

亚铁氰酸过渡金属络合物燃速催化剂 的合成和催化作用的研究

黄根龙 唐松青 丁宏勋

摘 要

作者合成了亚铁氰酸(HC)、亚铁氰酸铜(Ⅱ)(FC)、亚铁氰酸四-(乙二胺)络铜(Ⅱ)(FCE)、亚铁氰酸四-(乙二胺)络钴(Ⅱ)(FCC)和亚铁氰酸四-(乙二胺)络镍(Ⅱ)(FCN)等一系列亚铁氰酸过渡金属络合物燃速催化剂,并用差热分析(DTA)研究了它们对过氯酸铵(AP)热分解催化作用;且进而研究了它们对聚醚聚氨酯(PU)复合固体推进剂燃速的催化作用。研究结果表明FC、FCE和FCC对AP热分解比铜络氧化物(CC)具有更高的催化活性;FCE、FCC和FCN对PU推进剂具有较高的燃速催化活性;这类络合物中过渡金属离子对PU推进剂的燃速催化活性次序与对AP热分解的催化活性次序基本一致,均为: $\text{Cu}^{++} > \text{Co}^{++} > \text{Ni}^{++}$;其中含铜络合物FC和FCE是二种具有较高催化活性的燃速催化剂。

主题词: 推进剂燃烧催化剂, 聚氨酯推进剂, 络合物, 过渡金属化合物, 固体推进剂添加剂

一、前 言

亚铁氰化物和铁氰化物(如普鲁士兰、米洛丽兰和中国兰等)早在五十年代初就用作含硝酸铵推进剂的燃速催化剂^[1]。但直到七十年代初,这类催化剂才用作含AP推进剂的燃速催化剂,1971年美国加利福尼亚空气动力火箭推进实验室Van Meter^[2]首先使用HC和FC作为丁羟推进剂的燃速催化剂,他声称HC的燃速催化活性与Catocene(一种液体烷基多核二茂铁衍生物)相当,FC的燃速催化活性在Catocene和 Fe_2O_3 之间;而且,在使用中无迁移和后硫化问题。最近,美国空军部Corleg在丁羟推进剂中添加2%的FC,可获得较高的燃速($r_b = 37.34\text{mm/s}$, 6.87MPa 压力下)和相当低的压力指数($n = 0.15$)^[3]。由此可见,亚铁氰化物是复合固体推进剂的一类有发展前途的高效燃速催化剂。

为此,我们合成了HC和FC两种已知的燃速催化剂;然后,又用新法合成了FCE、FCC和FCN等一系列新型燃速催化剂,该新法合成工艺比Narain法^[4]简便得多。这类催化剂结构简单,质量容易控制,成本较低。

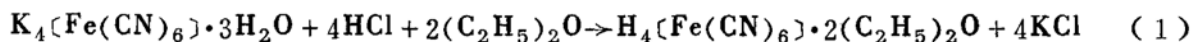
同时,我们还用DTA研究了这类催化剂对AP热分解的催化作用和对PU推进剂的燃速催化作用。其结果表明这类催化剂具有较好的燃速催化作用。

二、实验部分

1. 亚铁氰酸过渡金属络合物的合成

(1) HC的合成

HC是以亚铁氰酸钾的酸化;再形成乙醚加合物的方法制备(见反应方式1)^[2,5]。



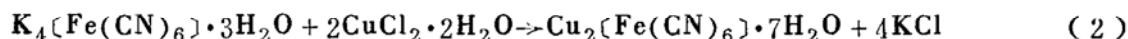
将8.4g(0.02mol)亚铁氰酸钾置于250ml的三颈瓶中,再量入70ml水;然后,加入20ml浓盐酸(比重1.18)进行酸化,把上述溶液冷却到5℃以下,再加入经冷却的乙醚10ml;接着,在5℃以下搅拌反应2小时。过滤收集沉淀物,再用甲醇溶解,用乙醚再沉淀。最后,收集的沉淀物在40—50℃的真空干燥箱中抽脱乙醚,制得浅绿色的HC。

[分析]* $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{Fe}$ 计算值: C,33.33; H,1.35; N,38.89; Fe,25.91。实测值: C,33.37; H,1.87; N,38.60; Fe,25.81。

IR*(石蜡油): 在2090 cm^{-1} 有CN伸缩振动;在715 cm^{-1} 有Fe-C伸缩振动;在580 cm^{-1} 有Fe-CN剪切振动。

(2) FC的合成

本研究以二氯化铜和亚铁氰酸钾在水溶液中的复分解反应来制备FC(见反应方程式2)^[6,7]。



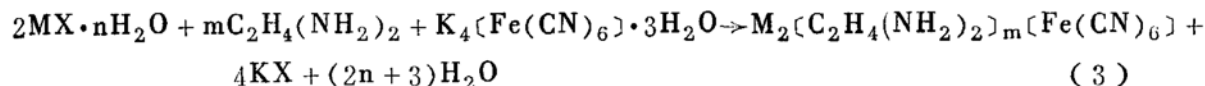
将3.8g(0.02mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于100ml水中,并置于500ml三颈反应瓶中;然后,在室温和搅拌下,把4.2g(0.01mol)亚铁氰酸钾和100ml水的溶液滴加到上述溶液中去,滴加完后,继续搅拌反应1小时,过滤收集沉淀物,用水洗涤至无氯离子为止。最后,在90℃的真空干燥箱中干燥4小时,就得到红棕色的FC络合物4.5g,产率97%。

[分析] $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 计算值: C,15.49; H,3.01; N,18.07; O,24.09; Cu,27.33; Fe,12.01。实测值: C,15.98; H,2.87; N,18.59; O,23.81; Cu,27.10; Fe,12.10。

IR(石蜡油): 在2070 cm^{-1} 有CN伸缩振动;在590 cm^{-1} 有Fe-C伸缩振动;在490 cm^{-1} 有Fe-CN剪切振动。

(3) FCE、FCC和FCN的合成

采用本研究的新合成法,以铜(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)盐与乙二胺的络合物溶液和亚铁氰酸钾的一步络合反应,即可制得FCE、FCC和FCN(见反应方程式3)。



式中 $m=4.6$ 为乙二胺配位体的个数; n 为铜(Ⅱ)、钴(Ⅱ)、镍(Ⅱ)盐结晶水的个数; M 为过渡金属Cu(Ⅱ)、Co(Ⅱ)、Ni(Ⅱ); X 为 SO_4^{2-} 、 $(\text{NO}_3)_2^-$ 或 Cl_2^- 。

将5g(0.02mol)硫酸铜溶于水;然后,加入3.7g(0.06mol)乙二胺。再在室温和搅拌下,滴加4.2g(0.01mol)亚铁氰酸钾和水的溶液。滴加完后,再继续搅拌反应1小时,过滤

* 碳氢含量用常规微量分析法测定;铁、铜等过渡金属含量用EDTA络合滴定法测定。

** 红外光谱(IR)在Specord75型红外光谱仪上测定。

收集结晶, 再经过重结晶和干燥, 得到3.7克紫黑色的FCE结晶, 产率64%

〔分析〕 $C_{14}H_{32}N_{14}Cu_2Fe$ 计算值: C, 29.02; H, 5.53; N, 33.86; Cu, 21.95; Fe, 9.65。
实测值: C, 28.58; H, 5.62; N, 33.91; Cu, 21.63; Fe, 9.65。

IR(KBr压片): 在 $2030cm^{-1}$ 有CN伸缩振动; 在 $3000-3600cm^{-1}$ 有 NH_2 伸缩振动; 在 $2945cm^{-1}$ 有 CH_2 伸缩振动; 在 $1590cm^{-1}$ 有 NH_2 剪切振动; 在 $575cm^{-1}$ 有Fe-C伸缩振动; 在 $525cm^{-1}$ 有Fe-CN剪切振动。

2. 亚铁氰酸过渡金属络合物的催化作用

(1) 对AP热分解的催化作用

用DTA来评价亚铁氰酸过渡金属络合物对AP热分解的催化作用。以混有5%亚铁氰酸过渡金属络合物的AP样品约10mg, 在401型示差热天平上进行DTA(升温速率: $10^{\circ}C/min$; 气氛: 空气, 常压)。然后, 与纯AP样品对照, 看其热分解温度能否提前。如能提前, 就表明该催化剂对AP热分解具有一定的催化活性。分解温度提前越多, 其催化活性越高。这类催化剂对AP热分解的催化作用见表1。表1中, T_1 为AP或催化剂+AP的低温热分解温度, ΔT_1 为催化剂+AP的低温热分解温度差; T_2 为AP或AP+催化剂的高温热分解温度, ΔT_2 为催化剂+AP与AP的高温热分解温度差。

表1 亚铁氰酸过渡金属络合物对AP热分解的催化作用

样 品 名 称	DTA 数 据			
	$T_1(^{\circ}C)$	$\Delta T_1(^{\circ}C)$	$T_2(^{\circ}C)$	$\Delta T_2(^{\circ}C)$
AP	298		377	
CC + AP	309	+11	336	-41
HC + AP	299	+1	354	-23
FC + AP	302	+4	326	-51
FCE + AP	299	+1	330	-47
FCC + AP	305	+7	333	-44
FCN + AP	307	+9	337	-40

(2) 对复合固体推进剂的燃速催化作用

表2 FCE、FCC和FCN对PU推进剂的燃速催化作用

催 化 剂	加 入 量 (%)	燃 速 mm/s	增 速 率 (%)	力 学 性 能	
				强 度 $10^4 N/m^2$	延 伸 率 (%)
空白样		3.18		147.1	17.6
FCE	0.5	5.00	57.23	174.6	39.4
FCC	0.5	4.72	48.43	170.2	60.25
FCN	0.5	4.52	42.14	190.3	76.3

用PU推进剂研究亚铁氰酸过渡金属络合物对复合固体推进剂的燃速催化作用。PU推进剂的配方为：粘合剂系统20%、AP66%、铝粉13.5%、亚铁氰酸过渡金属络合物燃速催化剂0.5%。然后，用添加与不添加燃速催化剂的燃速增加的百分数即增速率来评价它们对复合固体推进剂的燃速催化作用。FCE、FCC和FCN燃速催化剂对PU推进剂的燃速催化作用见表2。

三、结果与讨论

1. 亚铁氰酸过渡金属络合物具有较高的催化作用

从表1可见，FC、FCE和FCC对AP热分解具有比CC更高的催化活性。其中FC的活性最高，可使AP高温热分解温度提前51℃；其次，FCE和FCC使AP高温热分解温度分别提前47℃和44℃。从表2可见，FCE、FCC和FCN对PU推进剂的燃速具有较高的催化活性。当催化剂的添加量仅为0.5%时，其增速率就可达42.14~57.23%。

2. FC和FCE是二种具有较高催化活性的燃速催化剂

从表1和表2可看出过渡金属离子对AP热分解的催化作用和对PU推进剂的燃速催化作用次序基本一致，均为 $\text{Cu}^{++} > \text{Co}^{++} > \text{Ni}^{++}$ 。这说明含铜络合物FC和FCE是二种具有较高催化活性的燃速催化剂；而且，这类催化剂对AP热分解催化作用的实验结果还证实了它们在凝聚相具有一定的燃速催化作用。这实验事实与印度学者Patil[8]的实验结果基本相符，这是由于过渡金属铜离子对AP低温斜方晶相区域的催化活性较低；而对AP高温立方晶相区域却具有较高的催化活性的缘故。

3. FCE、FCC和FCN对AP热分解，可能具有双金属的内协同效应

过渡金属化合物FCE、FCC和FCN的金属含量比HC增加18~22%；但从表1指出，它们对AP热分解催化活性却比HC增加74~104%。这类催化剂具有较高的催化活性，很可能是两种金属之间的内协同效应提供的。有关这类催化剂的双金属内协同效应，值得今后进一步研究。

4. 含有FCE、FCC和FCN的PU推进剂具有较优的力量性能

从表2可看出，添加0.5%FCE、FCC和FCN的PU推进剂具有较优的力学性能。含有它们的PU推进剂，不仅延伸率得到较大的提高，而且强度也有明显的改善。这是因为这些催化剂的过渡金属的空d轨道被乙二胺中氮原子的孤对电子所填满，形成稳定的多配位螯合物的缘故。而带有 NH_2 基团配位体的FCE、FCC和FCN螯合物燃速催化剂，便可兼有键合剂的双功能作用。

5. 亚铁氰酸过渡金属络合物合成工艺简便成本较低

亚铁氰酸过渡金属络合物，一般在室温下用复分解反应或络合反应来制备，其合成工艺简便。而且，本合成所用的原材料都是国产的，来源丰富，价格便宜；所以，这类催化剂成本较低。

6. 亚铁氰酸过渡金属络合物化学结构单一、质量易控制

国内广泛使用的CC和叔丁基二茂铁两种催化剂都是无固定组成或结构的混合物，质量不易控制；而亚铁氰酸过渡金属络合物化学结构单一，质量容易控制。

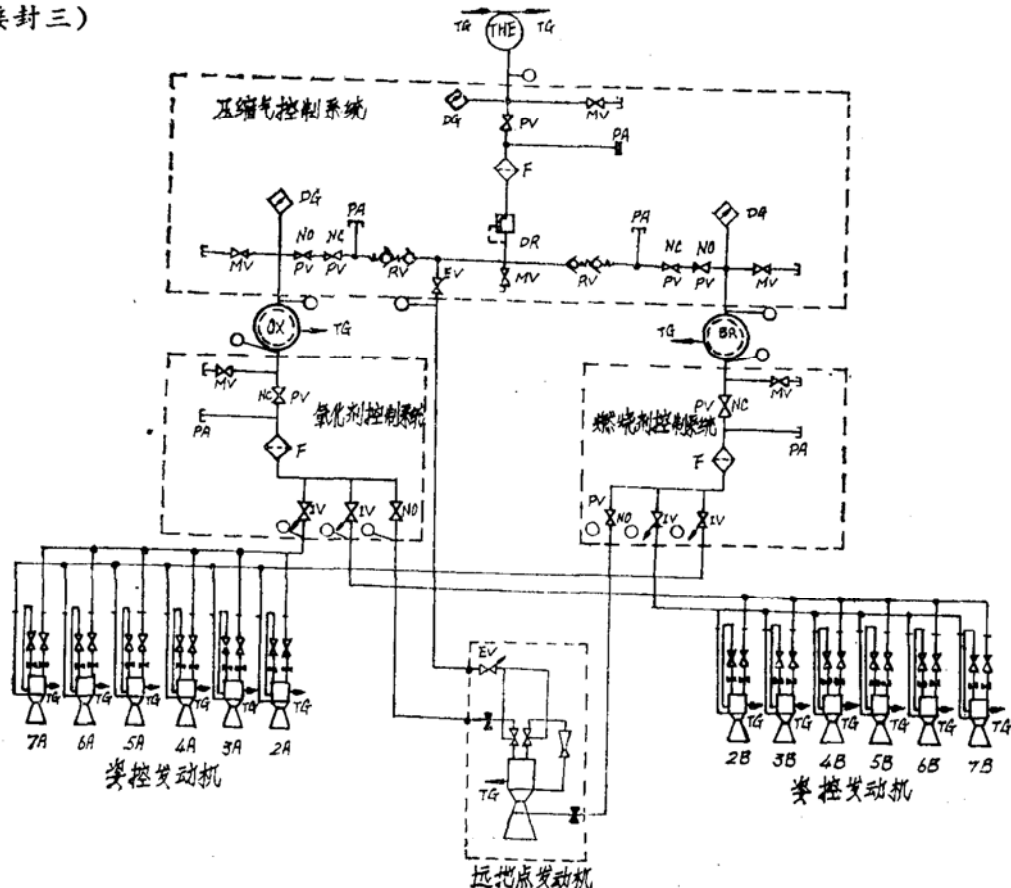
四、结 束 语

六氟铁酸过渡金属络合物化学结构单一,质量易控制;其合成工艺简便,成本较低;而且,它们对AP热分解具有较高的催化活性,它们作为PU推进剂的燃速催化剂也具有较高的催化活性和优良的力学性能。因此,六氟铁酸过渡金属络合物是一类有应用前景的廉价高效燃速催化剂。今后,可将它们使用在丁羟或PU推进剂中,进一步研究它们对复合固体推进剂的燃速催化作用和降低压力指数的作用。将来,六氟铁酸过渡金属络合物很有希望成为复合固体推进剂的一类优秀的弹道性能改良剂。

参 考 文 献

- 〔1〕 丁宏勋,唐松青等:国外固体火箭推进剂的燃烧性能概况,中科院上海有机所,内部资料(1967)。
- 〔2〕 AD 729885(1971)。
- 〔3〕 US 4,391,660(1983)。
- 〔4〕 Narain,G.: J.Inorg.Nucl.Chem.,28(10),2417—8(1966)。
- 〔5〕 G.Brauer Editor: Handbook of preparative inorganic chemistry,Vol2,Academic Press,p.1509(1965)。
- 〔6〕 Cola,M.etal: J.Inorg.Nucl.Chem.,40(6),1041—4(1978)。
- 〔7〕 Shukla,P.R.: Curr.Sci.,36(11),292(1967)。
- 〔8〕 Patil,K.C.: Indian J.of Chem.,16,109—11(1978)。

(上接封三)



附图 MBB公司400N液体远地点发动机及统一辅助推进系统图