

国外二茂铁类燃速催化剂 研究的新进展

黄根龙 唐松青 丁宏勋

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘要: 本文综述二茂铁类燃速催化剂研究的最新进展,着重介绍几种引人注目的常用和新发展的燃速催化剂;同时,也涉及这类催化剂的挥发性和对AP及推进剂热分解的催化作用。最后分析了这类催化剂今后的发展趋向。

主题词: 二茂铁, 推进剂燃烧催化剂, 复合固体推进剂, 热解, 述评

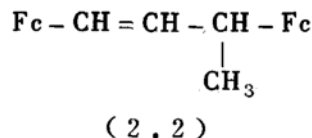
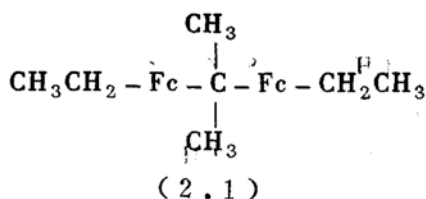
一、引 言

前文指出^[1], 二茂铁衍生物是HTPB和CTPB推进剂的一类独特的燃速催化剂。特别是Catocene、正丁基二茂铁(NBF)等某些液体的烷基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。然而, 这类催化剂在应用中, 也会碰到挥发、迁移、易氧化和杂质影响等问题, 因此, 近年来人们仍在不断努力, 探索合成一些新的二茂铁类燃速催化剂, 以获得更优的综合性能。本文综述了这方面的新进展, 着重介绍引人注目的几种常用和新发展的燃速催化剂。

二、液体的多核烷基二茂铁类燃速催化剂

1981年10月美国政府公布了“2, 2-双(乙基二茂铁基)丙烷燃速催化剂”(2.1)的军用标准^[2]。1981年, 日本Asahi化学工业公司将(2.1)用于CTPB推进剂, 使用结果表明(2.1)是一种催化活性高(增速率高达100%)和不易挥发(在70℃下, 贮存10天, 燃速不变)的高效燃速催化剂^[3]。最近, Kudota研究AP为基推进剂的燃烧温度敏感性, 其结果表明添加(2.1)具有降低HTPB推进剂温度敏感系数的作用^[4]。最近, 美国海军部Mitchell等人又公布了从固体推进剂中回收二茂铁类催化剂的一项技术, 其中(2.1)的回收率高达99.8%^[5]。从上面的研究表明, (2.1)是一种较成熟的, 目前正在广泛应用的燃速催化剂。

本文1988年10月16日收到



(2.1) 和 Catocene 都是液体的多核烷基二茂铁衍生物, 都由美国 Araphoe 公司生产。但 Catocene 的化学结构、生产方法和使用详情至今仍未透露。

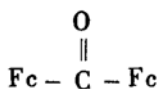
尽管 Catocene 是一种综合性能较优的催化剂, 但它还存在迁移、易氧化、杂质影响和工艺使用期短等问题。为此, Rudy 用有机螯合剂萃取, 以除去 Catocene 和 Hycat6 的金属离子杂质的影响, 延长推进剂药浆使用期和提高推进剂的贮存稳定性^[6]。

这类催化剂中还有液体 1, 3-二(二茂铁基)丁烯-1 燃速催化剂(2.2), 它也是一种不易挥发的高燃速催化剂。早在 1971 年, Combs 等人研制了(2.2), 并作为 CTPB 推进剂的弹道性能调节剂^[7, 8]。最近, Slobodon 又将(2.2)用作 HTPB 推进剂的燃速催化剂, 在 6.86MPa 压力下, 该推进剂的燃速高达 45mm/s, 火箭发动机试验表明, 该推进剂具有较好的物理化学性能重现性^[9]。

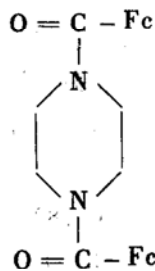
三、几种引人注目的新型二茂铁类燃速催化剂

1. 1, 1-双(二茂铁基)酮

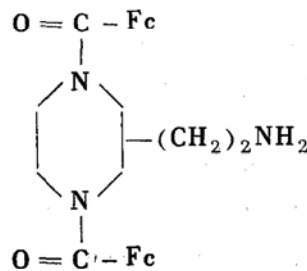
1, 1-双(二茂铁基)酮(3.1)是一种高熔点(m.p. 206—208℃)、高铁含量(Fe, 28.9%)和抗氧化性能好的二茂铁类燃速催化剂。Stephens 将(3.1)用于 HTPB 推进剂, 添加 2% 后推进剂燃速为 46.2mm/s; 而添 2% Catocene 的相同推进剂的燃速仅为 33.5mm/s (压力均为 6.86MPa)。上述二种推进剂在 52℃ 温度下, 存放 4 周后, (3.1) 无重量损失, 而 Catocene 有重量损失且存在低温结晶的问题^[10]。



(3.1)



(3.2)



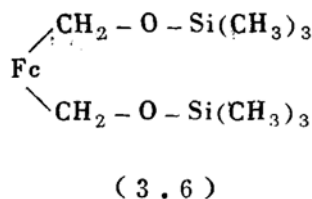
(3.3)

2. 二茂铁哌嗪衍生物

美国海军部 Johnson 等人制备了 1, 4-二(二茂铁酰基)哌嗪(3.2)和 1, 4-二(二茂铁酰基)-2-氨乙基哌嗪(3.3)等燃速催化剂。测得(3.2)和(3.3)在 65.5℃ 和 5mm 真空下的半衰期均为 1 年, 而 Catocene 和 Hycat6 在相同条件下的半衰期分别为 2.5 和 6 个月。因此, 他们声称二茂铁哌嗪衍生物是一类无挥发的潜在的燃速催化剂^[11]。

3. 1, 1'-二(缩水甘油醚甲基)二茂铁

Kishore 等人制备了 1, 1'-二(缩水甘油醚甲基)二茂铁(3.4)作为 CTPB 推进剂的键合剂; 同时, 兼作弹道性能调节剂、交链剂和固化剂^[12]。



4. 含硅烷基的新型二茂铁类燃速催化剂

械性能^[13]。他们用溶解度试验和 IR 法(见图 1)研究 (3.6) 的键合能力和键合位置,其结果表明 (3.6) 比 1, 1'-二(甲基甲氧基)二茂铁 (3.7) 具有更好的键合能力。从图 1 可见, (3.6) 1250cm^{-1} 处的 $-\text{SiCH}_3$ 伸展振动吸收峰, 在 (b) 中就位移到 1230cm^{-1} 处。这说明在键合时, 涉及到 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基团; 而 $-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸展振动无变化, 这说明键合作用不发生在甲基的位置。另外, AP 的 ClO_4^- 弯曲振动 (620cm^{-1}), 在 (b) 中位移到 650cm^{-1} (吸收强度极低, 几乎消失), 这就说明在键合时还涉及到 ClO_4^- 。因此, AP 和 (3.6) 各自通过 ClO_4^- 和硅中心的相互作用。

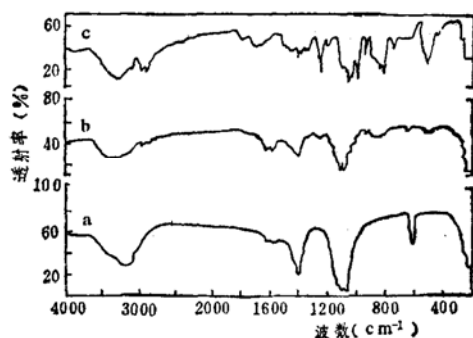
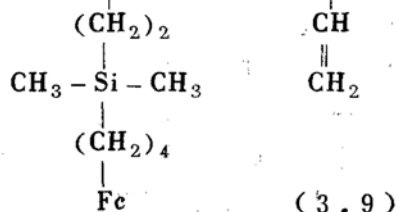
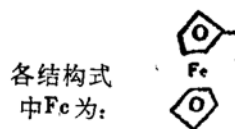
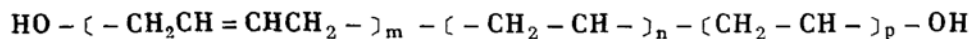


图1 AP (a), 50%AP + 50% (3.6) (b) 和 (3.6) (c) 的红外光谱图

5. Butacene

最近, Raynal等人通过有机硅二茂铁衍生物(3.8)与低分子量的HTPB的碳-碳双键的硅氢化反应, 制备了Butacene的新型功能预聚物(3.9)[14]。



(3.9) 能保持推进剂要求的较低的玻璃化温度和羟基的作用。用(3.9)部分或全部代替R45M HTPB,可制造复合固体推进剂,其结果表明(3.9)与常用的二茂铁类增塑剂(NBF和Catocene等)一样具有较高的燃速催化活性,压力指数小于0.5。更重要的是二茂铁基连接

在预聚物分子链上,因而不会迁移。而且,由于增加高分子的支链度,使之不易发生低温结晶,使推进剂具有较好的贮存性能。因此,Paynal声称Butacene是高燃速复合固体推进剂的一类最好的燃速催化剂。

四、二茂铁类催化剂的挥发性和对AP及 推进剂热分解的催化作用

易挥发的二茂铁衍生物蒸汽和AP粉尘混合时,对静电是高敏感的。当AP加到推进剂混合料中时,在混合料的上方,形成AP粉尘。若这类催化剂在65.5℃和5mm真空下易挥发出来,那末,混合操作就存在危险性。为此,美国海军武器中心的Tomba用TG来测定二茂铁衍生物的热挥发半衰期^[15]。其结果,测得(3.2)、(3.3)、二茂铁乙醛偏二甲基胺(4.1)、二茂铁基(二甲基胺乙基)酮(4.2)、1-二茂铁甲酰基-4-甲基哌嗪(4.3)、4,4'-二(二茂铁基)戊酸(4.4)、双(2-二茂铁基乙基)二硫化物(4.5)、Catocene和Hycat6九种催化剂的半衰期依次为1小时、2.5小时、2.5个月、1年、1年、1年、1年、0.5年和2.5个月。

半衰期($T_{0.5}$)是表示催化剂样品热挥发至一半(即挥发分数 $\alpha=0.5$)所需的时间。在接近100℃, $\alpha=0.5$ 时,二茂铁衍生物 $T_{0.5}$ (小时)较短,应拒绝使用;而在150℃以上, $\alpha=0.5$ 时,化合物 $T_{0.5}$ (月)较长,可作进一步研究。几种二茂铁衍生物在真空下的动态TG曲线表明:(4.1)的 $T_{0.5}=1$ 小时;(4.3)的 $T_{0.5}=2.5$ 月;Hycat6的 $T_{0.5}=0.5$ 年;(3.2)的 $T_{0.5}>1$ 年。

因此,从上述九个二茂铁衍生物的半衰期看来,只有(4.1)和(4.2)二种催化剂在65.5℃的真空下易挥发,在与AP混合操作时,存在危险性,应禁止使用。

二茂铁衍生物与AP混合时的相互作用,用DSC方法比TG更合适。其研究结果指出,催化剂与AP混合,降低活化能(E)和缩短 $T_{0.5}$ 。这是由于Catocene和Hycat6与AP相互作用,而降低AP热稳定性的缘故,也表明它们对AP的热分解具有较高的催化活性。从DSC曲线可见二茂铁衍生物吸热分解峰和AP升华吸热峰,在混合物中相互作用而变为放热峰,并位移到较低的温度,这也说明Catocene和Hycat6对AP热分解具有催化作用。

日本防卫厅的大弓义夫等人用DTA研究氧化铁和二茂铁衍生物对AP-HTPB推进剂热分解的催化作用^[16]。其研究结果表明氧化铁与二茂铁衍生物对AP-HTPB推进剂的热分解催化机理是不同的。氧化铁的催化作用表现在AP-HTPB推进剂热分解温度的降低(约降低64度)。另外,大弓义夫用DTA测得空白,添加 Fe_2O_3 、NBF、DMF(二甲基二茂铁)和DNBF(二正丁基二茂铁)的推进的热分解活化能分别为223.5, 195, 158.5, 157和137kJ/mol,这说明二茂铁衍生物的催化作用主要取决于活化能的降低。由此可见,二茂铁衍生物在气相中的催化作用更为重要。

另外,日本宇航事业部的桑原卓雄用显微照相和微量热电偶测定燃烧带温度分布的方法来研究含有NBF的AP-HTPB推进剂燃烧反应中决定速率的步骤,其研究的结果表明,添加NBF可增加气相反应速率^[17]。

虽然桑原卓雄的研究方法与大弓义夫的DTA方法不同,但研究结果是一致的。他们都有力地支持Pittman和森本国雄关于二茂铁类燃速催化剂主要在气相中起作用的观点^[18, 19]。

五、结 束 语

近十多年来,推进剂化学研究者一方面在已研究成功的Catocene等液体二茂铁类燃速催化剂上,继续进行推广应用和克服它们迁移、挥发、易氧化和工艺使用期较短等问题的研究,取得了较大的进展;另一方面,努力探索综合性能更优的多功能的二茂铁类燃速催化剂,例如(3.1)、(3.2)等是一类无挥发和不易氧化的有希望的催化剂,Butacene可兼作粘合剂,(3.6)可兼作键合剂和能量添加剂等,取得了不少新的进展。

从发展趋势看来,可以预料,今后仍将在上述两个方面继续进行研究,但重点将放在综合性能优越的多功能的二茂铁类燃速催化剂的研究方面。例如将合成一系列含硅烷基、二氟胺基以及碳硼烷等的单核或多核二茂铁类燃速催化剂,使它们对推进剂的内弹道性能、能量、工艺、力学以及贮存性能等都有所改善,进一步提高固体推进剂的综合性能,以满足各种战略和战术武器的更高要求。

参 考 文 献

- (1) 黄根龙,唐松青,丁宏勋:《推进技术》3, 43—54(1982).
- (2) MIL-C-85493 (AS), 6 October 1981.
- (3) Asahi Chemical Industry Co. Ltd. Jpn. Kokai Tokyo Koho Jp 81, 155, 092 (1981).
- (4) Kubota, N., Propellants, Explosives, Pyrotechnics 12, 183—187 (1987).
- (5) Mitchell, P.H. and Melvin, W.S.: Statutory Invent. Regist. US 305 (1987). C.A.107, 117902 (1987).
- (6) Rudy, T.P. and Nakagaiva, T.W.: U.S. 4, 166, 045(1979).
- (7) Combs, C.S. and Stephons, W.D.: U.S. 3, 564, 034 (1971).
- (8) Ashmore, C.I. et al: U.S. 4, 108, 696 (1978).
- (9) Slobodon, V. Naueno-Tec. Pregl, 36(7), 13-16(1986).
- (10) Stephens, W.D.: U.S. 4, 318, 760(1982).
- (11) Johnso, N.C. et al: U.S. Pat. Apple US 351, 711(1982).
- (12) Kishore, K. et al: J. Polym. Sci. Polym. Lett. Edition 22, 607-610(1984).
- (13) Kishore, K. and Rajalingain, P.: J. Polym. Sci.: Polym. Lett. 24, 471-476(1986).
- (14) Raynal, S. and Doriath, G.: AIAA-86-1594.
- (15) Tompa, A.S.: Thermochemica Acta 77, 133-150(1984).
- (16) 大弓義夫等:工業火薬協會誌42(3), 144-145(1981).
- (17) 桑原卓雄:工業火薬協會誌47(2), 61-65(1986).
- (18) Pittman, C.U.: Journal 7(1), 328-334(1969).
- (19) 森本国雄等:工業火薬協會誌34(6), 329-333(1973).

RECENT ADVANCES IN THE RESEARCH OF FERROCENE DERIVATIVES AS BURNING RATE CATALYSTS

Huang Genlong Tang Songqing Ding Hongxun

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: In this paper, a review on recent advances in research of ferrocene derivatives as burning rate catalysts is presented. Several noticeable, useful and lately developed types of burning rate catalysts are emphatically introduced. The research of the volatilization of the catalysts and the catalytic action of the catalysts on the thermal decomposition of AP or solid propellants are also involved. Finally, the development tendency of ferrocene derivatives as burning rate catalysts is discussed.

Keywords: Ferrocene, Combustion catalyst of propellant, Composite solid propellant, Thermolysis, Review

REVIEW ON BURNING RATE CHARACTERISTICS AND COMBUSTION MECHANISMS OF CMDB PROPELLANTS

Cao Taiyue

(National University of Defence Technology)

Abstract: An overall review on burning rate characteristics and combustion mechanisms of AP and HMX-CMDB propellants is presented in this paper. Being composite modified double-base propellants and highly heterogeneous in surface structure, these propellants are different from each other in the combustion wave structures of gas phase, combustion mechanisms and burning rate characteristics. The Kubota's combustion model for AP-CMDB propellants has not been changed since 1976, but that for HMX-CMDB has been considerably improved recently.

Keywords: Propellant burning rate, Combustion property of propellant, Modified composite double-base propellant, Review