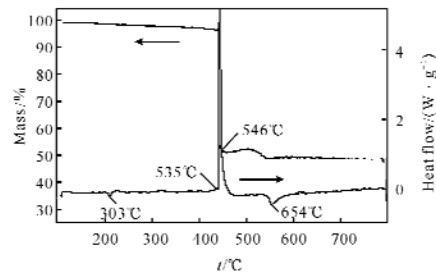


图2 镁/硝酸钠混合物的热分析曲线

Fig. 2 TG-DTA curves for Mg/NaNO<sub>3</sub> mixture

与纯硝酸钠热分析曲线相比,图2曲线中并未在518°C之前出现放热峰,可能是由于镁粉的存在延缓了硝酸钠的起始分解。分析认为,在加热过程中535°C附近NaNO<sub>3</sub>首先分解,放出的氧与镁发生反应放出一定量的热,促使了硝酸钠的进一步快速分解,从而引起了与镁粉的快速反应。

由于该体系为富燃料体系,图2中,546°C以后的热行为与纯镁粉的热行为有关,653°C处为镁粉的熔化吸热峰。但熔化后并未出现像纯镁粉的热分解曲线中出现的质量损失的现象,这是由于镁/硝酸钠

发生反应后,一定量的镁粉已经与硝酸钠发生了反应,剩余的镁粉表面又覆盖了反应后的固相物质,如MgO等,从而使镁粉熔化后的挥发现象不明显。

### 2.2.2 镁/氟橡胶的热分解

图3为镁/氟橡胶的热分解曲线,从图3中可以看出,混合物体系在450℃附近发生快速质量损失,480℃之后质量开始恒定;对比纯氟橡胶的TG曲线断定,混合物中氟橡胶首先分解,放出一定量的气体,造成了质量的损失。图3显示,从氟橡胶分解开始阶段就有热量的生成。随后的升温过程中,体系没有明显变化,直到644.8℃镁粉的熔化峰出现,紧接着653℃附近出现了较大的放热峰,在两者单一的热分解曲线中,未出现这样的现象。

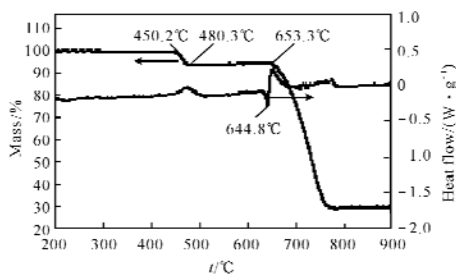


图3 镁/氟橡胶混合物的TG-DTA曲线

Fig. 3 TG-DTA curve for Mg/Viton A mixture

文献[9]对该种高分子氟橡胶应用于镁/硝酸钠体系中的燃烧产物进行了分析,XPS显示在燃烧产物中存在氟元素。文献[10]报道了镁与碳氟类化合物能够结合生成具有C-Mg-F结构单元的化合物。分析认为,镁粉首先与该高分子氟化物分解出的某些碳氟化合物发生了反应,生成碳镁氟化合物,因而出现分解开始便放热的现象;随着温度的进一步升高,图3中653℃附近的放热峰,是含有C-Mg-F结构单元的化合物进一步分解放热造成的。曲线中653℃后的质量损失应归于单一镁粉熔化后的挥发或含有C-Mg-F结构单元的化合物分解等原因所造成的。更高温度处峰的出现,并未伴随着体系的质量变化,可能是固体物质之间发生了相互结合。

### 2.2.3 硝酸钠/氟橡胶的热分解

图4为硝酸钠和氟橡胶体系的热分解曲线。由图4可以看出,混合物的质量损失开始温度比纯物质的开始温度明显提前。

氟橡胶在450℃发生快速分解,480℃几乎完全分解;纯硝酸钠500℃时质量损失仅为10%左右。图4中的TG曲线显示,体系快速分解开始于356℃附近,480℃时体系的质量损失达到50%,而氟橡胶在

体系中仅占总质量的25%。可见这一过程包括了氟橡胶的分解和硝酸钠的分解两个过程,即氟橡胶的分解加速了硝酸钠的分解;480℃后,体系质量损失过程进一步缓慢,这与纯硝酸钠相似。480~530℃的吸热峰是两种纯物质分解过程所没有的,故认为是氟橡胶与硝酸钠的分解产物进一步反应所致。

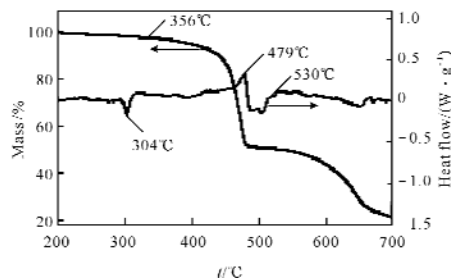


图4 硝酸钠/氟橡胶的TG-DTA曲线

Fig. 4 TG-DTA curve for Viton A/NaNO<sub>3</sub> mixture

### 2.2.4 镁/硝酸钠/氟橡胶的热分解

图5为添加高分子氟橡胶后的镁/硝酸钠体系的热分解曲线。可以看出,此时体系的热分解温度比镁/硝酸钠体系的535℃左右提前到了380℃左右;体系的失重分为几个阶段;与镁/硝酸钠体系相比,该体系热分解速度减缓,分解的温度范围增加。

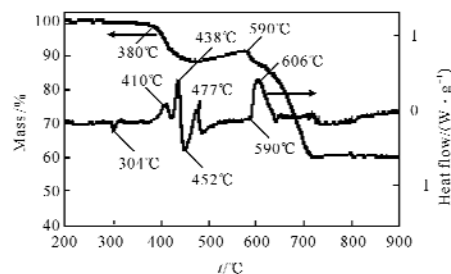


图5 镁/硝酸钠/氟橡胶的TG-DTA曲线

Fig. 5 TG-DTA curve for Mg/NaNO<sub>3</sub>/Viton A mixture

结合图1(c)和图2,镁/硝酸钠体系的总质量损失大于50%;单组分氟橡胶在481℃时的分解残留质量几乎为零。加入氟橡胶后,700℃时体系的失重仅为41%左右,说明氟橡胶在该体系中并不是完全分解挥发,而是部分与镁/硝酸钠体系中的组分或反应生成物结合生成新的物质。分析认为,氟橡胶首先进行分解,分解产物能够与镁粉结合生成碳镁氟化合物,410℃处的放热峰是镁与碳氟化合物的结合峰;438℃的放热峰和452℃的吸热峰与硝酸钠和氟橡胶双组分热分解曲线的特征峰相似。477℃的放热峰是C-Mg-F结构单元的化合物进一步分解;590℃的放热峰伴随着质量损失过程的发生,归属于硝酸

钠进一步分解和镁粉的反应峰。

### 3 结 论

(1) 氟橡胶在 400~500℃内分解迅速彻底;氟橡胶的存在加速了硝酸钠的分解。氟橡胶的分解产物与镁之间也存在着相互作用。

(2) 镁/硝酸钠体系的热分解速度快,分解温度范围窄;加入氟橡胶后,减缓了镁/硝酸钠的热分解速度,将分解反应分为几个阶段,降低了体系的分解温度。

#### 参考文献:

- [1] Gany A, Netzer D W. Combustion studies of metallized fuels for solid-fuel ramjets [J]. *Journal of Propulsion and Powder*, 1986, 5: 423-427.
- [2] Singh H, Rao R B. Effect of particles size on combustion of magnesium-sodium nitrate [J]. *Propellants, Combustion Science and Technology*, 1992, 81: 233-242.
- [3] Ward J R, Decker L J, Borrowes A W. Burning rates of pressed strands of a stoichiometric magnesium-sodium nitrate [J]. *Combustion and Flame*, 1983, 51: 121-123.
- [4] Rao R B, Rao P S, Singh H. Agglomeration of magnesium particles in magnesium-sodium nitrate

combustion [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21: 319-324.

- [5] Singh H, Somayajulu M R, Rao R B. A study on combustion behavior of magnesium-sodium nitrate binary mixtures [J]. *Combustion and Flame*, 1989, 76: 57-61.
- [6] Kashporov L Y, Klyachko L A, Silin N A, et al. Burning velocity of two-component mixtures of magnesium with sodium nitrate [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1994, 30(5): 606-616.
- [7] 张杏芬. 国外火炸药原材料性能手册 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 37.
- [8] Dillehay D R. Illuminant Performance in Inert Atmospheres [C] // 4th Int Pyrotechnics Seminar. Steamboat Village, CO, 1974.
- [9] 邹美帅, 郭晓燕, 杨荣杰, 等. 氟化物对镁/硝酸钠富燃料推进剂燃烧性质的影响 [C] // 2008 年火炸药学术研讨会论文集. 北京: 北京理工大学, 2008: 355-359.
- ZOU Mei-shuai, GUO Xiao-yan, YANG Rong-jie, et al. Influence of fluorides on combustion characteristics of Mg/NaNO<sub>3</sub> fuel-rich propellants [C] // Pyrotechnic and Explosive Powder Academic Seminar. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2008: 355-359.
- [10] Koch E C. Thermochemical and combustion behaviour of MTV [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 340-351.

(上接第 55 页)

#### 参考文献:

- [1] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [2] 任务正, 王泽山. 火炸药理论与实践 [M]. 北京: 中国北方化学工业总公司, 2001.
- [3] 丁景逸, 曹欣茂. 高能炸药研制的新进展 [C] // 火炸药应用与发展学术研究会论文集. 北京: 中国兵工学会, 1986.
- [4] 孙国祥. 高分子混合炸药 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.
- [5] 吕春绪. 高聚物粘结炸药的研究与发展 [C] // 火炸药应用与发展学术研讨会论文集. 北京: 中国兵工学会, 1986.
- [6] 盛涤伦, 徐厚宝, 马凤娥. 起爆药流散性的研究 [J]. *火工品*, 2003(2): 25-28.
- SHENG Di-lun, XU Hou-bao, MA Feng-c. Study on the flowability of primary explosive [J]. *Initiators and*

*Pyrotechnics*, 2003(2): 25-28.

- [7] 周新利, 刘祖亮, 吕春绪. 有机酸类固体可燃剂改进膨化硝酸炸药流散性的实验研究 [J]. *火炸药学报*, 2005, 28(1): 58-60.
- ZHOU Xin-li, LIU Zu-liang, Lü Chun-xu. Experimental investigation on modification of fluidity of expanded ammonium nitrate explosive by organic acid solid combustible agent [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(1): 58-60.
- [8] Ferrez J A, Pournin L, Liebling, et al. Simulation of grain behaviour for explosive formulations [C] // 33th Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe: ICT, 2002, 40: 1-14.
- [9] 孙国祥. 混合炸药及其发展 [M]. 西安: 西安近代化学研究所, 2008.
- SUN Guo-xiang. The Development of Admixture Explosives [M]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 2008.