

某些 NTO 盐作为含能燃烧催化剂的探索

李上文 王江宁 付霞云 周继华

(西安近代化学研究所)

摘要 本文介绍了 NTO 铅盐、铜盐和铵盐的物化性能,并探索了它们在 RDX-CMDB 推进剂对燃速、压力指数和能量的贡献,认为它们是一种新型含能高压平台催化剂。

关键词 NTO 盐 燃烧催化剂 含能材料

1 前言

燃烧催化剂是固体推进剂中必不可少的组分。双基系推进剂通常采用无机或有机铅盐和铜盐作燃烧催化剂以达到平台或麦沙燃烧特性。然而,这些物质是惰性物质,影响推进剂的能量。因此,研究含能的燃烧催化剂是当前催化剂的研究方向之一。据了解国外也正在进行相应的工作。

NTO 是当前国内外颇受重视的低感度单质炸药,国外主要用作 LOVA 炸药的主成分。NTO 在双基系推进剂中应受到其 N—H 基团酸性的限制。作者提出了制备 NTO 铅盐和铜盐以克服其酸性,然后用作双基系推进剂燃烧催化剂的设想。1991 年付霞云等^[1]合成出 NTO 的铅盐、铜盐及铵盐(分别用 PNT0、CNT0 和 ANT0 表示)。其化学结构经核磁共振光谱、红外及元素分析确认为目的化合物。其实测的物化性能见表 1^[1]。

表 1 NTO 某些盐的物化性能

Table 1 The physico-chemical properties of some NTO salts

化 合 物	ANT0	PNT0	CNT0
熔点/(°C)	198~200	208	>260
外观	黄色晶体	黄色晶体	绿色晶体
密度/(g/cm ³)	1.68	2.939	—
撞击感度 ¹⁾	0	0	0
摩擦感度 ²⁾	0	60	0
DSC/(°C) ³⁾	219.3	217.8	268.8

注: 1) 撞击感度 ANT0 用 10kg 落重、25cm 落高,相同条件下 TNT 爆炸百分数为 14%; CNT0 和 PNT0 用 2.0kg 落重、25cm 落高,相同条件下 RDX 的爆炸百分数为 36%。

2) 摩擦感度 ANT0 用压力 5MPa, 摆角 95°, CNT0 和 PNT0 用 66° 摆角, 压力 2.5MPa。

3) 在相同条件下 RDX 为 240°C。

根据表 1 数据, 可以认为 NTO 的铅、铜和铵盐的机械感度和热安定性较好, 在螺压双基系推进剂中试验工艺安全性是有保证的。

2 试验方法

2.1 基础配方

鉴于微烟 RDX-CMDB 推进剂进一步提高能量比较困难, 采用含能催化剂是提高其能量的途径之一, 故选择两种螺压 RDX-CMDB 微烟推进剂作为检验 NTO 盐对燃烧催化和能量贡献的基础配方。其主要组分为:

	配方 I	配方 II
双基粘结剂	70.25	63.50
RDX	25.00	31.75
燃烧稳定剂	1.50	1.50
复合燃烧催化剂	3.25	3.25

2.2 试样制备

采用双基系推进剂传统的无溶剂法制备吸收药团, 经驱水放熟的吸收药团在等速光辊压延机中制备出压延药片, 最后切成 $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 150\text{mm}$ 药条。药条用聚乙烯醇包裹, 晾干待用。

2.3 测试方法

在充氮可调压力的燃速仪中, 用靶线法测定样品在不同压力下的燃速, 分段处理压力指数。用常规量热计测定试样的爆热与比容。

3 试验结果与讨论

3.1 NTO 盐在配方 I 中的燃烧特性

NTO 的铅盐和铜盐在配方 I 中的燃烧特性试验结果见表 2^[2]。由此可知: 在含 RDX25% 的配方 I 中加入芳香酸铅盐 A-芳香酸铜盐 B-炭黑 CB_3 三元复合催化剂组成的对比用 MX2-1 配方, 其平台区燃速约为 26mm/s , 平台压力范围为 $17.5 \sim 22\text{MPa}$ 。当用 PNT0 代替同量的芳香酸铅盐 A 组成 m_c-267 配方后, 平台区燃速和平台压力范围基本维持不变。当用 CNT0 代替同量的芳香酸铜盐 B 组成 m_c-268 配方后, 平台区燃速下降 3mm/s , 平台压力范围下移到 $13 \sim 19\text{MPa}$ 。当 PNT0 和 CNT0 取代等量的芳香酸铅盐 A 和芳香酸铜盐 B 组成 m_c-269 配方后, 平台区燃速也下降 3mm/s , 平台压力范围也下移到 $13 \sim 19\text{MPa}$ 。可以确认: NTO 的铅、铜盐在配方 I 中有良好的燃烧催化作用, 是一种与芳香酸铅盐 A-芳香酸铜盐 B 催化效果相似的高压平台燃烧催化剂。

另外, 在配方 I 中选用芳香酸铅盐 A-芳香酸铜盐 B-炭黑 CB_3 三元组合催化剂后在低压区出现了负压指数(麦沙)效应, 见图 1 中的 i" 配方, 在此配方中再分别加入 1.0%, 2.0% 和 3.0% 的 NTO 铵盐 (ANTO), 发现原配方的麦沙效应未破坏, 且麦沙压力区向高压方向扩展, 同时麦沙区燃速也相应提高约 1mm/s 。还可以看到, ANTO 的含量 (1~3%)

表 2 在配方 I 中 NTO 盐的作用
Table 2 The role of NTO salts in formulation I

配 方 代 号	不同压力(MPa)下的燃速(mm/s)										平台区 压力指数		
	铅 盐	催 化 剂 铜 盐	炭 黑	10.0	11.5	13.0	14.5	16.0	17.5	19.0		20.5	22.0
(对比用) MX2-1	芳香酸铅盐 A 2.0	芳香酸铜盐 B 0.5	CB ₃ 0.75	23.09	23.51	24.75	25.25	25.77	26.42	26.70	26.88	27.10	0.11 (17.5~22MPa)
m.-267	PNT0 2.0	芳香酸铜盐 B 0.5	CB ₃ 0.75	23.50	24.24	24.88	25.51	25.77	26.42	26.74	27.29	27.78	0.22 (17.5~22MPa)
m.-268	芳香酸铅盐 A 2.0	CNT0 0.5	CB ₃ 0.75	24.70	22.17	23.42	23.45	23.47	23.78	24.15	25.17	26.32	0.01 (13~19.0MPa)
m.-269	PNT0 2.0	CNT0 0.5	CB ₃ 0.75	20.96	21.62	22.40	22.68	23.26	23.56	24.07	24.67	25.51	0.19 (13~19.0MPa)

注: 1) 惰性催化剂为芳香酸铅盐 A, 芳香酸铜盐 B 和炭黑 CB₃.

2) 含能催化剂为 NTO 铅盐 PNT0, NTO 铜盐 CNT0.

的变化对麦沙区燃速大小影响不大,麦沙效应也保持一致。可以认为,ANTO 和资料报导的偶氮甲酰胺类似^[3],有保持配方麦沙特性同时提高燃速的作用。

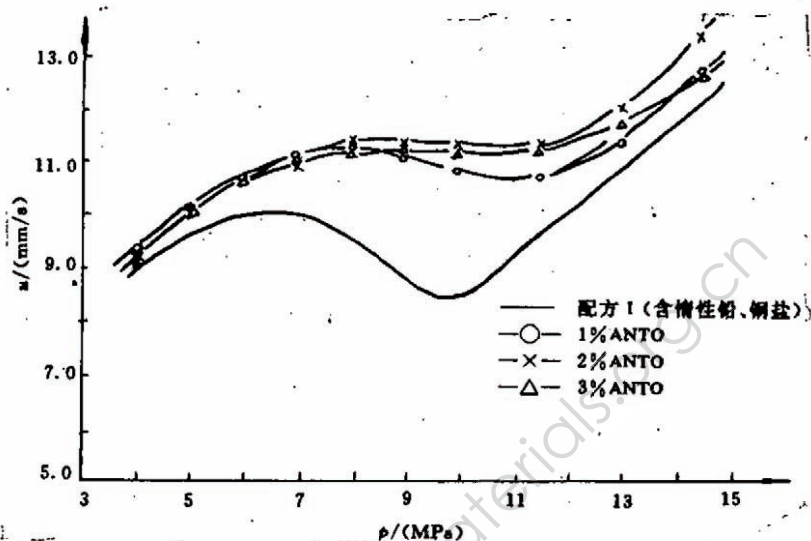


图1 ANTO对配方I燃烧性能的影响

Fig. 1 The influence of ANTO on combustion properties of formulation I

3.2 NTO盐对配方I燃烧和能量特性的影响

表3列出了NTO铅、铜盐在配方I中的试验结果^[2]。配方I比配方I中实测比冲高8.5s(83.3N·s/kg)。从表3可看出:当1.0%,1.5%和2.0%PNT0与0.3%CB₁分别组合作为催化剂时, $u-p$ 曲线上不出现平台效应,10MPa下的燃速约为12~13mm/s;当0.3%,0.6%和1.0%的CNT0和0.3%CB₁分别组合作为催化剂时,也出现类似的现象,(见表3的HM-28~30)。而当PNT0与CNT0与CB₁三者按2.0%-0.5%-0.75%组合作为催化剂(HM-18配方)时,在13.0~17.5MPa压力范围内出现了压力指数为0.22的平台,平台区燃速达24~25mm/s。与之对比的HM-19配方只采用等量惰性的铅盐-铜盐-CB₁,其平台压力范围更宽,为11.5~22.0MPa,平台区燃速更高达26~30mm/s。

应该指出,铅-铜-炭黑催化剂的优化比例对不同的配方和不同品种的催化剂均不相同,本试验中尚未对PNT0-CNT0-CB比例进行优化的试验。因此改善燃速和压力指数还是有潜力的。

从爆热、比容实测数据对比可知,用等量的NTO铅、铜盐代替常用的惰性铅、铜盐作燃烧催化剂后,配方爆热增大47.7kJ/kg,比容增加1.8L/kg,总的看来提高推进剂比冲1.5s左右是可能的。

表 3 在配方 I 中 NOT 盐的作用

Table 3 The role of NTO salts in formulation I

配方 代号	催化剂		不同压力(MPa)下的燃速(mm/s)								平台区 压力指数	爆热/比容 (kJ/kg)/(L/kg)		
	铅盐	铜盐	2	4	6	8	10	11.5	13.0	14.5			16.0	
(对比用)	PNT0	—	CB ₁	3.97	6.81	9.13	11.31	13.13	14.63	15.86	17.53			
MX-25	1.0	—	0.3											
HM-26	PNT0	—	CB ₁	4.70	7.56	9.60	10.87	12.09	12.97	14.29	15.47			
	1.5	—	0.3											
MH-27	PNT0	—	CB ₁	4.43	7.44	9.54	11.39	12.77	13.83	15.31	16.86			
	2.0	—	0.3											
HM-28	—	CNT0	CB ₁	3.70	5.79	7.77	10.00	12.14	13.71	15.20	16.86			
	—	0.3	0.3											
HM-29	—	CNT0	CB ₁	3.55	5.94	8.33	10.49	12.82	14.33	15.86	17.16			
	—	0.6	0.3											
HM-30	—	CNT0	CB ₁	3.64	6.50	8.55	10.52	12.75	14.03	15.34	16.45			
	—	1.0	0.3											
配方 代号	催化剂		不同压力(MPa)下的燃速(mm/s)								平台区 压力指数	爆热/比容 (kJ/kg)/(L/kg)		
	铅盐	铜盐	10	11.5	13.0	14.5	16.0	17.5	19.0	20.5			22.0	
HM-18	PNT0	CNT0	CB ₁	22.09	23.29	23.90	27.49	25.19	25.46	26.34	26.95	27.97	0.22 (13~17.5MPa)	5088.6/645.2
	2.0	0.5	0.75											
HM-19	芳香酸铅盐 A	芳香酸铜盐 B	CB ₁	24.43	26.00	27.22	27.65	28.28	28.90	29.33	30.12	30.30	0.22 (11.5~22MPa)	5040.9/643.4
	2.0	0.5	0.75											

注: 1) 惰性催化剂为芳香酸铅盐 A, 芳香酸铜盐 B, 炭黑 CB₁ 和炭黑 CB₂.

2) 含能催化剂为 NTO 铅盐 PNT0 和 NTO 铜盐 CNT0.

4 结 论

4.1 NTO 铅、铜盐在不同能量的 RDX-CMDB 推进剂中确实有燃烧催化作用。其催化性能接近芳香酸铅盐 A-芳香酸铜盐 B 的水平,是一种高压平台燃烧催化剂。

4.2 以同量的 PNT0 和 CNT0 取代芳香酸铅盐 A 和铜盐 B 作燃烧催化剂后,可使配方爆热增大 47.7kJ/kg,有利于配方能量的提高。

4.3 NTO 铅、铜盐代表了一类值得开发的新型含能燃烧催化剂。

参加本工作的还有:朱春华、孟雯铨、张蕊娥、王百成、陈深坤、段安平和张晓红。

参 考 文 献

- 1 付霞云等. NTO 盐的合成及性能总结(待发表).
- 2 李上文等. 新型催化剂在 RDX-CMDB 推进剂中的应用(待发表).
- 3 USP 4025370.

THE RESEARCH ON SOME NTO SALTS USED FOR ENERGETIC COMBUSTION CATALYST

Li Shangwen Wang Jiangning Fu Xiayun Zhou Jihua
(Xian Modern Chemistry Research Institute)

ABSTRACT This paper introduces the physico-chemical properties of lead, copper and ammonium salts of NTO. Their contribution to burning rate, pressure exponent and energy in RDX-CMDB propellant were researched. It is found that NTO salt is a new type energetic plateau combustion catalyst in higher pressure range.

KEY WORDS NTO salt, combustion catalyst, energetic material.