

文章编号: 1006-9941(2007)04-0297-04

XLDB 与 NEPE 推进剂催化燃烧性能的研究

侯竹林, 李晓东

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 制备了几种含燃烧催化剂的 XLDB 和 NEPE 推进剂, 利用静态靶线法测试了其燃速。结果表明, 对 XLDB 推进剂, 一元水杨酸铅与一元水杨酸铜复配, 二者比例为 1.5: 0.5 时, 可使 XLDB 推进剂压力指数降低 27.1%; 其它铅、铜盐复配, 只增加 XLDB 推进剂的燃速, 对降低其压力指数效果不大; 一元水杨酸铅与钼酸镍或氧化钽复配, 燃速和压力指数高于和一元水杨酸铜复配; 钼酸镍与其它燃速催化剂复配, 不能降低压力指数, 但燃速略有提高。对 NEPE 推进剂, 碳酸铅的用量增加, 有利于压力指数的降低; 多组元燃烧催化剂对 NEPE 推进剂燃速和压力指数有一定影响, 但和双组元的相比, 并无大的差异。

关键词: 物理化学; XLDB; NEPE; 推进剂; 催化剂; 燃烧性能

中图分类号: V512; TJ7

文献标识码: A

1 引言

复合交联改性双基推进剂(XLDB)和硝酸酯增塑的聚醚推进剂(NEPE)是分别以硝化棉(NC)和硝化甘油(NG)的塑溶胶和环氧乙烷与四氢呋喃共聚醚胶(P(E-CO-T))为粘合剂,高氯酸铵(AP)和奥克托今(HMX)或黑索今(RDX)为氧化剂,铝粉(Al)为燃烧剂构成的新型的固体推进剂^[1-3]。由于在双基推进剂(DB)和共聚醚母体中加入了氧化剂和燃烧剂,从而使它们的能量提高到一个新水平^[4]。由于工艺方法的改进和发展,还使其可以制造出大型和异型的药柱。

XLDB 推进剂和 NEPE 推进剂具有能量高、工艺性能好、原材料来源广泛、性能稳定、贮存寿命长等优点,是目前固体推进剂领域使用能量最高者。但存在使用温度范围较窄、压力指数偏高等问题,需进一步研究完善。XLDB 推进剂和 NEPE 推进剂的燃速范围是 3~15 mm/s(20℃, 6.86 MPa),压力指数通常是在 0.55~0.65 之间,温度系数为 0.20%~0.55%/℃。NEPE 推进剂是在综合 XLDB 推进剂和复合推进剂优势的基础上发展起来的,它与 XLDB 推进剂的区别是 NEPE 推进剂是以四氢呋喃与环氧乙烷的共聚醚,经硝酸酯增塑后形成的弹性体,而 XLDB 推进剂是硝化纤维素经硝酸酯增塑后的塑溶胶体,因此,NEPE 推进剂有良好的低温力学性能,特别是低温延伸率。

为了扩大 XLDB 推进剂和 NEPE 推进剂的使用范围,国内外研究者对它们的燃烧性能进行了大量的研究。据有关资料报道和我们的实验都已证实^[5],含 HMX(或 RDX)的固体推进剂在燃烧时,火焰结构存在暗区,火焰区的热量不能直接反馈到燃烧表面,所以在低压下燃速较慢,随着压力的升高,暗区变薄,热量反馈加快,燃速急剧增高。而且含硝胺的推进剂,表面热量释放显著减少,造成了高低压下燃速差距扩大,导致了压力指数增大。对于调节和改善此类推进剂的燃烧性能有多种报道与说法,但归纳起来不外是物理法和化学法两类^[6]。由于在它们的基体中含有较多的硝胺(HMX 或 RDX)和无机氧化剂(AP),使原来对 DB 推进剂和复合推进剂有效的燃烧催化剂,在此大为逊色。虽然这些燃烧催化剂在多数情况下对燃速有一定的调节作用,但对降低压力指数却失去了原有的功能。此外,燃烧催化剂、氧化剂粒度、加工工艺方法、硝化纤维素的含氮量等均对燃烧催化剂的功能有重大影响。

燃烧催化剂的选择,现在仍然没有准确、可靠、成熟的理论指导,主要依靠实验的途径来确定,本研究将几种已在不同系统中使用且行之有效的燃烧催化剂引入配方,对其燃烧性能进行了实验研究。

2 实验

2.1 实验原料

微粒棉球:由含氮量 12.1% 的爆胶棉及少量安定剂加工而成。过 100 目筛,以除去杂质,75±2℃ 下烘干 4 h; AP:球形防结块,过 140 目筛,100±2℃ 下烘干 8 h(GJB/Z30-92); HMX:过 200 目筛,90±2℃ 烘

收稿日期: 2007-04-16; 修回日期: 2007-06-15

作者简介: 侯竹林(1935-),男,教授,研究方向为高性能固体推进剂。

通讯联系人: 李晓东, e-mail: bitlxd@bit.edu.cn

干4 h (GJB/Z30-92); Al: 球型超细, 粒度 13.2μ , $100 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 6 h (GJB/Z30-92); DINA: 硝化二乙醇胺, 工业品, 重结晶处理后, 真空干燥; 二号中定剂 (C2)、间苯二酚 (Res): 均为化学纯; NG/BTTN: 硝化甘油与硝化 1,2,4-丁三醇重量比 1: 1 的混合物, 由本实验室按国军标制造真空干燥, 除去水份; LMN-100: 六次甲基二异氰酸酯与水的加成产物, 官能度大于 2; 燃烧催化剂: 除锡酸铅外, 都在 $120 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 4h, 并通过 250 目筛。

2.2 推进剂配方

本研究所选用的基础配方是目前 C、H、O、N、Al、Cl 系统中能量最高者, XLDB 推进剂与 NEPE 推进剂的理论比冲大于 $2647, 2660 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, 实测比冲应大于 $2490, 2501 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, $1/70$)。XLDB 推进剂与 NEPE 推进剂配方分别见表 1 和表 2。

表 1 XLDB 推进剂配方

Table 1 Composition of XLDB propellant

component	NC	NG	C2	Res	HMX	Al	AP	DINA	additives
W/%	14.0	29.0	0.5	0.5	19.5	19.0	9.0	5.0	3.5

表 2 NEPE 推进剂配方

Table 2 Composition of NEPE propellant

component	P(E-CO-T)	LMN-100	NG/BTTN	LBA-23	HMX	AP	Al	additives
W/%	5.16	0.96	17.68	0.20	44.50	12.00	18.00	1.50

Note: LBA-23, bonding agent.

2.3 推进剂样品的制备

燃烧催化剂经烘干、过筛等工序处理后, 直接与推进剂的相关组分混合。硝酸酯经真空干燥处理后, 与相关组分配制混合液, 再与固体物料配制成浆, 浇铸在特定的模具中, 经 $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 固化 48h, 再切割成需要的燃速测试药条 ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$), 药条用 65% 的 204 胶包覆 4 次, 每次包覆的间隔时间为 12 小时, 自然风干。

2.4 燃速测试

采用恒压静态线型靶线法燃速测试仪测定燃速, 两靶之间的有效长度为 50 mm。

3 结果与讨论

据资料报道^[7-9], 有机和无机化合物的铅、铜盐和它们的混合物, 可使 XLDB 推进剂和 NEPE 推进剂的燃烧性能获得改善, 压力指数得到调节。铅、铜、锡、铬、

铁、钒、钼和硒的化合物, 作为固体推进剂的燃烧催化剂时, 大多数情况下只增加燃速, 对压力指数则影响甚微。

3.1 不同燃烧催化剂复配对 XLDB 推进剂燃烧性能的影响

3.1.1 不同铅盐和铜盐复配对 XLDB 推进剂燃烧性能的影响

表 3 为不同铅盐和铜盐复配对 XLDB 推进剂燃速和压力指数的影响。从表中可以看出, 不同比例的铅、铜盐复配作为燃烧催化剂时, 一元水杨酸铅与一元水杨酸铜复配的比例为 1.5: 0.5 时, 可使 XLDB 推进剂的燃速, 不能降低其压力指数。这和文献[7]的结果相同。其它的铅、铜盐复配, 只增加 XLDB 推进剂的燃速, 对降低压力指数效果不大。

表 3 不同铅盐和铜盐复配对 XLDB 推进剂燃速和压力指数的影响

Table 3 Burning rate and pressure exponent of XLDB propellant with lead salt and copper salt

catalysts	$W_{\text{catalyst}} / \%$	$u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$				n
		2.94 MPa	4.90 MPa	6.86 MPa	8.82 MPa	
blank		7.779	10.255	12.905	15.555	0.59
Pb($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)/ Cu($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)	1.5/0.5	8.023	10.104	11.498	12.891	0.43
Pb($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)/ Cu($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)	1.5/0.5	8.697	11.143	13.485	15.827	0.57 ¹⁾
Pb($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)/ Cu($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)	1.0/1.0	8.582	12.393	14.890	17.387	0.60
Pb($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)/ Cu($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$)	1.5/0.5	8.359	10.794	13.272	16.084	0.54
Pb($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$)/ Cu($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)	1.5/0.5	8.347	11.509	13.561	15.612	0.51
PbCO ₃ / Cu($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)	1.5/0.5	8.826	11.917	14.477	17.037	0.58
reduced PbSnO ₄ / Cu($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)	1.5/0.5	8.826	11.717	14.477	17.777	0.58
oxidized PbSnO ₄ / Cu($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)	1.5/0.5	8.820	10.495	13.542	16.580	0.59
reduced PbSnO ₄ / Cu($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$)	1.5/0.5	8.904	11.876	14.192	16.575	0.55 ²⁾

Note: 1) with 0.13% CB; 2) reduced PbSnO₄ is deal with by HDI.

3.1.2 铅盐、铜盐与其它化合物复配对 XLDB 推进剂燃烧性能的影响

表 4 为铅盐、铜盐与其它化合物复配对 XLDB 推进剂燃速和压力指数的影响。从表中可以看出, 一元水杨酸铅与其它催化剂复配时, 燃速都优于和一元水

杨铜相复配的结果,但压力指数也高于和一元水杨铜复配的结果。其它的铅、铜盐与钨酸镍复配,不能使压力指数得到调节。

表4 铅盐、铜盐与其它催化剂复配对 XLDB 推进剂燃速和压力指数的影响

Table 4 Burning rate and pressure exponent of XLDB propellant with lead salt, copper salt and other catalysts

catalysts	$W_{\text{catalyst}} / \%$	$u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$				n
		2.94MPa	4.90MPa	6.86MPa	8.82MPa	
Pb(C ₇ H ₄ O ₃)/NiMoO ₄	1.5/0.5	8.116	10.645	13.404	16.143	0.58
Pb(C ₇ H ₄ O ₃)/NiMoO ₄	1.0/1.0	8.160	10.992	14.048	17.105	0.64
Pb(C ₇ H ₄ O ₃)/ThO ₂	1.5/0.5	8.460	10.834	13.329	15.815	0.51
Cu(C ₇ H ₄ O ₄)/NiMoO ₄	1.0/1.0	8.233	10.759	13.571	18.389	0.57
Pb(C ₇ H ₄ O ₃)/Cu(C ₇ H ₄ O ₃)/ThO ₂	1.2/0.4/0.4	8.632	11.616	13.554	15.492	0.57
PbO/NiMoO ₄	1.0/1.0	8.561	12.393	14.890	17.387	0.60

3.2 不同燃烧催化剂复配对 NEPE 推进剂燃烧性能的影响

3.2.1 碳酸铅和炭黑复配对 NEPE 推进剂燃烧性能的影响

表5为碳酸铅和炭黑复配对 NEPE 推进剂燃速和压力指数的影响。从表中可以看出,碳酸铅的用量增加,有利于压力指数的降低。当碳酸铅的用量为2%,炭黑的用量为0.5%时,NEPE 推进剂的压力指数从0.75降低到0.49,降低了34.7%。

表5 碳酸铅和炭黑对 NEPE 推进剂燃速与压力指数的影响

Table 5 Burning rate and pressure exponent of NEPE propellants with lead carbonate and CB

catalysts	$W_{\text{catalyst}} / \%$	$u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$					n
		4 MPa	6 MPa	7 MPa	8 MPa	9 MPa	
blank		4.59	6.25	7.03	7.80	8.43	0.75
PbCO ₃ /CB	1/0.5	8.59	10.94	12.09	13.11	13.83	0.60
PbCO ₃ /CB	2/0.5	8.68	10.74	11.50	12.33	12.34	0.49

3.2.2 铅盐、铜盐与其它化合物复配对 NEPE 推进剂燃烧性能的影响

表6为铅盐、铜盐与其它化合物复配对 NEPE 推进剂燃速与压力指数的影响,从表中可以看出,多组元燃烧催化剂对 NEPE 推进剂燃速和压力指数有一定影响,但和双组元的相比,并无大的差异。

通过不同燃烧催化剂的复配研究,结果表明,在一定压力范围内,只要比例复配适当,双组分与三组分的燃烧催化剂,能够对 XLDB 和 NEPE 推进剂的燃速与压力指数产生不同程度的影响。

表6 铅盐、铜盐与其它化合物复配对 NEPE 推进剂燃速与压力指数的影响

Table 6 Burning rate and pressure exponent of NEPE propellant with lead salt, copper salt and other catalysts

catalysts	$W_{\text{catalyst}} / \%$	$u / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$				n
		2.94MPa	4.90MPa	6.86MPa	8.82MPa	
Pb(C ₇ H ₄ O ₃)/Cu(C ₇ H ₄ O ₃)/ThO ₂	1.2/0.4/0.4	8.320	11.616	13.554	15.492	0.57
Pb(C ₇ H ₄ O ₃)/Cu(C ₇ H ₄ O ₄)/PbSnO ₄	0.8/0.4/0.8	8.778	11.306	13.948	16.590	0.54

4 结论

对 XLDB 推进剂:

(1) 一元水杨酸铅与一元水杨酸铜以 1.5:0.5 的比例复配,在 2.94 ~ 8.82 MPa 压力范围内,对 XLDB 推进剂的燃烧性能有较好的调节功能,可使压力指数降低达 27.1%。

(2) 有机和无机铅、铜盐的混合物或它们的化合物,能使 XLDB 推进剂的燃烧性能得到改善,对压力指数影响不大;

对 NEPE 推进剂:

(3) 碳酸铅的用量增加,有利于 NEPE 推进剂压力指数的降低,碳酸铅和炭黑以 2:0.5 的比例复配,可使 NEPE 推进剂压力指数降低 34.7%。

(4) 多组元燃烧催化剂对 NEPE 推进剂燃速和压力指数有一定影响,但与双组元的相比无大的差异。

参考文献:

- [1] 马政生. 交联改性双基推进剂(XLDB)降低压力指数的研究[D]. 西安:西安近代化学研究所,1992. MA Zheng-sheng. Study on decreasing pressure exponent of XLDB [D]. Xi'an: Xi'an Modern chemistry Institute, 1992.
- [2] 李一苇. 低温不脆变的高能推进剂“NEPE”[J]. 国外兵器技术,化工类 5.1984,(4):1-13. LI Yi-wei. High energy solid propellant “NEPE” without embrittlement at low temperature [J]. *Foreign weapon technology, chemistry industry* 5. 1984, (4): 1-13.
- [3] 王文俊. 复合固体推进剂的高能化[J]. 推进技术,1987(12):35-43. WANG Wen-jun. Composite solid propellant toward high energy [J]. *Journal of propulsion technology*, 1987 (12): 35-43.
- [4] 田楠,张素珍,谭惠民. NEPE 固体推进剂能量水平的分析[J]. 北京理工大学学报,1992,12(S1):81-87. TIAN Nan, ZHANG Su-zhen, TAN Hui-min. Analysis of NEPE solid propellant energetic level [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1992, 12(S1): 81-87.
- [5] 庞爱民,王北海,田德余. 高能硝酸推进剂的暗区压强敏感性分析[J]. 含能材料,1999,7(3):115-117.

- PANG Ai-min, WANG Bei-hai, TIAN De-yu. Pressure dependence of the dark zone in combustion wave of high energy nitroamine propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(3): 115-117.
- [6] 王伯羲,冯增国,杨荣杰. 火药燃烧理论 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997, 327-338.
- WANG Bo-xi, FENG Zeng-guo, YANG Rong-jie [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997, 327-338.
- [7] 陆殿林,樊学忠,孙育坤,等. XLDB 推进剂燃烧性能研究 [J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 50-51.
- LU Dian-lin, FAN Xue-zhong, SUN Yu-kun, et al. Study on the combustion properties of XLDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001, 24(4): 50-51.
- [8] 樊学忠,张伟,李吉祯,等. 铅盐对无烟 NEPE 推进剂燃烧性能的影响 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 9-11.
- FAN Xue-zhong, ZHANG Wei, LI Ji-zhen, et al. Effects of types of lead compounds on the combustion characteristics of smokeless NEPE propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(1): 9-11.
- [9] 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): 27-29.
- 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): 27-29.

Combustion Characteristics of XLDB and NEPE Propellants with Catalyst

HOU Zhu-lin, LI Xiao-dong

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: XLDB and NEPE propellants with catalysts were prepared. Their burning rates were measured by strand burner method. The results show that pressure exponent of XLDB propellant decreases by 27.1% when the contents of lead monosalicylate and copper monosalicylate are 1.5% and 0.5%, respectively. But when other lead salts and copper salts are added to XLDB propellant, the burning rate of XLDB propellant increases, and pressure exponent of XLDB propellant does not decrease. The burning rate and pressure exponent of XLDB propellant with lead monosalicylate and nickel molybdate, or thorium dioxide are higher than that of XLDB propellant with lead monosalicylate and copper monosalicylate. The pressure exponent of XLDB propellant does not decrease and the burning rate of XLDB propellant increases a little when nickel molybdate and other catalysts are added to XLDB propellant. With the increasing of contents of lead carbonate, the pressure exponent of NEPE propellant decreases. The pressure exponent of NEPE propellant decreases by 34.7% when the contents of lead carbonate and carbon black are 2% and 0.5%, respectively. The effect of catalysts of multiple components influencing burning rate and pressure exponent of NEPE propellant is same as catalyst of two components, for example lead carbonate and carbon black.

Key words: physics chemistry; XLDB; NEPE; propellant; catalyst; combustion performance