

文章编号: 1006-9941(2007)04-0316-04

NTO 铅铜衍生物对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能和热分解的影响

樊学忠, 李吉祯, 张腊莹, 王伯周, 刘小刚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的铅盐、铜盐和铜正盐对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能和热分解特性的影响。结果表明,NTO 铅铜衍生物均可促进 AP-CMDB 推进剂中双基粘合剂体系 NC/NG 的受热分解,使 AP-CMDB 推进剂较低压强(1~7 MPa)下的燃速提高,较高压强(10~20 MPa)下的燃速降低,并使推进剂的燃速压强指数降低。NTO 铜正盐可同时促进 AP-CMDB 推进剂中粘合剂体系 NC/NG 和氧化剂 AP 的热分解,对该推进剂燃烧性能的催化效果最佳。

关键词: 物理化学; 复合改性双基推进剂; 燃烧性能; 含能催化剂; NTO

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引言

燃烧催化剂是双基系固体推进剂配方中不可或缺的功能材料之一,对推进剂的燃烧性能起着关键的调节作用。目前,双基系推进剂大多采用非含能的无机或有机铅铜盐作为燃烧催化剂^[1-3],它们均在一定程度上降低了推进剂的能量水平,因此,含能燃烧催化剂^[3-5]在固体推进剂中的应用已成为国内外固体推进剂燃烧催化剂研究的主要方向之一。

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)^[6,7]是一种钝感高能材料,有关其铅、铜金属盐的结构和性能方面的研究^[8-11]近年来引起火炸药工作者的极大兴趣,张同来、李加荣等人^[9-12]分别对 NTO 铅铜衍生物的化学结构、晶体结构、热分解机理等方面进行了系统的研究,李上文、关大林等人^[13-15]将 NTO 铅盐和 NTO 铜盐作为含能燃烧催化剂用于无烟改性双基推进剂和 GAP 推进剂中,并对其催化特性进行了研究。本文将 NTO 铅盐、NTO 铜盐和 NTO 铜正盐作为 AP-CMDB 推进剂的燃烧催化剂,研究了其对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响,并利用高压 DSC 分析了其影响机理。

2 实验部分

2.1 原材料及设备

原材料: NTO 铅盐($\text{Pb}(\text{NTO})_2$),分子式为 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{HN}_4\text{O}_3)_2$ 、NTO 铜盐($\text{Cu}(\text{NTO})_2$),分子式为 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{HN}_4\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、NTO 铜正盐($\text{Cu}(\text{NTO})$),分

子式为 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),硝化棉(NC, 12.0% N)、硝化甘油(NG)、高氯酸铵(AP, 粒度 $d_{50} = 96.8 \mu\text{m}$)、铝粉(Al, 粒度 $d_{50} = 10.8 \mu\text{m}$)、吉纳(DINA)、安定剂和功能助剂等。

设备: 2 立升行星式捏合机、充氮调压式燃速仪和耐弛 DSC204 高压热分析仪。

2.2 推进剂基础配方

AP-CMDB 推进剂基础配方为: NC(18.0%~22.0%)、NG(31.0%~35.0%)、AP(30.0%~35.0%)、Al(15.0%~18.0%)、增塑剂(2.5%~4.5%)、安定剂(1.5%~3.5%)、功能助剂(1.0%~3.0%)。

NTO 铅铜衍生物替换推进剂中氧化剂组分 AP,作为催化剂添加到推进剂配方中,其质量百分含量为 3.0%。

2.3 推进剂制备

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 立升行星式捏合机中混合 1 h 左右,将药浆在真空状态下浇铸到模具内,70 °C 固化 72 h,退模。

2.4 测试仪器及实验方法

推进剂燃速: 5 mm × 5 mm × 100 mm 推进剂药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。

高压 DSC(PDSC): 1.00~2.00 mg 推进剂样品在 NETZSCH DSC204 高压热分析仪中进行试验,1 MPa 静态氮气气氛,升温速率为 10 °C/min。

3 结果与讨论

3.1 推进剂的燃烧性能

以 NTO 铅盐、NTO 铜盐和 NTO 铜正盐为燃烧催化剂 AP-CMDB 推进剂的燃烧性能结果列于表 1。

收稿日期: 2007-05-11; 修回日期: 2007-06-28

作者简介: 樊学忠(1962-),男,研究员,博士生导师,研究方向为含能材料和固体推进剂。e-mail: jizhenli@126.com

表 1 含 NTO 金属衍生物 AP-CMDB 推进剂的燃烧性能

Table 1 Combustion characteristics of AP-CMDB propellants with lead (II) and copper (II) salts of NTO

combustion catalyst	burning rate/mm · s ⁻¹								pressure exponent		r ⁽²⁾
	1MPa	4MPa	7MPa	10MPa	13MPa	16MPa	18MPa	20MPa	n _{1~10}	n _{10~20}	
blank ¹⁾	4.25	10.48	15.75	21.28	26.86	31.15	34.44	37.74	0.70	0.83	0.9982
Pb(NTO) ₂	5.87	11.69	16.25	20.88	26.19	30.28	33.09	35.91	0.55	0.78	0.9943
Cu(NTO) ₂	6.08	11.97	16.48	20.39	23.93	27.57	30.05	32.59	0.52	0.68	0.9974
Cu(NTO)	6.80	13.75	18.43	20.80	23.08	26.54	28.78	30.84	0.49	0.57	0.9952

Note: 1) there is no combustion catalyst in the propellant; 2) r is linear correlation coefficient.

从表 1 可看出, NTO 铅盐、NTO 铜盐和 NTO 铜正盐均能在一定程度上提高较低压强(1 ~ 7 MPa)下 AP-CMDB 推进剂的燃速, 并降低较高压强(10 ~ 20 MPa)下的燃速, 使推进剂燃速压强指数明显降低, 其中, NTO 铜正盐对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能有更好的催化作用, 较明显地降低了推进剂的燃速压强指数。

3.2 推进剂的热行为

为了从分解历程的角度分析 NTO 铅盐、NTO 铜盐和 NTO 铜正盐对 AP-CMDB 推进剂燃烧催化作用产生一定差异的原因, 本研究在 1.0 MPa 压强下, 分别对上述 NTO 铅铜衍生物和以 NTO 铅铜衍生物为燃烧催化剂的 AP-CMDB 推进剂的热分解进行了研究, 其 PDSC 曲线示于图 1 和图 2。

从图 1 可看出, 在设定实验条件下, NTO 铜盐的 PDSC 曲线表现出明显的脱结晶水吸热过程(其吸热峰温为 138.3 °C), NTO 铅盐和 NTO 铜盐均表现出两个放热分解过程, 而 NTO 铜正盐仅出现一个明显的放热分解过程。NTO 铅盐的主要分解过程在 192.9 ~ 237.5 °C 温度范围内, 其分解峰温为 221.6 °C, 该过程主要为 NTO 分子中硝基的断裂和三唑环的破裂, 其凝聚相中间产物为 Pb(OCN)₂ 和 PbCO₃, 237.5 ~ 297.0 °C 的温度范围内出现一个较小的肩峰(其峰温为 256.8 °C), 该过程可能主要为 PbO 的形成^[11]; NTO 铜盐在 181.6 ~ 331.5 °C 的温度范围内出现两个平行的肩峰, 其峰温分别为 228.6 °C 和 284.9 °C, 分别为 NTO 分子硝基-NO₂ 的断裂、三唑环的破裂过程和 CuO 的形成过程^[9]; NTO 铜正盐分子中, 可能由于 NTO 受到 Cu 双配位结构的影响, 其环状结构较难被打破, 1 MPa 的 DSC 曲线中 NTO 铜正盐仅在 258.9 ~ 280.3 °C 范围内出现一个明显的尖峰, 其峰温为 279.5 °C。

图 2 中无燃烧催化剂的 AP-CMDB 推进剂在 196.6 °C 出现一个明显的放热分解峰, 为 NC 和 NG 的共同分解峰^[16], 而峰温为 245.5 °C 的吸热峰表示推进剂中 AP 的转晶过程^[17], 峰温为 362.2 °C 的放热分解

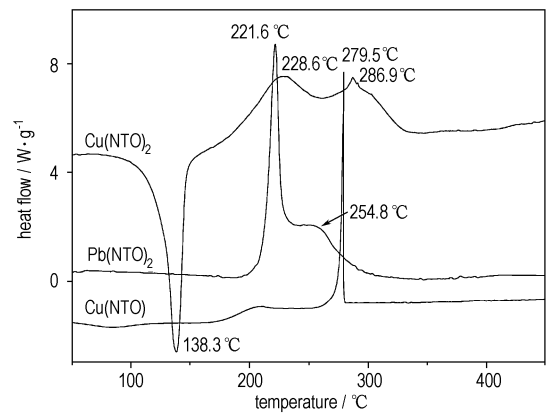


图 1 NTO 铅盐、NTO 铜盐、NTO 铜正盐 PDSC(1.0 MPa) 曲线
Fig. 1 PDSC curves of lead (II) and copper (II) salts of NTO at the pressure of 1.0 MPa

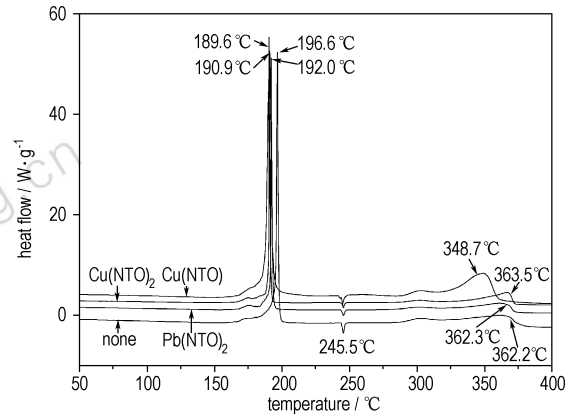


图 2 以 NTO 铅铜衍生物为燃烧催化剂的 AP-CMDB 推进剂的 PDSC(1.0 MPa) 曲线
Fig. 2 PDSC curves of the AP-CMDB propellants with lead (II) and copper (II) salts of NTO at 1.0 MPa

峰则表示推进剂中 AP 在 1 MPa 压强下的分解过程。

可能是由于推进剂体系中 NTO 铅铜衍生物的含量较少的缘故, 以 NTO 铅盐、NTO 铜盐、NTO 铜正盐为燃烧催化剂的 AP-CMDB 推进剂的 PDSC 曲线中已没有 NTO 金属衍生物单质所产生的放热分解峰, 其

NC/NG 双基体系的放热过程峰温分别为 192.0, 190.9, 189.6 °C, 表明 NTO 铅盐、NTO 铜盐和 NTO 铜正盐对 AP-CMDB 推进剂中双基粘合剂体系在温度范围 190.4 ~ 199.7 °C 内的主要分解过程有明显的影响, 均使分解过程前移, 作为推进剂的燃烧催化剂, 在推进剂受热分解过程中, NTO 铅铜衍生物可能参与了 NC/NG 的分解过程, 明显促进了推进剂粘合剂体系的快速分解, 其中 NTO 铜正盐对双基体系分解的影响最为明显。以 NTO 铅盐、NTO 铜盐、NTO 铜正盐为燃烧催化剂的 AP-CMDB 推进剂的 PDSC 曲线中 AP 的热分解峰温分别为 362.3, 363.5, 348.7 °C, 说明 NTO 铅盐和 NTO 铜盐对推进剂中 AP 的热分解基本无影响, 而 NTO 铜正盐可明显促进推进剂中 AP 的快速分解, 使其分解峰温前移了 13.5 °C。

因此, 与本文 2.1 中 NTO 铅铜衍生物对 AP-CMDB 推进剂燃速的影响效果相一致, NTO 铅铜衍生物均促进了 AP-CMDB 推进剂中 NC/NG 体系的受热分解, NTO 铜正盐同时也促进了 AP-CMDB 推进剂中的 AP 的热分解, 对 AP-CMDB 推进剂热分解的影响效果由大至小依次为: NTO 铜正盐 > NTO 铜盐 > NTO 铅盐。

4 结 论

NTO 铅铜衍生物作为燃烧催化剂均明显促进 AP-CMDB 推进剂中双基粘合剂体系 NC/NG 的受热分解, 使推进剂较低压强 (1 ~ 7 MPa) 下的燃速提高, 较高压强 (10 ~ 20 MPa) 下的燃速降低, 降低推进剂的燃速压强指数。

NTO 铜正盐作为燃烧催化剂, 同时促进了 AP-CMDB 推进剂中双基粘合剂体系 NC/NG 和氧化剂 AP 的受热分解, 对该推进剂燃烧性能的催化效果最佳。

参考文献:

- [1] 李上文, 孟燮铨, 张蕊娥, 等. 螺压硝酸无烟改性双基推进剂燃烧性能调节及控制规律的初探[J]. 推进技术, 1995, 16(3): 63 - 69.
LI Shang-wen, MENG Xie-quan, ZHANG Rui-e, et al. A research on combustion properties adjustment and control for smokeless nitroamine propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995, 16(3): 63 - 69.
- [2] 赵凤起, 李上文. RDX-CMDB 推进剂中组合催化剂的研究[J]. 推进技术, 1992, 13(2): 57 - 64.
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen. An investigation on the effect of composite catalysts used in RDX-CMDB propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1992, 13(2): 57 - 64.
- [3] 李上文, 赵凤起, 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. Effect of nonenergetic and energetic catalysts on the combustion behavior of Al-RDX-CMDB propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 6(2): 49 - 54.
- [4] Pundlik S M, Palaiah R S, Nair J K, et al. Influence of Metal Salts of 4-(2,4,6-trinitroanilino) Benzoic Acid on the Burning Rate of Double Base Propellants [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19: 339 - 347.
- [5] Klapotke, Thomas M, Rienacker, Claudia M. Drop hammer test investigations on some inorganic and organic azides [J]. *Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 2001, 26(1): 43 - 47.
- [6] Spear R J, Louey C N, Wolfson M G. A preliminary assessment of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO) as an insensitive high explosive, MRL-TR-89-18 [R]. Santa Barbara: Materials Research Laboratory, 1989.
- [7] Agrawal J P, Walley S M, Field J E. A high-speed photographic study of the impact initiation of hexanitro-hexaaza-isowurtzitane and nitrotriazolone [J]. *Combustion and Flame*, 1998, 112: 62 - 72.
- [8] Willims G K, Palpoli S F, Brill T R. Thermal decomposition of energetic materials 65 conversion of insensitive explosives (NTO, ANTA) and related compounds to polymetric melon-like cyclic azine burn-rate suppressants [J]. *Combustion and Flame*, 1994, 98: 197 - 204.
- [9] 张同来, 胡容祖, 李福平, 等. [Cu(NTO)₂(H₂O)₂] · 2H₂O 的制备、分子结构和热分解机理研究[J]. 科学通报, 1993(6): 523 - 525.
ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, LI Fu-ping, et al. Preparation, molecular structure and thermal decomposition mechanism of [Cu(NTO)₂(H₂O)₂] · 2H₂O [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1993(6): 523 - 525.
- [10] 李加荣, 陈博仁, 欧玉湘, 等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的铅盐[Pb(NTO)₂ · H₂O]的晶体结构[J]. 北京理工大学学报, 1993, 13: 157 - 162.
LI Jia-rong, CHEN Bo-ren, OU Yu-xiang, et al. The crystal structure of lead 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1993, 13: 157 - 162.
- [11] 张同来, 胡容祖, 李福平. [Pb(NTO)₂(H₂O)]的制备、分子结构和热分解机理研究[J]. 化学学报, 1994, 52(6): 545 - 550.
ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, LI Fu-ping. Preparation, molecular structure and thermal decomposition mechanism of [Pb(NTO)₂(H₂O)] [J]. *Acta Chimica Sinica*, 1994, 52(6): 545 - 550.
- [12] 张同来, 胡容祖, 李福平. NTO 金属盐的制备及结构表征[J]. 含能材料, 1993, 1(4): 1 - 11.
ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, LI Fu-ping. Preparation and structure characterization of metal salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(4): 1 - 11.
- [13] 李上文, 王江宁, 付霞云, 等. 某些 NTO 盐作为含能燃烧催化剂的探索[J]. 含能材料, 1993, 1(3): 22 - 27.
LI Shang-wen, WANG Jiang-ning, FU Xia-yun, et al. The research on some NTO salts used for energetic combustion catalyst [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(3): 22 - 27.
- [14] 关大林, 蔚红建, 单文刚, 等. PNTD 在 GAP 推进剂燃烧中的催化特性[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 16 - 19.
GUAN Da-lin, YU Hong-jian, SHAN Wen-gang, et al. A study on

- catalysis mechanism of PNTD in GAP propellant combustion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7 (1): 16-19.
- [15] 关大林, 李上文, 阴翠梅, 等. 某些 NTO 盐的热分解特性及在固体推进剂中催化特性的相关性研究[J]. *推进技术*, 1999, 20 (3): 91-94.
- GUAN Da-lin, LI Shang-wen, YIN Cui-mei, et al. Relativity study on pyrolytic characteristics and catalytic activities of some NTO salts in solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 20 (3): 91-94.
- [16] LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, FAN Xi-ping, et al. Compatibility study of 1,3,3-trinitroazetidine with some energetic components and inert materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(3): 779-784.
- [17] 刘磊力, 李凤生, 谈玲华, 等. 纳米铜粉对高氯酸铵热分解的影响[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(10): 1526-1530.
- LIU Lei-li, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua, et al. Effect of nanometer Cu powder on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(10): 1526-1530.

Influence of Lead(II) and Copper(II) Salts of NTO on the Combustion Characteristics and Thermal Decomposition of AP-CMDB Propellant

FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, ZHANG La-ying, WANG Bo-zhou, LIU Xiao-gang
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The influence of bis(3-nitro-1,2,4-triazole-5-onato) lead(II) ($\text{Pb}(\text{NTO})_2$), tetraaquo-bis(3-nitro-1,2,4-triazole-5-onato) copper(II) ($\text{Cu}(\text{NTO})_2$) and tetraaquo-3-nitro-1,2,4-triazolato-5-onato copper(II) ($\text{Cu}(\text{NTO})$) on the combustion characteristics and the thermal behavior of AP-CMDB propellants were experimentally studied. The results show that the thermal decomposition of NC and NG for the AP-CMDB propellants are affected obviously by the lead and copper salts of NTO, and the pressure exponents of the AP-CMDB propellants decreases obviously with the increase in burning rates of the propellants in the pressure range of 1~7 MPa and the decrease in the pressure range of 10~20 MPa. It is also found that $\text{Cu}(\text{NTO})$ has great effect on the combustion characteristics of the AP-CMDB propellant because the decompositions of both NC/NG and AP of the propellant are obviously promoted by $\text{Cu}(\text{NTO})$.

Key words: physical chemistry; CMDB propellant; combustion characteristic; energetic catalyst, NTO

(上接 315 页)

Synthesis and Properties of 3-Nitratomethyl-3-ethyloxetane and its Homopolymer

MO Hong-chang, GAN Xiao-xian
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3-Nitratomethyl-3-ethyloxetane was synthesized by the process of cyclization, nitration from trimethylolpropane and diethyl carbonate, and the homopolymer of 3-nitratomethyl-3-ethyloxetane was synthesized with 1,4-butanediol as initiator and boron trifluoride etherate as a catalyst by cationic ring-opening polymerization. The effect of catalyst/initiator molar ratio and reaction temperature on polymerization was discussed. The study of properties indicates that PNIMEO has a glass transition temperature of $-25\text{ }^\circ\text{C}$, the temperature decomposition of $218\text{ }^\circ\text{C}$, the decomposition enthalpy of $+1212\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, the explosion probability of 0, the 50% point of 109.6 cm.

Key words: organic chemistry; energetic binders; 3-nitratomethyl-3-ethyloxetane; cationic ring-opening polymerization; homopolymerization; property