

几种双核二茂铁衍生物挥发 迁移性能的比较

王景津 张佩秋 杨蕴华 何云梅

(航空航天部31所)

摘要: 本文比较了几种有代表性的双核二茂铁衍生物与单核二茂铁衍生物的挥发迁移性能与迁移对燃速的影响。结果表明迁移较之挥发是一种主要的影响。双核二茂铁衍生物比单核的迁移慢,在包复层中的共容增塑量低,但它迁移至包复层中的实际铁含量比单核的高。当推进剂中铁含量相同时,双核二茂铁衍生物的燃速催化效能比单核的高。从迁移性能与燃速催化效能来看,双核二茂铁衍生物中以DPFB为好。

主题词: 二茂铁衍生物, 汽化, 迁移, 固体推进剂添加剂, 推进剂燃速

一、前 言

国内外都在研究解决二茂铁类燃速催化剂在固体推进剂中的挥发迁移问题。改变二茂铁衍生物的结构来改进它们的挥发迁移性能,这是重要的解决途径之一。通常通过增长二茂铁衍生物取代基的碳链、单核二茂铁衍生物桥结为双核甚至多核的二茂铁衍生物或将二茂铁结构引入粘合剂主链系统,以此来减轻或克服二茂铁类燃速催化剂的迁移问题。据报道法国推出一种能解决迁移、晶析问题的新型燃速催化剂“布托辛”(Butacenes),它为含活性羟基。由有机硅烷二茂铁衍生物与低分子量端羟基聚丁二烯接枝而得的预聚物^[1]。

鉴于目前普遍使用的燃速催化剂叔丁基二茂铁(TBF)的缺陷,科学院上海有机所与内蒙古大学研制的性能较好的长链单核二茂铁衍生物,如AF、RF、FBB,我们已报告了它们的挥发迁移性能比较的结果^[2]。

北京工业学院^[3]与上海有机所最近又合成了多种均链桥结的双核二茂铁衍生物。本文研究比较了其中几种代表性的双核二茂铁衍生物和单核二茂铁衍生物TBF、AF的挥发迁移性能以及它们的迁移对燃速的影响。

二、实 验

1. 挥发实验

挥发迁移实验的试样配方含二茂铁衍生物2%,高分子组份8.3%,增塑剂3.1%,无机固体组份约87%。

推进剂试样的尺寸为 $120 \times 30 \times 5 \text{ mm}^3$,悬挂在真空干燥箱中。50℃下每天抽真空12~15

小时,真空度为1333~2666Pa,其余时间停泵,系统密闭,维持一定真空度,定时取样分析试样中铁含量的变化。以扣除金属铝粉中无机铁(0.024%)后的有机铁含量的变化来表示试样中二茂铁衍生物含量的变化。

2. 迁移实验

尺寸为 $120 \times 30 \times 5 \text{ mm}^3$ 的推进剂试样,用丁羟片双面包复(丁羟片配方为高分子组份76.7%,增塑剂18.6%,其余为无机固体组份),使试样重与包复片重之比为定值(2.10:1),然后两面加玻璃片并固定,置 50°C 水烘箱中,定时取样分析与测定燃速。

3. 铁含量测定

采用碳基水杨酸分光光度法测定经酸法消化的试样中铁含量的变化^[2, 4]。取样与分析详见资料^[2]。

三、结果与讨论

挥发迁移实验比较的几种二茂铁衍生物列于表1。

表1 二茂铁衍生物一览表*

试样	名 称	代 号	化 学 式	分子量	铁含量 (%)	
					理 论	实 测
1	叔丁基二茂铁	TBF	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Fe}$	298.2		20.66
2	正辛酰基二茂铁	AF	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{OFe}$	312.2	17.89	17.43
3	双(甲基二茂铁基)甲烷	DNFM	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{Fe}_2$	412.1	27.10	27.10
4	双(乙基二茂铁基)丙烷	DEFP	$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{Fe}_2$	468.2	23.85	23.30
5	双(丙基二茂铁基)丁烷	DPFB	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Fe}_2$	510.3	21.89	21.50

* 二茂铁衍生物样品与有关数据由北工与有机所提供,顺致谢意。TBF为混合物以主要组分二元物表示化学式与分子量

1. 挥发性能的比较

图1是几种二茂铁衍生物在强化挥发的实验条件下其含量随时间的变化。TBF、AF均有不同程度的挥发,以TBF为最大。双核二茂铁衍生物的挥发比单核的小得多。

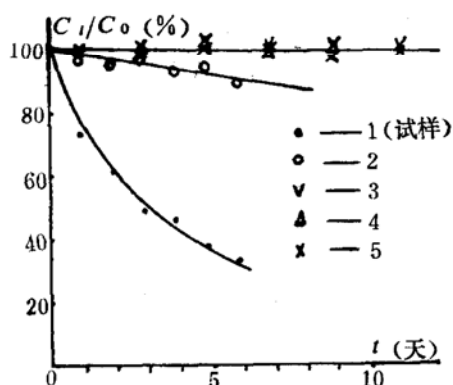


图1 二茂铁衍生物含量与挥发的时间关系(试样号与表1相对应)

表2 迁移率与共容增塑量

试 样	迁移率 (%)	共容增塑量 (mol/kg)
1	0.84	0.134
2	0.75	0.106
3	0.77	0.081
4	0.76	0.075
5	0.76	0.065

2. 迁移性能的比较

图2为试样迁移实验中二茂铁衍生物随时间的相对含量变化。开始二茂铁衍生物快速迁移，随之减慢，直至达到动态平衡。由图可见试样中二茂铁衍生物迁移速率的大小为 $TBF > AF > \text{双核二茂铁衍生物}$ 。迁移达到平衡所需时间，单核的10天左右，双核的需25天。迁移速度的快慢，主要表征迁移过程中的变化，而迁移性能的优劣应考虑迁移的快慢与最终的迁移量。二茂铁衍生物迁移达平衡终态的几项表征值列于表2。现分述如下：

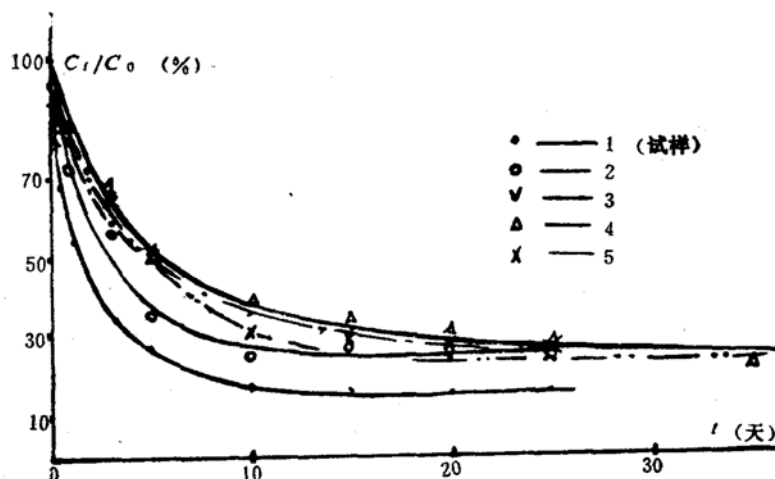


图2 试样中二茂铁衍生物含量与迁移时间关系

(1) 迁移率

迁移率为迁移平衡时二茂铁衍生物迁移入包复层中的量与推进剂试样中的原始量之百分比。由于推进剂试样迁移前后的重量变化很小，因此迁移率以下式表示：

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} (\%)$$

式中 ΔC 二茂铁衍生物的迁移量

C_0 试样中二茂铁衍生物的原始含量

C_e 推进剂试样中二茂铁衍生物的平衡含量

迁移率表示迁移终态时包复层中的二茂铁衍生物占推进剂中的二茂铁衍生物原始总量的百分数。凡迁移率越大者，则该二茂铁衍生物迁往包复层中的相对量越大。由图2与表2可知除TBF较大外，其余的约为76%。从迁移率来看，AF比TBF大有改善，与双核二茂铁衍生物差不多，但它迁移比双核的快、原始铁含量低。因此，AF不及双核二茂铁衍生物。双核二茂铁衍生物彼此差别不大。

(2) 共容增塑量

我们定义共容增塑量为迁移达平衡时，二茂铁衍生物共容在包复层中的1000克“固体溶剂”中的摩尔数。所谓“固体溶剂”指包复层（或推进剂中）对二茂铁衍生物的迁移、“溶入”起主要作用的高聚物、增塑剂等有机固体组份的总称。在1000克包复层的“固体溶剂”中迁移可达的最大摩尔数我们称之为“共容增塑限量” m_{max} 。共容增塑量或限量以下式表示：

$$m \text{ (或 } m_{max}) = \frac{1000 N_2}{G_2} = \frac{1000(C_0 - C_e)W_1}{n \times 55.84} \times \frac{1}{W_2 X_2}$$

式中 N_2 二茂铁衍生物在包复层的“固体溶剂”中的摩尔数（或 m_{max} 时为最大摩尔数）

G_2 包复层中“固体溶剂”的质量，g

C_0 推进剂试样中二茂铁衍生物的原始百分含量

C_e 迁移平衡时推进剂试样中二茂铁衍生物的百分含量

W_1 推进剂试样的质量，g

W_2 包复层的质量，g

X_2 包复层中“固体溶剂”的百分含量

n 每克分子二茂铁衍生物中含铁的克原子数

共容增塑量除与二茂铁衍生物的结构、性能有关外，还与推进剂、包复层中高聚物等有机组分的结构、含量及推进剂和包复层的重量比有关。共容增塑量（或限量）是反映二茂铁衍生物迁移终态的量，又表示迁移所受“拉力”的大小。在有关条件相同时，凡共容增塑量越大者，则该二茂铁衍生物越易迁移，迁入包复层的量越大。迁移是受二茂铁衍生物分子量、它们在推进剂与包复层间的浓度差、两相接触的面积、接触面受压的状态及环境温度等影响的扩散过程。二茂铁衍生物的分子量从 1 至 5 依次增大，当它们在推进剂中的含量均为 2% 时，则摩尔数从 1 至 5 依次减少。因此二茂铁衍生物在推进剂中百分含量一定时，凡分子量越小者其浓度高，自然迁移快，共容增塑量大。与单核二茂铁衍生物迁移至包复层中的实际铁当量是其共容增塑量的两倍。但由于推进剂中双核二茂铁衍生物的原始铁含量比单核的高，迁移后留存的铁也高些。综上所述，可以认为迁移大小是 $TBF > AF > \text{双核二茂铁衍生物}$ 。双核二茂铁衍生物中以分子量大者为好。

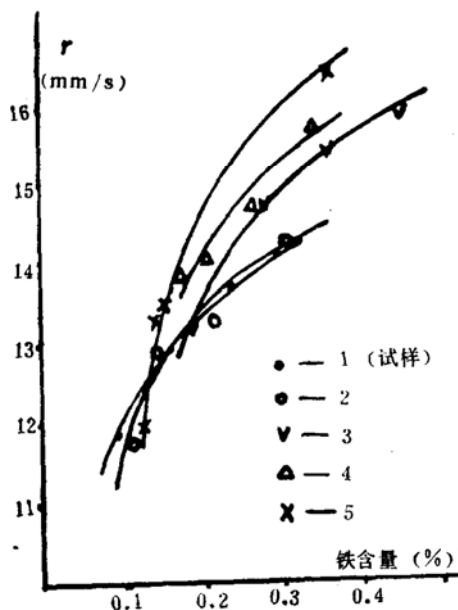


图 3 推进剂燃速与铁含量的关系

的高，迁移后留存的铁也高些。综上所述，可以认为迁移大小是 $TBF > AF > \text{双核二茂铁衍生物}$ 。双核二茂铁衍生物中以分子量大者为好。

3. 二茂铁衍生物迁移对推进剂燃速的影响

为比较各种二茂铁衍生物的挥发迁移性能，挥发与迁移实验都是在人为强化的条件下进行的。推进剂实际是常压密闭贮存。实验表明，即使在高负压的条件下挥发除 TBF 较明显外，其余燃速催化剂则不明显。迁移较之挥发是一种主要的影响。因此只将二茂铁衍生物迁移后的总铁含量（包括无机铁）对推进剂燃速影响示于图 3。

由图 3 可见，迁移对推进剂燃速影响显著。 TBF 和 AF 的实验点是两条很接近的弧线，它们对燃速催化剂效能相当。当铁含量相同时，双核二茂铁衍生物对燃速的催化效能比单核的高，其中尤以分子量大者为佳。

四、结 束 语

1. 推进剂中二茂铁衍生物的迁移较之挥发是一种主要的影响。迁移快慢: $TBF > AF >$ 双核二茂铁衍生物。双核二茂铁衍生物迁移慢, 在包复层中的共容增塑量低, 但它迁移至包复层中的实际铁量并不比单核的少。在被比较的几种双核二茂铁衍生物中, 以分子量大的较好。

2. 二茂铁衍生物的迁移对推进剂燃速有显著的影响。当铁含量相同时, 双核二茂铁衍生物对燃速的催化效能比单核的高, 尤以分子量较大的为好。

3. 在所比较的几种双核二茂铁衍生物中以DPFB的综合性能为好。

参 考 文 献

- (1) Raynal, S. and Doriath, G.: New Functional Pnepolymers for High Burning Rates Solid Propellants, AIAA-86-1594.
- (2) 王景津, 张佩秋等: 几种二茂铁衍生物挥发迁移性能的比较, 《推进技术》1985年第三期。
- (3) 吴艳钟: 新型燃速催化剂双烷基二茂铁衍生物的合成和应用, 北京工业学院研究生论文(1988)。
- (4) 张光中等: 长链烷基二茂铁燃速催化剂的合成及应用研究, 比色法测定二茂铁衍类燃速催化剂的迁移及挥发性能(1983)F837会议资料。
- (5) 徐思羽, 唐大森: 二茂铁衍生物在固体推进剂应用中的迁移问题, 《推进技术》, 1983年, 第三期。

THE COMPARISONS ON VOLATILITY AND MIGRATION OF SOME DERIVATIVES OF GEM-BIS (FERROCENYL) ALKANE

Wang Jingjin Zhang Peiqiu Yang Yunhua He Yunmei
(The 31st Research Institute)

Abstract: In this paper, volatility and migration of some representative derivatives of gem-bis (ferrocenyl) alkane (DMFM, DEFP and DPFB) and mono- (ferrocenyl) alkane (TBF and AF) are compared with each other, and the effects of migration on the burning rate are discussed. It is shown that migration is more important factor to effect burning rate than volatility and the effects of their migrations follow the order: $TBF > AF > \text{gem-bis (ferrocenyl) alkane}$. The migration rate and the capacity of compatible plasticization of gem-bis(ferrocenyl)alkane are lower than that of mono-(ferrocenyl)alkane, however the iron of the former (GBA) migrated into the liner is more than that of the latter (MA). When iron content in the propellant is the same, the former is better than the latter with respect to the catalytical effect on burning rate. In view of the migration performance and the catalytical effect on burning rate, DPFB is the best one among GBA.

Keywords: Ferrocene, Derivative, Vaporization, Migration, Additive of solid propellant, Propellant burning rate

SIMULATING COMPUTATION OF BURNING RATE TEMPERATURE SENSITIVITY OF COMPOSITE SOLID PROPELLANTS

Zhao Yin Tian Deyu
(National University of Defence Technology)

Abstract: Temperature sensitivity is one of the aspects in propellant combustion and ballistic properties. Based on our comprehensive combustion model of solid-propellant [2~5], AP particle diameters, particle diameter distributions, Al contents, Al particle diameters as well as the combustion pressures affecting solid-propellant burning rate temperature sensitivity σ_p are calculated. From these results, the following conclusions have been obtained: 1. the propellant bulk temperature affects mainly on the condensed phase reactions, but less on the gas phase reactions; 2. the temperature sensitivity σ_p varies notably with the AP particle size; and 3. increasing the Al content may lightly decrease σ_p , but the higher the pressure is, the smaller the σ_p .