

二茂铁燃速催化剂的发展状况*

张 仁 李建华 翁武军

(国防科技大学材料科学与应用化学系, 长沙, 410073)

摘 要: 综述了近三十年来国内外在二茂铁燃速催化剂研究方面的发展状况, 指出今后的发展趋势。

主题词: 二茂铁, 燃烧催化剂, 推进剂燃烧, 推进剂燃速

分类号: V435.12

DEVELOPMENT OF FERROCENE BURNING RATE CATALYSTS

Zhang Ren Li Jianhua Weng Wujun

(Department of Material Science and Applied Chemistry,
National University of Defence Technology, Changsha, 410073)

Abstract: In this paper, a comprehensive survey on the development of researching ferrocene burning rate catalysts in the past thirty years are described. The development trend of ferrocene catalysts in future is also shown.

Keywords: Ferrocene, Combustion catalyst, Propellant combustion, Propellant burning rate

1 引 言

二茂铁及其衍生物是一类应用较广、提高推进剂燃速幅度较大的燃速催化剂。二茂铁用作固体推进剂的燃速催化剂起始于 50 年代, 但由于其本身是固体, 且在推进剂贮存过程中易迁移和挥发, 从而破坏了预先设计的内弹道性能。为此, 必须对二茂铁进行改性研究^[1~6]。本文将简要叙述二茂铁燃速催化剂的发展状况。

* 本文 1993 年 4 月 23 日收到

2 二茂铁燃速催化剂研究的发展状况

自 Charles J P 在 1962 年首先提出的解决二茂铁迁移的方法以来,至今已报道了大量的用作固体推进剂燃速催化剂的二茂铁衍生物。按这些衍生物分子中取代基团的特征,可以将这些二茂铁衍生物大致分成五类。

2.1 增塑剂型的二茂铁衍生物

这类二茂铁衍生物,除了能提高推进剂的燃速外,还可适当改善推进剂的力学性能和工艺性能。二茂铁的烷基、环烷基、酯基、酰基等的一取代或二取代衍生物,如早期使用的正丁基二茂铁,就属于这一类。使用表明,由于衍生物中的取代基的碳链比较短,在推进剂的贮存过程中仍然存在迁移和挥发现象。

用醛或酮与烷基二茂铁缩合而得的偕-双-(烷基二茂铁基)烷烃等双核二茂铁衍生物,综合性能优于单核二茂铁衍生物。已使用的双核二茂铁衍生物有 1,3-二-(二茂铁基)-1-丁烯和 2,2-双-(乙基二茂铁基)丙烷等。

美国成功使用的 Hycat 6 和 Catocene,虽未报道具体分子结构和合成方法,但据称 Hycat 6 是一种液体的烷基二茂铁衍生物,Catocene 是一种液体的多核烷基二茂铁衍生物。使用 Hycat 6 的推进剂,在 60℃ 下老化 30 天后,表面变黑、发硬,说明有部分催化剂迁移至推进剂表面并被氧化。Catocene 也存在迁移、易氧化、易受杂质影响和使用期短等问题。Rudy T P 等人发现,用有机螯合剂萃取的方法,可以除去其中的杂质金属离子,从而提高了推进剂药浆的使用期,改善了推进剂的稳定性。

2.2 粘合剂型的二茂铁衍生物

这类二茂铁的衍生物是将二茂铁连接在粘合剂的大分子上。制备推进剂时,用这种衍生物部分取代复合固体推进剂中的普通粘合剂(如 CTPB、HTPB 等)。属于这一类的二茂铁衍生物有乙烯基二茂铁与端羟(羧)基聚丁二烯的共聚物,二茂铁甲基丙烯酸与端羟基聚丁二烯的共聚物,以及二茂铁衍生物与丁二烯等的均聚物等。

“Butocene”是有机硅烷二茂铁衍生物与低分子量的端羟基聚丁二烯接枝共聚物。由于这些二茂铁衍生物都是带有活性官能团的聚合物,在推进剂固化时能进入固化网络,从而解决了迁移问题。但这类衍生物制造工艺复杂,价格昂贵,对氧化剂比较敏感,含铁量少,催化效率不高,使推进剂的玻璃化温度升高,因此限制了它们的推广应用。

2.3 共固化型的二茂铁衍生物

在这类二茂铁衍生物分子中含有活性基团,如羟基(—OH)、巯基(—SH)、异氰酸酯基(—NCO)、环氧基($\text{—CH—CH}_2\text{—}$)和氮杂环(—N—)等。能参与推进剂固化系统反应,进入粘合剂基体网格中,克服了迁移挥发的弊病。

70 年代初,Huskins C W 等人,合成了液体含羟基的二茂铁衍生物,1,1'-二-(3-羟基-1-丙烯基)二茂铁,克服了迁移和低温结晶的问题。随后,Norris W P 和 Nielsen A T 相继研制了 4,4'-二-(二茂铁基)戊醇、2-二茂铁基-2-(3-羟基丙基四氢呋喃和 4,4'-二-(二茂铁基)庚二醇等。当用这些二茂铁衍生物作为 HTPB 复合推进剂的燃速催化剂时,发现可以降

低其氧化性和迁移。后来 Gotzmer Jr. C 等人又报道了一种无迁移的二茂铁硫醇类催化剂。硫醇可以与粘合剂分子中的碳-碳双键起反应,使其在粘合剂与二茂铁之间形成了 C—S—C 键,从而完全阻止了催化剂的迁移。

此外, Norris W P 和 Nielsen A T 还研制了 3, 3'-二-(二茂铁基)丁基异氰酸酯。用其作为 HTPB 复合推进剂的燃速催化剂时,发现其催化活性要比 Hycat 6 高,但推进剂的力学性能变差。Sayles D S 等人研制了 1, 1'-双-(环氧乙基)二茂铁,它可用作 CTPB 复合推进剂的燃速催化剂。

在国内,内蒙古大学合成的含有氮杂环取代基团的二茂铁衍生物,也可用作 CTPB 复合推进剂的燃速催化剂。

2.4 键合剂型的二茂铁衍生物

这一类二茂铁的衍生物,不仅能提高推进剂的燃速,同时还具有键合剂的效果,改善推进剂的力学性能。如在 70 年代 Van Landuyt D C 和 Ayers O E 等人研制的 2-二茂铁基四氢呋喃和 1-吡咯烷基甲基二茂铁等液体的二茂铁衍生物都属于这类衍生物。前面所介绍的含氮杂环取代基的二茂铁也具有键合作用。

印度 Kishore K 等人于 1984 年报道了 1, 1'-二-(缩水甘油甲基)二茂铁用作 CTPB 复合推进剂的固化剂、键合剂和燃速催化剂的效果。1986 年,他们又报道了另一种新型的二茂铁衍生物 1, 1'-二-(三甲基硅氧甲基)二茂铁并指出这种化合物是一种新型的键合剂型的二茂铁衍生物,在提高推进剂燃速的同时,可改善推进剂的力学性能,并能使推进剂能量有所提高。

Corley R C 等人还报道了一类双取代的缩水甘油烷基二茂铁衍生物,其结构与 1, 1'-二-(缩水甘油甲基)二茂铁相似。据称这类二茂铁衍生物不仅可用作燃速催化剂,还可用作固化剂、增塑剂和键合剂。

2.5 其它类型的二茂铁衍生物

Sayles D C 研制了三(二茂铁基)甲基高氯酸盐,将其用于 CTPB 复合推进剂中部分取代氧化剂高氯酸铵。结果表明,此种二茂铁衍生物没有迁移挥发现象,同时还可改善推进剂的工艺性能和力学性能。Sayles D C 还研制了甲基碳硼烷基二(二茂铁基)甲基高氯酸盐,将它用于 HTPB 复合推进剂中取代正丁基二茂铁或正己基碳硼烷,可以获得 77.8 mm/s (14MPa) 的高燃速和 2450N·s/kg 的实测比冲(15.24cm 直径的发动机)。同时,由于氧化剂高氯酸铵的用量由 70% 下降到 67.6%,HTPB 的用量由 6.5% 增加到 7.95%,因而使推进剂的力学性能得到改善。

由于碳硼烷和二茂铁一样,都是推进剂的高效的燃速催化剂,为此, Hill W E 研制了 1-异丙烯基-2-二茂铁甲酰基碳硼烷,当其加入量为 1%~10% 时,均能均匀地分散在 CTPB 推进剂中,不发生挥发迁移,在 3.5~7.0MPa 压强范围内,推进剂燃速可提高 66%~91%。

Stephen W D 等人报道了一种高熔点(206~208℃)高铁含量(28.9%)且抗氧化性好的二茂铁衍生物 1, 1'-双(二茂铁基)酮。在 HTPB 复合推进剂中加入 2% 时,燃速为 46.23mm/s (6.9MPa 压强),而在同样压强下,添加 2% 的 Catocene 时,其推进剂燃速只有 33.53mm/s。将含上述两种不同二茂铁衍生物的推进剂在 52℃ 下存放四个星期后,含 1-异丙烯基-2-二茂铁甲酰基碳硼烷的推进剂无质量损失,而加入 Catocene 的推进剂出现质量损失,且伴有低温结晶现象。

此外,美国海军部的 Johnson N C 等人制备了 1,4-二-(二茂铁甲酰基)呋嗪和 1,4-二-(二茂铁甲酰基)-2-氨基乙基呋嗪,并分别测得两种催化剂在 65.5℃ 和 0.7MPa 真空下的半衰期为 2.5 和 6 个月。因此可认为二茂铁呋嗪类化合物是一类无挥发的燃速催化剂。

3 结 束 语

二茂铁衍生物是一类提高燃速幅度较大的燃速催化剂,至今有关学者已经研制出数十种二茂铁的衍生物。但是从文献资料来看,只有正丁基二茂铁、叔丁基二茂铁、Catocene、Hycat 6 以及少量的双核二茂铁等二茂铁衍生物在实际的推进剂配方中得到应用,其中多数仍存在迁移和挥发问题。因此,今后有关领域的研究很可能主要集中在以下三个方面:

(1) 对现已报道的不易迁移和挥发的二茂铁衍生物进行进一步的改性研究,使其具有提高燃速幅度大,不迁移挥发,抗氧化性好,对推进剂其它性能无不良影响。

(2) 研制开发具有双功能和多功能的含二茂铁的化合物,使加入这一种化合物后,能同时提高推进剂燃速,不迁移不挥发,能提高力学性能和工艺性能等的多种作用效果。

(3) 简化合成工艺,降低成本。

参 考 文 献

- [1] 彭培根,张仁等.固体推进剂性能及原理.长沙:国防科技大学出版社,1987
- [2] 张仁.固体推进剂的燃烧与催化.长沙:国防科技大学出版社,1992
- [3] 黄根龙,唐松青,丁宏勋.二茂铁衍生物作为复合固体推进剂的燃速催化剂的探讨.推进技术,1982 (3)
- [4] 徐思羽,唐大森.二茂铁衍生物的结构与其迁移关系的探讨.推进技术,1984 (4)
- [5] 罗美华,李逢泽.N-二茂铁烷基胺基醇的合成.内蒙古大学学报(自然科学版),1987,18 (3)
- [6] 张仁,彭网大等.一种新型燃速催化剂的作用效果研究.固体火箭技术,1993 (1)