

NEPE 推进剂燃速催化剂选择及其 对燃烧性能的影响

冯增国 侯竹林 王恩普 谭惠民

(北京理工大学, 北京 100081)

摘要 通过对粘合剂及推进剂能量水平和粘合剂理论燃烧产物的分析与比较, 预计 NEPE 推进剂将同时具有 AP-HMX-CMDB 和 AP-HMX-HTPB 的燃烧特性。在此基础上, 初步研究了在 CMDB 中行之有效的燃速催化剂对 NEPE 燃速和压力指数的影响。在 4~9MPa 压力范围内观察到加入燃速催化剂和降低 AP 氧化剂粒度是改善燃烧性能的两条重要措施。燃速催化剂主要通过提高推进剂在低压下的燃速而发挥作用。仅靠增加燃速催化剂用量不足以明显增加配方的燃速。

关键词 固体推进剂 燃速催化剂 AP 粒度 压力指数

1 前言

在复合改性双基推进剂(CMDB)和复合固体推进剂基础上发展起来的硝酸酯增塑的聚醚推进剂(NEPE), 其能量特性和低温力学性能优于现有的各种推进剂, 代表了当前高能固体推进剂的发展方向。根据最小自由能法对 NEPE 设计配方能量进行的计算表明, 为了实现其能量指标, 硝胺氧化剂奥克托今(HMX)含量应为 44~50%, 高氯酸铵氧化剂(AP)为 5~10%, 铝粉(Al)为 18~20%。由于配方中大量 HMX 的存在对燃烧性能有较大的影响, 为了国防技术现代化的需要, 必须系统地开展 NEPE 推进剂燃烧性能及调节技术的研究工作。作者根据所从事的此项工作, 对有关燃速催化剂选择及其对燃速和压力指数的影响作一报道。

2 实验部分

采用淤浆浇注工艺制备推进剂燃速测试样品。NEPE 粘合剂为端羟基共聚酯通过多异氰酸酯交联反应得到的聚氨酯弹性体。混合硝酸酯分别由硝化甘油(NG)与硝化二乙二醇(DEGN)或硝化丁三醇(BTTN)组成, 比例为 1:1。配方中增塑剂与粘合剂之比(pl/po)为 2.8。NEPE 推进剂固体含量为 73.5~75.5% (其中 AP 10%, Al 18%, HMX 44~47.5%, 燃速催化剂 1.5~3.5%)。CMDB 推进剂溶棉比为 2.7, 固体含量为 51.5% (其中 HMX 24%, AP 6.5%, Al 19%, 燃速催化剂含量为 2%)。

将粘合剂、固体组分和燃速催化剂依次加入 HKV-1 行星式立式捏合机中, 然后在 50℃ 循环水浴和真空条件下捏合 80min。捏合结束后在真空条件下将药浆浇注到模具中,

再移至 50℃ 水烘箱中连续固化七天。燃速测定采用恒压静态燃速仪。试件为 $\varnothing 5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 100\text{mm}$ 药条。测试前先用 65% 的酚醛树脂-无水乙醇溶液包覆四次, 每次间隔 24h。测试温度 20℃, 靶线之间的有效长度 50mm。每个压力 (p) 下同时测定五根药条的燃速 (r), 然后进行统计处理, 求出平均燃速。根据 Vieille 燃速方程 $r = ap^n$, 通过线性回归方法求出压力指数 n , 其中 a 为指前因子。

3 结果与讨论

Fifer^[1]曾指出, 象 NEPE 这类含大量硝酸氧化剂 (HMX 或 RDX 44~50%) 的高能固体推进剂, 燃速调节的范围是相当有限的。根据此类推进剂配方组成特点, 探索和研究既能够催化硝酸氧化剂热分解, 同时又能催化含能粘合剂热分解的燃速催化体系是当前 NEPE 推进剂燃烧性能研究工作的重点。然而, 从分析其配方组成特点入手来比较 NEPE 与 AP-HMX-CMDB 和 AP-HMX-HTPB 复合固体推进剂燃烧性能方面的异同, 对于进行 NEPE 的燃速催化剂筛选和燃烧性能研究工作会带来事半功倍的效果。因此, 作者设计出由不同混合硝酸酯增塑的两组 NEPE 配方 NB(NG/BTTN) 和 ND(NG/DEGN) 及一组 CMDB(NG/NC) 配方, 以比较它们的配方组成、能量水平、粘合剂理论燃烧产物组成以及燃速催化剂对其燃烧性能的影响, 粘合剂的理论燃烧产物组成如表 1 所示。pl/po 变化对粘合剂能量 (标准理论比冲 I_{sp}^0 , 燃烧室温度 T_{ch}) 的影响如图 1 所示。

表 1 粘合剂理论燃烧产物组成 (mol %, pl/po=2.8)

Table 1 Theoretical combustion product composition of binders

粘合剂	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	NO	N ₂	OH	O ₂
NB	42.76	4.29	31.08	12.21	—	9.84	—	—
ND	43.10	3.79	35.90	8.49	—	8.37	—	—
CMDB	18.11	25.94	2.61	28.88	1.07	16.32	3.34	2.43

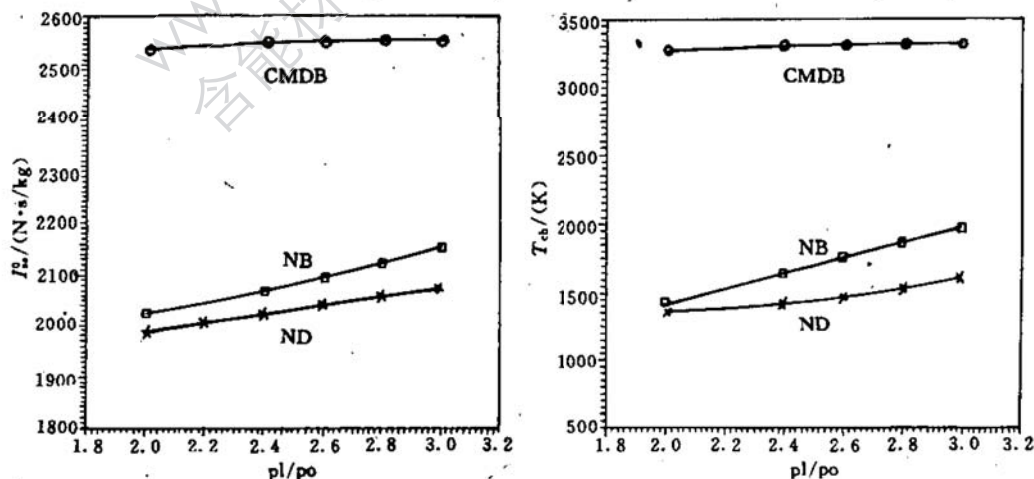


图 1 增塑剂与粘合剂之比 (pl/po) 对粘合剂能量影响

Fig. 1 Influence of pl/po on the energy of binder.

人们对于 CMDB 和复合推进剂的燃烧规律已有深入的了解, 粘合剂和所加入的固体氧化剂不同, 对燃烧性能的影响也不尽相同^[2], Duterqur 和 Lenglle^[3] 在研究由不同粘合剂组成的硝胺固体推进剂燃烧性能时观察到, 如果活性或含能粘合剂与双基推进剂能量水平相同, 那么它们的热解和燃烧规律也是相同的。所以从这个意义上讲, 本文所研究的 NEPE 与 CMDB 推进剂的燃烧性能是具有一定程度类似性的。如两者的粘合剂皆为硝酸酯增塑的活性粘合剂, 同时配方中都含有 HMX、AP 和 Al 等固体成分, AP 和 Al 含量十分接近。然而也有其不同的一面, 由于 CMDB 中双基基体的氧平衡优于 NEPE 粘合剂, 因此其能量水平也远高于 NEPE 粘合剂。从图 1 中可见, 当 $p_l/p_o=2.8$ 时, CMDB 和 NB 粘合剂的 I_{sp} 分别为 2554.5 和 2127.8 N·s/kg, T_{ch} 分别为 3306 和 1835K。NB 配方粘合剂的理论燃烧产物主要为 CO 和 H₂, 它们占全部燃烧产物的 73.84% (mol)。而 CMDB 双基基体的理论燃烧产物中 CO 和 H₂, 仅占 20.72% (mol), 主要为完全氧化的 CO₂, N₂O 及 N₂, 三者共占 71.14%, 双基基体的能量水平略低于加入固体成分后 CMDB 推进剂能量。从图 1 中可观察到 NEPE 粘合剂的能量水平低于双基基体。由于推进剂粘合剂类型的差异将直接影响燃烧性能, 故基于上述理论分析, 预计 NEPE 推进剂燃烧性能将表现出 CMDB 和复合固体推进剂这两类推进剂的燃烧特征, 所以人们对其燃烧规律的认识和所采用的各种燃速催化剂同样也能适用于 NEPE 推进剂。

CMDB 是在双基推进剂基础上发展起来的, 人们采用双基推进剂的燃速催化剂改善 CMDB 的燃烧性能获得极大成功。根据上述 NEPE 与 CMDB 推进剂的燃烧性能具有类似性的分析, 本文试图在 CMDB 中行之有效的燃速催化剂中筛选出能够适用于 NEPE 推进剂的燃速催化剂。然而实验中发现, 在双基系列推进剂中经常采用的某些燃速催化剂, 如有机和(或)无机酸铅-铜盐, 会严重干扰端羟基预聚物的固化交联反应^[2,4]。因此选择 NEPE 推进剂燃速催化剂时, 其品种受到严格的限制。在研究 NEPE 燃烧性能时, 与其说要求燃速催化剂调节燃速和降低压力指数的效果

明显, 倒不如说对固化反应的干扰要小, 能够保证药浆有足够的适用期。在 NEPE 推进剂中采用过渡金属氧化物作为燃速催化剂是令人十分感兴趣的。因为, 它们对粘合剂的固化交联反应无干扰作用, 又无迁移现象, 同时也能够催化 AP 的热分解^[4,5]。我们从适合于 CMDB 的燃速催化剂中筛选出由铅盐/碳黑组成的复合燃烧催化剂, 并通过燃速测试比较了该燃速催化剂对 CMDB 和 NEPE 燃速和压力指数的影响, 结果如图 2 所示。催化剂含量变化对 NEPE 推进剂燃烧性能的影响如表 2 所示。

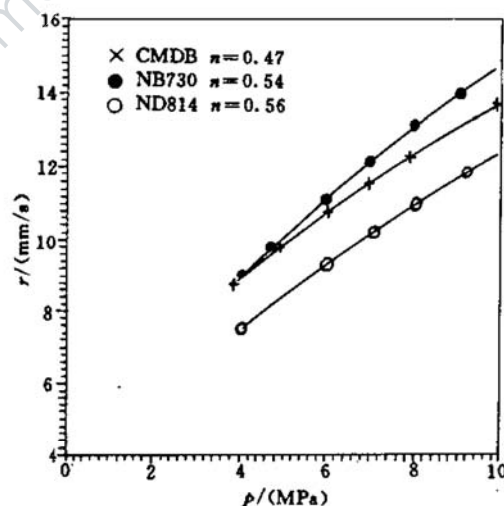


图 2 燃速催化剂对 CMDB 和 NEPE 燃烧性能的影响

Fig. 2 Effects of burning rate catalysts on combustion characteristics of CMDB and NEPE

表2 催化剂含量变化对燃烧性能的影响

Table 2 Effects of catalysts content on combustion characteristics

序 号	催化剂 (%)	AP	$r/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})(20^\circ\text{C})$					n
		粗/细	4MPa	6MPa	7MPa	8MPa	9MPa	
NB320	0	1/0	4.59	6.25	7.03	7.80	8.43	0.75
NB323	1.50	1/0	5.40	7.27	8.02	8.75	9.50	0.69
NB721	1.50	0/1	8.10	10.32	11.57	12.31	13.28	0.61
NB730 ¹⁾	2.50	1/1	9.05	11.13	12.19	13.24	14.01	0.54
NB728	3.50	0/1	8.68	10.74	11.50	12.33	12.84	0.49
ND816	0	1/0	4.82	6.23	7.16	7.82	8.34	0.69
ND413	2.50	1/0	5.28	6.87	7.43	8.04	8.62	0.60
ND814	2.50	0/1	7.54	9.35	10.23	11.08	11.86	0.56
ND415	3.50	1/0	5.39	6.89	7.60	8.19	8.89	0.61
ND107	3.50	0/1	8.29	10.07	10.89	—	12.47	0.50

注: 1) AP16%, HMX39%。

从图2中可见,适用于CMDB的燃速催化剂在NEPE推进剂中不能产生出如同它在CMDB中那样的降低压力指数效果。虽然NEPE推进剂中HMX含量比CMDB高22%,但加入2.5%的燃速催化剂后,压力指数仍高达0.54~0.56。相反,2%的燃速催化剂使CMDB的压力指数可降至0.47。从表2中观察到无论是NB,还是ND配方,加入燃速催化剂和采用细粒度AP是调节燃速和降低压力指数的相辅相成的两条重要措施。燃速催化剂通过提高推进剂低压下燃速而发挥作用。在4~9MPa压力范围内,仅靠燃速催化剂或增加其含量来明显提高推进剂燃速是困难的。在配方ND413中,当燃速催化剂含量为2.5%时,7MPa下燃速仅比空白配方增加3.8%,而在4~9MPa间压力指数却从0.69降至0.60。继续提高燃速催化剂的含量至3.5%,除燃速能够获得少许增加外,压力指数基本保持不变。如采用细粒度AP,则情形又完全不同。在配方ND814中燃速催化剂仍保持不变,采用细粒度AP,7MPa下燃速可增加42.9%,而压力指数也可降至0.56。当燃速催化剂含量为3.5%时,两种混合酯增塑的推进剂配方燃速都可获得大幅度提高,压力指数也可降至0.50。

对于双基系列推进剂而言,由于燃速主要受嘶嘶区放热反应及燃烧表面和亚表面区反应所控制,燃速催化剂必然在这些区域起作用,增加铅盐-碳黑用量将有利于燃烧性能的改善^[6],对复合推进剂来说,其燃速主要受气相热反馈而使AP解离和粘合剂热解过程控制,降低AP粒度,则使扩散过程加快,反应过程加速,因此燃速增加^[7]。从表1中可见,由于NEPE粘合剂理论燃烧产物主要为CO和H₂,而HMX又不是严格意义上的氧化剂,不能提供额外的氧,推进剂维持正常燃烧而发挥其能量优势必须从AP的热解产物中得到氧,因此扩散过程将直接影响NEPE的燃烧过程。由于本研究工作所选择的燃速催化剂如同在双基系列推进剂中那样,主要是催化含能粘合剂热分解的,并不是AP热分解

的有效催化剂,因此单纯靠增加燃速催化剂用量来增加燃速的效果是有限的。

4 结 论

加入燃速催化剂和采用细粒度 AP 是调节燃速和降低压力指数的相辅相成的两条重要措施。燃速催化剂通过提高推进剂在低压下的燃速而发挥作用。仅靠燃速催化剂或增加其含量来改善燃烧性能是不够的。

NEPE 推进剂燃烧性能既不是 CMDB,也不是复合推进剂性能的单纯重复,而是同时具有这两种推进剂的燃烧特性。

参 考 文 献

- 1 Fifer R A. Chemistry of Nitrate Ester and Nitramine Propellant. Progress in Astronautics and Aeronautics, 1984, 90:177
- 2 Gossant D. Solid Propellant Combustion and Internal Ballistic of Motors. In: Davenas A, ed. Solid Rocket Propulsion Technology. Pergamon Press, 1993. 111
- 3 Duterque J, Lengelle G. Combustion Mechanism of Nitramine Based Propellants with Additives. AIAA, 1988. 3253
- 4 冯增国,侯竹林,王恩普. 燃速催化剂对 NEPE 固体推进剂能量和压力指数的影响. 北京理工大学学报, 1992, 2(1):119
- 5 Singh H, Rao K R K. Mechanism of Combustion of Catalyzed Double-Base Propellants. Combustion and Flame, 1988, 71:205
- 6 Duterque J, Hommel J, Lengelle G. Experimental Study of Double-Base Propellants Combustion Mechanisms. Prop. Expl. Pyrotech., 1985, 10:18
- 7 王克秀,李葆萱,吴心平. 固体推进剂及燃烧. 北京:国防工业出版社, 1983.

THE SELECTION OF BURNING RATE CATALYST OF NEPE PROPELLANT AND THE EFFECT ON THE COMBUSTION CHARACTERISTICS

Feng Zengguo Hou Zhulin Wang Enpu Tan Huimin

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT Based on the analysis and comparison of the energy level of binders and propellants, as well as the theoretical combustion products of binders. It was predicted that NEPE combustion characteristics would behave like both AP-HMX-CMDB and AP-HMX-HTPB. Accordingly a preliminary study was made on the effect of the burning rate catalysts used effectively in CMDB on the NEPE burning rate and pressure exponent. It was found that addition of burning rate catalyst and reduction of AP particle size significantly improved the combustion characteristics of the propellant in the pressure range of 4~9MPa. The burning rate catalyst exerted mainly the catalytical effect on the burning rate at relatively low pressures, while increasing only the content of burning rate catalyst could not remarkably lead to the increase of the burning rate.

KEYWORDS solid propellant, burning rate catalyst, particle size of AP, pressure exponent.