

燃速催化剂与固化催化剂的交叉作用

冯增国 侯竹林 董 峰 白木兰

(北京理工大学化学系)

摘要: 本文研究了燃速催化剂与固化催化剂的交叉作用。作为燃速催化剂的有机和无机铅盐都程度不同地催化端羟基聚醚 (HTPE) 与多异氰酸酯 (PAPI) 的固化反应。有机铅盐的催化活性优于无机铅盐。水杨酸铅 ((LS) 和邻氨基苯甲酸铅 (OAB-Pb) 中的活泼氢不干扰固化反应的进行。这种交叉作用对于简化推进剂的制造工艺过程是有利的。

主题词: 固体推进剂添加剂, 催化剂, 固体火箭推进剂

一、前 言

硝酸酯增塑的聚醚推进剂 (NEPE) 和复合改性双基推进剂 (CMDB), 是当前高能固体推进剂的两个主要品种。由于采用柔顺性良好的高分子聚醚作为粘结剂, NEPE还具有优良的低温力学性能。固化反应的适应期和压力指数是影响推进剂制造工艺和药柱燃烧性能的主要因素。对含有环四甲基四硝胺 (HMX) 的NEPE和CMDB来说, 压力指数偏高是使用过程中的关键技术问题。人们在CMDB中加入少量的有机和无机铅盐作为燃速催化剂, 降低压力指数, 改善燃烧性能, 取得良好效果^[1~3]。而在NEPE中, 粘结剂本体的固化反应需要在催化剂的作用下才能顺利进行。我们发现可作为燃速催化剂的有机和无机铅盐, 同样可作为固化催化剂使用, 获得良好的固化样品。

下面报道部分有机和无机铅盐对HMX热分解的催化效果和对HTPE与PAPI固化反应的催化作用。

二、实 验

有机和无机铅盐, 均为市售化学和分析纯试剂。端羟基聚醚 (HTPE), 数均分子量3000~3469, 羟基数均官能度1.75~2.01。多异氰酸酯 (PAPI), 分子量360, 官能度2.56。钝感硝化甘油 (DNG), 自制, 纯度>99.8%。

用DTA测定燃速催化剂对HMX热分解效果, HMX和铅盐的用量为9:1。测量时控制升温速度10℃/min; 氮气流量200ml/min。

用旋转粘度计测定固化催化剂对粘结剂本体固化反应的催化效果——按R=1.05的要求, 称取HTPE, PAPI和DNG, 用水浴恒温在50±1℃, 之后加入固化催化剂。有机或无机铅盐的用量范围是0.94%—0.18%。以测得的粘度随固化时间的变化来衡量催化效果和适应期长短。

三、结果与讨论

在固体推进剂中加入HMX,是提高能量的重要手段,但使得推进剂压力指数升高^[4]。通过对比可以看出NEPE和CMDB在组成上是相近的。这就为借鉴CMDB推进剂研制过程中发展的燃烧理论和方法来研究NEPE推进剂奠定了基础^[5]。HMX使CMDB推进剂压力指数升高的原因是(1)有一使燃速对气相反馈热依赖性增加的固-液相变吸热过程;(2)HMX热分解存在与压力有关的自动催化反应。如果加入的燃速催化剂能催化HMX于固相热分解,并能抑制自动催化反应,将对调节压力指数起到重要作用。作者认为上述结论也适用于HMX-NEPE推进剂,只是由于不同类型推进剂的燃烧机理有所不同,这两种作用的影响程度不同而已。

有机铅盐邻氨基苯甲酸铅-甲苯二异氰酸酯(OAB-Pb-TDI)和无机铅盐碳酸铅(PbCO_3)及锡酸铅——甲苯二异氰酸酯(PbSnO_3 -TDI)对HMX热分解的催化效果分别如图1和图2所示。

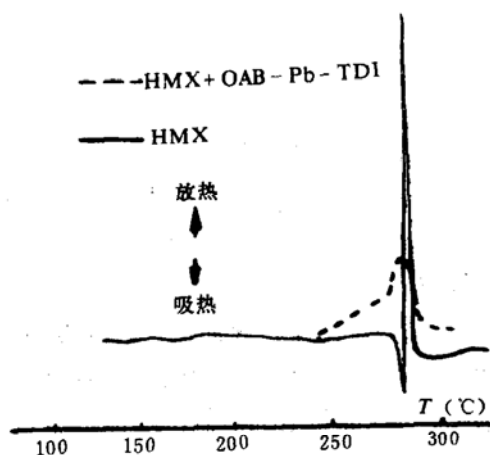


图1 OAB-Pb-TDI对HMX热分解的催化作用

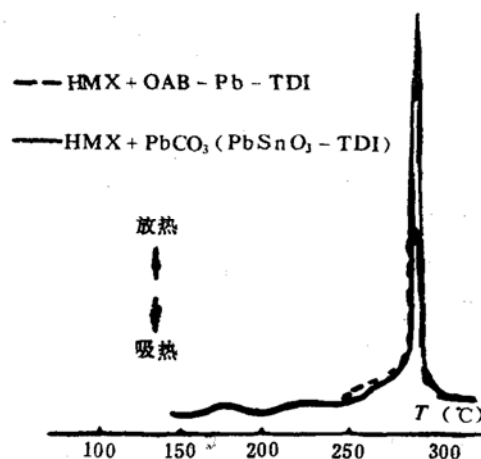


图2 OAB-Pb-TDI与 PbCO_3 (或 PbSnO_3 -TDI)催化效果的比较

如图1所示,OAB-Pb-TDI大约在230°C左右便使固态HMX开始分解。分解过程中不出现明显的熔化现象,因而对HMX热分解有显著的催化作用,预计压力指数会有较大幅度的降低。通过对比可以看出, PbCO_3 和 PbSnO_3 -TDI与OAB-Pb-TDI的催化效果基本相同。而非还原型的有机铅盐OAB-Pb对HMX热分解的催化效果优于还原型的OAB-Pb-TDI^[5]。

在NEPE固体推进剂的制造过程中,固化催化体系是影响固化反应适应期的重要因素。对于HTPE与异氰酸酯的固化交联反应,人们常用的固化催化体系是乙酰丙酮铁(FeAA),二月桂酸二丁基锡((T-12)和三苯基铋(TPB)^[6~8]。而对于燃速催化剂与固化催化剂之间交叉作用的研究,文献中的报导甚少^[9,10]。我们发现可作为燃速催化剂的有机和无机铅盐,都程度不同地催化HTPE与PAPI的固化反应。下面是部分固化催化体系的粘度时间谱。

从图3~5可观察到,三种燃速催化剂对HTPE与PAPI固化反应的干扰作用,导致整个固化系统的粘度随时间发生明显的变化。这或许也就是在采用化学交联反应的推进剂制造过

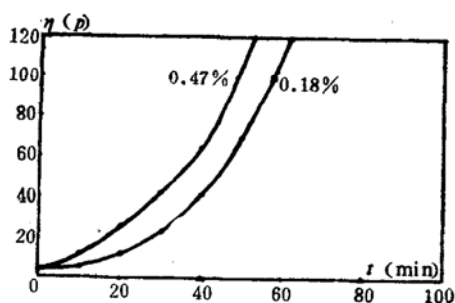


图3 OAB-Pb固化催化体系的粘度时间谱

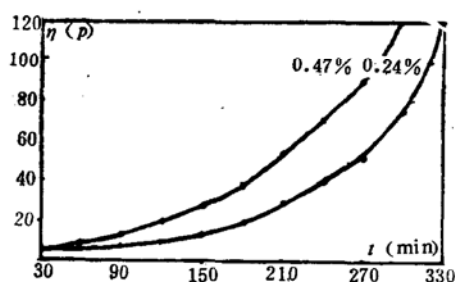


图4 PbCO₃固化催化体系的粘度时间谱

程中,引入燃速催化剂等工艺附加物后,适应期缩短,加工性能变差的原因之一。以上燃速催化剂与固化催化剂的交叉作用,对NEPE推进剂的制造过程是有利的。可以利用这一特点,用铅盐取代主催化体系,如T-12或TPB,达到既调节燃速,又催化固化反应,简化工艺过程的目的。

如上述各图所示,有机铅盐OAB-Pb催化固化反应的活性最强,其顺序依次为OAB-Pb>PbCO₃>PbSnO₃-TDI。这一活性顺序同它们对HMX热分解的催化效果是一致的。原因可能是在固化催化过程中,有机铅盐在整个系统内的溶解度较大,使反应尽可能是在均相催化的条件下进行。而PbCO₃和PbSnO₃-TDI在粘结剂部分几乎是不溶的,固化反应是非均相催化过程。在固化后的样品中,有机铅盐与HMX或其它成份的相容性较好,因而催化HMX等热分解的效果也较显著。在其它铅盐中也观察到类似现象。水杨酸铅(LS)和硝酸铅(LN)也是常用的推进剂燃速催化剂^[1,2,4],它们同样程度不同地催化HTPE与PAPI的固化反应。其催化活性也是有机铅盐LS大于无机铅盐LN,结果如图6和7所示。

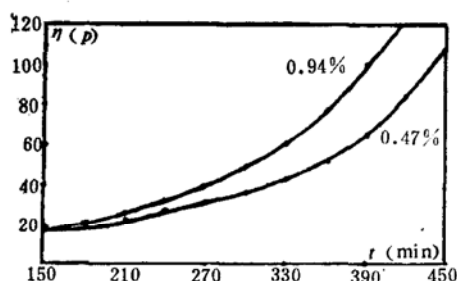


图5 PbSnO₃-TDI固化催化体系的粘度时间谱

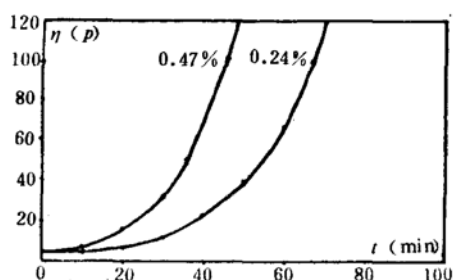


图6 LS固化催化体系的粘度时间谱

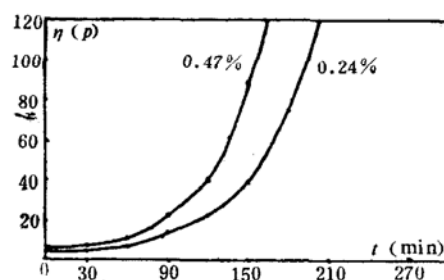


图7 LN固化催化体系的粘度时间谱

在有机铅盐OAB-Pb和LS的分子中含有带活泼氢的基团NH₂和OH。从图3和6中观察到,由于这两种有机铅盐的催化活性强,粘度在短时间内发生急剧的变化,其粘度时间谱明

表1 铅盐对固化反应适应期的影响

铅 盐	用 量 (%)	适应期 (min)
LS	0.47	42
	0.24	63
OAB-Pb	0.47	44
	0.18	52
LN	0.47	145
	0.24	183
PbCO ₃	0.47	255
	0.24	305
PbSnO ₃ -TDI	0.94	366
	0.47	414

显不同于用间苯二酚作钝感剂的DNG增塑的固化系统粘度时间谱,因此活泼氢几乎不干扰固化反应的进行。这表明OAB-Pb和LS催化HTPE与PAPI的固化反应,不但活性高,而且选择性也强。

从以上各图可以看出,随着固化反应的进行,当出现凝胶化时,粘度剧增。如果把出现凝胶化时的时间 t_g 定为固化反应的适应期,显然是不合适的,因为这样无论在确定和测量时都会遇到困难。通常地做法是把固化反应适应期的最大粘度标准定为 $8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 〔6〕。表1分别列出各种铅盐的适应期。从中可以看到各固化催化体系的适应期依次为:

$$\text{PbSnO}_3\text{-TDI} > \text{PbCO}_3 > \text{LN} > \text{OAB-Pb} \sim \text{LS}$$

而其催化活性顺序正好相反。

四、结 论

1. 可作为燃速催化剂的有机和无机铅盐,都程度不同地催化HTPE与PAPI的固化反应。
2. 通常有机铅盐的催化活性优于无机铅盐。LS和OAB-Pb中的活泼氢不干扰固化反应的进行。
3. 燃速催化剂与固化催化剂的交叉作用对于简化制造工艺过程是有利的。

参 考 文 献

- (1) Raman, K.V.et al.; Ballistic Modification of Composite Modified Double-Base Propellants Containing Ammonium Perchlorate, Prop.Expl.Pyrote., 12, 1987. 13.
- (2) Cai Yufan; Combustion Mechanism of Double-Base Propellants with Lead Burning Rate Catalysts, Prop.Expl.Pyrote., 12, 1987, 209.
- (3) 侯竹林等: 复合改性双基燃速特性的研究,《重庆全国燃烧理论讨论会文集》, 1979.11.
- (4) 白木兰, 董峰: 三种新型催化剂对HMX热分解的催化作用研究,《兵工学报·火炸药分册》, (2), 1988, 50.
- (5) 戴建吾等: 固体推进剂中粘结剂的固化催化研究,《兵工学报·火炸药分册》, 1988, 5.
- (6) 李学同等: 乙酰丙酮铁存在下多元醇混合物与甲苯二异氰酸酯聚合反应的热力学研究,《北京工业学院学报》, 7, 1987, 9.
- (7) 李一苇: 低温不脆变的高能推进剂NEPE,《国外兵器技术》, 总126 (化工类5), 1984. 1.
- (8) Nahlovsky, B.D.and Zimmerman, G.A.; Catalysis of Diol Propellant Binder Cure Reactions with Isocyanates, Proceedings of 18th International Conference of ICT, 1987, p.39-1.
- (9) 获原丰等: 有机铁化合物对AP-HTPB复合推进剂燃速和药浆粘度的影响,《工业火药》, 49(2), 1988, 119.

ssure great heat flux rocket engines. After analyzing the hydrogen-oxygen-hydrocarbon tripropellant rocket engine, we recognized that the heat flux is $1/3$ to $1/2$ that of hydrogen-oxygen propellant rocket engine with the same thrust. The gas-side wall temperatures satisfy completely the design request which are lower than 800K. But the pressure drop is so large as unfavourable to the hydrogen pump.

Keywords: Multifuel engine, Rocket combustion chamber, Heat transfer, Computation

EXPERIMENT AND ANALYSIS ON THERMAL STRESS IN GRAPHITE THROAT LINER OF NOZZLE

Liu Jiandong

(The 810th Research Institute)

Abstract: With technical problems met in development of motors, the temperature and the stress distributions in graphite throat liner of nozzle in solid rocket motors and the factors to effect them are brielly discussed in this paper. Several notables in design of nozzles are also proposed.

Keywords: Rocket engine nozzle, Nozzle throat, Stress analysis, Temperature distribution, Solid rocket engine, Design

THE CROSS ACTION BETWEEN BURNING RATE AND CURING REACTION CATALYSTS

Feng Zengguo Hou Zhulin Dong Feng Bai Mulan

(Beijing Institute of Technology)

Abstract: A study on the cross action between burning rate and curing reaction catalysts is presented in this paper. All organic and inorganic lead salts catalyze to some extent the curing reaction of hydroxy-terminated polyethers (HTPE) with polyisocyanate (PAPI). The catalytical activity of organic lead salts is better than that of inorganic lead salts. It appears that the active hydrogen in lead salicylate and lead o-amino benzoate does not interfere with the curing reaction. The cross action is useful for simplifying the propellant manufacturing process.

Keywords: Additive of solid propellant, Catalyst, Solid rocket propellant