

二茂铁衍生物作为复合固体推进剂的燃速催化剂的探讨

黄根龙 唐松青 丁宏勋

摘 要

本文综述了二茂铁衍生物作为端羟基聚丁二烯 (HTPB) 和端羧基聚丁二烯 (CTPB) 复合固体推进剂的燃速催化剂的研制和使用概况, 并对它们的制备方法和燃速催化机理也作了粗浅的探讨。最后根据二茂铁类燃速催化剂的特性以及针对当前存在的一些缺点, 提出了关于开展二茂铁类燃速催化剂的科研途径和几个值得进一步研究的课题。

一、绪 言

二茂铁衍生物是一类金属有机 π -络合物, 它们作为HTPB和CTPB推进剂的燃速催化剂比无机类的氧化铁、铁氰化铁(亚铁)和亚铁氰化铁(亚铁)等催化剂更为有效。特别是某些液体的二茂铁衍生物具有催化活性高、制药工艺性能好, 而且能改善推进剂的力学性能和降低压力指数等特点。正因为具有这种优良的综合性能, 所以在近年来它们得到迅速的发展和广泛的应用。

自六十年代始, 国内外相继研制和应用这类催化剂。使用最广的是正丁基二茂铁(NBF)和叔丁基二茂铁(TBF), 它们虽然具有较高的催化活性, 但存在着挥发、迁移和低温结晶的问题。因此目前的发展趋势是易挥发、迁移的低分子液体二茂铁衍生物正在逐渐被性能稳定的, 高沸点的液体二茂铁衍生物所取代, 其中以牌号为Catocene和Hycat 6的二种催化剂尤为引人注目; 也有将二茂铁和碳硼烷结构引入到粘合剂或氧化剂系统以解决挥发、迁移和低温结晶问题, 同时又能使推进剂获得高燃速和高能量。

有关二茂铁类燃速催化剂的文献报导繁多, 本文只能将其近年来的主要研究结果作一综述, 以供从事固体推进剂研制的工作者参考。

二、二茂铁类燃速催化剂的使用概况

1. 液体的烃基二茂铁衍生物

(1) 短碳链的二茂铁衍生物

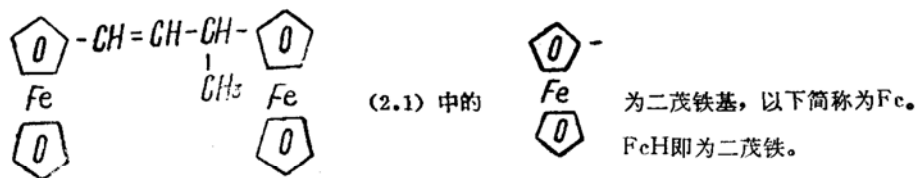
Arendale^[1]首先研究了NBF, 正戊基二茂铁, 二茂铁羧酸甲酯、乙酯、丙酯、丁酯等作为碳氢、聚氨酯和聚硫推进剂的燃速催化剂, 同时兼作增塑剂, 其燃速增速率分别为111%、119%和42%。由于取代基的碳链较短, 它们的沸点也相对低些, 所以它们存在挥发和迁移的问题。

(2) 双核和多核的烃基二茂铁

Combs等人研制了液体的1,3-二-二茂铁基丁烯(2.1)作为CTPB推进剂的弹道性能改

良剂^{[2][3]}。这种双核的二茂铁衍生物是一种红色的粘稠液体，不易挥发。

Rudy等人研制了一种液体的多核烷基二茂铁作为CTPB推进剂的燃速催化剂^{[4][5]}。在70公斤/厘米²压力下，其加入量为1—3%时，燃速增速率为114—172%。多核的烷基二茂铁沸点更高，因此在使用和贮存过程中不发生挥发和迁移；这种催化剂也没有低温结晶问题。



(2.1)

(3) Hycat 6

Braun等人^[6]首先报导了一种牌号为Hycat 6的燃速催化剂，并指明是一种液体的二茂铁衍生物。以后Rudy^[7]又报导了Hycat 6在美国化学文摘中的登记号为〔71950—16—8〕。最近Gatzmer等人^[8]又报导Hycat 6是一种烷基二茂铁。它可能是一种正在使用的高效燃速催化剂，其结构和使用详情至今仍未透露。

(4) Catocene

Van Meter^[9]首先报导了牌号为Catocene的燃速催化剂，并叙述了它是一种液体的烷基二茂铁。以后Munson和McGee等人^[10]研究了一种正在发展中的HTPB推进剂。这种推进剂要求燃速达到58.42毫米/秒（140公斤/厘米²），压力指数小于0.4（在105—210公斤/厘米²）。在选用各种催化剂时，他们发现使用Araphoe化学公司生产的Catocene〔登记号为（69279—97—6）〕，随着其用量增加，燃速显著提高；更可喜的是压力指数却随着它的用量增加而降低（见图1）。从图1中可看出，当添加2.5%的Catocene即可满足上述要求。最近McGee和

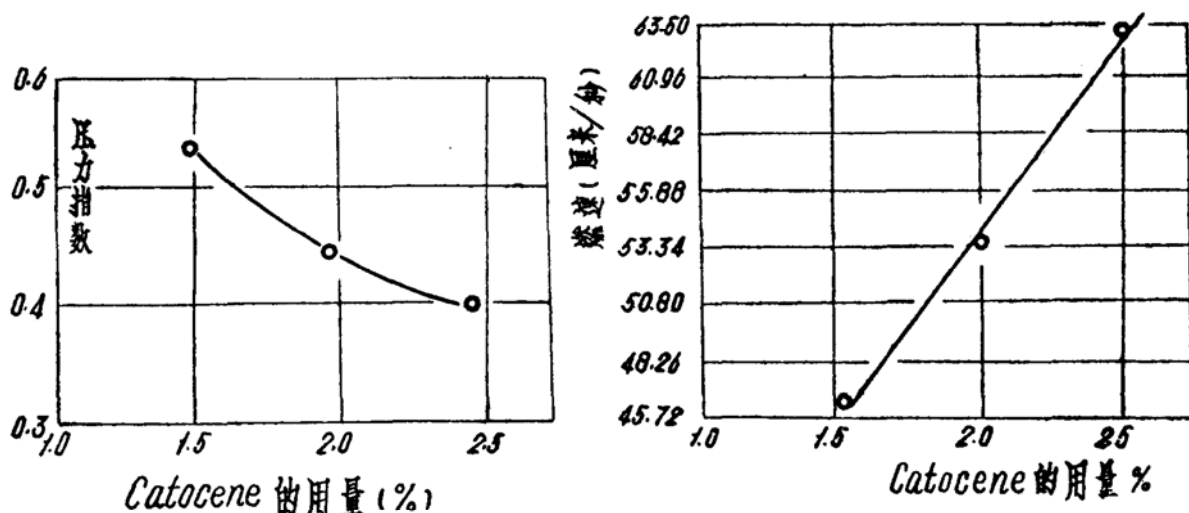


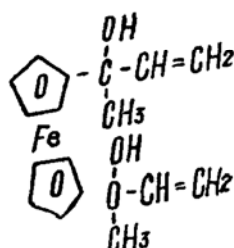
图1 Catocene用量对燃速和压力指数的影响

Munson等人^[11]又报导了Catocene作为SRAM发动机的HTPB推进剂的燃速催化剂，他们声称可获得一种能长期贮存的高燃速战术火箭发动机的优质推进剂。他们指出最初使用Fe₂O₃

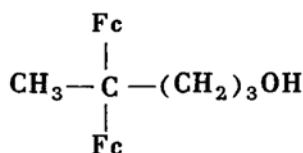
的TP-H8220推进剂,其燃速($r_b = 56.39$ 毫米/秒)、压力指数($n = 0.56 - 0.62$)和延伸率($\varepsilon = 11\%$, 在 18°C)是不够理想的;以后逐步改进,当加入2.5%的Catocene,在140公斤/厘米²压力下,不仅能获得58.93毫米/秒的高燃速,而且取得了较低的压力指数($n = 0.35 - 0.39$)和优良的力学性能($\varepsilon = 26\%$, 在 18°C)。因此Catocene是一种令人感兴趣的,综合性能较理想的燃速催化剂,其化学结构和生产方法至今尚未透露过。

2. 可引入到粘合剂系统的二茂铁衍生物

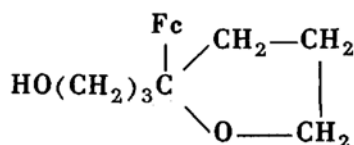
Huskins^[12]研制了一种液体的含羟基二茂铁衍生物(2.2),作为在HTPB推进剂中能化学结合的弹道性能改良剂,它克服了迁移和低温结晶问题。接着Norris和Nielsen等人^[6, 13, 14, 15]研制了4,4'-二-二茂铁基戊醇(2.3), 2-二茂铁基-2-(3-羟丙基)四氢呋喃(2.4)和4,4'-二-二茂铁基庚二醇(2.5)等,也可结合在HTPB推进剂中作为燃速催化剂,它们可降低氧化性和迁移趋势。最近Gatzmer报导了^[8, 16]一种无迁移的二茂铁硫醇燃速催化剂,它能与粘合剂的碳碳双键反应,从而阻止它们在推进剂里迁移。



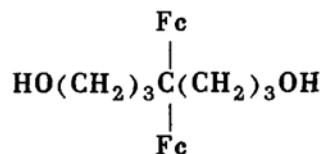
(2.2)



(2.3)

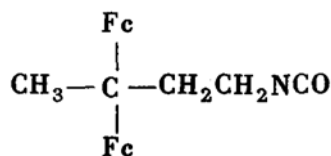


(2.4)

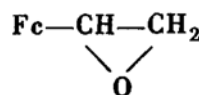


(2.5)

Nielsen和Norris等人^[6, 15]还研究了3,3'-二-二茂铁基丁基异氰酸酯(2.6)作为HTPB推进剂的能与粘合剂结合的燃速催化剂。其催化活性比Hycat 6高,但力学性能变坏。例如,使用Hycat 6的R₅₃配方延伸率为26%,而相应的使用(2.6)的48-1-1配方延伸率下降到19.7%,使用(2.3)的41-1-1配方延伸率下降得更多,为13.8%。Sayles等人^[17]研制了环氧乙基二茂铁(2.7)作为CTPB推进剂的能与粘合剂结合的燃速催化剂。



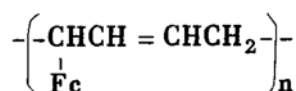
(2.6)



(2.7)

Reed等人^[18, 19, 20, 21]研究了乙烯基二茂铁与丁二烯的端羟基或端羧基的共聚物(2.8)作为推进剂的粘合剂,其催化活性比NBF, Fe₂O₃高。由于它们是聚合物,因此更不会挥发和迁移。还有Huskins等人^[22]研制了二茂铁基丁二烯的均聚物(2.9)作为特定推进剂的无挥发和迁移的燃速催化剂。



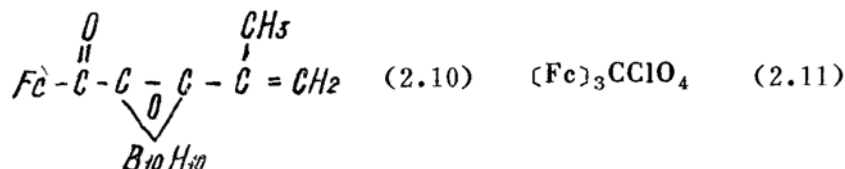


(2.9)

3. 含有过氯酸根和碳硼烷的二茂铁衍生物

(1) 含碳硼烷的二茂铁衍生物

Hill研制了〔23〕〔24〕1-异丙烯基-2-二茂铁甲酰基碳硼烷(2.10)。当加入量为1—10%时能均匀地分配在CTPB推进剂中,没有挥发和迁移。在35—70公斤/厘米²压力范围内,推进剂的燃速显著提高,其燃速增速率为66—91%。

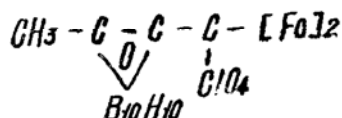


(2) 含过氯酸根的二茂铁衍生物

Sayles〔25〕发现用三-二茂铁甲基过氯酸盐(2.11)的CTPB推进剂配方B与一个正在发展的使用NBF的相应的推进剂配方A同样能获得高燃速。由于配方B使用(2.11),它既是催化剂又是氧化剂,所以过氯酸铵(AP)的用量就可从68%下降到62%,而CTPB的用量可从10.5%增加到17.2%,这对改善工艺和力学性能是很有益的。

(3) 含有过氯酸根和碳硼烷基的二茂铁衍生物

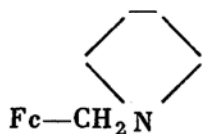
Sayles〔26〕又研制了甲基碳硼烷基二-二茂铁基甲基过氯酸盐(2.12)。将它使用在HTPB推进剂中代替正己基碳硼烷,可获得177.8毫米/秒(140公斤/厘米²压力下)的超高燃速和250秒的实测高比冲(用15.24厘米直径的发动机实测得的);同时由于AP用量由70%下降到67.6%,HTPB用量由6.05%增加到7.95%,因此推进剂的力学性能也得到了改善。



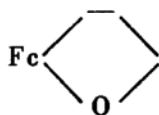
(2.12)

4. 含杂环取代基的二茂铁衍生物

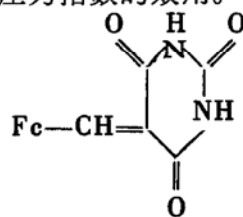
Van Landuyt等人〔27〕〔28〕制备了1-吡咯烷基甲基二茂铁(2.13),作为弹道性能改良剂,并可兼作键合剂和工艺助剂。他们又研制了〔29〕〔30〕一种液体的2-二茂铁四氢咪喃(2.14)使用在CTPB推进剂中,在105公斤/厘米²压力下,加入量为10%时,能获得60.96毫米/秒的高燃速,增速率可达531%。Roswitha制备了〔31〕二茂铁甲醛与巴比土酸的缩合物(2.15)作为硝胺氧化剂(RDX)的不挥发的燃速催化剂,同时具有降低压力指数的效用。



(2.13)



(2.14)



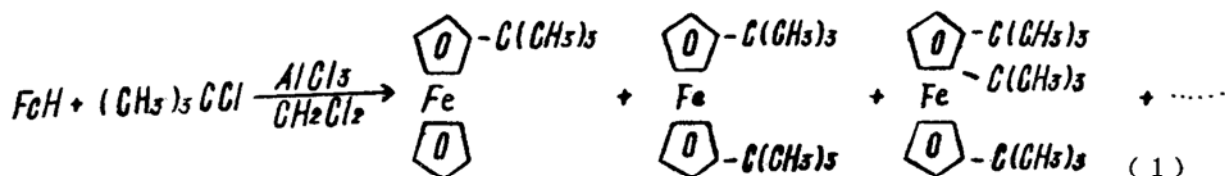
(2.15)

三、二茂铁类燃速催化剂的一般制备方法

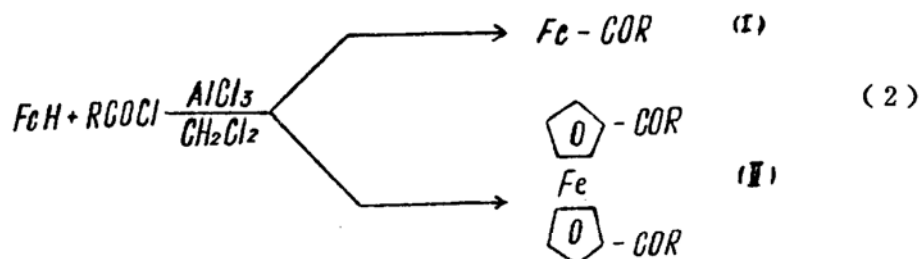
二茂铁衍生物的品种繁多, 这里仅就用作燃速催化剂的一部分二茂铁衍生物的制备方法作一简单的论述。

1. Friedel-Crafts反应

在Lewis酸- AlCl_3 的催化下, 二茂铁与卤代烷发生的Friedel-Crafts烷基化反应早已由Nesmeyanov为首^[32, 33, 34]的俄罗斯学派所探讨。尽管这方法对于制备烷基二茂铁在原理上是最直接的, 但得到的产物是难于分离的一元、二元和多元烷基二茂铁的混合物。在产物纯化和质量控制上带来了许多麻烦。例如, TBF的制备就是一例, 其反应如下:

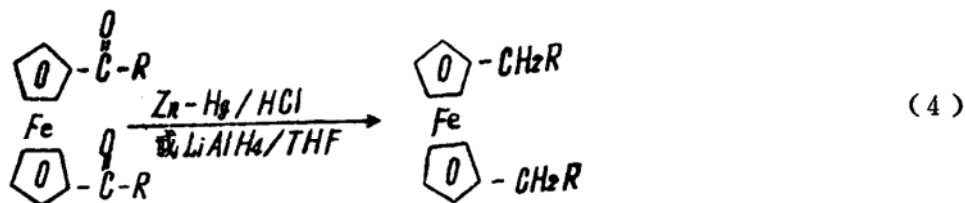
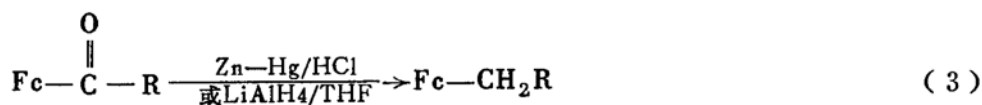


在 AlCl_3 的催化下, 二茂铁还可与酰氯进行Friedel-Crafts酰基化反应, 它可选择性的制备许多酰基二茂铁^[35, 36]。它的亲电取代反应可用反应式(2)来表示。用酰氯、 AlCl_3 对二茂铁的等克分子比的反应可制备(I), 以2:1克分子比的反应则可制得(II)。此反应的专一性较好。



2. 酰基二茂铁的转化反应

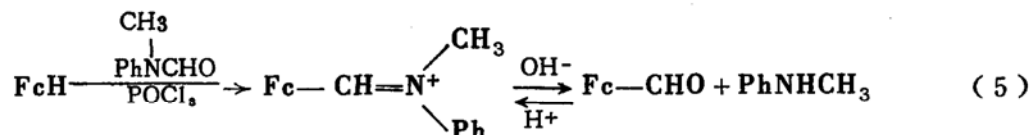
酰基二茂铁经过还原可转化为烷基二茂铁, 它是合成单一烷基二茂铁的最有效的方法之一。化学还原方法很多, 使用最多的是Clemmensen还原和 LiAlH_4 还原^[35, 36, 37], 它们的产率较高。一系列可变链长的烷基二茂铁, 可按反应式(3)和(4)来制备。



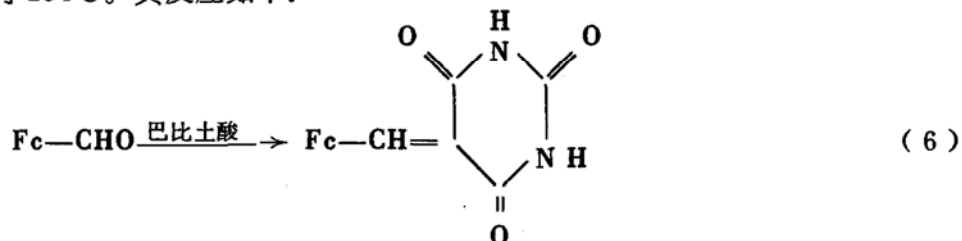
3. 二茂铁的甲酰化反应

Broadhead, Graham和Schlöggl等人^[38, 39, 40]相继用N-甲基-N-甲酰基苯胺和磷酰氯

进行二茂铁的甲酰化反应来制备二茂铁基甲醛，其反应如下：

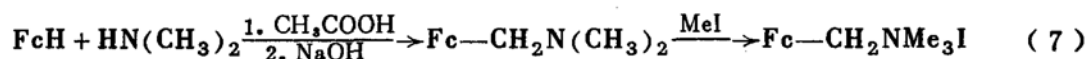


二茂铁基甲醛是一个有价值的中间体，从它出发可制备许多结构单一的二茂铁衍生物。例如，Roswitha^[31]就利用此法制备了二茂铁基甲醛与巴比土酸的缩合物，产率94%，此缩合物的分解温度高于294℃。其反应如下：

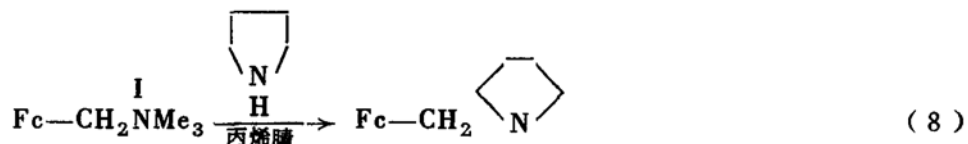


4. 二茂铁的胺烷基化反应

Hauser等人^[41]首先发现了二茂铁的胺烷基化反应,以后Osgerby等人^[42]又作了改进,其反应历程如下:

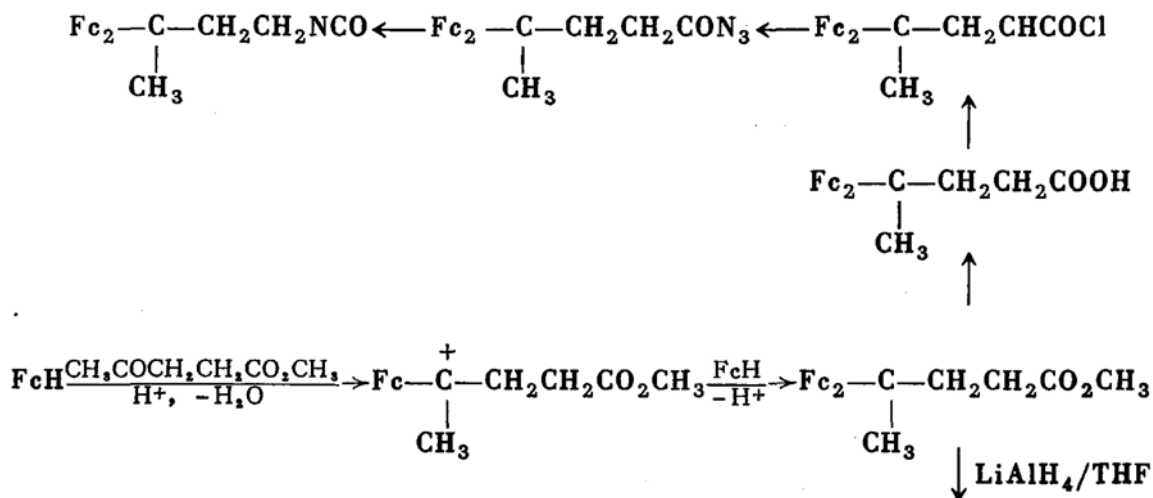


上述二茂铁季铵盐为黄色结晶，220℃缓慢分解，它也是合成单纯二茂铁衍生物的重要中间体。例如，Van Landuyt等人^[28]利用此法制得了一种黄色有光泽的1-吡咯烷基甲基二茂铁的结晶，熔点为52—54℃。其反应如下：



5. 二茂铁的酸催化缩合反应

Nielsen和Norris^[43]研究的二茂铁与酮类化合物的酸催化缩合反应是制备含羟基和异氰酸酯二茂铁的有效方法,反应历程见图2。此反应得到的4, 4'-二-二茂基戊醇是一种红棕色



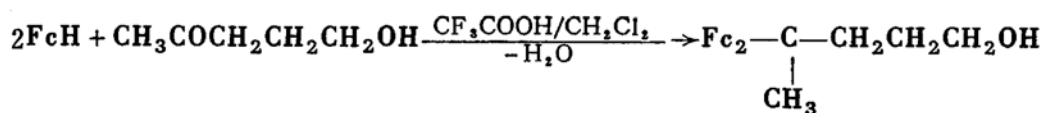


图2 二茂铁与酮类化合物的酸缩合反应

结晶,熔点为112—113℃; 3,3-二-二茂铁丁基异氰酸酯是一种橙色结晶,熔点为135—137℃。

Norris^[44]又研究了1,6-二恶螺壬烷与二茂铁的酸催化反应。此反应可制备2-二茂铁-2-(3-羟丙基)四氢呋喃,熔点为50—53℃;4-二茂铁基-4-甲基-庚二醇,熔点为111—112℃;4,4-二-二茂铁庚二醇,熔点为169—171℃和1,1'-双(4-二茂铁基-(1,7-二羟基-4-庚基))二茂铁,熔点为203—205℃。

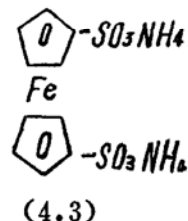
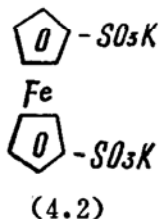
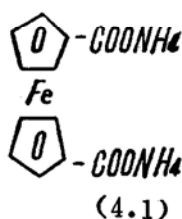
四、二茂铁及其衍生物的燃速催化机理

Bobolev等人^[45]在研究含铁催化剂(Fe 、 Fe_2O_3 和 FcH)对AP-聚甲基丙烯酸酯推进剂的燃烧和分解的影响时,指出催化剂影响推进剂的气相和凝聚相反应。

Hall等人^[46]研究了 FcH , 乙酰丙酮铁, 五羰基铁和氧化铁对氨——过氯酸火焰燃烧速度的催化作用。他们提出催化剂在促进 HClO_4 分解和氨的氧化上起双重作用。虽然这是单因子的作用模型,但它在一定程度上支持了二茂铁能在气相起作用的观点。

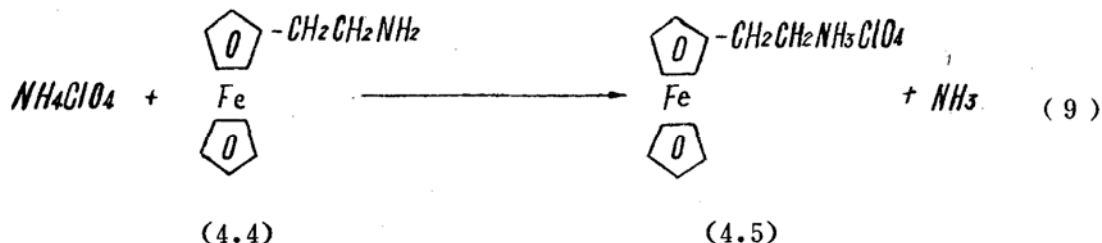
Strahle和Handley^[47]研究了Harshaw Cu0202(C.C.), 氧化铁(10), 铁兰(1B)和 FcH 对AP-HTPB夹层结构模拟燃烧的催化作用。夹层结构样品按Strahle^[48]方法制备,即将催化剂分别混入氧化剂或粘合剂中。在42—140公斤/厘米²压力下,用高速摄影法(Cinephotomacrography)测定夹层结构的燃速。当催化剂添加到氧化剂时,发现C.C.对AP的爆燃比铁的化合物具有更好的催化作用;而常常抑制AP爆燃速率的含铁化合物的催化作用却发生在粘合剂——氧化剂界面反应中。当催化剂添加到粘合剂时,10和C.C.对粘合剂——氧化剂界面反应的催化作用不大;但在小于56公斤/厘米²的低压下, FcH 和1B却能增加燃速,这就说明在低压下, FcH 和1B对于这个作用部位是起作用的。另外他们用电子显微扫描法(Scanning Electron Microscopy)检查燃烧样品的粘合剂——氧化剂界面区域。他们发现用这些催化剂都能抑制粘合剂的熔融流动,但铁迁移到凝聚相表面比其他元素更快,即在夹层结构燃烧时, FcH 和1B使粘合剂熔融层的减薄比C.C.更有效。这种三因子的夹心模型虽不是真正的复合推进剂,但比单因子的作用模型要来得完美。由此可看出二茂铁在催化AP的爆燃速率上作用不大;而在凝聚相催化AP-粘合剂界面的反应以及减薄粘合剂的熔融层是有效的,因而能有效地提高HTPB推进剂的燃速。

Pittman^[49]研究了某些二茂铁衍生物对AP为基的CTPB推进剂的作用部位和作用机理。他将三种二茂铁的盐类(4.1, 4.2, 4.3)分别溶解于溶有AP的溶液中,并使其共沉淀而形成含有催化剂的氧化剂。如果催化剂能催化AP表面下的热分解,那末AP-催化剂共沉淀物的催化效力将有更大的增加。而实验指出含有与催化剂共沉淀的氧化剂的推进剂燃速比将盐



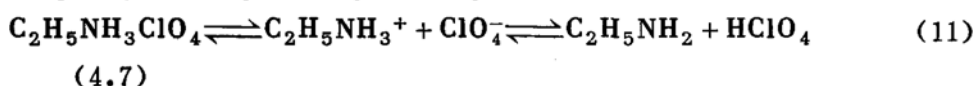
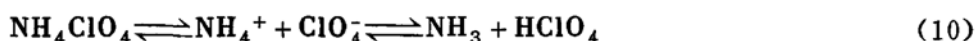
(4.1), (4.2)和(4.3)分散到粘合剂的推进剂仅稍微有些提高, 这就说明上述二茂铁盐类对催化AP表面分解的作用是不明显的。

Pittman还进行了催化剂包复AP表面(见反应式9)的试验, 并指出含有(4.5)包复层的AP推进剂燃速与将(4.4)直接混入的推进剂燃速相似。这就支持了二茂铁类催化剂对于AP表面分解或AP-粘合剂界面反应不太起作用的观点。

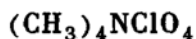


Pittman还做了不同压力下的实验, 并证明NBF和 Fe_2O_3 在70公斤/厘米²压力下的催化活性比常压下更为显著, 这就说明它们主要是在气相中起催化作用。

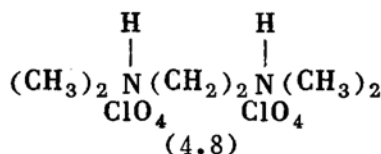
Pittman又假定催化剂由于催化 HClO_4 的分解而提高燃速, 那末用完全取代的过氯酸铵盐像过氯酸四甲基铵(4.6)制备的推进剂将不会明显地增加燃速, 因为(4.6)没有质子转移给 ClO_4^- 。然而像过氯酸乙基铵(4.7)等具有氢质子, 因此像AP一样将通过质子转移而产生 HClO_4 (见反应式10和11)。



(4.7)



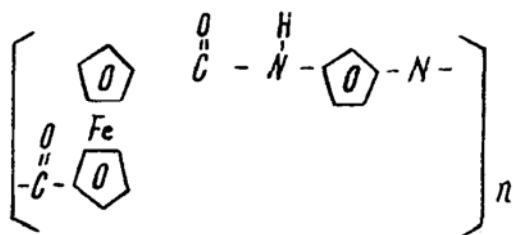
(4.6)



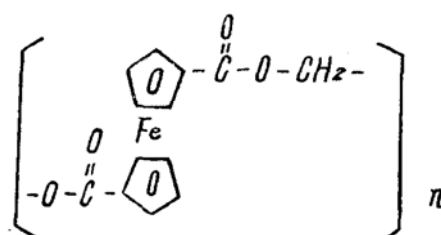
(4.8)

以AP, (4.7), N, N, N', N'-四甲基乙二胺二过氯酸盐(4.8), (4.6)为氧化剂(加入量为80%)和NBF为催化剂(添加量为5%)的CTPB推进剂。在70公斤/厘米²压力下, 它们的燃速增速率分别为149%(NBF加入量为7%), 175%, 95%和2%。因此只有在(4.6)中添加NBF基本上不起增速作用; 这就表明NBF是在气相中对于 HClO_4 的分解起主要作用。

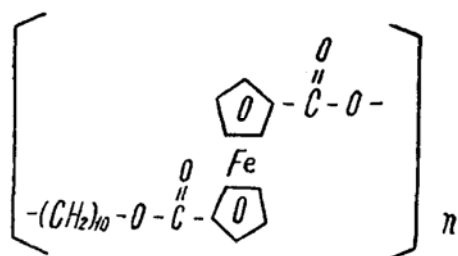
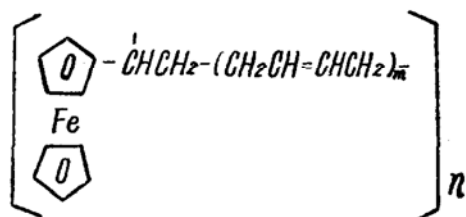
将催化剂均匀地分散在推进剂中, 希望能获得更多的增加燃速的作用部位。Pittman假设, 如果将液态催化剂分散在推进剂中, 那末它就好比固态的更有效。于是他就将二茂铁基聚酰胺(4.9)和聚酯(4.10, 4.11), 1-乙烯基二茂铁与丁二烯的共聚物(4.12)四种含铁化合物, 每种催化剂都以含铁量1%配入推进剂。(4.9)熔点为330℃, (4.10)熔点为300℃, (4.11)在30℃像蜡一样能流动, (4.12)为一种粘性液体。



(4.9)



(4.10)


$$(4.11)$$


(4.12)

在105公斤/厘米²压力下，含有它们的推进剂燃速分别为15.24，17.78，20.57和29.72毫米/秒。这就指出随着催化剂流动性的改善，其催化效果也随着增加。原因很简单，因为液体催化剂与推进剂组份密切接触的机会大大增加了。

另外还有人认为在推进剂燃烧时，二茂铁及其衍生物还能迅速分解为 Fe_2O_3 ，这种新生态的 Fe_2O_3 比一般使用的 Fe_2O_3 粉末具有更小的颗粒，这对增加推进剂的燃速是有效的。例如，Munson等人提出^[10]，在低压下由于Catocene容易分解出许多分子大小的 Fe_2O_3 靠近推进剂的表面，从而加速了推进剂的燃烧。正因为它在低压下能增加燃速，所以Catocene不仅能提高燃速；而且还具有降低压力指数的作用。

综上所述,二茂铁类的燃速催化剂主要是在气相中起作用;但在凝聚相也有催化作用。然而上述这类催化剂的燃速催化机理大部分是推进剂燃烧的模拟试验。在真实发动机中燃烧时,起作用的化学和物理因素就更为复杂,要确定其作用部位的确是很困难的。因此要形成一种比较成熟的燃速催化机理,还需要在今后进一步探索。

五、结论与讨论

1. 二茂铁衍生物是一类高效的燃速催化剂

(1) 可获得高燃速

二茂铁类催化剂对丁二烯类推进剂的燃速催化特别有效。例如,加入2.5%的Catocene,可获得58.93毫米/秒的高燃速;含过氯酸根和碳硼烷的二茂铁衍生物可获得177.8毫米/秒的超高燃速和250秒的高比冲;添加10%的2-二茂铁四氢呋喃可获得60.96毫米/秒的高燃速,燃速增速率可达531%。

(2) 可一物多用

由于二茂铁可引入各种类型的取代基，因此可考虑多方面的应用，不仅可作燃速催化剂，而且还可起其他方面的作用，即一物多用。例如，有些液体的二茂铁衍生物可兼作增塑剂；含有过氧酸根和碳硼烷基的可兼作氧化剂和燃烧剂；有的还可兼作键合剂或工艺助剂。

(3) 具有协同效应

Catocene 与 CuCrO_4 、 FeF_3 、 Fe_2O_3 等共同使用时具有协同效应^[11]。例如, 协同使用 (Catocene 1%, CuCr_2O_4 1%) 的燃速比二者单独使用 (Catocene 2% 或 CuCr_2O_4 2%) 都来得高; 而压力指数却比二者单独使用都来得低 (协同使用 $n = 0.37$; 单独使用 Catocene 2%, $n = 0.44$, 单独使用 CuCr_2O_4 2%, $n = 0.57$)。

2. 液体二茂铁类催化剂的迁移和挥发问题

(1) 迁移和挥发的危害性

上面已指出,广泛使用的NBF和TBF存在着迁移和挥发问题。使用的催化剂如果易挥发,那末在推进剂加工、固化或长期贮存时就会部分或全部挥发,这就会影响推进剂的弹道性能。使用的催化剂如果易迁移,那末问题将更为严重。当催化剂迁移到推进剂的表面,就会引起推进剂表面比其他部分具有高得多的燃速,除了使燃速不稳定外,还将大大增加推进剂的震动感度。如果迁移到包复层内,将会使包复层的性能及其与药柱的粘结性能发生变化,甚至会造成脱粘现象。

(2) 克服迁移和挥发的主要途径

a、合成高沸点的液体二茂铁衍生物

这采用的是一种物理方法,即设想用增长碳链或做成多核的分子量较大的液体二茂铁衍生物来提高它们的沸点,从而降低蒸汽压;并以取代基的结构考虑,增加二茂铁衍生物与推进剂其他组份的亲合力,由此来解决迁移和挥发问题。从合成和使用的角度出发,这是一个比较切实可行的途径。

b、将二茂铁基引入到粘合剂系统

合成具有羟基、异氰酸酯、巯基或烯烃等基团的二茂铁衍生物,使它们加入到粘合剂系统中去,这是一种化学方法。照原理来说这应是一个很好的途径,但因推进剂的力学性能、工艺性能等限制的因素较多,故不易获得可供实用的成果。

c、合成稳定的高熔点的二茂铁类催化剂

上述含过氯酸根或碳硼烷的二茂铁衍生物就是一例。这也是一种物理方法,这些化合物都是高熔点的固体,不会发生迁移或挥发。这类催化剂可能会获得好的结果,但合成比较困难,成本昂贵,而且有个安全问题,因此能否实用尚有待探索。

(3) 迁移和挥发性的评价

以上提及的“没有迁移和挥发”的说法是相对的。如果催化剂的迁移和挥发很小而能为推进剂的使用所忍受,那末就可相对地说这种催化剂“没有迁移和挥发”。为此建立评价催化剂迁移和挥发性能的方法是重要的。我们可模仿Rudy〔4〕报导的方法来相对地比较催化剂的迁移和挥发性能。

a、迁移速率的测定

在内径为2.54厘米的玻璃圆筒底部塞一只白色的聚乙烯塞子,然后将含有筛选与标准催化剂的推进剂分别浇注到玻璃圆筒中。在70℃固化72小时后,冷却到室温;再在20℃保存五天。即可测定聚乙烯的变色来比较它们的迁移速率。

b、挥发损失的测定

含有筛选与标准催化剂的推进剂样品,在27℃和 10^{-6} mmHg压力下保持185小时,然后测量推进剂的重量损失和铁含量损失,即可评价催化剂的挥发性能。

3. 二茂铁燃速催化剂的几个值得研究的课题

(1) 研究迁移和挥发性很小的液体二茂铁衍生物

我们应参考Catocene或Hycat6的特点,结合我国具体情况进行探索研究,合成可供实用的液体二茂铁类燃速催化剂。

(2) 研制高效能的新型二茂铁类燃速催化剂

如前所述,将过氯酸根和碳硼烷同时引入到二茂铁衍生物中,可获得高燃速和高能量。随着反弹道导弹、防空导弹和反坦克导弹的发展,这种超高燃速催化剂的研究是非常重要的

的。

(3) 催化剂协同效应的研究

Catocene与某种铜铬氧化物共用,既能获得更高的燃速,又能降低压力指数。继续总结这方面的经验,研究作用机理,将会为寻找新型高效组合燃速催化剂探出新的途径。

(4) 研究燃速催化机理

上述二茂铁类催化剂的燃速催化机理的阐述是很初步的。因为催化剂在推进剂燃烧时,起作用的化学和物理因素很复杂,所以对于它们的催化机理,预计今后仍会有争论,有待进一步深入研究。然而这方面的研究成果无疑将会有效地促进催化剂的合成和推进剂的配方研究。

参 考 文 献

- (1) W.F.Arendale,U.S.4,023,994(1977).
- (2) C.S.Combs,W.D.Stephens,U.S.3,564,034(1971).
- (3) C.I.Ashmore,C.S.Combs,W.D.Stephens,U.S.4,108,696(1978).
- (4) T.P.Rudy,H.J.Hyer,U.S.3,864,178(1975).
- (5) H.J.Hyer,T.P.Rudy,U.S.3,849,461(1974).
- (6) J.D.Braun,et al.,U.S.3,932,240(1976).
- (7) T.P.Rudy,T.W.Nakagawa,U.S.4,166,045(1979).
- (8) C.Gotzmer,M.J.Cziesla,U.S.4,168,362(1979).
- (9) F.M.Van Meter,AD 729885(1971).
- (10) W.O.Munson,et al.,AIAA-77-928(1977).
- (11) L.McGee,W.O.Munson,et al.,AIAA-78-173(1978).
- (12) C.W.Huskins,A.J.Thomas,U.S.3,781,179(1973).
- (13) W.P.Norris,U.S.3,957,840(1976).
- (14) W.P.Norris,U.S.3,968,126(1976).
- (15) A.T.Nielsen,U.S.3,878,233(1975).
- (16) C.Gotzmer,et al.,U.S.Pat.Appl.39,059(1979).
- (17) D.C.Sayles,et al.,U.S.3,762,969(1973).
- (18) S.F.Reed,U.S.3,813,306(1974).
- (19) S.F.Reed,U.S.3,886,190(1975).
- (20) M.G.Baldwin,S.F.Reed,U.S.3,753,812(1973).
- (21) A.J.Thomas,U.S.3,770,787(1973).
- (22) C.W.Huskins,D.C.Van Landuyt,U.S.3,843,426(1974).
- (23) W.E.Hill,U.S.3,789,609(1974).
- (24) W.E.Hill,U.S.3,962,297(1976).
- (25) D.C.Sayles,U.S.3,860,463(1975).
- (26) D.C.Sayles,U.S.4,026,912(1977).
- (27) D.C.Van Landuyt,O.E.Ayers,U.S.3,925,410(1975).
- (28) D.C.Van Landuyt,O.E.Ayers,U.S.3,765,965(1973).
- (29) D.C.Van Landuyt,U.S.3,745,177(1973).
- (30) O.E.Ayers,D.C.Van Landuyt,U.S.3,951,703(1976).
- (31) Z.G.Roswitha,U.S.3,755,311(1973).
- (32) A.N.Nesmeyanov,etal.,Doklady Akad.Nauk SSSR,117,92(1957).
- (33) A.N.Nesmeyanov,etal.,Doklady Akad.Nauk SSSR,109,543(1956).
- (34) A.N.Nesmeyanov,etal.,Doklady Akad.Nauk SSSR,114,800(1957).
- (35) E.L.Deyouny,J.Org.Chem.,26,1312(1961).
- (36) M.D.Rausch,etal.,J.Org.Chem.,22,1016(1957).
- (37) K.Schlögl,Monatsh.Chem.,92,921(1961).
- (38) G.D.Broadhead,etal.,J.Chem.Soc.,650(1958).

- (39) P.J.Graham,etal.,J.Am.Chem.Soc.,79,3416(1957).
- (40) K.Schlögl,Monatsh.Chem.,88,601(1957).
- (41) C.R.Hauser,etal.,J.Org.Chem.,21,382(1956).
- (42) J.M.Osgerby,et al.,J.Chem.Soc.,656(1958).
- (43) A.T.Nielsen,W.P.Norris,J.Org.Chem.,41,655(1976).
- (44) W.P.Norris,J.Org.Chem.,43,2200(1978).
- (45) V.K.Bobolev,et al.,Fiz Goreniya Vzryva,3(7),366—75(1971).
- (46) A.R.Hall,A.C.I'Anson,AIAA-75-235(1975).
- (47) J.C.Hundley,W.C.Strahle,AIAA-74-122(1974).
- (48) W.C.Strahle,et al.,AIAA-72-1120(1972).
- (49) C.U.Pittman,AIAA Journal,7(1),328-334(1969).

更正：1.图1 燃速座标轴单位应毫米/秒

