

纳米级碳酸铅在 NEPE 推进剂中的应用^{*}

陈福泰, 罗运军, 多英全, 罗善国, 仇武林, 姚维尚, 谭惠民

(北京理工大学 化工与材料学院, 北京 100081)

摘 要: 研究了纳米级碳酸铅对 NEPE 推进剂燃速压力指数的影响。采用 DSC 分析了纳米级碳酸铅与 NEPE 推进剂主要组分硝酸酯的相容性以及推进剂固化反应的催化作用和对高氯酸铵、硝胺常压热分解的催化作用, 并利用恒压静态燃速仪测试了推进剂在 4 MPa~11 MPa 的燃烧速度和燃速压力指数。发现纳米级碳酸铅表现出与硝酸酯良好的相容性, 对推进剂的固化反应和硝胺的热分解均有很强的催化作用, 对高氯酸铵的热分解则没有明显的影响。当纳米级碳酸铅应用到 NEPE 推进剂中时, 推进剂的燃速压力指数显著降低, 含量为 1% 和 2% 时分别降至 0.54 和 0.52。

主题词: 固体推进剂; 聚醚推进剂; 燃烧催化剂; 燃速调节剂; 推进剂燃速系数; 热分析

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2000) 01-0082-04

Effects of nanometer-PbCO₃ on combustion behavior of NEPE propellant

Chen Futa, Luo Yunjun, Duo Yingquan, Luo Shanguo,
Qiu Wulin, Yao Weishang, Tan Huimin

(Coll. of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing
Inst. of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The effects of nanometer-PbCO₃ on combustion behavior of NEPE solid propellant have been studied. The compatibility of nanometer-PbCO₃ and nitrate ester, as well as the effects of nanometer-PbCO₃ on the curing reaction and on the thermal decomposition behaviors of ammonium perchlorate and nitroamino-compounds were studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC). It was found that nanometer-PbCO₃ exhibited good compatibility with nitrate ester which had observable acceleration on the thermal decomposition of nitroamino-compounds and on the curing reaction but little effect on ammonium perchlorate. When nanometer-PbCO₃ was applied to NEPE solid propellant, the pressure exponent were effectively brought down to 0.54 and 0.52 with which content was 1% and 2% respectively.

Subject terms: Solid propellant; Polyether propellant; Combustion catalyst; Burning rate modifier; Propellant burning rate; Thermal analysis

1 引 言

NEPE 推进剂具有能量高、高低温力学性能优异的特点, 是新一代高能固体推进剂的发展方向^[1]。但由于含有大量硝胺组分, 使其压力指数偏高, 限制了其在大型导弹中的应用。因此, 积极寻求降低 NEPE 推进剂燃速压力指数的新途径, 已成为 NEPE 推进剂研究中的一个重要任务。

纳米粒子一般是指粒径在 1 nm~100 nm 范围内的颗粒。由于纳米微粒尺寸小, 表面积大, 位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径减小, 表面积急剧变大, 引起表面原子数迅速增加, 大大增强了纳米粒子的活性^[2,3]。因此, 纳米粒子的催化效果大大增强。纳米粒子技术在推进剂中的应用, 将是未来推进剂发展的一个重要趋势。各种纳米级或超细组分在推进剂中的应用, 则是改善推进剂性能的一种新途径。

* 收稿日期: 1999-03-25; 修订日期: 1999-05-26。基金项目: 国家“八六三”基金资助项目。

作者简介: 陈福泰 (1974-), 男, 博士生, 研究领域: 固体推进剂燃烧性能调节, 以热塑性弹性体为粘合剂的新型推进剂, 电话: 010-68911396。

目前,已有很多研究者进行了这方面的研究^[4~6]。本文是把推进剂中的有效燃速催化剂 PbCO_3 采用超声法制成纳米颗粒,然后研究其对 NEPE 固体推进剂燃速压力指数的影响。

2 实 验

原料环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚:数均相对分子质量为 4 850,羟值为 21.91 mgKOH/g,链节比=50/50,平均官能度为 2,在 90 °C 下真空干燥 2 h 后使用。多异氰酸酯 N-100:异氰酸酯基团含量为 19.08%,平均官能度为 4.36。 PbCO_3 :分析纯,过

300 目筛后使用。

制备纳米级超细 PbCO_3 :将粗 PbCO_3 配制成质量分数为 10% 左右的邻苯二甲酸二丁酯悬浮液,采用 Autoclave-Engineers 纳米超声对撞机在 150 MPa 下处理,所得悬浮液再经过离心沉降,制得超细 PbCO_3 。利用 JEM-20cx 型透射电子显微镜分析,其粒度为 20 nm~60 nm。一般按表 1 的比例^[1]进行推进剂配方实验,控制固体组分含量在 73%~75%,燃速催化剂在 1.5%~2.0%,硝酸酯增塑剂与聚合物的质量比 ($W_{\text{PI}}/W_{\text{PO}}$) = 2.8,固化体系参数为 $R = [\text{NCO}] / [\text{OH}] = 1.0 \sim 1.2$ 。

Table 1 Composition of NEPE propellant

Composition	AP	Al	RDX	NG+ DEGN	Binder	Assistants
Content/ %	5~10	17~20	45~50	10~20	5.5~8.0	2~4

按表 1 所列各组分含量在干燥操作箱中称量、搅拌,混合均匀,脱气摊平,置于 50 °C 水烘箱中观察固化情况和胶片质量。所有固化胶片均采用混合搅拌-浇注-固化工艺制备。采用 Perkin-Elmer 公司 DSC-7 型差动扫描量热仪作 DSC 分析,载气为 N_2 ,流量为 50 ml/min,升温速率为 10 °C/min。用恒压静态燃速仪测定推进剂在 4 MPa~11 MPa 压力范围内的燃速。

3 结果与讨论

3.1 纳米级 PbCO_3 与硝酸酯间的相容性分析

NEPE 推进剂中含有大量的含能增塑剂——混合硝酸酯,而硝酸酯对化学和物理作用比较敏感。燃速催化剂与硝酸酯相容性的好坏,直接关系到推进剂固化质量、力学性能和燃烧性能的优劣。因此,研究燃速催化剂与硝酸酯间的相容性实验,是筛选燃速催化剂的一个关键步骤。将固化胶片放在 50 °C 水烘箱中观察颜色变化和放气情况。观察一天以上,若颜色变深或冒气泡则为不相容,并观察胶片质量。从小配方的定性分析来看,纳米碳酸铅与普通碳酸铅一样,与硝酸酯具有良好的相容性,可以进行推进剂的配方实验。

3.2 纳米级 PbCO_3 对推进剂固化反应的影响

推进剂的综合性能受多方面因素的影响,特别是浇注过程中药浆流动性的好坏直接决定了推进剂性能的优劣。可见,药浆适用期是推进剂制造过程中的一项重要指标,^[7]它决定了该推进剂的工艺性能,进

而影响到产品质量。延长或改善固体推进剂药浆适用期的研究,目的在于选择适宜的固化催化体系,在药浆不发生沉降的前提下,在尽可能长的时间内,使药浆仍具有良好的流动性和流平性,确保浇注过程顺利实施。

NEPE 推进剂通过异氰酸酯与端羟基预聚物进行交联固化,燃速催化剂对固化反应影响的强弱成为筛选燃速催化剂的另一个重要指标^[8]。燃速催化剂对药浆流动性的影响来自它们同时能够起到催化固化反应进行的作用,使悬浮体系的表观粘度不断增加,即燃速催化剂与固化催化剂具有叠加效应^[9]。由于这一原因,使得大量在 CMDB 中有效的催化剂品种对 NEPE 固化反应产生严重干扰作用,明显缩短药浆适用期。因此,对 NEPE 燃速催化剂的选择原则是,不但能够提高燃速和降低压力指数,同时对固化反应干扰应尽可能小。为了检验纳米级碳酸铅对推进剂粘合体系的固化催化作用,进行了药浆适用期的小配方实验和 DSC 分析。

3.2.1 药浆适用期的小配方实验

按表 1 各组分含量混合均匀后,加入不同规格催化剂,再充分搅拌均匀,在 50 °C 下测定相对比较粘度,确定药浆的相对适用期,并与空白配方进行比较。结果发现,纳米级碳酸铅对推进剂固化反应有明显催化作用。纳米级碳酸铅在推进剂中含量为 2% 时,药浆的相对适用期比空白配方缩短了 14 h,比普通碳酸铅缩短了 10 h,即使不加固化催化剂,其药浆相对使用期也仅为 8 h。当纳米级碳酸铅的含量减为 1%

时, 药浆使用期有所改善, 但催化效果仍很显著。

3.2.2 DSC 分析

为进一步证实纳米级碳酸铅对推进剂粘合体系固化反应的影响, 在小配方实验的基础上, 又利用 DSC 分析了燃速催化剂的固化催化作用, 测试结果如表 2 所示。

纳米级碳酸铅由于粒径很小而具有很大的比表面积, 因此有很强的催化活性。实验表明, 纳米级碳酸铅比普通碳酸铅表现出强得多的固化催化作用, 甚至在不加固化催化剂的情况下也可使体系固化得很好, 这对推进剂的制造过程是有利的。这从另一方面也证实了燃速催化剂与固化催化剂在固化催化效果上的叠加效应^[9]。所以, 利用这一特点, 用铅盐部分取代固化主催化体系, 如二月桂酸二丁基锡或三苯基铋, 达到既调节燃速, 又催化固化反应、简化工艺过程的目的, 同时, 还可以适当提高固体推进剂的总体能量水平。

Table 2 Effect of PbCO₃ on curing reaction by DSC

Catalysts	$T_p/^\circ\text{C}$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
No	83.279	54.9
PbCO ₃ (normal)	78.200	49.7
Nano-PbCO ₃	76.895	41.4

3.3 纳米级 PbCO₃ 对高氯酸铵热行为的影响

将纳米级 PbCO₃ 和 AP (粗/细= 1:1) 按 1:6 (质量比) 混合均匀, 取样进行 DSC 分析, 研究催化剂对 AP 热分解的影响, 结果如表 3 所示。

Table 3 Effect of nanometer-PbCO₃ on thermal behavior of ammonium perchlorate

Catalysts	$T_{mAP}/^\circ\text{C}$	$T_{dAP}/^\circ\text{C}$ (Low)	$T_{dAP}/^\circ\text{C}$ (High)
No	247.592	297.048	402.342
Nano-PbCO ₃	244.281	296.437	402.014

从表 3 可以看出, 纳米级碳酸铅使 AP 熔化峰温提前了 3 °C 左右, 但对 AP 热分解的温度则基本没有影响。

3.4 纳米 PbCO₃ 对氧化剂 RDX 和 HMX 热分解行为的影响

将燃速催化剂和 RDX 按 1:10 (质量比) 混合均匀, 取样进行热分析, 研究催化剂对含能氧化剂 RDX 和 HMX 常压热分解的催化作用, 为配方研究提供参考, 结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出, 纳米级碳酸铅使 RDX 和 HMX 的分解温度分别提前了 14 °C 和 18 °C, 即对 RDX 和 HMX 热分解有很强的催化作用。与普通碳酸铅相比, 纳米级碳酸铅的催化能力明显增强。这是因为纳米级碳酸铅有很大的比表面积的缘故。

Table 4 Effect of PbCO₃ on thermal behavior of energetic oxidant

Sample	$T_{mRDX}/^\circ\text{C}$	$T_{dRDX/HMX}$	
		$T_1^1/^\circ\text{C}$	$T_2^2/^\circ\text{C}$
RDX	206.132	224.942	241.561
RDX+ PbCO ₃ (normal)	207.293	219.654	245.309
RDX+ nm-PbCO ₃	207.197	210.789	243.725
HMX	—	280.458	285.564
HMX+ nm-PbCO ₃	—	262.653	284.984

1) Initial temperature; 2) peak temperature

硝胺使推进剂压力指数升高的原因是: (1) 有一使燃速对气相反馈热依赖性增加的固液相变吸热过程; (2) 硝胺热分解存在与压力有关的自动催化反应^[9]。如果加入的燃速催化剂能催化硝胺于固相热分解, 并能抑制自动催化反应, 将对调节压力指数起到重要作用。因此, 上述分析结果说明纳米级碳酸铅对提高 NEPE 推进剂的燃速, 降低压力指数会有比较明显的效果。

3.5 纳米级 PbCO₃ 对推进剂燃烧性能的影响

将纳米级 PbCO₃ 与炭黑、Cr₂O₃ 等组成复合燃速催化剂, 按推进剂配方组分浇注成药, 在 4 MPa~11 MPa 范围内测出其燃速, 并根据燃速公式 $U = U_0 p^n$ 算出燃速压力指数, 结果见表 5。为便于比较, 同时列出了以柠檬酸铅 (CAP) 为燃速催化剂的数据。

从表 5 可以看出, 经过超细粉碎的碳酸铅对降低燃速压力指数有明显的作用, 含量为 1% 的纳米级碳酸铅可使燃速压力指数降至 0.54, 含量为 2% 的纳米级碳酸铅可使燃速压力指数降至 0.52。它们的作用主要是提高了低压下的燃速, 对高压燃速影响不大, 因而使压力指数有明显下降。

Table 5 Effect of nanometer-PbCO₃ on combustion behavior of NEPE propellant

Catalysts	$U/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$					$U_1/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	n
	4MPa	6MPa	7MPa	9MPa	11MPa		
CAP	6.424	8.239	8.745	10.071	11.546	2.932	0.57
nm-PbCO ₃ (1%)	6.710	8.411	9.354	10.387	11.594	3.213	0.54
nm-PbCO ₃ (2%)	6.964	8.517	9.438	10.589	11.793	3.375	0.52

Helmy^[10]认为推进剂产生超速燃烧现象与燃速催化剂粒度大小有关,粒度越小,比表面积越大,活性越好,催化作用也越明显。纳米级超细碳酸铅由于其粒径相当小(约为20 nm~60 nm),故比表面积很大。这就是说,在相同体积内,超细碳酸铅与硝胺氧化剂的接触面积远比普通碳酸铅来得大,这就相当于增加了碳酸铅的有效含量。另外由于粒径小,其表面不光滑的部分也增多,这种部位在起催化作用时,单位活性部位的反应速度也大,在固体推进剂中能增加它与氧化剂和粘结剂的接触面积,扩大其作用部位,增强界面催化效应,所以其催化效果十分显著。根据前面DSC分析的结果知道,纳米级碳酸铅能强烈地催化硝胺的分解,而硝胺在燃烧过程中产生大量的炭黑,这在客观上增加了复合催化剂中炭黑的含量,即加大了“碳簇物质”的厚度,引起固相分解速度的加快,即出现燃速升高现象。在高压时,纳米级碳酸铅仅有加速硝胺分解的作用,而没有表现出加速对压力敏感的自催反应(主要是气-固反应)的作用(对硝酸酯的分解无影响),在高温下对AP热分解行为也基本没有影响。对硝胺的加速分解有可能是直接加速凝聚相的分解,由于凝聚相的分解受压力的影响很小,因此高压下纳米级碳酸铅的加速作用,相对比例要比低压时小。另外,由于超细碳酸铅粒径小,分散范围广,与硝化纤维素和硝酸酯等碰撞机会多,又比较容易热解产生新生态PbO,所以大大促进了NO₂和醛类物质的反应。这样,一方面使得“碳簇物质”的厚度加大,另一方面又使得C/NO比趋向于1,故超细碳酸铅在降低NEPE推进剂燃速压力指数中起到了明显的作用。

从表5还可以发现,经过超细粉碎的碳酸铅含量减为原来添加量的一半时,不但能保持较低的燃速压力指数,而且对提高推进剂总体能量水平是非常有利的。因此,纳米级碳酸铅在NEPE推进剂中的应用具有广阔的前景。

4 结 论

(1) 纳米级碳酸铅与硝酸酯有良好的相容性,对推进剂固化反应有很强的催化作用,通过工艺调节可取代部分主催化剂,以提高推进剂总体能量水平。

(2) 纳米级碳酸铅对AP的热分解没有明显的催化作用,但明显加速了硝胺的热分解。

(3) 纳米级碳酸铅对降低NEPE推进剂燃速压力指数有显著作用,含量为1%和2%时分别使燃速压力指数降至0.54和0.52,接近大型导弹的应用水平。

参 考 文 献

- 1 谭惠民. 高能推进剂的发展方向—NEPE推进剂[J]. 北京理工大学学报, 1992, 12 (S1).
- 2 Gleiter H. Nanostructured materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33 (2), 165~174.
- 3 Suryanarayana C. Nanocrystalline materials [J]. Inter Mater Rev, 1995, 40 (2), 41~64.
- 4 刘静峰, 田德余, 邓鹏图. 超微细Cu₂O对RDX/AP/HTPB推进剂组分热分解特性影响的研究[J]. 火炸药学报, 1998 (2).
- 5 Elrick D E. Slurry casting method for double-base propellants [P]. USP 4, 462, 848, 1984.
- 6 邓鹏图, 田德余, 赵 恂, 等. 超细CaCO₃对丁羟复合推进剂燃烧及工艺性能的影响[J]. 推进技术, 1998, 19 (1).
- 7 冯增国. NEPE推进剂药浆流动性的研究[J]. 推进技术, 1990, (2).
- 8 冯增国, 侯竹林, 王恩普. 硝胺推进剂燃烧规律及其调节技术[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15 (6).
- 9 冯增国, 侯竹林, 董 峰, 等. 燃速催化剂与固化催化剂的交叉作用[J]. 推进技术, 1990 (5).
- 10 Helmy A. M. Investigation of new energetic ingredients for minimum signature propellants [J]. AIAA J, 1984, 84, 134~142.

(责任编辑: 史亚红)