

含燃速催化剂的丁羟推进剂高压 燃 烧 性 能 研 究^①

徐浩星 鲁国林 赵秀媛

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 对含 T_{27} (一种二茂铁衍生物)、卡托辛、 Fe_2O_3 三种燃速催化剂的 HTPB/AP/Al 推进剂在 16 MPa~22 MPa 下的燃速和燃速压强指数进行了研究。结果表明: 二茂铁衍生物能大幅度提高 HTPB/AP/Al 推进剂的燃速, 同时可使高压下的压强指数大幅度地下降; Fe_2O_3 对 HTPB/AP/Al 推进剂有着显著的燃速催化效果, 但其推进剂压强指数较高; Fe_2O_3 的催化效率较 T_{27} 高, 但不及卡托辛; Fe_2O_3 和二茂铁衍生物组合使用能进一步提高 HTPB/AP/Al 推进剂的燃速, 并使推进剂具有较低的压强指数。

主题词: 端羟基聚丁二烯, 燃烧性能, 推进剂燃速, 燃速调节剂

分类号: V512.3

COMBUSTION PROPERTIES OF HTPB PROPELLANTS WITH BURNING RATE CATALYSTS AT HIGH PRESSURE

Xu Haoxing Lu Guolin Zhao Xiuyuan

(The Red Star Chemical Inst. of Hubei, Xiangfan, 441003)

Abstract: An experimental investigation on the burning rates and pressure exponents of HTPB propellants with burning rate catalysts T_{27} (ferrocenyl derivative), Catocene, Fe_2O_3 is carried out at high pressure in the range from 16 to 22 MPa. The results show that ferrocenyl derivatives can increase the burning rates of HTPB/AP/Al propellants and decrease their pressure exponents greatly. Fe_2O_3 has an obvious effect on the burning rates of HTPB/AP/Al propellants, but the pressure exponents are very high. The catalytic efficiency of Fe_2O_3 is higher than that of T_{27} , but lower than that of Catocene. Adding Fe_2O_3 and ferrocenyl derivative together in the propellant can increase the burning rate further and at the same time the pressure exponent is low.

Subject terms: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Combustion performance, Propellant burning rate, Burning rate modifier

1 引 言

Fe_2O_3 、 T_{27} (一种二茂铁衍生物) 是目前在各类型号推进剂配方中广泛使用的燃速催化剂, 卡托辛作为燃速催化剂在某些超高燃速推进剂配方中也有应用。Chakravarthy 等研究过含 Fe_2O_3 的夹心件的燃烧, 研究表明 Fe_2O_3 能明显提高含细氧化剂粒子的粘合剂燃速, 而且发生在氧化剂与粘合剂界面边缘微区内的反应看起来更重要^[1]。Pittman 曾研究过含二茂铁盐与

^① 收稿日期: 1998-07-09, 修回日期: 1998-10-09

AP 共晶的 AP/CTPB 推进剂以及含二茂铁衍生物包覆的 AP 的 CTPB 推进剂的燃速,发现二茂铁衍生物对 AP 表面的分解和对 AP/粘合剂的界面反应均无明显催化作用。同时, Pittman 还研究了分别用高氯酸铵、乙基高氯酸铵、N, N, N', N'-四甲基乙二胺高氯酸铵和四甲基高氯酸铵与正丁基二茂铁制成的 CTPB 推进剂的燃速,结果表明二茂铁衍生物在推进剂燃烧过程中加速了质子转移后的高氯酸的气相分解反应,从而使推进剂的燃速提高^[2~4]。

含上述燃速催化剂的推进剂在中、低压强下的燃烧性能的研究已较为详尽。鉴于某些小型战术导弹固体火箭发动机的工作压强已经接近 20 MPa,为此本文研究了含上述催化剂的 HTPB/AP/Al 推进剂在高压下的燃烧性能。

2 实验方法

(1) 推进剂样品的制备:将称量好的 HTPB+Al、AP、IPDI、KZ 等按一定的顺序依次投入 1L 卧式捏合机中 (T_{27} 、卡托辛、 Fe_2O_3 直接和胶称量在一起),混合均匀后进行真空浇注、样品在 70℃ 下固化 7 天。

(2) 推进剂样品燃烧性能数据的测定:将样品切成 4 mm×4 mm×80 mm 的药条,按 QJ912-85 标准用水下声发射法测定 16, 18, 20, 22 MPa 下推进剂的燃速,并计算燃速压强指数。

3 实验结果及分析

3.1 T_{27} 对高压下推进剂燃烧性能的影响

在 HTPB/AP/Al 推进剂中, T_{27} 含量分别为 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%。推进剂的燃速和燃速压强指数测试结果见表 1。

Table 1 The effect of the content of T_{27} on the burning rates and the pressure exponents

No.	$T_{27}/\%$	$r/(\text{mm/s})$				n (16 MPa~22 MPa)
		16 MPa	18 MPa	20 MPa	22 MPa	
HP9619	0	11.34	13.29	14.41	15.18	0.92
HP9626	0.5	13.85	14.47	15.68	16.10	0.50
HP9627	1.0	16.44	16.97	17.78	18.30	0.36
HP9628	1.5	17.63	18.35	18.72	19.53	0.31
HP9629	2.0	19.29	20.05	20.54	21.16	0.28
HP9630	2.5	20.79	21.78	22.53	22.94	0.31

从表 1 数据可以看出,随着配方中 T_{27} 含量的增加而燃速增加。与空白配方相比, 20 MPa 下,含 2.5% 的 T_{27} 的推进剂配方燃速增加了约 56%。当 T_{27} 含量从 0 增加到 1.5% 时,燃速压强指数从 0.92 下降到 0.31,下降了约 66%,当 T_{27} 含量继续增加到 2.5% 时,推进剂燃速进一步增加,但燃速压强指数变化不大。

产生上述现象的原因是由于固体推进剂在燃烧过程中,燃速的大小主要是由气相反应区反馈给凝聚相反应区的热量的大小决定的,而气相区的化学反应速度对压强变化的敏感程度

远高于凝聚相,这导致了固体推进剂燃速压强指数的大小也主要由气相反应区对压强变化的敏感程度决定。从表1数据看,不含 T_{27} 的HTPB/AP/Al推进剂高压下的燃速压强指数极高,这表明不含 T_{27} 的HTPB/AP/Al推进剂在高压下燃烧时,其气相反应区对压强的变化极为敏感。当压强升高时,气相区化学反应物浓度增加,反应时放出了更多的热量,从而使推进剂的燃速有了大幅度的增长,如压强从16 MPa增加到22 MPa时,推进剂的燃速增长了33.9%。当在HTPB/AP/Al推进剂中加入少量 T_{27} 后,由于 T_{27} 的催化作用主要是加速了AP推进剂燃烧过程中的气相分解反应, T_{27} 导致的气相区反应速度的大大增加,从而减弱了因压强升高时气相区反应速度的增长幅度,因此, T_{27} 的加入大幅度减弱了AP推进剂燃速对压强变化的敏感程度。如在HTPB/AP/Al推进剂中加入0.5%的少量的 T_{27} 后,16 MPa下推进剂的燃速增长了22%,而22 MPa下的燃速仅增长了6%,22 MPa下的燃速较16 MPa下的燃速也仅增长了16%,故推进剂的压强指数大幅度的下降了;当 T_{27} 含量继续增加到1.5%时,推进剂的燃速对压强变化的敏感程度进一步降低,22 MPa下推进剂的燃速较16 MPa下的燃速仅增长了1%,故推进剂的压强指数也随之降低; T_{27} 含量再增加时,推进剂燃速增加,但对压强变化的敏感程度相差不大,故压强指数也相差不大。

3.2 卡托辛对高压下推进剂燃烧性能的影响

表2列出了卡托辛含量分别为0%,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%时,推进剂的燃速和燃速压强指数测试结果。

Table 2 The effect of the content of Catocene on the burning rates and the pressure exponents

No.	Catocene/%	$r/(\text{mm/s})$				n (16 MPa~22 MPa)
		16 MPa	18 MPa	20 MPa	22 MPa	
HP9619	0	11.34	13.29	14.41	15.18	0.92
HP9708	0.5	14.34	15.68	16.34	17.21	0.56
HP9709	1.0	17.50	18.23	19.00	19.69	0.38
HP9710	1.5	20.21	20.91	22.29	22.74	0.40
HP9711	2.0	23.10	24.00	25.11	26.09	0.39
HP9712	2.5	25.90	27.30	28.94	29.47	0.42

当卡托辛含量从0增加到2.5%时,20 MPa下推进剂的燃速增加了1倍多,与 T_{27} 相比,其催化效率较 T_{27} 要高出44%。卡托辛的铁含量(23.85%)较 T_{27} 的实际铁含量(理论值19.44%,实际值17.28%左右)要高出38%,这与卡托辛高出 T_{27} 的催化效率值较一致,说明二茂铁衍生物的催化效率主要是由铁含量决定的。由此可见,在超高燃速推进剂配方中采用卡托辛来提高燃速的效果要更好。

从表2中数据还可以看出,当卡托辛含量从0增加到1.0%时,HTPB/AP/Al推进剂的燃速压强指数降低了约51%,之后卡托辛含量继续增加,推进剂的压强指数都在0.4上下波动,相差不大。由于卡托辛对AP推进剂的作用机理与 T_{27} 相似,因此它对HTPB/AP/Al推进剂的作用效果与 T_{27} 相似。比较表2和表1中数据可以看出,含卡托辛推进剂的燃速压强指数较含 T_{27} 推进剂的略高。从燃速压强指数数据来看,在HTPB/AP/Al推进剂中加入二茂铁衍生物能较

好改善其高压下的燃烧性能,尤其是 T_{27} 的效果更好。

3.3 Fe_2O_3 对高压下推进剂燃烧性能的影响

表3为 Fe_2O_3 含量分别为0%, 1.0%, 1.5%, 2.0%时推进剂的燃速和燃速压强指数测试结果。从中可以看出, Fe_2O_3 对 HTPB/AP/Al 推进剂具有显著的燃速催化效果, 20 MPa 下, 含 2% Fe_2O_3 推进剂的燃速较空白配方增长了55.6%。在 HTPB 推进剂中加入 Fe_2O_3 后, 推进剂的燃速压强指数有所下降, 但仍然偏高。这是由于 Fe_2O_3 主要催化 HTPB/AP/Al 推进剂凝聚相的热分解, 因而其气相反应区对压强的变化仍较为敏感, 导致推进剂的燃速对压强的变化敏感。

Table 3 The effect of the content of Fe_2O_3 on the burning rates and the pressure exponents

No.	Fe_2O_3	$r/(\text{mm/s})$				n (16 MPa~22 MPa)
		16 MPa	18 MPa	20 MPa	22 MPa	
HP9619	0	11.34	13.29	14.41	15.18	0.92
HP9802	1.0	16.40	17.79	18.77	19.63	0.56
HP9803	1.5	18.34	19.51	20.81	22.34	0.62
HP9904	2.0	19.21	20.59	22.42	23.65	0.67

比较表1、2、3中数据可看出, Fe_2O_3 的催化效率较 T_{27} 高, 但不及卡托辛。

3.4 卡托辛与 Fe_2O_3 组合对高压下推进剂燃烧性能影响

由于 T_{27} 和卡托辛均存在一定的挥发性和迁移性, 因此在推进剂中的用量有所限制; 同样由于工艺上的原因, Fe_2O_3 在推进剂中的用量也是有限的。要获得更高燃速的推进剂, 通常是将 T_{27} 或卡托辛与 Fe_2O_3 共同加入推进剂来实现。

配方中卡托辛含量为2%, Fe_2O_3 含量为1%。推进剂的燃速和燃速压强指数测试结果列于表4中。

Table 4 The effect of the combination of Catocene and Fe_2O_3 on the burning rates and the pressure exponents

No.	Catocene/%	Fe_2O_3	$r/(\text{mm/s})$				n (16 MPa~22 MPa)
			16 MPa	18 MPa	20 MPa	22 MPa	
HP9619	0	0	11.34	13.29	14.41	15.18	0.92
HP9711	2.0	0	23.10	24.00	25.11	26.09	0.39
HP9802	0	1.0	16.40	17.79	18.77	19.63	0.56
HP9806	2.0	1.0	24.39	25.16	26.77	27.47	0.40

从表4中燃速数据可以看出, 卡托辛与 Fe_2O_3 的组合后能进一步提高 HTPB/AP/Al 推进剂的燃速, 说明二者之间存在协同效应。如20 MPa 下, 在含 Fe_2O_3 1%的 HTPB/AP/Al 推进剂中加入2%的卡托辛后, 燃速增长了42.6%, 同样在含卡托辛2%的推进剂中加入1%的 Fe_2O_3 后, 燃速也增长了6.6%。从压强指数数据看, 在含卡托辛的 HTPB/AP/Al 推进剂中加入

Fe_2O_3 后, 推进剂的压强指数基本不变。

4 结 论

(1) 在16 MPa~22 MPa 下, 在含二茂铁衍生物的 HTPB/AP/Al 推进剂中, 随着二茂铁衍生物含量的增加, 推进剂的燃速增加, 燃速压强指数先下降, 以后变化不大。

(2) 二茂铁衍生物能较好改善 HTPB/AP/Al 推进剂高压下的燃烧性能, 尤其是 T_{27} 效果更好。

(3) Fe_2O_3 对 HTPB/AP/Al 推进剂有较强的燃速催化效果, 其推进剂燃速压强指数较高。

(4) Fe_2O_3 的催化效率较 T_{27} 高, 但不及卡托辛。

(5) Fe_2O_3 与二茂铁的衍生物组合使用能进一步提高 HTPB 推进剂的燃速, 并且 Fe_2O_3 的加入对含二茂铁衍生物的 HTPB 推进剂的燃速压强指数影响不大。

参 考 文 献

- 1 Chakravarthy S R. Mechanism of burning rate enhancement of composite solid propellants by ferric oxide. AIAA 95-0601
- 2 Pittman C U. Location of burning-rate catalysts in composite propellant combustion. AIAA J, 1969, 7 (2): 328
- 3 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.
- 4 张 仁, 李建华, 翁武军. 二茂铁燃速催化剂的发展状况. 推进技术, 1994 (3)

~~~~~  
(上接第63页)

## 参 考 文 献

- 1 张令弥. 模态分析基础和模态分析方法. 南京: 南京航空学院出版社, 1988.
- 2 刘学文. 某发动机本体的试验模态分析. 推进技术, 1995, 16 (2)
- 3 孙 扬. 某发动机弹性支承模态试验. 航天工业总公司31所, 1994.
- 4 傅志方. 振动模态分析与参数辨识. 北京: 机械工业出版社, 1990.