

文章编号: 1006-9941(2010)06-0681-04

8-羟基喹啉金属盐对 NEPE 推进剂燃烧性能的影响

李吉祯, 邵重斌, 付小龙, 樊学忠, 刘小刚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了 8-羟基喹啉铅(PbHql_2)、8-羟基喹啉铜(CuHql_2)、8-羟基喹啉镍(NiHql_2)、8-羟基喹啉铝(AlHql_3)、8-羟基喹啉铅铜(PbCuHql_4)、8-羟基喹啉铅镍(PbNiHql_4)、8-羟基喹啉铜镍(CuNiHql_4)及其复配体系对 NEPE 推进剂燃烧性能(4.0~10.0 MPa 压强范围内)的影响。结果表明,8-羟基喹啉金属盐均能提高 NEPE 推进剂 4.0~10.0 MPa 压强下的燃速,并不同程度地降低其燃速压强指数;含铜的 8-羟基喹啉金属盐可有效降低推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的压强指数, $\text{CuHql}_2/\text{PbCuHql}_4/\text{CB}$ 复配体系可使推进剂 4.0~7.0 MPa 压强范围内的压强指数降至 0.54;含镍的 8-羟基喹啉金属盐对推进剂燃速的提高作用最为明显, $\text{PbHql}_2/\text{CuNiHql}_4/\text{CB}$ 复配体系可使推进剂 4.0 MPa 压强下的燃速提高达 53.4%,其 4.0~7.0 MPa 压强范围内的燃速压强指数也降至 0.58。

关键词: 物理化学; 固体推进剂; NEPE 推进剂; 8-羟基喹啉金属盐; 燃烧性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.016

1 引言

NEPE 推进剂采用硝胺、AP 氧化剂、铝粉以及硝酸酯增塑聚醚交联的配方体系,综合了复合推进剂和改性双基推进剂的优点,是目前能量最高的固体推进剂品种之一,且具有良好的力学性能和工艺性能^[1-3]。目前,NEPE 推进剂燃烧性能调节的技术手段包括调节主要组成比例、AP 氧化剂粒度及添加燃速催化剂等,其中,燃速催化剂的优选及应用仍是降低其燃速压强指数的主要方法^[1-6]。从目前的研究结果来看,NEPE 推进剂的燃烧性能尚不尽如人意,其基础配方燃速压强指数均在 0.75 以上,典型配方压力指数均在 0.60 以上,尚需开展燃烧性能研究。

本文详细研究了 8-羟基喹啉铅(PbHql_2)、8-羟基喹啉铜(CuHql_2)、8-羟基喹啉镍(NiHql_2)、8-羟基喹啉铝(AlHql_3)、8-羟基喹啉铅铜(PbCuHql_4)、8-羟基喹啉铅镍(PbNiHql_4)、8-羟基喹啉铜镍(CuNiHql_4)及其复配体系等对 NEPE 推进剂燃烧性能的影响,为 NEPE 推进剂燃烧性的调节提供一定的技术基础。

2 实验部分

2.1 原材料及设备

原材料: PbHql_2 (分子式为 $\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$)、 CuHql_2 (分子式为 $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$)、 NiHql_2 (分子式为 $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$)、 AlHql_3 (分子式为 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$)、 PbCuHql_4 (分子式为 $\text{PbCu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$)、 PbNiHql_4 (分子式为 $\text{PbNi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$)、 CuNiHql_4 (分子式为 $\text{CuNi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_4$) 均为西安近代化学研究所制备;聚乙二醇(PEG, $\overline{M}_n = 4000$)、混合硝酸酯(NG/BTTN)、奥克托今(HMX)、高氯酸铵(AP, 粒度 $d_{50} = 96.8 \mu\text{m}$)、铝粉(Al, 粒度 $d_{50} = 10.8 \mu\text{m}$)、安定剂和功能助剂等均为工业品。

设备: 2 L 行星式捏合机(中国)、充氮调压式燃速仪(中国)。

2.2 推进剂配方与制备

NEPE 推进剂基础配方中主要组成包括 PEG、NG/BTTN、HMX、AP、Al、安定剂和功能助剂等。

推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。

推进剂制备步骤: 将混匀固料加入到配制好的液料中,在 2 L 行星式捏合机中混合 1 h,将药浆在真空状态下浇铸到模具内,50 °C 固化 120 h,退模。

2.3 测试仪器及实验方法

推进剂燃速: 5 mm × 5 mm × 100 mm 推进剂药

收稿日期: 2010-06-08; 修回日期: 2010-07-15

作者简介: 李吉祯(1980-),男,博士,从事固体推进剂研究。

e-mail: jizhenli@126.com

条在充氮调压式燃速仪中采用靶线法测定推进剂燃速,药条测试前侧面以聚乙烯醇包覆。

3 结果与讨论

3.1 单组分催化剂对推进剂燃烧性能的影响

以 PEG/AP/HMX/Al/NG/BTTN 为基础配方,以单组分 8-羟基喹啉金属盐为燃烧催化剂(推进剂配方中燃烧催化剂质量百分含量为 2.5%),NEPE 推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃烧性能列于表 1。

从表 1 可以看出,8-羟基喹啉金属盐(包括单金属盐和双金属盐)均可在一定程度上提高 NEPE 推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃速,且使其燃速压强指数不同程度地降低。其中,8-羟基喹啉铜镍双金属盐对推进剂燃速的提高作用最为明显,4.0 MPa 压强下的燃速提高达 55% 以上(相对于无燃烧催化剂的推进剂配方),4.0~7.0 MPa 压强范围内的压强指数降至 0.61。

从燃烧性能结果来看,含铜的 8-羟基喹啉金属盐(CuHql_2 、 PbCuHql_4 、 CuNiHql_4)对 NEPE 推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内(尤其是 4.0~7.0 MPa 压强范围内)的燃速压强指数影响最为明显,这与文献[4, 7-8]报道的结果一致;含镍的金属盐(NiHql_2 、 PbNiHql_4 、 CuNiHql_4)对 NEPE 推进剂燃速的提高作用最为明显;含铅的金属盐(PbHql_2 、 PbCuHql_4 、 PbNiHql_4)中,单金属盐 PbHql_2 仅能在一定范围内提高推进剂的燃速并降低其压强指数,而与铜、镍共同形成的双金属盐则使推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃速压强指数进一步降低,并使之趋于稳定;而 AlHql_3 对推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃速及压强指数影响都不大。

有机铅、铜盐催化剂在推进剂燃烧过程中,生成 PbO 、 CuO 、 Cu_2O 等催化活性粒子,直接作用于推进剂燃烧表面的 AP、HMX 等组分,使其快速分解并进一步释放大量的热反馈到燃烧表面,进而使推进剂更快速的燃烧,因此,铅、铜盐催化剂的加入可明显提高推进剂的燃速。随着压强的增大,推进剂的燃烧环境(压强)对其燃速的影响力逐渐增强,催化剂的影响效果相对减弱,推进剂高压下的燃速增大幅度减小,即在一定程度上降低了推进剂的压强指数。有机镍催化剂可使推进剂低压下燃速的提高幅度相对较大,从而使其压强指数降低明显。

3.2 双组分催化剂复配体系对推进剂燃烧性能的影响

在上述单组分催化剂的作用效果研究基础上,以

8-羟基喹啉金属盐双组分复配体系为燃烧催化剂(推进剂配方中燃烧催化剂体系质量百分含量为 2.5%,催化剂组分比例为 1:1),NEPE 推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃烧性能列于表 2。

从表 2 可看出,8-羟基喹啉金属盐双组分复配体系均可在明显提高 NEPE 推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃速,且使其燃速压强指数不同程度地降低。其中,8-羟基喹啉铅盐与铜镍双金属盐的复配体系对该推进剂燃速压强指数的作用最为明显,使其 4.0~7.0 MPa 压强范围内的压强指数降至 0.60,7.0~10.0 MPa 压强范围内的压强指数降至 0.63。

对比于单组分 8-羟基喹啉金属盐对 NEPE 推进剂燃烧性能的影响,8-羟基喹啉金属盐双组分的复配并未进一步提高推进剂的燃速,与双金属盐的效果类似,适宜的两种金属盐进行复配,其协同作用可使推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃速压强指数进一步降低,并趋于稳定,如 $\text{PbHql}_2/\text{CuNiHql}_4$ 、 $\text{CuHql}_2/\text{PbNiHql}_4$ 、 $\text{CuHql}_2/\text{PbCuHql}_4$ 体系等。但是,部分催化剂复配体系使推进剂较高压强下的燃速提高幅度较大,如 $\text{CuHql}_2/\text{NiHql}_2$ 、 $\text{PbHql}_2/\text{PbCuHql}_4$ 等,导致推进剂较高压强范围内(7.0~10.0 MPa)的燃速压强指数较大幅度地增大。

3.3 多组分催化剂复配体系对推进剂燃烧性能的影响

文献报道及工程经验均表明,添加适量的炭黑催化剂会较为明显地降低推进剂不同压强范围内的燃速压强指数,且 $\text{Pb}/\text{Cu}/\text{CB}$ 催化剂复配体系的协同作用对 CMDB 推进剂燃烧性能的改善效果最佳^[9-10]。本研究优选了具有高比表面积和高分散性的乙炔炭黑作为辅助燃烧催化剂,与上述双组分体系进行复配,形成多组分复配催化剂体系。以双组分 8-羟基喹啉金属盐/CB 复配体系为燃烧催化剂(推进剂配方中燃烧催化剂体系质量百分含量为 2.5%,催化剂组分比例为 1:1:0.5),NEPE 推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃烧性能列于表 3。

从表 3 可看出,可能由于炭黑与有机金属盐类催化剂形成催化体系可产生明显的协同效应,炭黑的引入可进一步稳定 NEPE 推进剂的燃烧性能,不同双组分 8-羟基喹啉金属盐/CB 复配催化剂体系均可使推进剂 7.0~10.0 MPa 压强范围内的燃速压强指数降至 0.62~0.67 之间;对比于双组分金属盐催化剂复配体系,炭黑的引入在一定程度上提高了推进剂 4.0~10.0 MPa 压强范围内的燃速,但提高幅度不大。

表 1 单组分 8-羟基喹啉金属盐为燃烧催化剂的 NEPE 推进剂燃烧性能

Table 1 Combustion characteristics of NEPE propellants with 8-hydroxyquinoline metal derivative catalyst

catalyst	burning rate/mm · s ⁻¹							pressure exponent	
	4.0 MPa	5.0 MPa	6.0 MPa	7.0 MPa	8.0 MPa	9.0 MPa	10.0 MPa	n_{4-7}	n_{7-10}
none	5.97	6.89	8.12	9.14	10.33	11.66	12.71	0.76	0.92
PbHql ₂	6.95	8.35	9.32	10.36	11.39	12.34	13.47	0.71	0.74
CuHql ₂	7.91	9.10	10.15	11.16	12.75	13.35	14.43	0.62	0.72
NiHql ₂	8.60	9.75	11.03	12.58	14.13	15.25	16.07	0.68	0.69
AlHql ₃	6.13	7.03	8.28	9.45	10.66	11.71	12.86	0.77	0.86
PbCuHql ₄	7.92	9.10	10.32	11.41	12.38	13.28	14.45	0.65	0.66
PbNiHql ₄	8.33	9.57	10.72	11.99	13.23	14.27	15.08	0.65	0.64
CuNiHql ₄	9.29	10.39	11.63	13.03	14.02	15.46	16.75	0.61	0.69

表 2 双组分 8-羟基喹啉金属盐复配体系为燃烧催化剂的 NEPE 推进剂的燃烧性能

Table 2 Combustion characteristics of NEPE propellants with 8-hydroxyquinoline metal derivative mixtures

catalyst	burning rate/mm · s ⁻¹							pressure exponent	
	4.0 MPa	5.0 MPa	6.0 MPa	7.0 MPa	8.0 MPa	9.0 MPa	10.0 MPa	n_{4-7}	n_{7-10}
none	5.97	6.89	8.12	9.14	10.33	11.66	12.71	0.76	0.92
Pb/Cu	8.08	9.06	10.34	11.35	12.45	13.46	14.71	0.61	0.73
Pb/Ni	7.76	9.05	10.17	11.29	12.21	13.19	14.43	0.67	0.69
Cu/Ni	8.16	9.36	10.42	11.54	12.85	13.99	15.25	0.62	0.78
Pb/PbCu	7.99	9.23	10.41	11.30	12.84	13.93	14.94	0.62	0.78
Cu/PbCu	8.30	9.39	10.61	11.59	12.83	13.63	14.64	0.60	0.66
Pb/CuNi	8.73	9.83	10.74	12.23	13.63	14.74	15.29	0.60	0.63
Cu/PbNi	8.47	9.57	10.66	11.90	12.91	13.88	14.92	0.61	0.63

Note: Pb represents PbHql₂, Cu represents CuHql₂, Ni represents NiHql₂, PbCu represents PbCuHql₄, CuNi represents CuNiHql₄, PbNi represents PbNiHql₄.

表 3 多组分复配体系为燃烧催化剂的 NEPE 推进剂的燃烧性能

Table 3 Combustion characteristics of NEPE propellants with multifold catalyzers system

catalyst	burning rate/mm · s ⁻¹							pressure exponent	
	4.0 MPa	5.0 MPa	6.0 MPa	7.0 MPa	8.0 MPa	9.0 MPa	10.0 MPa	n_{4-7}	n_{7-10}
none	5.97	6.89	8.12	9.14	10.33	11.66	12.71	0.76	0.92
Pb/Cu/CB	8.53	9.65	10.71	11.87	12.71	13.87	14.81	0.59	0.62
Pb/Ni/CB	8.66	10.02	11.26	12.33	13.99	14.84	15.68	0.63	0.67
Cu/Ni/CB	8.60	9.93	10.93	12.21	13.26	14.21	15.25	0.63	0.62
Pb/PbCu/CB	8.32	9.54	10.81	11.86	13.41	13.86	14.89	0.63	0.64
Cu/PbCu/CB	8.71	9.35	10.57	11.81	12.52	13.83	14.71	0.54	0.62
Pb/CuNi/CB	9.16	10.52	11.49	12.68	13.77	15.05	16.03	0.58	0.66
Cu/PbNi/CB	8.85	9.95	11.00	12.11	13.53	14.82	15.29	0.56	0.65

双组分金属盐/CB 催化剂体系中, CuHql₂/PbCuHql₄/CB 复配体系对 NEPE 推进剂燃速压强指数的影响最为明显, 4.0 ~ 7.0 MPa 压强范围内的压强指数降至 0.55 以下; PbHql₂/CuNiHql₄/CB 复配体系则对推进剂燃速的影响最为明显(相对于无燃速催化剂的配方, 推进剂 4.0 MPa 压强下的燃速提高达 53.4%, 10.0 MPa 压强下的燃速提高达 26.1%), 且推进剂 4.0 ~ 7.0 MPa 压强范围内的燃速压强指数也

降至 0.60 以下。

4 结论

(1) 8-羟基喹啉金属盐均能有效提高 NEPE 推进剂 4.0 ~ 10.0 MPa 压强范围内的燃速, 并不同程度地降低其燃速压强指数。

(2) 含铜的 8-羟基喹啉金属盐对 NEPE 推进剂

4.0 ~10.0 MPa 压强范围内的燃速压强指数影响最为明显, $\text{CuHql}_2/\text{PbCuHql}_4/\text{CB}$ 复配体系可使推进剂 4.0 ~7.0 MPa 压强范围内的压强指数降至 0.54。

(3) 含镍的 8-羟基喹啉金属盐对 NEPE 推进剂燃速的提高作用最为明显, $\text{PbHql}_2/\text{CuNiHql}_4/\text{CB}$ 复配体系可使推进剂 4.0 MPa 压强下的燃速提高达 53.4%, 10.0 MPa 压强下的燃速提高达 26.1%, 且其 4.0 ~7.0 MPa 压强范围内的燃速压强指数也降至 0.58。

参考文献:

- [1] 刘云飞, 姚维尚, 李晓萌, 等. NEPE 推进剂燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 30-32.
LIU Yun-fei, YAO Wei-shang, LI Xiao-meng, et al. Combustion property of NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 30-32.
- [2] 张小平. 复合燃速调节剂对 NEPE 推进剂高压燃烧性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(2): 128-131.
ZHANG Xiao-ping. Effects of composite burning-rate modifiers on combustion properties of NEPE propellant under high pressure[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(2): 128-131.
- [3] 方羽中, 李疏芬. NEPE 推进剂中 AP 含量及粒度效应实验研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(3): 1-7.
FANG Yu-zhong, LI Shu-fen. Experimental studies on effects of AP content and particle size in NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(3): 1-7.
- [4] 张伟, 李吉祯, 孙育坤, 等. 铜盐和碳黑对微烟 NEPE 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 27-33.
ZHANG Wei, LI Ji-zhen, SUN Yu-kun, et al. Effect of copper compounds and carbon black on the combustion characteristics of smokeless NEPE propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 27-33.

- [5] 李苗苗, 宋洪昌, 汪越, 等. 氧化剂含量和粒度对 NEPE 推进剂燃速影响的模型化[J]. 推进技术, 2008, 29(4): 502-507.
LI Miao-miao, SONG Hong-chang, WANG Yue, et al. Predicting effects of oxidizer content and particle size on NEPE combustion characteristics[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(4): 502-507.
- [6] 张小平, 李葆莹, 汪越, 等. NEPE 推进剂的高压燃烧特性研究[J]. 推进技术, 2008, 29(4): 508-512.
ZHANG Xiao-ping, LI Biao-yuan, WANG Yue, et al. Study on combustion characteristics of NEPE propellant at high pressure[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(4): 508-512.
- [7] 樊学忠, 李吉祯, 张腊莹, 等. NTO 铅铜盐对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能和热分解的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 316-319.
FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, ZHANG La-ying, et al. Influence of lead (II) and copper (II) salts of NTO on the combustion characteristics and thermal decomposition of AP-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 316-319.
- [8] 赵凤起, 陈沛, 罗阳, 等. 含能羟基吡啶铅铜盐用作 RDX-CMDB 推进剂的燃烧催化剂[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 1-4.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Energetic lead or copper salts of hydroxypyridines as combustion catalysts of RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 1-4.
- [9] 卢振明, 赵东林, 沈曾民. 固体推进剂中的炭材料[J]. 炭素技术, 2003, 23(1): 40-44.
LU Zhen-ming, ZHAO Dong-lin, SHEN Ceng-min. Carbon materials used in solid propellants[J]. *Carbon Techniques*, 2003, 23(1): 40-44.
- [10] 赵凤起, 李上文, 单文刚, 等. 不同形态碳物质对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 推进技术, 2000, 21(2): 72-76.
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, SHAN Wen-gang, et al. Influence of C60, fullerene-soot and carbon black on combustion properties of catalyzed RDX-CMDB propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(2): 72-76.

Influence of 8-Hydroxyquinoline Metal Derivatives on Combustion of NEPE Propellants

LI Ji-zhen, SHAO Chong-bin, FU Xiao-long, FAN Xue-zhong, LIU Xiao-gang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Effects of lead (II) 8-hydroxyquinolinolate (PbHql_2), copper (II) 8-hydroxyquinolinolate (CuHql_2), nickel (II) 8-hydroxyquinolinolate (NiHql_2), aluminium (III) 8-hydroxyquinolinolate (AlHql_3), lead (II) copper (II) 8-hydroxyquinolinolate (PbCuHql_4), lead (II) nickel (II) 8-hydroxyquinolinolate (PbNiHql_4), copper (II) nickel (II) 8-hydroxyquinolinolate (CuNiHql_4) and their mixtures on the combustion characteristics (at the pressure range of 4.0 ~10.0 MPa) of NEPE propellants were experimentally studied. Results show that the burning rates increased and the pressure exponents decreased in a certain extent with the addition of 8-hydroxyquinoline metal derivatives. The pressure exponents could be decreased efficiently with the addition of copper (II) 8-hydroxyquinoline metal derivatives and the burning rates could be increased obviously with the addition of nickel (II) 8-hydroxyquinoline metal derivatives, such as, the pressure exponent at the pressure range of 4.0 ~7.0 MPa could be decreased to 0.54 by $\text{CuHql}_2/\text{PbCuHql}_4/\text{CB}$ system, the burning rate at the pressure of 4.0 MPa could be increased about 53.4%, and the pressure exponent at the pressure range of 4.0 ~7.0 MPa be decreased to a satisfied value of 0.58.

Key words: physical chemistry; solid propellant; NEPE propellant; 8-hydroxyquinoline metal derivative; combustion characteristic

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.016