

的计算方法。

2 实验方法

采用自行设计的小型双循环汽液平衡釜^[3]测定二元物系以及含电解质物系的汽液平衡,考虑到含电解质物系的特点,采用较大的釜液容量以及微量取样,适当延长汽液平衡稳定的时间以保证测定的精度。平衡釜外接恒压系统,维持实验压力稳定在 (101.33 ± 0.05) kPa。该装置预先经基准物系汽液平衡测定实验的校核,有较好的测定精度。

对不同基准质量浓度的 MMH 水溶液 (20°C) ,测得其折光指数-MMH 浓度关系在 MMH 浓度低于70%时呈线性。故实验中对浓度在70%以下的样品,采用折光指数分析方法;MMH 浓度高于70%时则用酸碱滴定的方法进行分析。

3 结果与讨论

3.1 MMH-H₂O 二元汽液平衡

在 $X_1=0.0\sim 1.0$ 范围内,测定了 MMH-H₂O 二元物系的汽液平衡, X_1 (液相 MMH mol 分数)- Y_1 (汽相 MMH mol 分数)关系曲线见图1。

MMH-H₂O 是一个对拉乌尔定律具有极大负偏差的物系,在101.33kPa 下有一最高共沸点。共沸组成为 $X_1=0.267$,共沸温度 107.3°C 。

采用通用的 Wilson 及 NRTL 方程,对二元系统汽液平衡数据进行了关联,发现所得结果有较好的精度。

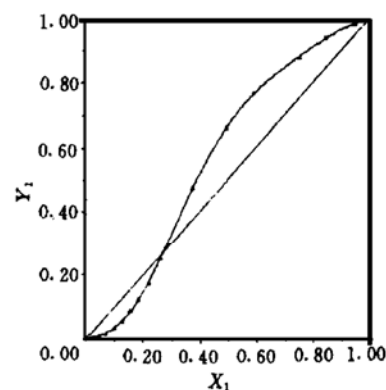


Fig. 1 VLE data of MMH-H₂O system

Wilson 方程参数的回归:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(X_1 + \Lambda_{21}X_2) + X_2 \left(\frac{\Lambda_{21}}{X_1 + \Lambda_{21}X_2} - \frac{\Lambda_{12}}{X_2 + \Lambda_{12}X_1} \right) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(X_2 + \Lambda_{12}X_1) + X_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{X_2 + \Lambda_{12}X_1} - \frac{\Lambda_{21}}{X_1 + \Lambda_{21}X_2} \right) \quad (2)$$

其中 Λ_{21} 和 Λ_{12} 是温度的函数,但在一定温度范围内,可视为常数而不致引起较大误差。利用共轭向量法对实验数据进行回归并关联,得出此物系的 Wilson 方程参数最优值为

$$\Lambda_{21} = 4.0374; \quad \Lambda_{12} = 0.5888 \quad (3)$$

NRTL 方程参数的回归: Prausnitz 等考虑了局部组成和总体组成的关系后,引进了非随机参数 α_{12} ,并在计算 G^E 时应用了双流体理论,得出了可用于液相分层的 NRTL 方程

$$G^E/RT = X_1X_2[\tau_{21}G_{21}/(X_1X_2G_{21}) + \tau_{12}G_{12}/(X_2X_1G_{12})] \quad (4)$$

其中 $G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21})$, $G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$ 。采用的回归方法同上,得出的参数为

$$\alpha_{12} = 0.58683; \quad \gamma_{12} = -1.38433; \quad \gamma_{21} = 0.84753 \quad (5)$$

对以上得出的活度系数方程参数进行了验算,发现与实验值有良好的吻合,计算汽相浓度的平均误差均在3%以下,可以满足生产设计计算的要求。

3.2 电解质对 MMH-H₂O 物系汽液平衡的影响

(1) 含盐时的汽液平衡: 电解质加入后, MMH-H₂O 二元溶液的汽液平衡发生一定的变化。由

于电解质的“盐析”作用,MMH 组分的相对挥发度增大,在平衡时汽相中的含量上升。对于 NaCl,只使汽液平衡曲线略微偏移;而 NaOH 加入后,汽液平衡曲线明显改变,如图2所示。

文献 [4] 中一般认为电解质的加入使汽液平衡温度上升。本文实验中发现,对于 MMH-H₂O 物系,由于在 $X=0.269$ 处形成具有最高平衡温度的共沸物,在 $0 < X_1 < 0.269$ 的区间内电解质使平衡温度升高,而 $X_1 > 0.269$ 时,电解质使平衡产物更靠近沸点较低的 MMH,故此时的平衡温度反而有所下降。

(2) 含电解质时溶液共沸点的变化:不同的 NaCl 及 NaOH 含量下,二元溶液的共沸点如图3所示。在加入电解质后,二元溶液的共沸点均有一定改变,向水侧偏移。其中 NaCl 对共沸点的影响较小 ($X_s > 0.8$ 时 NaCl 即达到饱和); NaOH 对共沸点的影响较大,在 $X_s = 0.10$ 时, X_{az} 可低至 0.0002 以下。

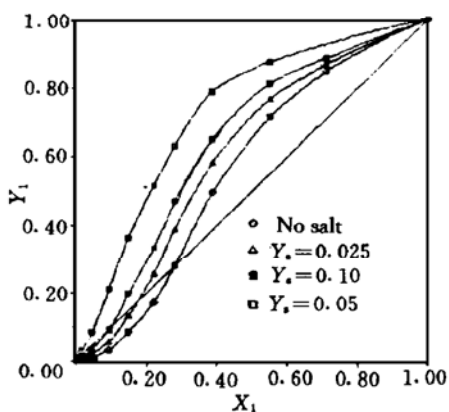


Fig. 2 VLE of MMH-H₂O system with NaOH

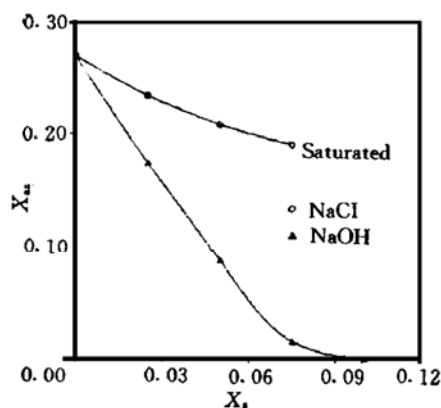


Fig. 3 Azeotropic point with electrolyte

(3) 含盐汽液平衡数据的关联:用 **Furter** 的盐效应方程参数方法及修正的 **Ohe S** 溶剂化方法对得到结果进行处理。**Furter** 在研究盐效应时引入如下方程^[5]

$$\lg(\alpha_3/\alpha) = K \cdot X_s \quad (6)$$

实验中测定了 NaCl 与 NaOH 在不同组成的 MMH-H₂O 溶液中的溶解度,并据此选择测试的 X_s 值。对于 NaCl,饱和时的 X_s 略低于 0.08;对 NaOH,在 X_1 较低时有较大的溶解度,可达 $X_s > 0.3$ 以上。

当 X_1 固定(即二元溶液组成固定)时,两种电解质的盐效应很好地复合 **Furter** 的方程。故(如图4所示)可关联出该 X_1 下的 K 值。 K 与 X_1 间的关系用下式表达。

$$K_{\text{NaCl}} = 3.4386X_1^4 - 11.3658X_1^3 + 14.1895X_1^2 - 10.0185X_1 + 4.3948 \quad (7)$$

$$K_{\text{NaOH}} = -43.771X_1^3 + 58.008X_1^2 - 31.635X_1 + 11.61 \quad (8)$$

因此,可用上述两关系分别计算含 NaCl 及 NaOH 时 MMH-H₂O 溶液的汽液平衡,在预测汽液平衡的汽相组成时,与实验值的相对偏差,平均为 2.1% 左右,有较好的精度。

采用修正的溶剂化方法关联含电解质汽液平衡^[6],经过回归计算,得到对于两种电解质的相互作用参数如下(其中 1 为 MMH, 2 为 H₂O, 3 为电解质)。

$$\text{对 NaCl: } \lambda_{13} = 65.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \lambda_{23} = 7.046 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (9)$$

$$\text{NaOH: } \lambda_{13} = 77.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \lambda_{23} = 3.120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (10)$$

其中的 λ_{13} 均远大于 λ_{23} ,说明 MMH 与电解质间的溶剂化作用很难发生,是发生“盐析”作用的原因。而 NaOH 的 λ_{13} 明显小于 NaCl 的 λ_{23} 值,可以解释 NaOH 更易与水结合而产生更明显盐效

应的现象。

利用式(9), (10)也可以计算含盐时的汽液平衡, 其中式(9)的相对偏差为1.8%, 精度较好。式(10)计算NaOH对MMH-H₂O二元物系汽液平衡的影响时, 偏差较大, 特别在 X_1 较小时, 相对偏差达8%以上, 明显劣于前述的利用盐效应参数的方法。

因此, 溶剂化方法较适用于电解质为盐的体系汽液平衡的关联, 对于电解质为NaOH盐效应作用强烈的体系则有待改进。

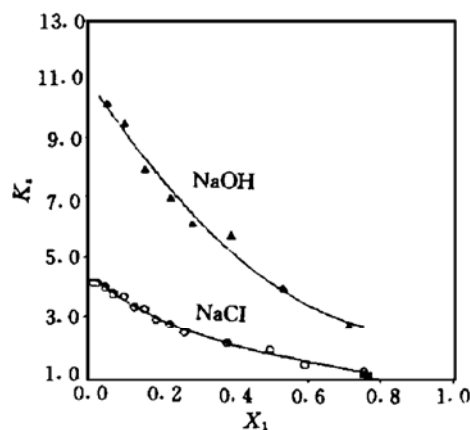


Fig. 4 Salt effect coefficient K_s of electrolyte

参 考 文 献

- 1 Salas-Padron A, Cohen-Adad M T. The ternary system monomethylhydrazine-sodium hydroxide-water liquid-liquid gap between 288.1 and 313.1K. C R Acad Sci (Fr), 1987, 304 (10): 507~510
- 2 Ferriol M, Laachach A, Cohen-Adad M T. Vapor-liquid equilibria in the binary systems water-methylhydrazine and water-1,1-dimethylhydrazine: thermodynamic modeling in relation to the structure of the liquid phase. Fluid Phase Equilibria, 1992, 71: 287~531
- 3 崔志娱, 李竞庆. 一种新型的汽液平衡釜. 石油化工, 1986, 15: 528~531
- 4 Ohe S. Vapor-liquid equilibrium data——salt effect. Amsterdam: Elsevier Science Pub, 1991.
- 5 Furter W F. Salt effect in distillation: a literature review (II). Can J Chem Eng, 1977, 55: 229~239
- 6 陈志新, 侯虞均. 含电解质体系的相平衡研究——用溶剂化方法关联含盐体系的汽液平衡. 化工学报, 1989, (2): 202~211

MAPO 提高丁羟推进剂伸长率 条件的研究^{*}

王北海 刘 学

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 丁羟粘合剂的高熵弹性和与 AP 界面的高粘结强度是丁羟推进剂具有高伸长率的必要条件。实验研究的结果表明: 只有当丁羟粘合剂具有高的熵弹性时, 加入键合剂 MAPO 才能显著提高丁羟推进剂的伸长率; 扩链剂的存在不是键合剂 MAPO 提高丁羟推进剂伸长率的必要条件。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 推进剂粘合剂, 键合剂, 延伸率

分类号: V512.3

STUDY ON CONDITION OF ELONGATION INCREASING OF HTPB PROPELLANT USING MAPO

Wang Beihai Liu Xue

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

Abstract: The necessary conditions to possess high elongation for HTPB propellants are high entropy elasticity of HTPB binder and strong interface adhesion between HTPB binder and AP particles. The experiment result shows that only when HTPB binder has high entropy elasticity can the addition of bonding agent MAPO increase the elongation of HTPB propellants obviously. The existence of any extender is not necessary for increasing the elongation of HTPB propellants by bonding agent MAPO.

Subject terms: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Propellant binder, Bonding agent, Extensibility

1 引 言

三(2-甲基-1-氮丙啶)氧化膦简称 MAPO。它是丁羟推进剂中有效的 AP/HTPB 界面键合剂^[1~3], 能显著地改善丁羟推进剂的力学性能。加入 MAPO 后, 丁羟推进剂的抗拉强度和伸长率同时得到了显著的提高。但是, 最近有人^[4]在实验中发现: MAPO 只提高丁羟推进剂的强度和模量, 不能提高其伸长率, 只有当 MAPO 与扩链剂组合才能提高丁羟推进剂的伸长率。因此, MAPO 提高丁羟推进剂的伸长率是有条件的, 本文对此进行了一些探讨。

* 收稿日期: 1997-08-23