

组合催化剂 MT 在丁羟 推进剂中的应用*

王桂兰 赵秀媛 夏 强

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 研究试验了组合催化剂 MT 在丁羟推进剂中提高燃速和降低燃速压强指数的作用。结果表明, MT 与不同含量和粒度小于 $10\mu\text{m}$ 的 AP 匹配使用, 燃速可在 $9\text{mm/s}\sim 30\text{mm/s}$ 范围内调节; 压强指数均小于 0.2 (压强范围 $3\text{MPa}\sim 9\text{MPa}$), 出现“平台”燃烧效应; 发动机实测的压强指数与试验结果基本一致; 选用合理的 M 与 T 组合比, 可不影响推进剂制造工艺性能和药柱力学性能。对结果的理论分析认为, M 与 T 对改善 AP 低压下热分解具有协同效应。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 燃速, 平台推进剂, 催化剂

分类号: V512.3

THE APPLICATION OF THE MIXED CATALYSTS OF M AND T TO THE HTPB PROPELLANT

Wang Guilan Zhao Xiuyuan Xia Qiang

(Hubei Red-Star Chemical Inst., Xiangfang, 441003)

Abstract: The mixed catalyst of M and T can increase the burning rate and decrease the pressure exponent while being used in the HTPB propellant. The burning rate can be adjusted between 9mm/s and 30mm/s , the pressure exponents is no more than 0.2 within the pressure range 3 through 9MPa when M and T are used with different concentration of AP which average particle size in the formula is below $10\mu\text{m}$. At the same time, the propellant burns with plateau effect. The pressure exponent measured by the rocket motor is consistent with above value. There is no bad effect on the process performance and the mechanic performance while selecting the proper proportion of M and T. It is shown by the theoretic analysis that the M and T have the synergistic effect on improving the decomposition of AP in low pressure.

Subject terms: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Burning rate, Mesa-burning propellant, Catalyst

1 引言

降低固体推进剂燃速压强指数的主要技术途径是采用有效的燃速调节剂。90年代初我们研制出一种新型高效降 n 调节剂, 可使燃速小于 8mm/s 的丁羟推进剂的 n 降到 0.1 左右, 出现了“平台”效应^[1]。该添加剂使用具有局限性, 在燃速较低的情况下效果明显, 当燃速增加到 10mm/s 以上时, 压强指数从 0.1 回升到 0.25, 致使“平台”效应消失。

* 收稿日期: 19961224, 修回日期: 19970222, 本文为 1996 年联合推进会议优秀论文, 本课题获部级科技进步二等奖

为了研制更高燃速的丁羟平台推进剂, 本文对组合催化剂 MT 应用效果, 最佳组合比的选择做了详细的研究并对产生平台的机理进行了分析和讨论。

2 试验及结果

试验选用的丁羟推进剂配方有两种, 即 A 配方: HTPB 体系/AP/A1, 固体含量 86.5%; B 配方同 A 配方, 固体含量 84%。

2.1 途径探索

以 A 配方为基础, 进行途径探索试验, 结果表明:

(1) 催化剂 M (4%) 可使低燃速 A 配方实现平台。但当燃速从 7mm/s 增加到 11.3mm/s, n 就回升, 平台消失; 而单一的催化剂 T 在 A 配方中应用, 只能提高燃速, 降 n 作用不明显。

(2) 催化剂 M 与 T 组合, T 为 0.7%, M 为 7% 时, 燃速可达到 8mm/s~14mm/s, n 小于 0.2; 以及 M/T 为 2/1.5, 同时增加细 AP 的用量, 燃速即可大于 14mm/s, n 小于 0.2, 均可实现平台效应。

(3) 催化剂 M 与 Fe_2O_3 组合没有降 n 的效果, M 或 F 与其它催化剂组合不但可以提高燃速, 也有降 n 的作用, 但不能实现平台。为此确定使用组合催化剂 MT 作为主要技术措施, 作进一步研究。

2.2 组合催化剂 MT 在 A 配方中的试验结果

组合催化剂 MT 在 A 配方中实现燃速为 8mm/s~14mm/s, n 不大于 0.2 的试验结果见表 1。

Table 1 Experimental results of the burning rate 8mm/s~14mm/s

No.	T/M Quantity (%)	Burning rates under different pressures (mm/s)				n 2.94MPa~8.83MPa
		2.94MPa	4.90MPa	6.86MPa	8.83MPa	
9321	0.7/0	8.03	9.41	10.81	12.00	0.37
9120-19	0.7/4	8.63	10.14	11.42	11.16	0.30
9141-40	0.7/7	10.81	10.99	12.21	12.96	0.17
9142-43	0.7/9	12.65	12.49	12.88	13.44	0.07
9221	0.7/8	11.47	12.81	12.41	12.95	0.10
9222	0.7/8	11.10	12.69	12.45	12.87	0.12
9223	0.7/8	11.29	12.73	12.21	12.82	0.12
9224	0.7/8	11.83	12.64	12.90	12.55	0.09
9227	0.7/8	11.58	12.81	12.79	12.99	0.08
9228	0.7/8	12.07	12.84	12.93	13.50	0.08
9221—9228 mean values	0.7/8	11.56	12.72	12.62	12.95	0.098
		$S_x=0.354$	$S_x=0.141$	$S_x=0.298$	$S_x=0.312$	$S_x=0.018$

表 1 的数据表明, 当催化剂 T 的用量为 0.7%, M 的用量 7%, 燃速达到 12mm/s, $n <$

0.2, 达到平台要求; 当 M 的用量增加到 8% 以上, n 就更低, 为 0.1 左右, 重现性试验均值 $n=0.098$, 标准偏差为 $S_x=0.018$ 。

应该指出, 当 M 用量大于 5%, 对推进剂低温力学性能有些影响。在研究燃速大于 14mm/s 的平台推进剂时, 需注意控制 M 的用量。

根据正交试验结果确定燃速大于 14mm/s 的平台推进剂 A 配方, 催化剂 M 和 T 的最佳组合比为: (2%~3%): 1.5% (称为 MT-5)。表 2 的试验结果说明, MT-5 在配方中应用, 不但燃速达到要求的范围 14mm/s~25mm/s, $n \leq 0.2$, 而且工艺、力学性能良好。

Table 2 MT-5 experimental results in A composition

No.	Quantity of fine AP (%)	Burning rates (mm/s)				n 2.94 ~8.83 (MPa)	Mechanical properties			Viscosities of uncured $\eta_{50^\circ\text{C}}$ (Pa·s)
		2.94 (MPa)	4.90 (MPa)	6.86 (MPa)	8.83 (MPa)		25°C $\sigma_m/\epsilon_m/\epsilon_b$ (MPa/%/%)	70°C $\sigma_m/\epsilon_m/\epsilon_b$ (MPa/%/%)	-40°C $\sigma_m/\epsilon_m/\epsilon_b$ (MPa/%/%)	
9336	20	13.30	13.59	14.34	14.83	0.09	0.56/64.9/77.7	0.34/76.6/87.6	2.51/61.4/77.2	—
9368	20	13.40	13.80	14.36	14.76	0.09	0.60/63.9/73.0	—	2.29/62.3/75.6	194.6
9379	20	12.52	13.37	14.25	14.78	0.15	1.19/55.7/60.6	—	3.32/48.8/56.5	237.8
9363	24	16.59	16.89	17.30	17.77	0.07	0.53/63.6/76.3	0.32/78.9/87.7	2.70/53.9/68.3	248.6
9364	24	17.54	17.88	16.95	18.17	0.02	0.62/63.6/73.7	0.32/78.9/87.7	—	227.7
9354	26	17.70	17.43	18.50	18.64	0.06	0.72/61.0/67.1	0.37/74.3/88.9	—	—
9373	26	18.55	18.89	17.95	19.34	0.02	1.52/47.5/50.2	—	3.70/33.1/40.3	274.4
9357	28	19.52	20.36	20.07	21.64	0.08	0.67/60.9/72.6	0.36/78.9/88.5	—	250.8
9375	28	17.35	17.99	18.18	19.26	0.09	1.47/48.8/51.8	—	3.73/33.2/42.5	293.6
9360	30	23.93	25.36	25.68	24.47	0.03	0.59/58.9/70.7	0.30/73.1/82.9	2.80/45.2/61.8	254.8
9377	30	21.79	21.83	24.85	25.53	0.16	1.46/46.2/50.0	—	3.86/30.4/34.5	305.5
9417	26	5.46	7.04	8.44	9.85	0.53	1.10/50.9/58.4	—	2.54/42.3/53.5	301.6

2.3 组合催化剂 MT 在 B 配方中试验结果

为了使燃速达到 30mm/s, $n < 0.2$, 就必须增加细 AP 的用量, 并且改变 MT 的组合比。为此设计固体含量为 84% 的 B 配方。组合催化剂 MT 以不同的配比在 B 配方中应用, 结果列入表 3。

当 MT 组合比为 4/1 时, B 配方燃速可达 25mm/s, $n < 0.2$; 当 MT 组合比为 4/2 时, 燃速可达 30mm/s, $n < 0.2$; 推进剂力学性能良好, 常温强度大于 0.9MPa, $\epsilon_m > 50\%$, -40°C 低温 $\epsilon_m > 30\%$, 与同类高燃速配方相当; 药浆的工艺性能良好, 起始粘度 50°C 只有 150Pa·s, 使用期较长, 粘度增长指数为 0.057, 优于同类配方; 实验结果和重现性比较好。MT 在 B 配方中应用, 燃速从 8.6mm/s 提高到 30mm/s, 压强指数从 0.57 降到 0.1 左右。

2.4 A, B 配方动态 n 测试结果

为了进一步验证静态药条压强指数测试结果的可靠性, 利用 BSF ϕ 75 发动机测动态压强指数。图 1, 2 为 A, B 配方的测试结果。测试结果表明, A 配方静态与动态一致, n 为 0.12 和 0.13; B 配方动态结果 0.23, 略高于静态结果 0.15, 进一步证实本文研究结果是可靠的。

Table 3 MT experimental results in B composition

No.	Quantity M/T	Burning rates (mm/s)				n 2.94 ~8.83 (MPa)	Mechanical properties			Viscosities of uncured $\eta_{50^{\circ}\text{C}}$ (Pa · s)
		2.94 (MPa)	4.90 (MPa)	6.86 (MPa)	8.83 (MPa)		25°C $\sigma_m/\epsilon_m/\epsilon_b$ (MPa/%/%)	70°C $\sigma_m/\epsilon_m/\epsilon_b$ (MPa/%/%)	-40°C $\sigma_m/\epsilon_m/\epsilon_b$ (MPa/%/%)	
9305	4/1	25.72	26.58	26.25	26.33	0.02	1.36/57.9/64.8	—	3.75/31.4/55.3	—
9306	4/1	25.23	25.89	25.78	25.63	0.01	1.44/54.1/58.7	0.85/72.1/75.8	—	—
9307	4/1	24.89	25.13	25.10	26.69	0.05	1.43/58.7/64.3	0.91/80.4/81.8	—	—
9308	4/1	24.99	25.52	25.26	26.39	0.04	1.40/54.9/60.4	—	3.89/30.0/43.8	—
9309	4/1	25.84	25.86	26.21	26.43	0.02	1.26/59.1/65.1	0.78/88.1/94.9	—	—
9301	4/2	27.16	30.72	29.87	30.51	0.10	1.08/64.8/65.4	—	3.02/34.5/56.9	—
9302	4/2	30.12	30.60	31.58	31.70	0.05	1.22/61.4/67.5	—	3.14/32.2/56.1	—
9324	4/2	29.75	28.70	31.83	30.15	0.10	1.02/61.6/71.4	0.60/68.1/74.7	—	—
9323	4/2	29.80	30.66	32.56	31.95	0.08	1.23/49.8/54.7	0.65/68.4/74.5	—	—
9329	4/2	27.75	28.71	31.83	30.16	0.10	1.11/52.9/57.5	—	2.75/30.7/44.9	—
9344	4/2	28.23	33.35	30.62	33.23	0.14	0.96/69.6/77.8	—	2.89/39.7/61.3	144.8
9347	4/2	29.48	30.45	30.97	31.76	0.07	1.01/67.0/71.8	0.41/54.8/55.3	—	130.43e ^{0.057x}
9381	—	5.43	7.71	8.62	10.29	0.57	0.71/82.2/100.0	—	2.83/45.3/94.7	145.0

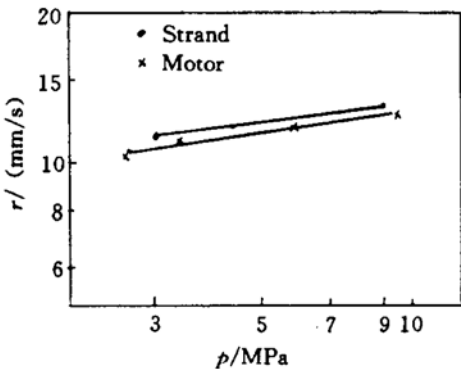


Fig. 1 Pressure exponents of A composition measured by the strand and $\phi 75$ motor

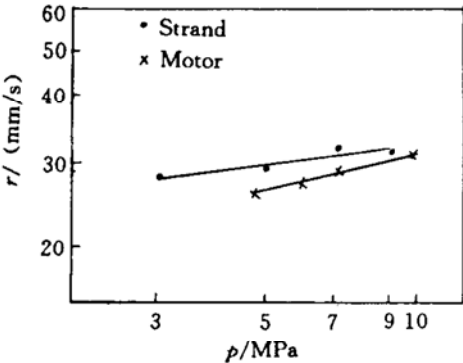


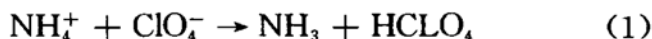
Fig. 2 Pressure exponents of B composition measured by the strand and $\phi 75$ motor

3 分析与讨论

表 3、4 中的部分结果在双对数坐标纸上作图，如图 3。a 为不含 MT 的 A 配方；b、c、d 为含 MT 的 A、B 配方。2.94MPa 下 b、c、d 的燃速比 a 的燃速分别高出了 144%，255%，436%；而 8.83MPa 下，分别提高了 50%，115%和 215%。前者是后者的 2~3 倍。说明催化剂 MT 在低压下催化燃烧表面上 AP 的热分解速度大于高压。因此低压下燃速提高的幅度大于高压，从而产生平台。

单一的催化剂 M 的降 n 机理研究^[1]提出：(1) M 在燃烧表面能够直接氧化放热，同时生成一种氧化物存在于燃面；(2) M 可以改善气相中铝的燃烧效率及火焰结构。(1)，(2) 的共同作用，催化了燃烧表面 AP 的热分解过程，根据催化理论中提出的质子转移机理可以认为：

M 的作用加速了 AP 分解过程中质子转移的过程^[1,2], 即:



Derr 等人用显微高速摄影研究了燃烧表面结构与压强的关系, 指出当压强大于 4.12MPa 时, AP 粒子凹进燃烧表面, 小于 4.12MPa 时 AP 凸出于燃面。由此可以说明催化剂 M 的作用在低压下大于高压下是因为 AP 粒子随压强增加出现在燃面的几率变小造成的。

Pittman 等人用夹层燃烧和共晶的方法研究了有机金属化合物的催化机理, 认为有机铁类对 AP 的分解反应和与粘合剂之间的界面反应无影响; 对分子结构中无 N-H 键的四甲基高氯酸盐无催化作用。从而证实有机铁催化剂是催化了 AP 经质子转移产生的 HClO_4 气相分解反应^[1,2], 即:



根据上述分析, 作者认为: 组合催化剂 MT 除了保持催化剂 M 固有的特性, 即自身在燃面富氧环境中快速氧化放热, 提高燃面温度, 改善火焰结构, 增加气相向燃面的热反馈量等作用之外, 还有自身生成的新生氧化物及表面包复物, 这些都对 AP 的热分解起到催化作用, 促进 (1) 式质子转移过程。而催化剂 T 又催化了气相中质子转移后 HClO_4 的热分解, 即式 (2) 的过程, 式 (2) 加速了式 (1) 的反应, 说明 M 和 T 对 AP 热分解速度起到互相促进作用, 而且这些作用在 4.12MPa 以下显得最为明显, 因为凸出于燃烧表面上的 AP 粒子的数量受压强的影响, 从而使压强增大催化效果变差, 结果导致低压下燃速提高远远大于高压, 出现平台现象。

单一的催化剂 M 在燃速大于 8mm/s 时, 降 n 作用变小, 平台消失, 这已经有专题研究^[3]。只有 M 和 T 组合才能在高燃速范围内达到平台, 这是 MT 之间协同作用的结果。

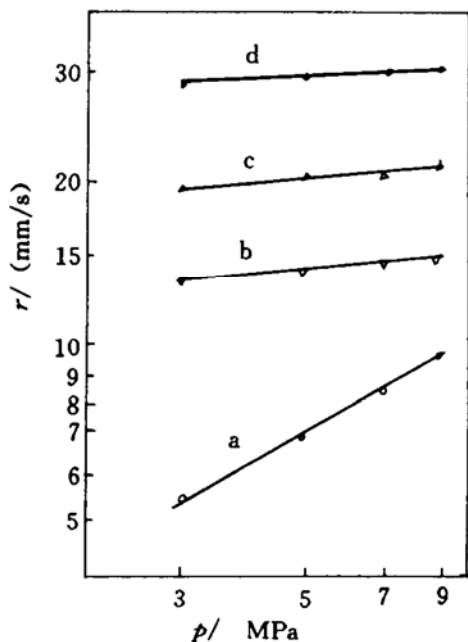


Fig. 3 Relation of the burning rate and the pressures in A, B composition

参 考 文 献

- 1 王桂兰. 丁羟平台推进剂研究. 湖北红星化学研究所, 1993
- 2 张 仁. 固体推进剂燃烧与催化. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992
- 3 邓康清等. EM₅₀₃降 n 机理研究: [硕士论文]. 湖北红星化学研究所, 1992