

文章编号:1006-9941(2008)04-0465-04

## 烟火药用木炭的性能表征

崔庆忠<sup>1</sup>, 焦清介<sup>2</sup>, 任慧<sup>2</sup>, 杨荣杰<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 研究了烟火药用杨木炭的碳含量变化对发火点、吸湿性、氢含量、挥发分含量的影响。运用扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、红外傅立叶变换光谱(FT-IR)、高温裂解气相色谱-质谱(GS/MS)等方法对木炭的微观形貌、表面微区元素组成、官能团特征进行了分析。结果表明,杨木炭是由高碳量烷烃、稠环类酸、醇、酮、酯、醚、酚等组成的多孔复杂混合体系,元素组成为 $C_{12}H_4O_2$ ,发火点最低为184~186℃。

**关键词:** 军事化学; 烟火药; 木炭; 结构分析; 性能表征

**中图分类号:** TJ55; TQ562+.1

**文献标识码:** A

### 1 引言

在烟火药中木炭起可燃剂的作用。木炭用于烟火药要求其易于点燃、吸湿性小、灰分含量低,并有足够的热值<sup>[1]</sup>。长期以来人们对木炭的组成及结构缺乏深入的了解,致使该领域的研究工作仍处于经验、半经验状态<sup>[2]</sup>。木炭的燃烧性能随木材的材种、产地、生长期等自然条件的不同变化很大,造成含木炭烟火药输出参数或然性大,不能实现燃烧性能可控输出<sup>[3-4]</sup>。本研究以烟火药常用的杨木炭为例,探讨了碳含量的变化对发火点、吸湿性、氢含量、挥发分含量的影响,进而得到发火点最低时木炭的元素组成。运用SEM、XPS、FT-IR、MS等测试技术,对木炭的微观形貌、表面微区元素组成、官能团结构进行了分析。

### 2 实验部分

#### 2.1 木炭的制备

木炭是木材在完全隔绝空气的条件下加热,逐步炭化,使部分低熔点成分挥发而制成的。其制备工艺流程如图1所示。

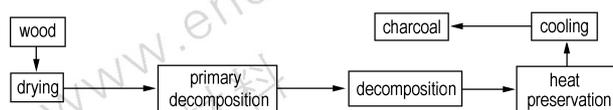


图1 木炭制备工艺流程图

Fig. 1 Preparation process chart of charcoal

制备参数: 干燥温度: 120~150℃, 时间: 2 h; 初始分解阶段温度: 150~280℃, 时间: 3 h; 分解阶段温度: 280~400℃, 时间: 2 h; 保温阶段温度: 280~350℃, 时间: 2 h。

#### 2.2 测试方法

**SEM分析:** KY2000型扫描电子显微镜。最大分辨率6 nm, 工作电压: 0~30 kV 连续可调, 放大倍数: 15倍~10万倍。样品为粉末状态, 因木炭的导电性差, 实验时需蒸镀碳膜或金属膜。

**XPS分析:** PHI-5400型X射线光电子能谱仪。能量分辨率: 0.48 eV, 成像空间分辨率: 3 μm, 最小分析区域: 15 μm。

**FT-IR分析:** Spectrum GX型付立叶变换红外光谱仪。分辨率为0.1 cm<sup>-1</sup>, 波数范围: 4000~400 cm<sup>-1</sup>, 样品采用KBr压片法处理。

**MS分析:** GCMS-QP5050A型高温裂解色质联用仪。质量范围(m/z): 10~900, 分辨率: R=2 M, 灵敏度(S/N): ≥60, 精度: 1 pg, He气氛, 600℃下进行气化、裂解。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 木炭的元素组成

木炭在烟火药体系中是可燃剂, 为了提高烟火药体系的火焰感度, 比较有效的方法是降低可燃剂的发火点<sup>[5]</sup>。木炭的发火点受元素组成、挥发分含量等参数影响: 碳含量高, 以单质形式存在的碳元素多, 则挥发分含量低, 发火点高; 碳含量低, 碳元素以缔合度高的有机结构存在, 虽然挥发分含量高, 但高分子量成分

收稿日期: 2007-12-11; 修回日期: 2008-01-08

基金项目: 国家部委预研项目(42343214563)

作者简介: 崔庆忠(1969-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事含能材料化学研究。e-mail: cqz1969@bit.edu.cn

熔点高,木炭的发火点亦高。另外,木炭的吸湿性是决定其使用性的重要参数,吸湿性高,烟火药在使用和贮存过程中容易吸湿而影响其作功能力,严重时失效。

综上所述,木炭的主要性能评价指标是发火点。为降低对贮存环境的要求,应使其吸湿性最低。参照 WJ572-1999,木炭试验方法<sup>[6]</sup>,对不同含碳量下杨木炭的发火点、吸湿性进行测定,结果如图2所示。

从图2可见,随着碳含量的增加,木炭的吸湿性降低,当含碳量为76%~82%时,木炭的发火点最低,为184~186℃。因此,烟火药用木炭的最佳碳含量应在76%~82%的范围内。在此条件下,木炭的挥发分含量为20%~35%;含氢量为2.0%~2.5%(见图3),忽略痕量元素,其元素组成经圆整后表示为 $C_{12}H_4O_2$ 。

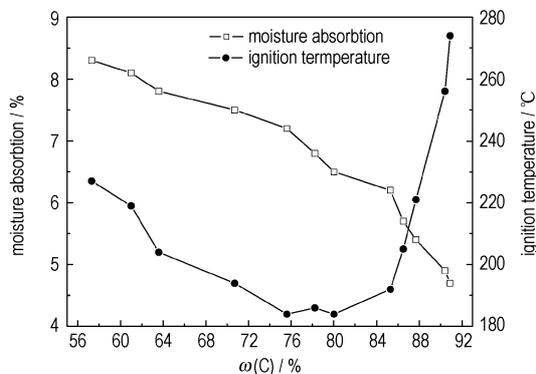


图2 吸湿性、发火点与含碳量关系曲线

Fig. 2 Curves of moisture absorption and ignition temperature vs carbon content

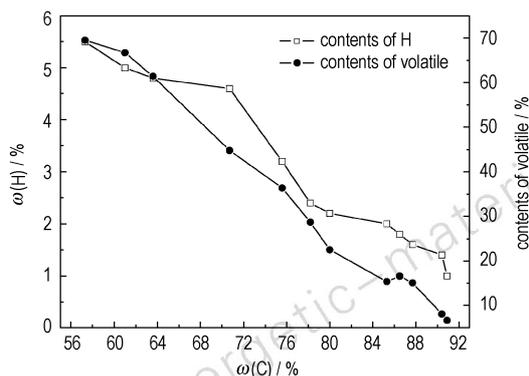


图3 氢含量、挥发分与含碳量关系曲线

Fig. 3 Curves of hydrogen content and volatile content vs carbon content

## 3.2 木炭的结构表征

### 3.2.1 微观形貌表征

木炭的扫描电镜图片如图4所示。从图4可见,木炭在微观形貌上具有多孔结构。在木炭的烧制过程中,部分短链有机成分受热挥发,长链成分(木质素)

仍保持原有的空间排列,从而形成具有吸附能力的多孔结构,极易吸附小分子量的物质,使其反应活性增强。木材纤维组织的形成决定于树种、产地、生长期等因素,造成木炭的微观结构一致性差,吸附作用随机波动大,增加了木炭反应热力学参数的不确定性。

### 3.2.2 XPS 能谱分析

木炭的XPS能谱图如图5所示。从图5可见,C1s的谱峰位置在285.0~289.5 eV之间,从C原子1s电子和原子核的结合能力判断<sup>[7-8]</sup>,谱峰指认为苯环及稠环( $\approx 285.0 \sim 286.4$  eV)、 $-CH_2O-$ ( $\approx 286.3$  eV)、 $-COO-$ ( $\approx 289.3$  eV)中碳的能级谱;O1s的谱峰位置在531~534 eV之间,谱峰指认为 $-COO-$ ( $\approx 534.4$  eV)中氧的能级谱。

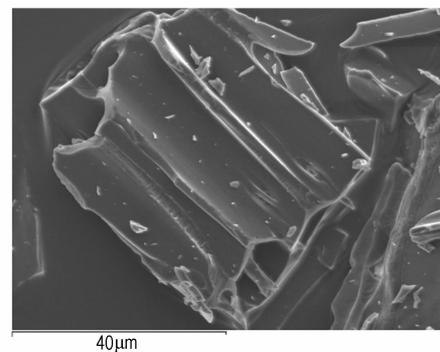


图4 木炭的微观形貌

Fig. 4 SEM photograph of charcoal

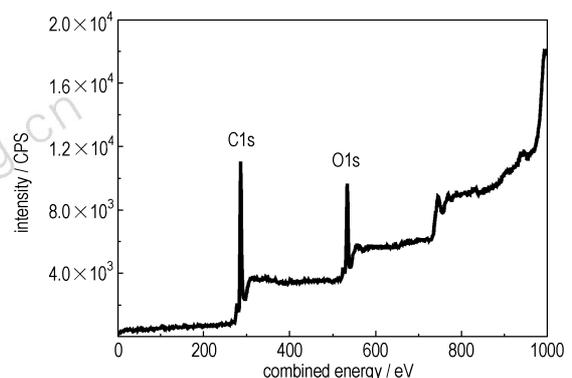


图5 木炭的XPS能谱图

Fig. 5 XPS spectra of charcoal

### 3.2.3 FT-IR 分析

木炭的FT-IR分析结果如图6所示。从图6可见,木炭的红外吸收光谱分为三个区域( $1000 \sim 400$   $cm^{-1}$ 、 $2000 \sim 1000$   $cm^{-1}$ 、 $4000 \sim 2000$   $cm^{-1}$ ),而且每个区域都呈现连续吸收,说明其化学组成不是单一组分的化合物<sup>[9]</sup>。 $618, 832$   $cm^{-1}$ 为取代苯环上的C—H键面外弯曲振动特征频率, $1215$   $cm^{-1}$ 为醇(或酚、醚)的C—O伸

缩振动特征频率, 1449, 1608  $\text{cm}^{-1}$  为芳环骨架或烯烃  $\text{C}=\text{C}$  振动特征频率, 1701  $\text{cm}^{-1}$  为羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 伸缩振动特征频率, 2926  $\text{cm}^{-1}$  为缔合态的  $\text{O}-\text{H}$  弯曲振动特征频率, 3243  $\text{cm}^{-1}$  为苯环的不饱和碳的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动特征频率, 在 4000 ~ 2000  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 吸收峰面积大, 表明存在不同分子环境的烃基  $\text{C}-\text{H}$  键伸缩振动。综合以上分析可知, 木炭是由多种有机物组成的复杂混合体系, 其中芳香类化合物和不饱和碳氧键连接的化合物在谱图中的特征吸收明显, 含量较高。

### 3.2.4 MS 分析

将木炭在 He 气氛、600  $^{\circ}\text{C}$  下进行气化、裂解, 通过气相色谱分离后, 进入真空系统电离, 通过检测器进行质谱分析, 结果如图 7 所示。

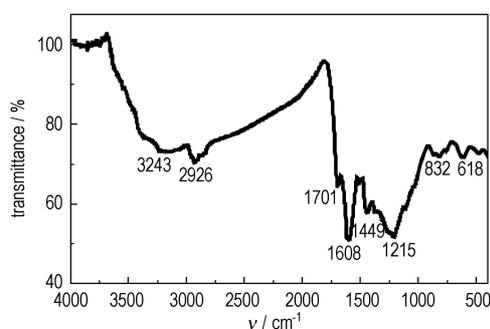


图 6 木炭的红外吸收光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of charcoal

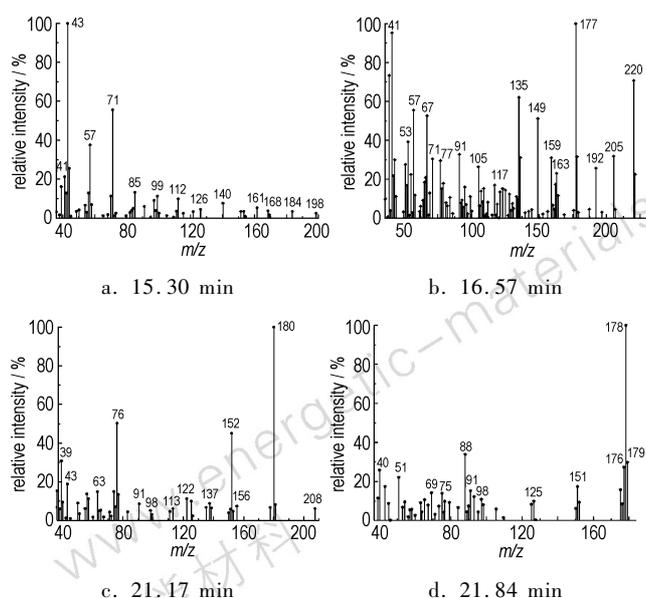


图 7 木炭的质谱图

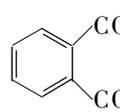
Fig. 7 MS spectra of charcoal

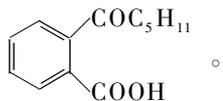
从图 7 可见, 木炭的高温裂解质谱主要由四部分组成:

① 15.30 min 裂解质谱中分子离子峰  $m/z$  为 198.00, 从质谱图可见, 主要峰之间间隔 14 ( $\text{CH}_2$ ) 原子质量单位, 各主要峰的左边有失去氢原子后的  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  和  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  峰, 右边伴有同位素峰, 属典型的烷烃质谱, 根据其分子量及计算机 Wiley 质谱库<sup>[10]</sup> 检索确定为十四烷。

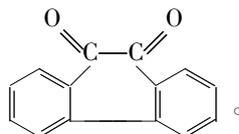
② 16.57 min 裂解质谱中分子离子峰  $m/z$  为 220.15, 质谱中有芳烃的侧链发生  $\alpha$ -裂解经环扩张形成

 正离子并逐级丢失乙炔分子的特征系列谱 ( $m/z$  为 39、51、65、77、91、105), 表明有苯环,  $m/z = 205$  为失去  $-\text{CH}_3$  的质谱,  $m/z = 192$  为经过 McLafferty 重排后失去  $\text{CO}$  的质谱,  $m/z = 177$  为失去  $-\text{C}_3\text{H}_7$  的质

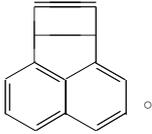
谱,  $m/z = 149$  为  + H, 碎片质谱  $m/z = 41$  为  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$ ,  $m/z = 57$  为  $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$ ,  $m/z = 71$  为  $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ , 从 Wiley 质谱库检索判定该时段裂解产物

可能结构式为 .

③ 21.17 min 裂解质谱中分子离子峰  $m/z$  为 208.10, 质谱中有芳烃的侧链发生  $\alpha$ -裂解经环扩张并逐级丢失乙炔分子的特征系列谱 ( $m/z$  为 39、76、91), 表明有苯环,  $m/z = 180$ 、 $m/z = 152$  为失去中性碎片  $\text{CO}$  的质谱,  $m/z = 137$ 、 $m/z = 122$  分别为氢重排后失去  $-\text{CH}_3$  的质谱, 从 Wiley 质谱库检索判定该时段裂解产

物的可能结构式为 .

④ 21.84 min 裂解质谱中分子离子峰为  $m/z = 178.15$ , 质谱中有芳烃的侧链发生  $\alpha$ -裂解经环扩张并逐级丢失乙炔分子的特征系列谱 ( $m/z$  为 39、51、65、77、91), 表明有苯环,  $m/z = 151$  为失去  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  的质谱,  $m/z = 125$  为失去  $\text{C}_4\text{H}_5$  的质谱,  $m/z = 98$ 、 $m/z = 88$  为苯环从不同位置断裂后发生氢重排形成的质谱峰, 从 Wiley 质谱库检索判定该时段裂解产物可能结

构式为 .

从木炭的质谱图和 Wiley 质谱库标准谱的对比得到的解析结构和标准物质的相关度达到 90% 以上。由于在木材干馏过程中, 随着木材中小分子量物质的

蒸发,有些有机物分子断裂,有些进行了分子间重排,分子的极性增强,作用力增大,相互作用形成新的分子群,这些分子群间的结合力比共价键低,但远高于分子间范德华力和氢键作用,不能实现完全分离,因而在质谱图中出现复杂的杂质谱。

#### 4 结 论

通过对杨木炭碳含量与发火点、吸湿性、氢含量、挥发分含量的关系曲线分析,得到其元素组成为 $C_{12}H_4O_2$ ,发火点最低为184~186℃。

从对木炭制备过程的研究和SEM、XPS、FT-IR、GC/MS对木炭的微观形貌、表面微区组成、主要元素化学环境、官能团特征分析可知:木炭是由高碳量烷烃、稠环类酸、醇、酮、酯、醚、酚等组成的多孔复杂混合体系。

#### 参考文献:

- [1] 潘功配,杨硕. 烟火学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997.  
[2] Maltitz I. Black Powder Manufacturing, Testing & Optimizing[M].

New York: American Fireworks News, 2003.

- [3] Oskar P, Cordt Z, Zickler G A. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers: A microstructural study of softwood pyrolysis[J]. *Carbon*, 2005(43): 53-66.  
[4] Byrne C E, Nagle D C. Carbonization of wood for advanced materials applications[J]. *Carbon*, 1997(35): 259-266.  
[5] Kosanke K B, Kubota N, Shimizu T, et al. Pyrotechnic Chemistry[M]. *Journal of Pyrotechnics, Inc. USA*, 2004.  
[6] WJ572-1999. 木炭试验方法[S].  
[7] Charsley E L. Application of thermal methods to the characterization of charcoal for use in gun-powder manufacture[C] // 9<sup>th</sup> International Pyrotechnics Seminar. Colorado, 1984.  
[8] Bailey R T, Blankenhorn P R. Calorific and porosity development in carbonized wood[J]. *Wood Science*, 1982(15): 19-28.  
[9] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 北京:科学出版社, 2000.  
[10] Pretsch E, Buhlmann P, Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data[M]. Berlin: Springer-Verlag Publishing Company, 2000.

### Characterization of Charcoal Used in Pyrotechnic Composition

CUI Qing-zhong<sup>1</sup>, JIAO Qing-jie<sup>2</sup>, REN Hui<sup>2</sup>, YANG Rong-jie<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The effect of carbon content of poplar charcoal on ignition temperature, moisture absorption, hydrogen content and volatiles content was studied. By using SEM, XPS, FT-IR, GC/MS, the appearance of surface, element contents, functional groups distribution and products of pyrolysis were characterized. Results show that charcoal contains a variety of macromolecular alkanes, functionalized polynuclear aromatic compounds, such as acids, ethers, esters, and phenols. Its stoichiometry is  $C_{12}H_4O_2$  and the lowest ignition temperature is 184-186℃.

**Key words:** military chemistry; pyrotechnic composition; charcoal; structure analysis; performance characterization

(上接 464 页)

### Dynamic Mechanical Characterization of Aging Properties for Aged NEPE Propellant

LIU Xin-guo, WANG Guang, QIANG Hong-fu, YANG Yue-cheng

(No. 201 Staff Room, The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** The dynamic mechanical properties of NEPE propellant aged for various times at 75℃ were measured by dynamic mechanical analysis(DMA). Results show that in the low temperature region, a single relaxation is observed in  $\tan\delta$ -temperature curves, which is glass transition relaxation. The peak value of  $\tan\delta$  and temperature increase with the increase of aging time and test frequency. The effect of the plasticizer contents on  $\tan\delta$  varies with storage aging condition. In seal condition, the  $\tan\delta$  value decreases with the plasticizer content reduction.

**Key words:** materials mechanics; solid propellant; NEPE propellant; aging; dynamic mechanical property; loss coefficient