

文章编号: 1006-9941(2011)06-0627-05

## 二茂铁种类对超细 AP/二茂铁体系感度的影响

张炜<sup>1</sup>, 杨军<sup>2</sup>, 俞艳<sup>2</sup>, 鲍桐<sup>1</sup>, 柳先玮<sup>1</sup>

(1. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073; 2. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

**摘要:** 采用撞击感度、摩擦感度和热分解特性测试方法, 研究了二茂铁种类对超细 AP/二茂铁体系感度的影响。结果表明, 本研究涉及的二茂铁衍生物均使超细 AP/二茂铁催化剂混合物的撞击感度和摩擦感度显著升高; 超细 AP/二茂铁催化剂体系的撞击感度与二茂铁催化剂的铁含量不存在相关关系, 而超细 AP/二茂铁催化剂体系的摩擦感度与二茂铁催化剂的铁含量存在正相关关系; 某些二茂铁催化剂 (SH-F-1、SH-F-2、SH-F-3、GFP、SH-F-5) /超细 AP 体系的 DSC 曲线中 AP 的晶型转变峰之前出现新的放热峰, 表明其热感度较大。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 超细高氯酸铵; 二茂铁衍生物; 撞击感度; 摩擦感度; 热分解

**中图分类号:** TJ55; V512.3; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.007

### 1 引言

固体火箭发动机的使用要求不同, 对固体推进剂燃速的要求也各不相同。用于多级固体导弹的助推器、反辐射导弹用的固体火箭发动机要求大的燃气流量和大的推力, 这就需要推进剂有较高的燃速<sup>[1-3]</sup>。提高固体推进剂燃速的方法包括化学方法和物理方法。化学方法即添加具有高催化活性的化合物(主要是含铁化合物)来提高推进剂的燃速, 而物理方法主要包括使用超细氧化剂或嵌金属丝等方法。高燃速推进剂(一般指 7 MPa 燃速在 30 mm·s<sup>-1</sup> 以上)必须采用物理方法与化学方法相结合的技术手段来实现。目前固体推进剂配方中固体含量比较高(一般在 85% ~ 88% 以上), 所以国内外高燃速固体推进剂大都采取增塑型的二茂铁衍生物(如卡托辛)作为高效燃速催化剂, 同时使用大量的超细氧化剂(一般在 50 μm 以下)。采用增塑型二茂铁衍生物的原因是其铁含量高, 常温下为液体, 具有一定的增塑性能, 有利于改善这类推进剂的工艺性能。目前国内主要用 2,2-双(乙基二茂铁基)丙烷(GFP)作为高效增塑型二茂铁燃速催化剂。

但是, 高效二茂铁催化剂与超细 AP 体系的应用使高燃速推进剂的感度增加, 所以高燃速推进剂在制

备及使用中易发生事故, 从而严重制约了这类高燃速推进剂的安全制备和安全使用。目前这一问题已引起了固体推进剂研制单位的高度重视。国内外一些文献[3-6]报道认为, 引起 AP 高燃速推进剂高感度的主要诱因是超细 AP 与二茂铁衍生物的组合。探究造成超细 AP/二茂铁衍生物体系感度增加的本质原因、二茂铁的分子结构对超细 AP/二茂铁感度的影响规律等已成为研究的热点, 但遗憾的是目前鲜有文献报道。这也是笔者近年来关注和探索的问题。本研究通过表征不同二茂铁衍生物构建的超细 AP/二茂铁体系的感度(撞击感度、摩擦感度和热感度), 探讨不同种类二茂铁对超细 AP 感度的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

超细 AP 由黎明化工研究院提供,  $D_{50} = 48.3 \mu\text{m}$ 。本研究采用的二茂铁衍生物基本信息见表 1。本研究所采用的测试仪器见表 2。

#### 2.2 实验过程

将超细 AP 和二茂铁燃速催化剂按照质量比 14 : 1 的比例混合配制成待测试样。参照 GJB772A-1997 炸药试验方法中方法 601.1 规定的撞击感度爆炸概率法, 测试超细 AP 及超细 AP/二茂铁催化剂混合物的撞击感度。撞击感度测试条件: 锤重为 2 kg, 落高为 15 cm。参照 GJB772A-1997 炸药试验方法中方法 602.1 规定的摩擦感度爆炸概率法, 测试超细 AP

收稿日期: 2011-10-27; 修回日期: 2011-11-02

作者简介: 张炜(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事固体推进剂研究。  
e-mail: wzhang\_nudt@nudt.edu.cn 或 wzhang\_nudt@sina.com

及超细 AP/二茂铁催化剂混合物的摩擦感度。摩擦感度测试条件: 压强为 1.05 MPa, 摆角为 66°。结合对部分超细 AP/二茂铁催化剂混合物的 TG-DTA、DSC 等热分析测试结果, 研究该体系的热感度。热分析的实验条件为: 氩气气氛, 升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>。

表 1 二茂铁衍生物的基本信息

Table 1 Basic information of the ferrocene derivatives

symbol	name	number of ferrocene ring	Fe content/%	manufacturer
SH-F-1	ferrocene derivative 1	1	11.02	Shanghai Institute of Organic Chemistry
SH-F-2	ferrocene derivative 2	1	13.94	Shanghai Institute of Organic Chemistry
SH-F-3	ferrocene derivative 3	1	18.54	Shanghai Institute of Organic Chemistry
SH-F-4	ferrocene derivative 4	1	21.60	Shanghai Institute of Organic Chemistry
GFP	2,2-bis(ethylferrocenyl)propane	2	23.85	Shanghai Cyclobase Fine-chemical Co. Ltd
EF	ethyl ferrocene	1	26.08	Shanghai Cyclobase Fine-chemical Co. Ltd
SH-F-5	ferrocene derivative 5	2	26.34	Shanghai Institute of Organic Chemistry

表 2 测试仪器信息

Table 2 Information of test apparatus

name	type	manufacturer
friction sensitivity tester	MGY-1	The 213th Research Institute of China Ordnance Industry
impact sensitivity tester	/	homemade
TG-DTA thermal analysis	thermoflex	Rigaku Japan
differential scanning calorimetry	CDR-43	Shanghai Balance

表 3 超细 AP/二茂铁催化剂混合物的撞击感度和摩擦感度

Table 3 Impact sensitivity and friction sensitivity of ultra-fine AP/ferrocene mixture

sample	Fe content /%	explosion probability/%	friction probability/%
AP	/	2	14
AP/SH-F-1	11.02	64	20
AP/SH-F-2	13.94	88	76
AP/SH-F-3	18.54	98	40
AP/SH-F-4	21.60	78	100
AP/GFP	23.85	88	98
AP/EF	26.08	58	48
AP/SH-F-5	26.34	78	100

结果表明:

(1) 与超细 AP 相比, 加入二茂铁催化剂后, 超细 AP/二茂铁催化剂混合物的撞击感度和摩擦感度均显著升高。

(2) 超细 AP/二茂铁催化剂混合物的撞击感度与二茂铁催化剂的铁含量不存在相关关系, 推测可能是二茂铁衍生物分子中的取代基对该体系的撞击感度存在某种影响, 这也是作者下一步研究的主要内容。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 超细 AP/二茂铁催化剂体系的撞击感度和摩擦感度

不同种类二茂铁组成的超细 AP/二茂铁催化剂混合物的撞击感度和摩擦测试结果见表 3。

(3) 超细 AP/二茂铁催化剂体系的摩擦感度与二茂铁催化剂的铁含量存在正相关关系。提高铁含量与降低体系的感度之间似乎存在矛盾。要解决这一问题, 应进一步从机理层面研究超细 AP/二茂铁体系的摩擦感度, 弄清摩擦感度升高的根本原因。进而从催化剂分子设计角度, 建立高效钝感燃速催化剂的设计思路, 得到满足使用要求的高效钝感燃速催化剂。

(4) AP/EF 的摩擦感度是铁含量大于 20% 的催化剂中最低的, 在撞击感度测试中 AP/EF 的感度也较低。其原因可能是 EF 为小分子单核二茂铁, 其挥发、迁移速度较快, 将 AP/EF 混合物敞口放置可以观察到 EF 挥发的现象。虽然本研究中采取了将 AP/EF 混合试样存放在密闭试剂瓶等措施, 但实验操作中无法完全消除 EF 的挥发, 因此 EF 对超细 AP 机械感度的影响可能未充分暴露。徐思羽等<sup>[7]</sup>曾报道过小分子单核二茂铁在推进剂中的迁移现象, 这类二茂铁分子中虽然铁含量高、提高燃速的潜力较好, 但因为其抗迁移能力差, 目前在推进剂配方中很少使用。

#### 3.2 超细 AP/二茂铁催化剂体系的热感度

采用超细 AP/二茂铁催化剂体系的热分解特性来表征该体系的热感度。

##### 3.2.1 超细 AP/GFP 的热分解特性

上述机械感度测试结果表明, 在超细 AP 中加入各种二茂铁类燃速催化剂后, AP 的撞击和摩擦感度都会升高。大量研究结果<sup>[8-10]</sup>表明, 二茂铁类化合物对 AP 的热分解有促进作用。Mellor<sup>[11]</sup>、陈广南等<sup>[12]</sup>研究表明, 摩擦或撞击等机械作用引发推进剂的机制最

终归结为热点的形成和传播,因此促进 AP 热分解的因素有可能也提高 AP 的机械感度。为此,进一步探讨二茂铁对超细 AP 热分解的催化作用。超细 AP 和 GFP 的 TG-DTA 曲线、超细 AP 和超细 AP/GFP 的 DSC 曲线如图 1~图 3 所示。

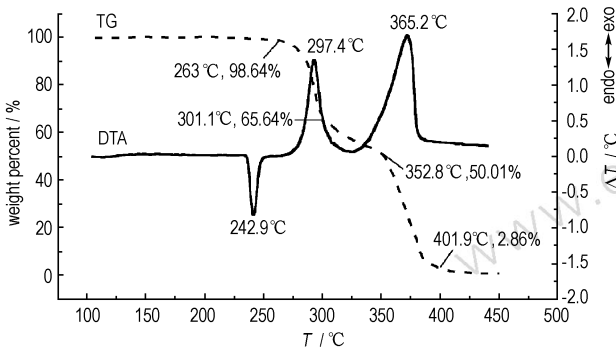


图 1 超细 AP 的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of ultra-fine AP

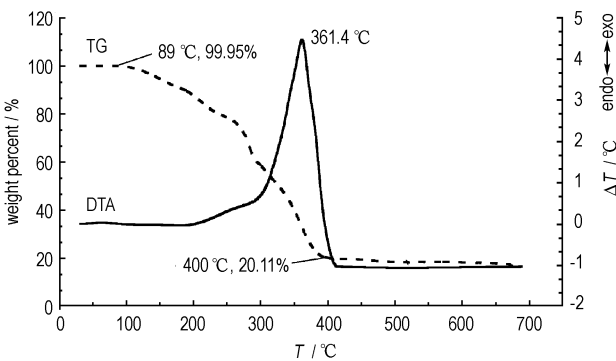


图 2 GFP 的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of GFP

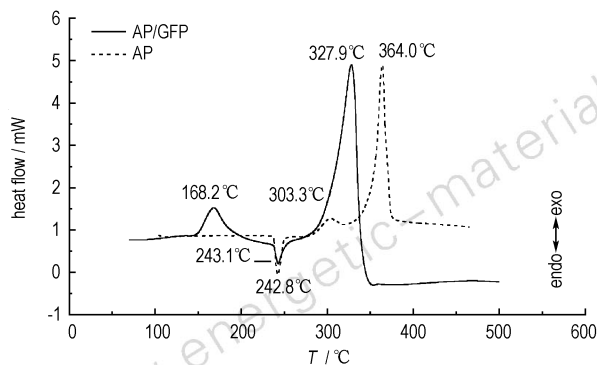


图 3 超细 AP、超细 AP/GFP 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of ultra-fine AP and ultra-fine AP/GFP mixture

从图 1~图 3 可以看出:

(1) 超细 AP 的热分解经历吸热的晶型转变、放热的低温分解和高温分解三个物理、化学过程; GFP

从 180 °C 左右开始放热分解,在 300~400 °C 呈现为一个放热峰。

(2) 与超细 AP 的 DSC 曲线相比,超细 AP/GFP 混合物在 AP 的晶型转变峰之前出现一个新的小放热峰(以下记为“峰 1”),此峰显然是 GFP 与 AP 相互作用的结果;添加 GFP 后,AP 的晶型转变温度变化不明显;添加 GFP 后,AP 的低温分解峰与高温分解峰合并为一个峰,并且使 AP 的高温分解峰温大大提前,表现出该二茂铁催化剂对超细 AP 强烈的催化作用。

关于 AP/GFP 混合物在 AP 晶型转变峰之前出现新放热峰的归属问题,李彦荣<sup>[9]</sup>采用傅立叶变换红外和 DSC 研究了 AP/GFP 混合物的热分解行为,提出该峰对应于 GFP 的分解及氧化。GFP 在 180 °C 左右发生分解。在氧化环境中随着温度逐渐升高,GFP 分解时被氧化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  且较为均匀地分布在 AP 颗粒表面, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  进一步催化 AP 的高温分解。纯 GFP 在 300 °C 左右才出现茂环红外特征吸收峰的减弱,说明 GFP 在 AP/GFP 混合物中更容易发生分解并氧化。王宁<sup>[10]</sup>指出,二茂铁衍生物加热时首先失去茂环上的取代基,生成二茂铁正离子;此正离子不稳定,进一步发生分解,产生金属离子加速高氯酸铵的分解,或进一步氧化生成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。这种新生成的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  比直接添加的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粒度更小,颗粒表面缺陷更多,反应活性更高,对提高推进剂燃速的效果也更强。

### 3.2.2 超细 AP/二茂铁催化剂体系的热分解特性

超细 AP/二茂铁混合物热分解的特征峰温见表 4。

上述结果表明,本文所涉及的几种二茂铁衍生物对超细 AP 的热分解均具有促进作用,具体表现在:

(1) 在 AP 晶型转变峰之前出现放热峰 1,SH-F-1、SH-F-2、SH-F-3、GFP、SH-F-5 这五种二茂铁衍生物与 AP 混合后,在 AP 的晶型转变峰之前都出现了放热峰。推测该峰对 AP 的热分解具有促进作用,使 AP 的热感度提高。

(2) 当超细 AP/二茂铁体系中二茂铁衍生物为 SH-F-1 和 SH-F-2 时,放热峰 1 的放热效应可以抵消 AP 晶型转变峰的吸热效应,使 AP 的晶型转变峰消失。

(3) 除 SH-F-5 外,当 Fe 含量低于 20% 时,二茂铁催化剂对 AP 的低温和高温热分解过程的催化作用不明显。

(4) 除 SH-F-5 外,当 Fe 含量大于 20% 时,二茂铁衍生物(SH-F-4、GFP 和 EF)使超细 AP/二茂铁体系中 AP 的低温分解峰与高温分解峰合并,表现出对 AP 较强的催化作用。

表 4 超细 AP/二茂铁催化剂体系的热分解特性参数

Table 4 Thermal decomposition characteristic parameters of ultra-fine AP/ferrocene mixture

sample	Fe content/%	temperature of peak one/°C	temperature of crystal transition/°C	temperature of AP LTD/°C	temperature of AP HTD/°C
AP	/	/	242.9	297.4	365.2
AP/SH-F-1	11.02	209.4	/	306.6	352.1
AP/SH-F-2	13.94	241.0	/	307.9	349.4
AP/SH-F-3	18.54	208.4	248.2	296.9	364.1
AP/SH-F-4	21.60	/	251.5		417.7
AP/GFP	23.85	168.2	243.1		327.9
AP/EF	26.08	/	244.3		360.7
AP/SH-F-5	26.34	171.1	253.9	276.9	321.2

Note: LTD is low temperature decomposition, HTD is high temperature decomposition.

(5) 上述二茂铁衍生物催化剂中,使 AP 低温分解峰提前的催化剂有 SH-F-5;使高温分解峰提前的有:SH-F-1、SH-F-2、SH-F-3 和 SH-F-5,且总体上随着 Fe 含量升高,AP 高温热分解温度提前的幅度越大;使两峰合并的有:SH-F-4、GFP 和 EF。

## 4 结论

(1) 本研究所涉及的二茂铁衍生物均使超细 AP/二茂铁催化剂混合物的撞击感度和摩擦感度均比超细 AP 显著升高。

(2) 超细 AP/二茂铁催化剂体系的撞击感度与二茂铁催化剂的铁含量不存在相关关系,而超细 AP/二茂铁催化剂体系的摩擦感度与二茂铁催化剂的铁含量存在正相关关系。

(3) 二茂铁衍生物催化剂的种类不同,对超细 AP 热分解特性的影响不同。某些二茂铁催化剂 (SH-F-1、SH-F-2、SH-F-3、GFP 和 SH-F-5) 加入超细 AP 后, DSC 曲线中 AP 的晶型转变峰之前出现新的放热峰,表明两者存在相互作用,且其热感度较大。

(4) 应进一步从超细 AP/二茂铁催化剂体系的相互作用机理、二茂铁分子结构与超细 AP 的构效关系层面研究,建立高效钝感二茂铁燃速催化剂的分子设计思路。

### 参考文献:

- [1] 柴玉萍,张同来. 国内外复合固体推进剂燃速催化剂研究进展[J]. 固体火箭技术,2007,30(1): 44-48.  
CHAI Yu-ping, ZHANG Tong-lai. Advances on burning rate catalyzer of composite solid propellant at home and abroad[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(1): 44-48.

- nal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(1): 44-48.
- [2] Lou R L. Fast burning rate/high slope propellant technology program final report[R]. 1971, AD517602, 1971.
- [3] Gerards A B, Neidert J B, Pledger K L. High-performance propellant development and demonstration[R]. AIAA2005-3616.
- [4] Yang V, Brill T B, REN Wu-zhen. Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics[M]. Reston, Virginia: AIAA, 2000.
- [5] 丛笑容,王艳学,杨威,等. 固体推进剂降感方法及安全技术研究进展[C]//第一届固体推进剂安全技术研讨会,襄樊, 2008.
- [6] 郁红陶,张庆明,何远航. AP/HTPB/ferrocene 混合体系粉尘爆炸特性研究[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 283-286.  
YU Hong-tao, ZHANG Qing-ming, HE Yuan-hang. Characteristics of dust explosion of AP/HTPB/ferrocene mixed system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 283-286.
- [7] 徐思羽,唐大森. 二茂铁衍生物在固体推进剂应用中的迁移问题[J]. 推进技术, 1985(3): 40-45.  
XU Si-yu, TANG Da-sen. Migration problem of ferrocene derivatives in solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1985(3): 40-45.
- [8] Shen S M, Chen S I, Wu B H. The thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) containing a burning-rate modifier[J]. *Thermochimica Acta*, 1993, 223: 135-143.
- [9] 李彦荣,赵孝彬,王宁,等. 卡托辛对 AP 热分解过程的作用机理研究[C]//火炸药技术研讨会,桂林, 2010.
- [10] 王宁,张小平,赵孝彬. 二茂铁衍生物催化剂燃烧机理的研究进展[C]//第一届固体推进剂安全技术研讨会,襄樊, 2008.
- [11] Mellor A M, Wiegand D A, Isom K B. Hot spot history in energetic materials[J]. *Combustion and Flame*, 1995, 101(1): 26-35.
- [12] 陈广南,张为华,夏智勋. 机械冲击载荷下粘性加热对颗粒填充固体推进剂热点形成的影响[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(3): 192-195.  
CHEN Guang-nan, ZHANG Wei-hua, XIA Zhi-xun. Effect of viscous heating on hot-spot formation of particulate filled propellant under themechanical impact load[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(3): 192-195.

## Type of Ferrocenes on Sensitivities of Ultra-fine AP and Ferrocene Mixture

ZHANG Wei<sup>1</sup>, YANG Jun<sup>2</sup>, YU Yan<sup>2</sup>, BAO Tong<sup>1</sup>, LIU Xian-wei<sup>1</sup>

(1. Institute of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Shanghai 200032, China)

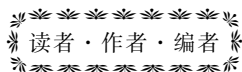
**Abstract:** Impact sensitivity, friction sensitivity and thermal decomposition tests were applied to study the influence of different ferrocene derivatives on the sensitivities of ultra-fine AP/ferrocene mixtures. Experimental results showed that the ferrocene derivatives in this paper increase the impact and friction sensitivities of the ultra-fine AP/ferrocene mixtures. The impact sensitivities of the ultra-fine AP/ferrocene mixtures are not related to the Fe contents of ferrocene catalyst. However, the friction sensitivities of the ultra-fine AP/ferrocene mixtures are positively related to the Fe content of ferrocene catalyst. Some kinds of ferrocene catalysts, such as, SH-F-1, SH-F-2, SH-F-3, GFP and SH-F-5, present a new exothermic peak in DSC curve of ultra-fine AP/ferrocene mixture, show the greater thermal sensitivities.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; ultra-fine ammonium perchlorate; ferrocene derivative; impact sensitivity; friction sensitivity; thermal decomposition

CLC number: TJ55; V512.3; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.007

欢迎  
订阅

含能材料

ISSN 1006-9941  
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。该期刊由中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是武器工业类中文核心期刊、中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、《中国知网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《美国化学文摘(CA)》、《俄罗斯文摘杂志(AJ)》、《美国剑桥科学文摘(CSA)》、《Elsevier SCOPUS》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,每双月末出版,已向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2012本刊单价为20元,全年订价120元。凡未赶上邮局订读者,可向编辑部邮购。2012年(第20卷)第1~6期,邮购价为140元/年;另有少量过刊合订本供应。

通讯地址:四川省绵阳市919信箱310分箱,621900 电话:0816-2485362 传真:0816-2495856 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn  
www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料 欢迎订阅、赐稿及刊登广告!