

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.01.002

膨化高氯酸铵的制备及其性能研究^{*}

饶谱文^① 卫延安^① 武洪增^② 刘庆伟^②

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②河南省豫冠安全发展有限公司(河南郑州,450003)

[摘 要] 使用膨化剂在减压条件下制备出膨化高氯酸铵(AP)。利用扫描电镜、粒度分析仪、傅里叶红外光谱仪、比表面积仪、差示扫描量热仪、热失重分析仪及感度仪分别对膨化 AP 进行形貌分析和性能测试。结果表明:膨化 AP 颗粒表面具有沟壑,内部具有孔洞结构,粒径 $D_{50} = 22.559\ \mu\text{m}$;与未膨化的原料 AP 相比,膨化 AP 低温分解温度提高 $16.0\ ^\circ\text{C}$,高温分解温度提高 $6.7\ ^\circ\text{C}$,分解热提高 $322.3\ \text{J/g}$;比表面积增大 92.2% ,吸湿性增大;极限撞击能为 $10\ \text{J}$,撞击感度提高。制备 AP/HTPB(端羟基聚丁二烯)和膨化 AP/HTPB 复合推进剂并测定其燃速,膨化 AP/HTPB 复合推进剂燃速提高 4.1% 。

[关键词] 高氯酸铵;热分解;撞击感度;燃速

[分类号] TJ55;V512

Preparation and Performance of Expanded Ammonium Perchlorate

RAO Puwen^①, WEI Yan'an^①, WU Hongzeng^②, LIU Qingwei^②

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② He'nan Yuguan Safety Development Co., Ltd. (He'nan Zhengzhou, 450003)

[ABSTRACT] Expanded ammonium perchlorate (AP) was prepared by using expanding agent under reduced pressure. Morphology and performance of expanded AP were analyzed by scanning electron microscope, particle size analyzer, Fourier infrared spectrometer, surface area meter, differential scanning calorimeter, thermogravimetric analyzer and sensitivity analyzer, respectively. Results show that expanded AP particles have ravines on the surface and pore structure inside, $D_{50} = 22.559\ \mu\text{m}$. Compared with unexpanded ordinary industrial grade AP, the decomposition temperature at low temperature of expanded AP increases by $16.0\ ^\circ\text{C}$, the decomposition temperature at high temperature increases by $6.7\ ^\circ\text{C}$, and the decomposition heat increases by $322.26\ \text{J/g}$. Specific surface area increases by 92.2% . Hygroscopicity also increases. The limit impact energy is $10\ \text{J}$, and the impact sensitivity increases. AP/HTPB (hydroxyl-terminated polybutadiene) and expanded AP/HTPB composite propellant were prepared, and their burning rate was measured. The burning rate of expanded AP/HTPB composite propellant increases by 4.1% .

[KEYWORDS] ammonium perchlorate(AP); thermal decomposition; impact sensitivity; burning rate

引言

高氯酸铵(AP)是一种常用的强氧化剂^[1]。AP 具有高正氧平衡、与其他推进剂组分兼容等优点,因此被广泛地应用于固体推进剂,通常占固体推进剂质量的 $60\% \sim 90\%$ 。高燃速推进剂已经成为当前国际上 AP 发展的主要方向之一。任何 AP 的改性都会直接影响到固体推进剂的性能,尤其是 AP 的比

表面积与推进剂的燃速有着密切的关系^[2-3]。

研究表明,AP 的粒径越小,以 AP 作为氧化剂的固体推进剂的燃速越大^[4-6]。主要原因是 AP 的粒度越小,比表面积就越大,在单位时间内释放的能量就越高;从而使推进剂燃速增大。但随着粒度的减小,颗粒之间的团聚现象也会更严重;影响推进剂的燃烧性能^[7]。因此,有学者^[8]想到了使用具有多孔结构的 AP 来代替一部分超细 AP,使固体推进剂燃速增加。

^{*} 收稿日期:2020-07-25

第一作者:饶谱文(1995 -),男,硕士研究生,研究方向为含能材料。E-mail:965796999@qq.com

通信作者:卫延安(1969 -),男,副研究员,主要从事民爆器材产品开发研究。E-mail:weiya_69@163.com

本文中,首次采用膨化的方法来制备具有多孔结构的 AP。膨化 AP 工艺是在膨化剂作用下,在一定的温度及真空度下,对一定质量分数的 AP 溶液进行减压蒸发、强制结晶。采用十二烷基苯磺酸钠作为膨化剂,旋蒸蒸发温度为 85 ℃,真空度为 0.09 MPa,成功制备出具有孔洞结构的膨化 AP。

1 膨化 AP 的制备

1.1 实验试剂及仪器

试剂:普通工业级(原料) AP ($D_{50} = 170\ \mu\text{m}$),大连高氯酸钾厂;十二烷基苯磺酸钠(膨化剂),上海凌峰化学试剂有限公司,纯度为 85.0%;纳米氧化铜,40 nm,南京挽晴化玻仪器有限公司,纯度为 99.5%。

主要实验仪器见表 1。

表 1 实验仪器

Tab. 1 Experimental and testing equipments		
仪器名称	仪器型号	生产厂家
旋转蒸发仪	DZF-6020	上海申贤公司
扫描电镜	Phenom G2	日立公司
傅里叶红外光谱仪	NICOLET S10	赛默飞世尔科技
差示扫描量热仪	DSC823E	梅特勒托利多公司
激光粒度仪	LS13320	马尔文公司
热重分析仪	TGA/SDTA851	梅特勒托利多公司
红外热像仪	SC7000	菲力尔公司
撞击感度仪	BAM	爱迪塞恩公司

1.2 制备方法

将 10 g 原料 AP 溶解于 40 mL 蒸馏水中,配置成质量分数 20% 的 AP 溶液。加入占溶液质量 0.1% 的十二烷基苯磺酸钠作为膨化剂,将溶液放置超声清洗(分散)仪中进行超声溶解,待溶质完全溶解后,将溶液转移至烧瓶中。设置水浴锅温度为 70 ℃,然后使用旋转蒸发仪进行减压蒸馏 1.5 h。最后,在真空干燥箱中经过 70 ℃ 真空干燥得到膨化 AP 产品。

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱分析

采用傅里叶红外光谱仪对原料 AP 及膨化 AP 进行分析,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,原料 AP 与膨化 AP 谱图都明显存在 AP 的特征吸收峰,即 3 276.947、1 409.227、

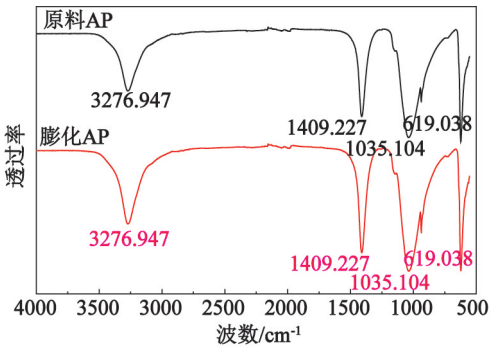


图 1 原料 AP 和膨化 AP 红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of raw material AP and expanded AP

1 035.104、619.038 cm^{-1} 处,其分别属于 N—H 的伸缩振动特征吸收峰、N—H 的弯曲振动特征吸收峰、 ClO_4^- 的特征吸收峰及 O—H 的弯曲振动特征吸收峰。原料 AP 与膨化 AP 的红外光谱一致,说明膨化处理并没有改变 AP 的化学结构,膨化 AP 纯度较高。膨化剂十二烷基苯磺酸钠与 AP 在膨化过程中未发生化学反应,两者具有较好的相容性。

2.2 粒度分析

采用激光粒度仪分别测定膨化 AP 及原料 AP 的粒径,结果如表 2 所示。由表 2 数据分析可知,膨化 AP 的粒径小于原料 AP,其平均 D_{50} 为 22.559 μm ;膨化 AP 粒径分布区间变窄,说明膨化 AP 的粒径分布集中。主要原因是,晶体的生成主要分为生成晶核和晶核成长。膨化 AP 在真空条件下强制析晶,晶核生成推动力较大,生成量多,晶核成长时间较短;因此,生成的膨化 AP 粒径较小,且粒径分布宽度窄。

表 2 原料 AP 和膨化 AP 的粒度

Tab. 2 Particle size of raw material AP and expanded AP

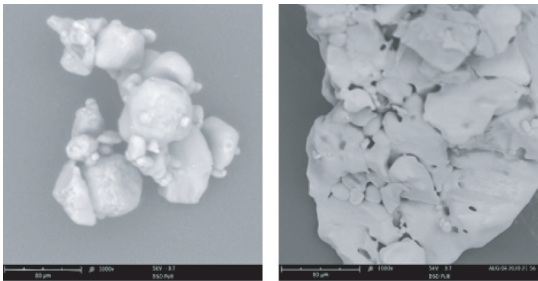
样品	μm		
	D_{10}	D_{50}	D_{90}
膨化 AP	4.025	22.559	62.538
原料 AP	12.189	170.737	519.186

2.3 扫描电镜分析

原料 AP 和膨化 AP 的扫描电镜图片见图 2。

由图 2 可知,原料 AP 颗粒表面光滑,类似球形,分布不均;而膨化 AP 表面有沟壑,内部有孔洞结构,可以增加其比表面积,从而提高燃速。

分析膨化 AP 具有此形貌的原因:加入膨化剂(十二烷基苯磺酸钠)以降低溶液表面张力,然后在适当的温度和真空度下,使溶液达到沸腾状态,产生



(a) 原料 AP (b) 膨化 AP

图 2 原料 AP 及膨化 AP 扫描电镜图 (×1 000)

Fig. 2 Scanning electron micrograph of raw material AP and expanded AP (×1 000)

大量相对稳定的气泡。随着真空度的升高,当真空度达到气泡破碎的极限值时,气泡破裂,水蒸气快速蒸发,水分子在短时间内逸出,AP 溶液由不饱和状态到饱和状态,最后到过饱和状态,使 AP 晶体快速析出。当 AP 结晶析出之后,体系进入干燥状态。在干燥阶段,首先颗粒表面的水分蒸发,使 AP 颗粒表面再次结晶;由于表面水分子蒸发,与颗粒内部存在水浓度梯度,颗粒内部水分子向外迁移,使颗粒内部发生体积收缩,导致颗粒内部形成孔洞。在图 2 (b) 中,膨化 AP 表面沟壑是在体系结晶过程中出现的,而孔洞则是在真空干燥过程中形成的。由此可见,膨化方法可以制备表面有沟壑、内部有孔洞结构的膨化 AP。

2.4 比表面积分析

采用比表面积测试仪测定同粒径原料 AP 及膨化 AP 的比表面积,结果如表 3 所示。由表 3 数据可知,相比于同粒径原料 AP,膨化 AP 比表面积增大 92.2%。主要原因是膨化 AP 表面不规则,内部具有孔洞结构,因此比表面积增大。

表 3 原料 AP 及膨化 AP 的比表面积

Tab.3 Specific surface area of raw AP and expanded AP

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
原料 AP	0.990 4
膨化 AP	1.903 7

2.5 吸湿性的测定

在恒温、恒湿条件下测定原料 AP 及膨化 AP 的吸湿性。测定条件:温度 25 ℃,相对湿度 60%,常压。测试时称取相同质量的样品,每隔一段时间称取样品质量,根据公式计算样品吸湿率。

实验结果如表 4 所示。由表 4 可知,膨化 AP 在 48 h 吸湿率为 0.59%,高于原料 AP。主要原因是膨化 AP 表面结构复杂,比表面积大,表面更容易

润湿。十二烷基苯磺酸钠作为膨化剂有一定的防吸湿能力,但由于膨化剂量少,防吸湿能力有限;与原料 AP 相比较,膨化 AP 总体表现出吸湿性增大。

表 4 原料 AP 及膨化 AP 的吸湿率

Tab.4 Moisture absorption rate of raw material AP and expanded AP

样品	时间/h						/%
	8	16	24	32	40	48	
原料 AP	0.19	0.29	0.37	0.43	0.49	0.53	
膨化 AP	0.31	0.43	0.51	0.56	0.58	0.59	

2.6 撞击感度分析

利用《关于危险货物运输的建议书——试验和标准手册》中的德国 BAM 撞击感度仪进行临界撞击能量实验,测定膨化 AP 的极限撞击能。极限撞击能定义为:在至少 6 次实验中,实验结果至少有一次结果为爆炸的最低撞击能。使用的撞击能为落锤的质量与落锤高度的乘积。极限撞击能越低,样品撞击感度越高。可将实验结果分为无反应和爆炸。本次实验落锤质量均为 5 kg,温度 25 ℃。

表 5 原料 AP 及膨化 AP 的临界撞击能量

Tab.5 Critical impact energy of raw material AP and expanded AP

样品	h/cm	结果	E/J	E _c /J
原料 AP	40	1/2	20.0	20.0
	30	0/6	15.0	
膨化 AP	30	1/2	15.0	10.0
	20	1/2	10.0	
	15	0/6	7.5	

由表 5 可知,在落锤为 5 kg 条件下,膨化 AP 在 20 cm 落锤时产生爆炸,在 15 cm 落锤时并未发生爆炸,膨化 AP 的极限撞击能 E_c 为 10 J,与极限撞击能为 20 J 的原料 AP 相比,膨化 AP 撞击感度升高。

由于膨化是在表面活性剂条件下进行的发泡强制析晶的物理化学过程,膨化 AP 内部含有孔洞,颗粒表面具有沟壑;当受到外界强力撞击时,这些孔洞或沟壑就可能形成高温、高压的热点,发生爆炸。相比于原料 AP,膨化 AP 容易形成更多热点。根据热点理论^[9],膨化 AP 感度升高。

2.7 热分析

采用差示扫描量热仪(DSC)及热失重分析仪(TG)分析了原料 AP 及膨化 AP 的热分解性能。测试条件均为:样品质量 0.6 mg, N₂ 气氛, N₂ 流速为 20 mL/min,升温速率为 20 ℃/min,温度为 50~500

℃。原料 AP 及膨化 AP 的 DSC 结果见图 3。

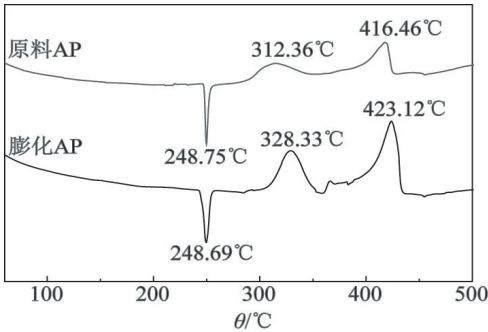


图 3 原料 AP 及膨化 AP 的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of raw material AP and expanded AP

由图 3 可知,原料 AP 及膨化 AP 的热分解曲线均有 3 个特征峰,与文献[10-11]一致。第 1 个峰为吸热峰,表示在该温度下 AP 由斜方晶转变为立方晶,为吸热过程。第 2 个峰与第 3 个峰分别为 AP 的低温分解与高温分解温度,均为放热峰。原料 AP 晶型转变温度为 248.75 ℃,低温分解峰为 312.36 ℃,高温分解峰为 416.46 ℃。AP 膨化后,晶型转变温度无明显变化;低温分解峰延后至 328.33 ℃,提高了 16.0 ℃;高温分解峰延后至 423.12 ℃,提高了 6.7 ℃。

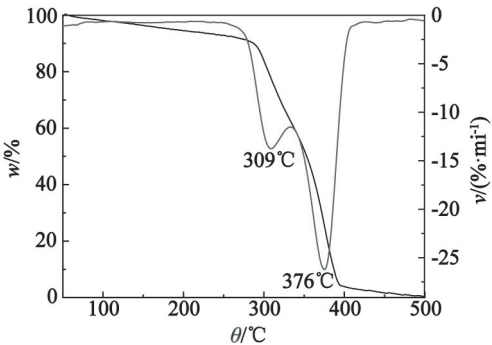
其中,膨化 AP 总分解热为 897.9 J/g,原料 AP 的分解热为 575.6 J/g。与原料 AP 相比,膨化 AP 的分解热提高了 322.3 J/g。

AP 热失重分析如图 4 所示。由图 4 可知,AP 有两个失重阶段,分别对应低温分解与高温分解。其中,膨化 AP 的最大失重峰高于原料 AP,与 DSC 曲线一致。分解峰峰温滞后的主要原因是,十二烷基苯磺酸钠分解温度为 450 ℃,对 AP 的分解有一定的抑制作用,导致分解峰峰温升高。

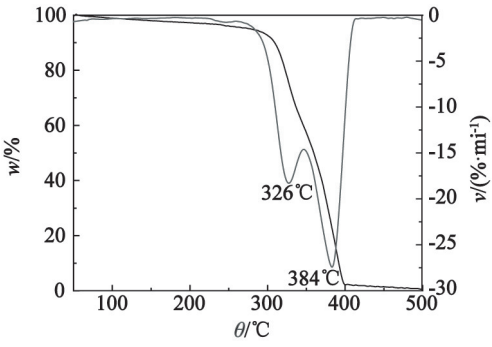
2.8 燃速的测定

燃速是固体推进剂极为重要的参数,一般分为线性燃速和质量燃速。目前常用线性燃速表示,定义为单位时间内沿火焰燃烧表面法线方向固体消失的距离。采用美国菲力尔公司生产的 SC7000 型远红外热像仪测定推进剂的燃烧时间,使用 Altair 软件进行数据分析。

AP/HTPB 复合推进剂主要由 AP、HTPB、固化剂(甲苯二异氰酸酯)、稀释剂(癸二酸二辛酯)组成,各组分质量比为 80 : 13 : 5 : 2。将各组分原料均匀混合后,在 50 ℃ 水浴干燥箱中固化 7 d,固化后进行燃速测定。其他组分含量不变,仅对比膨化 AP 与同粒度的原料 AP。测定条件为常温(25 ℃)、常



(a)原料 AP



(b)膨化 AP

图 4 原料 AP 及膨化 AP 的 TG-DTG 曲线
Fig.4 Thermal weight loss analysis curves of raw material AP and expanded AP

压(0.1 MPa),红外摄影仪为 50 帧/s,每组做 4 次平行实验,燃速取平均值。推进剂药柱长度均为 12 mm。实验结果如表 6 所示。

表 6 不同 AP/HTPB 复合推进剂的燃速
Tab.6 Burning rate of different AP/HTPB composite propellants

样品	t_i/s	$v_i/(mm \cdot s^{-1})$	$\bar{v}/(mm \cdot s^{-1})$
原料 AP	9.38	1.279	1.291
	9.29	1.292	
	9.21	1.303	
	9.30	1.920	
膨化 AP	8.80	1.364	1.344
	8.91	1.347	
	9.08	1.322	
	8.93	1.344	

由表 6 可知,膨化 AP/HTPB 复合推进剂平均燃速为 1.344 mm/s,同粒度的原料 AP/HTPB 推进剂燃速为 1.291 mm/s。膨化 AP 推进剂的燃速提高 4.1%。主要原因是,推进剂燃速与比表面积有关;比表面积越大,燃速越高。

3 结论

1) 通过膨化的方法成功制备出表面具有沟壑、内部具有孔洞结构的膨化 AP。膨化 AP 粒径 $D_{50} = 22.559 \mu\text{m}$ 。相比于原料 AP, 膨化 AP 粒径较小, 粒径分布宽度窄。

2) 相比于原料 AP, 膨化 AP 高温分解峰温度延后 6.7°C , 低温分解峰延后 16.0°C , 分解热提高了 322.3 J/g 。比表面积增大 92.2% , 吸湿性增大。

3) 对膨化 AP 进行感度测试及燃烧性能测试。与同粒径原料 AP 相比, 膨化 AP 感度增加。测定 AP/HTPB 复合推进剂燃速, 相比于同粒径原料 AP, 膨化 AP 制备的复合推进剂燃速提升了 4.1% 。

参 考 文 献

- [1] 李珊. 球形化高氯酸铵的制备与表征及其热分解性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
LI S. The Research on preparation and characterization of spherical ammonium perchlorate and its thermal decomposition properties [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [2] JALPA A V, PRAGNESH N D, SHALINI C. The catalytic activity of transition metal oxide nanoparticles on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Defence Technology, 2019, 15(4): 629-635.
- [3] NAIR S, MATHEW S, NAIR C P R. High energy materials as thermal decomposition modifiers of ammonium perchlorate [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 25 (Part 2): 144-147.
- [4] 樊学忠, 李吉祯, 付小龙, 等. 不同粒度高氯酸铵的热分解研究[J]. 化学学报, 2009, 67(1): 39-44.
FAN X Z, LI J Z, FU X L, et al. Thermal decompositions of ammonium perchlorate of various granularities [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(1): 39-44.
- [5] 金秉宁, 刘佩进, 徐冠宇. AP 多粒度级配固体推进剂非稳态燃烧响应模型[J]. 含能材料, 2020, 28(4): 291-

299.

- JIN B N, LIU P J, XU G Y. Unsteady combustion response model of multi-modal ammonium perchlorate composite propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(4): 291-299.
- [6] 王玉姣, 刘杰, 顾志明, 等. AP 粒度对其感度、推进剂燃烧速度及临界电子激发能的影响[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(1): 95-97.
WANG Y J, LIU J, GU Z M, et al. Effects of the particle size of ammonium perchlorate on its sensitivity, burning rate of propellants and critical initiation electron energy [J]. Solid Rocket Technology, 2015, 38(1): 95-97.
- [7] 宋健, 刘杰, 杨青, 等. 亚微米高氯酸铵的制备及性能研究[J]. 爆破器材, 2015, 44(1): 7-11.
SONG J, LIU J, YANG Q, et al. Preparation and characterization of submicron ammonium perchlorate (AP) [J]. Explosive Materials, 2015, 44(1): 7-11.
- [8] 连舜华. 多孔高氯酸铵的制备及其对固体推进剂燃速的影响[J]. 推进技术, 1993(4): 72-78, 46.
LIAN S H. The preparation process of porous ammonium perchlorate and its effect on solid propellant combustion rate [J]. Journal of Propulsion Technology, 1993(4): 72-78, 46.
- [9] 张宝平, 张庆明, 黄风雷. 爆炸物理学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- [10] BOLDYREV V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. Thermochimica Acta, 2006, 443(1): 1-36.
- [11] HU Y H, YANG Y L, FAN R Q, et al. Enhanced thermal decomposition properties and catalytic mechanism of ammonium perchlorate over CuO/MoS_2 composite [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33(9): e5060.
- [12] 郝嘎子. 铜基纳米燃烧催化剂的可控制备及催化性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
HAO G Z. Controlled preparation and catalytic properties of copper-based nano combustion catalysts [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.