

催化剂及加入方法对HTPB复合推进剂 燃烧性能的影响

李葆萱 江兴宏 王克秀

(西北工业大学)

涂永珍 王朝珍

(航空航天部42所)

摘 要: 通过热重分析(TG), 差热分析(DTA)、高压差热分析(HPDTA), 对三种催化剂(亚铬酸铜 C,C、铜的有机络合物TP和铜、铬、铅盐的混合物TX)、催化剂和胶的混合物、催化剂和高氯酸铵(AP)的混合物、催化剂与AP的共同结晶物(简称共晶)的热解特性进行了研究。还对配方相同, 仅催化剂加入方法不同的HTPB推进剂及不同部位、不同方法加入催化剂的AP-HTPB夹心件作了燃速测试。实验研究的结果表明: 三种催化剂对AP的凝相放热反应均有加速催化作用; 在AP结晶中加入催化剂的催化效率高于以混合方法加入催化剂的催化效率, 进而对其机理作了探讨。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 推进剂燃烧催化剂, 推进剂燃烧性能

THE EFFECT CATALYSTS AND THEIR ADDING METHOD ON COMBUSTION CHARACTERS OF AP/HTPB COMPOSITE PROPELLANTS

Li Baoxuan Jiang Xinghong Wang Kexu

(Northwestern Polytechnic University)

Tu Yongzhen Wang Zhaozhen

(The 42nd Research Institute)

Abstract: A series of experiments have been conducted to study the influence

本文1991年5月8日收到, 本课题是国家自然科学基金资助项目

of burning rate catalysts upon the combustion characters of the hydroxy terminated polybutadiene(HTPB) composite propellants. The catalysts being used are copper chromite(C.C), copper containing organic complex compound(TP), and a mixture of Cu, Cr, Pb salts(TX). The Catalyst is added into the propellant either by mixing with other components of the propellant or by doping with Ammonium Perchlorate(AP) through recrystallization. TG, DTA and HPDTA are used to study the thermal decomposition properties of the following samples: AP, HTPB binder, mixtures of catalysts and AP oxidizer, mixtures of catalysts and HTPB polymer binder, AP oxidizer doped with catalyst. The burning rates of AP/HTPB propellants and AP/HTPB sandwiches are measured, with the same composition and the same components but different adding method and position. The quenched surface of propellants gained by rapid depressurization is examined by X-ray photoelectron spectroscopy. It is found that these three catalysts can promote the exothermic reaction in the condensed phase of the AP oxidizer and that the catalyst doped in AP is more efficient in promoting the burning rate of the propellant. The following can also be concluded from this work: AP oxidizer doped with catalyst increase not only its contact area but also the reaction time with the catalyst. Some burning rate catalysts may have different catalytic mechanism if they are added into propellants in different way. The catalyst being doped into AP crystal can change the density of the AP crystal.

Keywords: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Combustion catalyst of propellant, Combustion property of propellant

一、前 言

复合固体推进剂燃速 r 及燃速压强指数 n 的调节虽有多种途径,但选用合适的催化剂仍是广泛应用的方法。寻求、研制高效的催化剂是今后固体推进剂研制者的研究内容。但如何提高催化剂的催化效率,使目前的HTPB复合推进剂燃烧性能突破现有的水平,则是固体推进剂燃烧研究的任务。

复合推进剂中的催化剂以往都是在药料混合过程中加入的。混合加入的催化剂一部分与AP表面接触,大部分混在粘合剂中。在文献(1)中确定,对AP的凝相反应起催化作用的燃速调节剂通过熔化粘合剂的流动携带增加了与AP的接触程度,从而提高了催化作用。由此我们推断,若将催化剂加入到AP晶粒内,可使催化剂与AP接触紧密,并增大接触面积,催化效率应有提高。本文着重研究了用混合方法和在AP结晶过程中加入催化剂这两种不同的催化剂加入方法对HTPB推进剂燃烧性能的影响。这一研究可为HTPB推进剂燃速调节提供新的途径。

二、实验及结果分析

为了确定三种催化剂对HTPB推进剂燃速调节的机理,我们作了HTPB胶、催化剂+HTPB胶、AP、AP和催化剂的混合物、含催化剂的AP共晶样品的TG和DTA分析。通过上述热分析看出三种催化剂,特别是共晶方式加入的催化剂对AP分解的催化作用最为明显。进而作了高压差热分析,研究了催化剂及其加入方法对在不同压强下AP分解特性的影响。

为了研究催化剂在燃烧过程中的作用部位及不同加入方法对燃烧的影响,还测定了夹心件的燃速和用不同方法加入催化剂所制成的HTPB复合推进剂的燃速。

1. 推进剂组分的热分析

为了确定三种催化剂对HTPB复合推进剂基本组元的作用,做了HTPB粘合剂、催化剂加HTPB粘合剂、AP、AP和催化剂的混合物及AP与催化剂的共晶物等样品的热重和差热分析,并作了后三种样品的高压差热分析。

1) HTPB粘合剂和催化剂加HTPB粘合剂的热分析

HTPB粘合剂的常压TG-DTA分析条件:样品重量约4mg,升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在氮气氛围中进行分析。所得TG-DTA曲线见图1。在DTA曲线上 183°C 处有一放热峰,但对应温度的TG曲线上无失重。 360°C 处出现第二放热峰, 430°C 处出现吸热峰。从TG曲线上看出,从 183°C 到 410°C HTPB的气体分解量占25%左右,而从第三吸热峰的起始温度 410°C 到分解结束,在较窄的温度范围内分解反应剧烈,生成大量的气体。可见HTPB粘合剂的分解分二个阶段,第一阶段的放热反应可能是粘合剂中最弱的C—N键断裂,形成新的

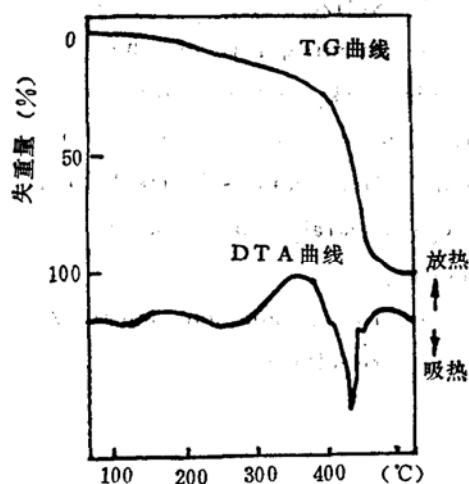


图1 HTPB粘合剂的TG-DTA分析曲线

键放出热量。但由于只是高聚物的降解,没有低分子的气体生成,因此TG曲线上无失重量。升高温度,C—C键断裂,不饱和烃生成,某些低分子的烃类成为气体。随着温度升高,C=C等具有更高键能的化合物分解,大量气体生成。这是第二阶段—吸热分解阶段,生成可燃气体。第二阶段的分解对推进剂的燃烧有直接影响。因此加入的催化剂若能降低第三峰温,则会加速推进剂中粘合剂的分解速度,提高推进剂燃速。

含1%催化剂的HTPB粘合剂和纯HTPB粘合剂的HPDTA是在 2.94MPa 下,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下进行的。HPDTA曲线的形状基本上与图1同,第一、二放热峰 T_1 和 T_2 有较大的变化,而第三放热峰峰温则无显著变化,其分析结果列于表1,因而认为这三种催化剂对HTPB粘合剂的高温热分解无明显的催化作用。

2) AP、AP和催化剂的混合物及共晶物的热分析

实验采用了TG-DTG法和DTA法。AP的TG和DTG曲线见图2,DTA曲线示于图3。

对比TG-DTG和DTA曲线可以看出,在DTA曲线上 247°C 处有一吸热峰,对应温度的TG-DTG曲线上无变化,这是AP的晶型转变温度。 319°C 时DTA曲线上出现放热峰,TG-DTG曲

线上316℃有一失重峰 (DTA 和TG-DTG 实验条件.仪器不同,峰温不完全一致)。283~340℃是AP的低温分解阶段,失重量达28%,分解速度较慢。385℃时DTA曲线出现第二放热峰,与它大致对应的温度381℃下TG-DTG曲线上出现失重峰。在381℃附近的失重速率大,这一温度接近复合推进剂燃面温度,估计这时发生的反应与推进剂燃面上AP分解反应接近,只是压强及周围环境气氛、传热速率不同。在相同条件下作了AP与催化剂的混合物和共晶物的TG-DTG试验。若以 T_1 、 T_2 分别代表各AP样品的低温和高温分解温度,则六种样品的热分解特性见表2。

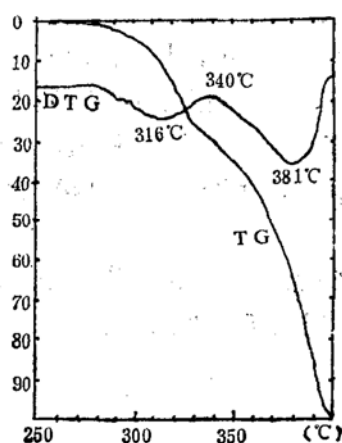


图2 AP的TG-DTG曲线

注: 实验条件: TG的升温速率20℃/min, 氮气气氛, 样品重3.52mg。DTA的升温速率为10℃/min。

表1 HTPB粘合剂和含1%催化剂的HTPB粘合剂HPDTA峰温

峰温(℃)	T_1	T_2	T_3
HTPB*	180	350	417
TP + HTPB	162	391	418
TX + HTPB	147	350	408
C.C + HTPB	150	340	415

* 试验用及表1内的HTPB粘合剂是已固化的粘合剂体系。

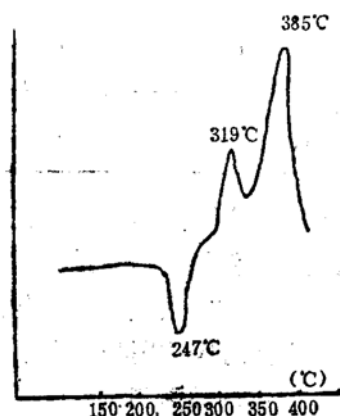


图3 AP的DTA曲线

由表2可以看出三种催化剂都使高温分解峰降低。低温分解峰温却略有升高,但C.C使AP低温分解速度增加,故认为除C.C外,对低温分解阶段无催化作用。同时共晶催化剂对高温分解峰温的降低幅度大于混合加入的, TX似乎例外,可能是因为混合(TX + AP)样品中的催化剂含量高达3.9%,而共晶(TX + AP)为2.5% (把TG分析最后剩余的量近似作为催化剂含量)。

2. 夹心件的燃速测试

由于夹心件制作复杂,我们只做了TP的一组夹心体样品,即AP-HTPB、共晶(AP + TP)-HTPB、混合(AP + TP)-HTPB、AP-(HTPB + TP),还做了共晶(C.C + AP)-HTPB夹心件。夹心件由三层1mm厚的AP片和0.2mm厚的HTPB粘合剂构成,制作过程见文献〔2〕。实验在多功能燃烧器中进行。测定了3.92MPa、5.4MPa、6.9MPa下的夹心件燃速。每一压强下测

表 2 AP及含催化剂AP的DTG峰
温和低、高温分解阶段失
重量

样 品	T_1 (°C)	T_2 (°C)	低温阶 段分解 量(%)	高温阶 段分解 量(%)
AP	316	381	28.0	72
TP89-7(共晶 (TP+AP))	320	353	18.5	79.5
混合(TP+AP)	329	357	27.8	70.1
TC89-5 (共晶 (C.C+AP))	326	353	41.0	54.7
混合(C.C+AP)	325	367	40.0	56.2
混合(TX+AP)	329	369	24.0	72.1
TX89-6(共晶 (TX+AP))	336	375	22.2	75.3

表 3 夹心件燃速

燃 速(mm/s) 样 品	燃 烧 压 强 (MPa)		
	3.92	5.4	6.9
AP-HTPB	4.64	5.66	7.77
共晶(AP+TP)- HTPB	7.25	9.40	11.53
混合(AP+TP)- HTPB	6.66	8.50	9.72
AP-(HTPB+TP)	5.18	6.09	9.15
共晶(AP+C.C)- HTPB	8.37	11.30	13.60

三发,以中间一片 AP 的中部最大退移速度作为夹心件的燃速,取三发平均值。测试结果列于表 3。

由表 3 可以看出,TP 加在粘合剂中催化效果最差,以共晶方法加在 AP 中的夹心件燃速最高,C.C 的催化效果优于 TP。加在粘合剂中的 TP 可能是通过与 AP 界面接触

的部分加速了 AP 的热分解,从而提高了该夹心件的燃速。

通过夹心件燃速测试结果,结合热分析可以确定催化剂的作用部位在 AP。但夹心件组分分布,燃烧时的火焰结构都与推进剂不同,因此还需通过推进剂燃速测试来检验催化剂不同的加入方法对 HTPB 推进剂燃烧性能的影响。

3. 推进剂燃速测试

在多功能燃烧器中用药条法测定了七种推进剂在四个不同压强下的燃速。这七种推进剂的配方见表 4。七种推进剂的燃速测试结果列于表 5。

由表 5 可以看到,以混合方法加入催化剂 TP 的 TP 推进剂呈负催化的效果,燃速 低于基

表 4 推 进 剂 配 方

含 量 (%) 组 分	01推进剂	CC推进剂	TP推进剂	TX推进剂	TC89-5 推进剂	TP89-7 推进剂	TX89-6 推进剂
AP	78	76	76	76	38	38	38
HTPB粘合剂	22	22	22	22	22	22	22
C.C		2.0					
TP			2.0				
TX				2.0			
共晶(AP+C.C)					39		
共晶(AP+TP)						39	
共晶(AP+TX)							39

本配方的01推进剂,其原因是与浇注工艺过程有关,还是与催化剂本身的性能有关,有待进一步研究。其余的推进剂燃速均高于01推进剂,而以共晶方式加入催化剂的推进剂又均高于混合加入催化剂的推进剂燃速。

由表5还可以看出,三种催化剂都有降低燃速压强指数的效果,且共晶加入的效果更佳。

用加入催化剂后推进剂燃速增加的百分数 m 表示催化剂的催化效率,则有

表5 推进剂燃速测试结果

推进剂	燃烧速度 (mm/s)				压强指数 n
	3.92 MPa	4.90 MPa	5.88 MPa	6.86 MPa	
01	5.23	6.01	7.16	7.46	0.65
CC	6.64	7.96	8.72	9.52	0.64
TP	4.75	5.38	5.99	6.40	0.54
TX	6.23	7.28	7.53	8.44	0.49
TC89-5	8.70	10.42	11.42	11.59	0.58
TP89-7	6.56	7.02	7.45	7.96	0.33
TX89-6	7.86	8.09	9.99	10.28	0.48

$$m = \frac{r - r_0}{r_0} \times 100\%$$

式中 r 为含催化剂的推进剂燃速, r_0 为基本配方的推进剂燃速。六种推进剂不同压强下的 m 及 $\Delta n/n_0 \times 100\%$ (加入催化剂后推进剂的压强指数变化率)列入表6中

表6 推进剂的 m 及 $(\Delta n/n_0) \times 100\%$

m \ 燃烧压强 MPa 推进剂	3.92	4.90	5.88	6.86	$(\Delta n/n_0) \times 100\%$
01	0	0	0	0	
CC	26.96	32.45	21.78	32.96	-1.5
TP	-9.17	-10.48	-16.34	-14.20	-17
TX	19.12	21.13	5.17	17.88	-24.6
TC89-5	66.25	72.27	50.50	61.87	-10.8

4. XPS (X射线光电子能谱) 分析

为了观察、分析共晶和混合加入的催化剂在推进剂燃烧过程中,在燃面上的化合状态和浓度变化,我们作了XPS分析(实验获北京海淀区测试中心测试基金资助)。分析表明C.C和TX催化剂燃烧前后特征元素在能谱图上的峰位不变,但TP中Cu元素在燃烧前峰位935.3eV,燃烧后出现Cu的俄歇峰在XPS能谱图上则有933.5eV、934.2eV、932.4eV等对应的铜化合物可能是CuO、CuCl₂、CuCl等。在共晶(TP + AP)的推进剂燃面上有CuCl、CuCl₂存在。这可能是由于共晶的TP和混合状的TP催化机理有所不同(另有论文详述)。

XPS分析的结果表明,燃烧过程中催化剂在燃面上的浓度高于未燃面上的,且混合加入的催化剂在燃面上的浓度普遍高于共晶的。

不同燃烧压强下燃面上原子浓度见表7。推进剂TC和TC89-5中的Cr、Cu是催化剂C.C的特征元素,它们的原子浓度可代表C.C在燃面上的浓度。推进剂TP和TP89-7中Cu原子浓度可说明燃面上TP的浓度, TX和TX89-6中的Cu、Cr、Pb浓度则表示TX在燃面上的浓度

表7 推进剂燃面上原子浓度(%)

推 进 剂	燃烧压强 (MPa)	原 子 浓 度 (%)						
		N _{1s}	Cl _{2p}	C _{1s}	O _{1s}	Cu _{2p}	Cr _{2p}	Pb _{4f}
TC89-5 (共晶)	未燃	5.14	4.15	68.01	22.11	0.00	0.60	
	3.92	1.01	0.59	83.15	14.70	0.54	0.00	
	5.88	1.21	1.31	82.98	13.46	0.73	0.31	
	6.86	1.87	0.98	80.62	15.24	0.68	0.61	
C.C (混合)	未燃	4.74	4.29	70.02	20.67	0.03	0.25	
	3.92	1.55	0.40	83.39	13.18	1.21	0.26	
	5.88	1.42	0.61	86.39	10.35	1.20	0.03	
	6.86	1.47	0.65	85.20	10.97	0.92	0.79	
TP (混合)	未燃	5.84	5.20	64.53	24.15	0.29		
	3.92	1.50	1.10	82.41	14.46	0.53		
	5.88	1.19	0.76	85.05	12.49	0.52		
	6.86	1.19	0.73	86.70	10.81	0.57		
TP89-7 (共晶)	未燃	5.17	4.95	68.38	21.36	0.15		
	3.92	2.25	1.32	83.56	12.57	0.30		
	5.88	1.02	0.67	87.66	10.44	0.21		
	6.86	1.27	0.74	85.67	11.72	0.61		
TX89-6 (共晶)	未燃	6.74	5.32	62.91	23.41	0.39	0.46	0.07
	3.92	1.41	0.49	87.38	9.62	0.46	0.02	0.20
	5.88	0.79	0.66	86.57	11.06	0.35	0.27	0.18
	6.86	1.25	0.84	86.52	10.62	0.04	0.44	0.25
TX (混合)	未燃	5.82	5.62	65.10	22.61	0.39	0.39	0.06
	3.92	0.61	0.62	82.64	14.45	0.48	0.42	0.23
	5.88	2.04	1.43	82.07	13.67	0.58	0.04	0.17
	6.86	0.96	0.78	84.98	11.96	0.38	0.72	0.15

三、共晶方法加入催化剂提高催化效率的机理探讨

由上述实验研究结果,我们认为对AP凝相反应起催化作用的催化剂加入到晶粒内部可以提高催化效率,其作用机理:

1. 共晶增加了催化剂与AP的接触面积和作用时间

催化剂能增加反应速度主要是催化剂与反应物生成不稳定的中间化合物,改变了反应途径,降低了表观活化能。因此催化剂必须与被催化的反应物接触,且催化作用的强弱与催化剂的活性表面积成正比。目前推进剂制造过程中催化剂是在混合工序与粘合剂、AP等组分

均匀混合, 催化剂分布在AP颗粒间的粘合剂中。由于催化剂通常有高的沸点, 在推进剂燃烧时粘合剂分解成气体, 而其间的催化剂则积聚在下面的AP表面上, 对进入燃烧区的AP起催化作用。但当催化剂下的气体气动力大于催化剂的表面张力和粘附力时, 积聚在AP表面上的催化剂被吹离, 此后AP的分解就在表面上无催化剂, 仅在与粘合剂贴近部分(界面上)有催化剂的条件下进行, 燃烧过程的催化作用大为减弱。

共晶加入的催化剂处于AP晶粒中, 两者的接触面积大。AP内部的催化剂在AP分解的起始阶段就可能参与催化反应, 因此共晶催化剂的催化作用存在于AP分解的全过程和燃烧的全过程, 作用时间又长。

2. 某些催化剂不同的加入方法改变了催化机理。

根据上述解释, 混合加入的催化剂大部分只是在燃面上与AP接触, 对AP的高温分解起重要作用, 但共晶的催化剂可能在较低温度下与AP反应形成了一种不同于高温条件下的中间催化剂。如共晶(AP + TP)制成的T80-6, 在燃面上以CuCl、CuCl₂等形式存在, 混合加入的TP制成的T80-3在燃面上却生成了CuO。

严格说来反应过程中本身也发生了变化的化合物不能称作催化剂, 但这里反应后的生成物起催化剂作用的TP仍看作催化剂, 实际上应称燃速调节剂。

3. 共晶催化剂改变了AP晶体的结构, 使AP密度有降低。

参 考 文 献

- (1) 徐温干, 吴心平, 李葆萱等. 呈正负压力指数燃速特性的复合固体推进剂的燃烧模型. 国家自然科学基金项目研究总结报告, 西工大内部资料, 1986, 4
- (2) 殷金其, 王克秀, 李葆萱等. 复合固体推进剂中CaCO₃作用的实验研究和机理分析. 推进技术, 1988(4)