

文章编号: 1006-9941(2007)04-0310-03

5-(2,4-二硝基苯氨基)-水杨酸铅的合成及其对双基推进剂的催化作用

宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 郑伟, 田军

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以2,4-二硝基氯苯、间氨基水杨酸和硝酸铅为原料,经两步反应合成了5-(2,4-二硝基苯氨基)-水杨酸铅(DNAS-Pb),总收率大于70%。中间产物和最终产物经红外光谱分析、质谱分析、元素分析和X荧光衍射分析确定其结构为设计的目标化合物。探索了DNBAS-Pb对双基推进剂燃烧性能的影响,结果表明,DNBAS-Pb对双基推进剂燃烧有良好的催化作用,能显著提高双基推进剂的燃速,并能在6~10 MPa范围内使推进剂产生平台燃烧,燃速为 $13.22 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,压强指数 n 为0.03,在10~14 MPa范围内使推进剂产生麦撒燃烧。

关键词: 有机化学; 2,4-二硝基氯苯; 间氨基水杨酸; 5-(2,4-二硝基苯氨基)-水杨酸铅; 双基推进剂; 燃烧催化剂
中图分类号: TJ7; V51 **文献标识码:** A

1 引言

提高能量始终是固体推进剂研制发展的主要目标。对于推进剂配方中重要功能组分燃烧催化剂目前使用的大多为惰性催化剂,这对推进剂的能量没有贡献。用含能催化剂替代惰性催化剂对于提高推进剂的能量有重要意义。目前,含能催化剂的应用研究在国内外得到普遍重视^[1-4],是固体推进剂研究的一个重要方向。

目前国内外报道含能催化剂主要是NTO盐、多硝基苯基的甲酸盐、含氧化剂的金属络合物和含叠氮基的有机酸盐,所报道多硝基苯基的甲酸盐不足之处是分子中只含一个羧基,与多价金属成盐得到的催化剂分子中金属元素含量太小,作为催化剂使用时,生成的催化活性中心少,加入量小时催化效果不理想。本文合成的5-(2,4-二硝基苯氨基)-水杨酸铅(DNAS-Pb)在分子中引入了羧基,增加了分子成盐基团,提高了催化剂分子中的金属元素含量,因此可减少推进剂配方中催化剂的加入量。

2 实验部分

2.1 实验仪器及药品

主要试剂: 2,4-二硝基氯苯(A. R.),上海奉贤塘外化工厂; 间氨基水杨酸(C. R.),北京通县育才精细化工厂; 硝酸铅(A. R.),西安化学试剂厂。

主要仪器: NEXUS 870 傅立叶变换红外光谱(美国NICOLET公司); 德国Vario EL III元素分析仪; S4

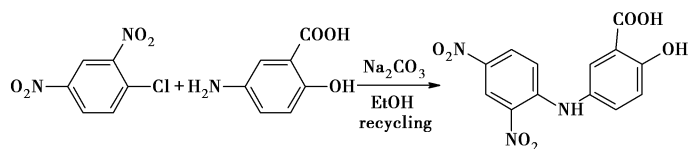
Pioneer X 荧光光谱仪(Btucker公司)。

2.2 5-(2,4-二硝基苯氨基)水杨酸(DNAS)的合成

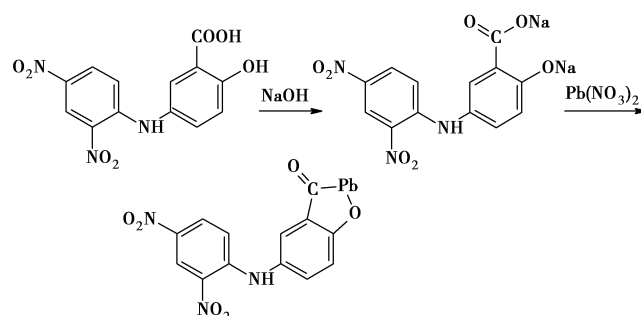
称取15.3 g 间氨基水杨酸和12 g 碳酸钠,加入乙醇溶液中,搅拌加热至回流,然后滴加2,4-二硝基氯苯(20.2 g)的热乙醇溶液,30 min加完。搅拌回流4~5 h,冷却过滤,用温水和乙醇各洗涤2次,乙醇/水混合体系重结晶,过滤,滤饼在80 °C真空烘干即得到DNAS 23.6 g,收率74%。反应式见scheme 1。

2.3 DNAS-Pb的合成

将16 g DNAS加入到适量的水中,然后加入2倍摩尔比的NaOH水溶液,搅拌升温到60 °C,滴加与DNAS等摩尔的硝酸铅水溶液,保温1~1.5 h,过滤,滤饼用热水洗涤多次,真空烘干得产品24.4 g。收率96%。反应式见scheme 2。



Scheme 1



Scheme 2

收稿日期: 2007-05-17; 修回日期: 2007-06-12

作者简介: 宋秀铎(1978-),男,博士研究生,研究方向为固体推进剂。
e-mail: song_xd@126.com

2.4 推进剂试样制备及燃速测定

固体推进剂样品采用吸收—驱水—熟化—压延—一切成药条的常规无溶剂压伸成型工艺制备。

燃速测定采用靶线法^[5],将已处理过的 $\varnothing 5 \times 150$ mm 小药柱侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆 6 次并晾干,然后在充氮气缓动式燃速仪中进行燃速测试,实验温度为 20 °C,压强范围为 2 ~ 22 MPa,每隔 2 MPa 测一个燃速。

3 结果与讨论

3.1 结构分析

3.1.1 红外光谱分析

用溴化钾压片法制备溴化钾压片样品,测试范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} ;扫描次数为 32 次;图谱分辨率为 4 cm^{-1} 。

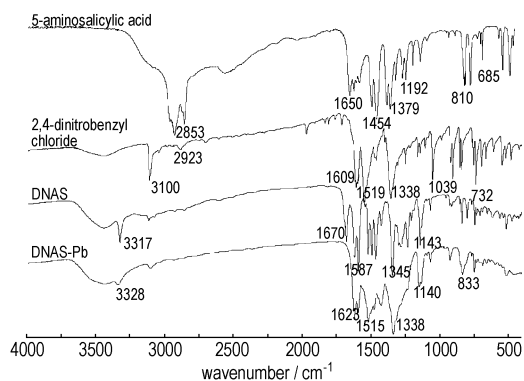


图 1 原料、中间产物与最终产物的红外光谱图

Fig.1 IR spectra of raw material, middle products and final products

图 1 中 DNAS 图谱: 3317 (ν_{NH}), 1674, 1587 ($\nu_{\text{as-COOH}}$), 1345 cm^{-1} ($\nu_{\text{a-C-NO}_2}$)。DNAS-Pb 图谱: 3328 (ν_{NH}), 1623, 1515 ($\nu_{\text{as-COO}^-}$), 1338 cm^{-1} ($\nu_{\text{a-C-NO}_2}$)。两图谱相比, $\nu_{\text{as-COOH}}$ 发生红移,移动了 60 cm^{-1} ,这是羧酸成盐的红外光谱显著特征,说明 DNAS 与 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 发生了反应并生成羧酸盐。

3.1.2 质谱分析

为确定中间体 DNAS 的结构,采用 HP5989B 型质谱仪对 DNAS 进行了分析,DNAS 的质谱图见图 2。从图中可以看出 DNAS 分子离子峰的质荷比 (m/z) 为 319,这与 DNAS 的相对分子质量一致,182 为 2,4-二硝基苯氨基碎片峰,150 为间氨基水杨酸酐碎片峰,这些碎片与 DNAS 裂解吻合,从质谱分析可以表明合成的化合物为所设计的目标产物 DNAS。

3.1.3 元素分析

C、H 和 N 元素用德国 VarioEL III 元素分析仪分析,采用经典动态燃烧法通过氧化燃烧分解进行元素

分析,燃烧炉温度 950 °C,还原炉温度 500 °C。分析结果为: DNAS 理论计算(%): C 48.91, H 2.842, N 13.22; 测量值(%): C 48.64, H 2.011, N 13.46。DNAS-Pb 理论计算(%): C 29.77, H 1.345, N 8.01; 测量值(%): C 29.36, H 0.962, N 8.17。

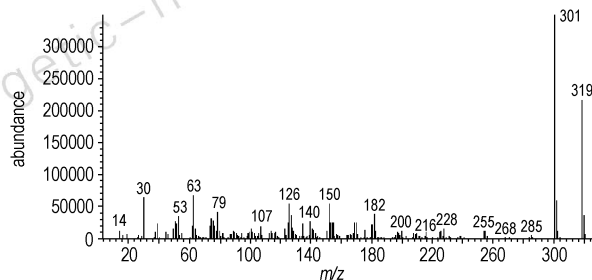


图 2 DNAS 的质谱图

Fig.2 Mass spectra of DNAS

3.1.4 X 荧光衍射分析

Pb 含量用 X 荧光光谱仪分析,采用无标法。分析结果: Pb 40.7%,理论计算值 39.51%,相对误差 3.01%。

3.1.5 结构确定

结合红外光谱、质谱分析、元素分析和 X 荧光衍射分析,认为产物结构是 scheme 2 中所示结构。其分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3\text{Pb}$,相对分子质量 524.41,各元素含量(%): C 29.77, H 1.345, O 21.36, N 8.01, Pb 39.51。

3.2 DNAS-Pb 对双基推进剂燃烧性能的影响

为考察 DNAS-Pb 对双基推进剂燃烧的催化作用,探索其对双基推进剂燃速和压强指数的影响。所用固体推进剂的空白配方为: 双基黏合剂 89%,增塑剂 5% ~ 9%,稳定剂 1.0% ~ 3.0%,工艺助剂 0% ~ 1%,药量按 500 g 配料。催化剂外加,加入量为 3%。数据根据式(1)和式(2)处理。

$$u = ap^n \quad (1)$$

式中, u 是推进剂的燃速, n 是燃速压强指数, p 为压强, a 是系数。

$$\eta_r = u_k / u_0 \quad (2)$$

式中, η_r 是催化剂的催化效率, u_k 是含催化剂的推进剂的燃速, u_0 是不含催化剂的推进剂的燃速。

根据试验测得燃速值和压强数据作图,得出推进剂的 u - p 关系图(见图 3)。从图 3 可看出, DNAS-Pb 对双基推进剂燃烧有良好的催化作用,在 6 MPa 以下,产生明显的超速燃烧过程,在 6 ~ 10 MPa 压强范围内,产生平台燃烧效应,根据式(1)采用最小二乘法回归的压强指数 $n = 0.03$,燃速为 13.2 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在 10 ~ 14 MPa 范围内产生麦撒燃烧,压强指数 $n = -0.35$ 。与空白配方相比,添加催化剂后,燃速明显提高,6 MPa 时,燃速提高为原来的 2.43 倍。

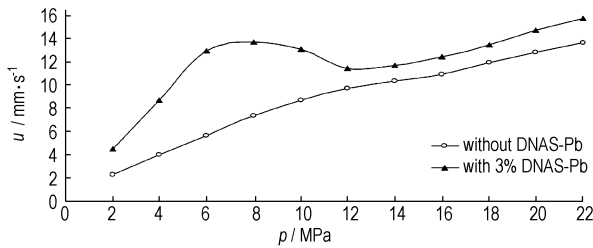


图3 DNAS催化的双基推进剂的燃速-压强关系
Fig.3 Relationship of burning rate and pressure for double-base propellant with and without DNAS-Pb

将实验数据代入式(2)计算得:在6 MPa压强以下,催化效率 $\eta_r > 2$,而且 η_r 随着压强增加而增大,6 MPa时达到最大为2.42,在6~10 MPa, η_r 随着压强增加而减小到1.51。在高于10 MPa以后, η_r 保持在1.13左右。这表明DNAS-Pb对双基推进剂起正催化作用,在中低压范围内催化作用显著,压强高于10 MPa以后,催化效率有所降低。

DNAS-Pb有较好的催化作用,这与本身含有含能基团和铅金属有关。含能基团的引入可能加速了催化剂在燃烧过程中的分解放热,促其产生催化活性组分氧化铅或铅,同时由于催化剂分子有两个苯环,导致分解产物中碳含量增加,催化剂分解过程中产生大量碳物质,有利于活性组分氧化铅的分散,提高了活性组分的催化活性^[6]。

4 结论

(1)以2,4-二硝基氯苯、间氨基水杨酸和硝酸铅为原料,经两步反应合成5-(2,4-二硝基苯胺基)-水杨酸铅(DNAS-Pb),总收率大于70%。产物经红外光谱分析、质谱分析、元素分析和X荧光衍射分析确定其结构为设计的目

标化合物。分子式 $C_{13}H_7O_7N_3Pb$,相对分子质量524.41,元素含量(%):C 29.77, H 1.345, O 21.36, N 8.01, Pb 39.51。

(2)5-(2,4-二硝基苯胺基)-水杨酸铅对双基推进剂燃烧有良好的催化作用,在6 MPa以下,产生明显的超速燃烧过程,在6~10 MPa压强范围内,产生平台燃烧,压强指数 $n = 0.03$,燃速约为 $13.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在10~14 MPa范围内产生麦撒燃烧,压强指数 $n = -0.35$ 。

参考文献:

- [1] 赵风起,陈沛,罗阳,等. 含能羟基吡啶铜盐用作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): 1-3.
- [2] Pundlik S M, Palaiah R S, Nair J K, et al. Influence of Metal Salts 4-(2,4,6-trinitroanilino)benzoic Acid on the Burning Rate of Double Base propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19: 339-347.
- [3] Klapotke, Thomas M, Rienacker, et al. Drop hammer test investigation on some inorganic and organic azides[J]. *Propellants Explosive Pyrotechnics*, 2001, 26(1): 43-47.
- [4] 李上文,赵风起,刘所恩,等. 惰性与含能催化剂对Al-RDX-CMDB推进剂燃烧性能的影响[J]. 含能材料,1997,6(2):49-54.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, LIU Suo-en, et al. Influence of energetic and non-energetic catalysts on combustion of Al-RDX-CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 6(2): 49-54.
- [5] GJB770A97706.1. 燃速测试法[S].
GJB770A-97706.1. Burning Rate Test Method[S].
- [6] 赵风起,李上文,单文刚. 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. Influence of C_{60} , fullerene-soot and carbon black on combustion properties of catalyzed RDX-CMDB propellants[J]. *J Propulsion Technology*, 2002, 21(2): 72-76.

Synthesis of Lead 5-(2,4-Dinitroanilino)-salicylate and its Effect on Combustion of Double-base Propellant

SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning, ZHENG Wei, TIAN Jun

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

Abstract: Lead 5-(2,4-dinitroanilino)-salicylate (DNAS-Pb) was synthesized with yield of 70% by using 2,4-dinitrobenzyl chloride, 5-aminosalicylic acid and lead nitrate as raw materials. Its chemical structure was characterized by FT-IR spectra, MS, X-ray fluorescence diffraction and elementary analysis. The catalysis of DNAS-Pb on the combustion of double-base propellant was investigated. The results show that DNAS-Pb possesses good catalytic effect, and markedly increases the burning rate and makes the propellant produce plateau combustion and mesa combustion. The plateau zone extends from 6 MPa to 10 MPa, and the burning rate is approximately $13.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ and the pressure exponent is 0.03. The mesa zone extends from 10 MPa to 14 MPa.

Key words: organic chemistry; 2,4-dinitrobenzyl chloride; 5-aminosalicylic acid; lead 5-(2,4-dinitroanilino)-salicylate; double-base propellant; combustion catalyst