

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-11

## 环糊精金属有机框架材料对发射药静态燃烧火焰的影响

李雯佳<sup>1,2</sup>, 柴亚朦<sup>1,2</sup>, 方嵩杭<sup>1,2</sup>, 王彬彬<sup>1,2</sup>, 丁亚军<sup>1,2</sup>, 肖忠良<sup>1,2</sup>, 周杰<sup>1,2</sup>

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学特种能源材料教育部重点实验室, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 通过蒸汽扩散法成功合成了3种环糊精金属有机框架(CD-MOF)材料,并采用单晶X-射线衍射对其单晶结构进行解析。作为潜在的消焰剂,相比传统的硝酸钾(722.0 °C),3种CD-MOF热分解温度更低(250.9 °C; 261.0 °C; 290.3 °C),更容易释放钾离子,且在硝化纤维素(NC)中显示出良好的物理分散性和化学相容性。此外,添加CD-MOF的NC在热分解时产生的易燃和有害气体(CO、NO、NO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O)更少。添加 $\gamma$ -CD-MOF的单基药在燃烧时表现出最小的火焰面积(119.6 mm<sup>2</sup>),而添加 $\beta$ -CD-MOF的单基药显示出更低的火焰面积标准偏差(8.4 mm<sup>2</sup>),表明其消焰效能更稳定。相比之下,添加KNO<sub>3</sub>的单基药火焰面积最大(392.7 mm<sup>2</sup>)。

**关键词:** 环糊精金属有机框架; 发射药; 硝化纤维素; 静态燃烧; 热分解

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024102

### 0 引言

在现代信息化战争中,中小口径武器射击时产生的膛口二次焰不仅降低士兵隐蔽能力和突击效果,还严重干扰视野清晰度和武器光电制导功能,限制了武器性能提升,已成为国内外的技术难题<sup>[1-2]</sup>。为抑制膛口二次焰,现普遍采用向发射药中添加硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)等无机盐消焰剂,通过燃烧过程中热分解形成气态氢氧化钾来终止火焰生成的链式反应<sup>[3-6]</sup>。西安近代化学研究所,泸州北方化学工业有限公司等<sup>[7-11]</sup>研究团队对KNO<sub>3</sub>或K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>在发射药中的应用开展了系统研究,发现添加这两种无机盐的发射装药炮口火焰面积均有效减小。但由于这两种无机盐存在强吸湿性、分散性差、与涉水工艺匹配性差等问题,研究者们纷纷开发新型有机消焰剂以克服无机盐的局限性。陈斌等<sup>[12]</sup>设计并合成了二羟基乙二醇钾,通过高

速摄影、烟箱法和氧弹法等测试手段验证了它可显著减少枪口火焰、降低温度、减少烟雾和残渣。王琼林等<sup>[8]</sup>通过设计合成二元酸钾、一元酸钾等新型有机钾盐,优化了火焰大小和峰温,保持了高透光率。有机消焰剂虽显示一定消焰性能,但存在合成复杂、批次重复性差、有机溶剂消耗量大等问题。因此,亟待开发新型、高效、环保的消焰剂以满足现代战争对隐蔽性高的武器发射需求。

金属有机框架(MOF)作为一类比表面积高、孔径可调、化学稳定的多孔材料,融合了有机和无机材料的优势与特点,已经在火药领域的燃烧催化方面展现出巨大前景<sup>[13-14]</sup>。Wang等<sup>[15]</sup>通过溶剂热法合成的GO@MOF-5燃烧催化剂显著提高了AP热分解效率,将其分解峰温从409.7°C降至321.9°C,放热量从576 J·g<sup>-1</sup>增至1011 J·g<sup>-1</sup>,并降低了反应活化能。本课题组<sup>[16]</sup>前期研究通过 $\beta$ 环糊精( $\beta$ -CD)和钾离子(K<sup>+</sup>)共同构建了多孔网络结构,即环糊精金属有机框架( $\beta$ -CD-MOF),并将其用作发射药热分解调控材料,研究发现 $\beta$ -CD-MOF具有高效吸附性、易分解性、与高分子材料相容性极好等优点<sup>[17-18]</sup>。鉴于此,本研究在现有研究基础上,更为系统地对 $\alpha$ -CD-MOF、 $\beta$ -CD-MOF和 $\gamma$ -CD-MOF三种环糊精金属有机框架进行了比较分析,揭示了不同环糊精结构对NC热分解的具体影响,为发射药用消焰剂的设计与应用奠定

收稿日期: 2024-04-16; 修回日期: 2024-05-21

网络出版日期: 2024-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(22305123)

作者简介: 李雯佳(1998-),女,博士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail: flwj@njjust.edu.cn

通信联系人: 周杰(1988-),男,副教授,主要从事含能材料研究; e-mail: fnzhoujie@njjust.edu.cn

王彬彬(1988-)男,讲师,主要从事含能材料研究。e-mail: wang-binbin331@163.com

引用本文: 李雯佳,柴亚朦,方嵩杭,等. 环糊精金属有机框架材料对发射药静态燃烧火焰的影响[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024102.

LI Wen-jia, CHAI Ya-ming, FANG Song-hang, et al. Influence of Cyclodextrin Metal-organic Framework on the Flame Characteristic during Static Combustion of Gun Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024102.

了新的理论依据

为进一步拓展环糊精金属有机框架在发射药中的应用, 并对比分析不同环糊精结构对 NC 热分解的具体效应, 本研究以氢氧化钾为溶液, 采用甲醇蒸汽扩散法<sup>[19]</sup> 合成三类环糊精  $\alpha$ -CD-MOF、 $\beta$ -CD-MOF、 $\gamma$ -CD-MOF 作为发射药用新型消焰剂, 并与传统的硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ ) 进行了比较。通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察了 CD-MOF 在硝化纤维素 (NC) 中的分散性, 运用差示扫描量热法 (DSC) 评估了含有 CD-MOF 的 NC 的相容性。此外, 还利用热重-傅立叶变换红外 (TG-FTIR) 技术对添加 CD-MOF 的 NC 进行了热分解过程中的气体分析。在静态燃烧试验中, 进一步验证了 CD-MOF 作为消焰剂的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 环糊精 ( $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD 和  $\gamma$ -CD, 98%) 购自东京化学工业公司 (TCI, 日本); 氢氧化钾 (KOH, 98%), 无水甲醇 (MeOH, 99.8%), 无水乙醇 (EtOH, 99.7%) 购自 Sigma-Aldrich (美国); 丙酮 (99.5%) 购自中国国药化学试剂有限公司。硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ , 98.5%) 购自上海泰坦科技有限公司 (中国)。上述所有试剂均为分析级, 无需进一步纯化即可使用。硝化纤维素 (氮含量: 13.15%) 由泸州北方化学工业公司提供。实验所用去离子水通过 Millipore 系统净化所得。

仪器: 美国 BRUKER 公司 D8 Quest 型单晶 X 射线衍射仪 (XRD, 使用  $\text{Mo K}\alpha$  辐射,  $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ); 美国 BRUKER 公司 D8 Focus 型粉末 X 射线衍射仪 (使用  $\text{Cu-K}\alpha$  辐射, 测试范围从  $3^\circ\sim 40^\circ$ ); 日本 HITACHI 公司 SU8010 型扫描电子显微镜 (SEM); 德国蔡司公司 Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM); 英国牛津公司 Xplore 50 型 EDS 能谱仪; 德国 Netzsch 公司 STA 2500 型热重分析仪 (TG); 德国 Netzsch 公司 DSC 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热法仪 (DSC); 德国 Netzsch 公司 STA-2500-IS50 型 TG-FTIR 联用仪; 德国 PCO 公司 PCO. dimax HS 型高速摄像机。

### 1.2 样品制备

CD-MOF 的合成依照前期报道方法开展<sup>[16]</sup>。以 CD ( $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD 和  $\gamma$ -CD) 和 KOH (1:8 mmol) 为原料, 反应 2~7 d 来合成的。得到白色结晶颗粒, 用乙醇清洗 3 次。产品在  $55^\circ\text{C}$  真空烘箱中过夜干燥。

NC/消焰剂复合材料的制备: 消焰剂

( $\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF,  $\text{KNO}_3$ ) 和 NC 以 0.05:1 的质量比在室温下机械均匀混合, 以获得物理复合材料 NC/ $\alpha$ -CD-MOF, NC/ $\beta$ -CD-MOF, NC/ $\gamma$ -CD-MOF, NC/ $\text{KNO}_3$ , 用于 TG-FTIR 热分解测试; 同时, 消焰剂 ( $\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF,  $\text{KNO}_3$ ) 与 NC 按 1:1 的质量比混合, 制备了相同系列的物理复合材料, 用于 DSC 相容性测试。

NC 基发射药的制备: 以不添加任何消焰剂的 NC 基发射药作为空白对照。 $\alpha$ -CD-MOF、 $\beta$ -CD-MOF、 $\gamma$ -CD-MOF 和  $\text{KNO}_3$  被作为消焰剂, 平均粒径为 0.15  $\mu\text{m}$ , 添加比例为 1.6 wt%。使用丙酮和乙醇按质量比 1:1 比例混合的溶液, 通过标准溶剂法制备含消焰剂的 NC 基发射药, 分别标记为 NC@ $\alpha$ -CD-MOF、NC@ $\beta$ -CD-MOF、NC@ $\gamma$ -CD-MOF 和 NC@ $\text{KNO}_3$ 。将这些混合物用捏合机捏合 2 h, NC 与混合液的比例为 10:7%。捏好的药团通过油压机挤出成管状发射药。最后, 将 NC 基发射药在室温下晾干 1 d, 然后在  $45^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥, 直至挥发物质减少到 1%。

### 1.3 实验过程

#### 1.3.1 CD-MOF 的表征

单晶 X 射线衍射数据通过美国 BRUKER 公司的 Bruker D8 Quest 型衍射仪获取, 该设备使用  $\text{Mo K}\alpha$  X 射线源 (波长为  $0.71073 \text{ \AA}$ )。样品定位及角度调整确保均匀照射, 随后在多个预设角度下采集数据。数据处理和晶体索引通过 Bruker 的 APEX3 软件执行, 使用差向量法确定晶体的晶胞参数并整合数据。单晶结构的解析利用 SHELXL-2014 软件进行。

#### 1.3.2 消焰剂的热性能表征

$\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF 和  $\text{KNO}_3$  的热分解性能测试采用德国 Netzsch 公司 STA 2500 型热重分析仪 (TG)。测试样品量为  $(0.7\pm 0.02) \text{ mg}$ , 在  $\text{N}_2$  气氛下 ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 进行, 温度范围为  $50\sim 800^\circ\text{C}$ , 加热速率为  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

#### 1.3.3 NC/消焰剂复合材料的热性能测试

相容性测试采用德国 Netzsch 公司 DSC 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热法仪 (DSC)。NC/ $\alpha$ -CD-MOF, NC/ $\beta$ -CD-MOF, NC/ $\gamma$ -CD-MOF, NC/ $\text{KNO}_3$  测试样品量为  $(0.5\pm 0.02) \text{ mg}$ , 实验在  $\text{N}_2$  气氛中进行, 流量为  $40.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 从  $100^\circ\text{C}$  加热到  $300^\circ\text{C}$ 。加热速率分别为  $1, 2, 5, 10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  和  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。热分解气体产物测试采用德国 Netzsch 公司 STA-2500-IS50 型 TG-FTIR 联用仪。TG-FTIR 测试是在将一台 STA 2500 Regulus 型热重分析仪和一台 Thermo Scientific

Nicolet iS50型红外光谱仪连接后进行的。测试样品量为 $(2.0\pm 0.2)$  mg, 实验在 $N_2$ 气氛下( $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 温度范围为 $50\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 。分解产物直接进入红外光谱仪, 进行定性分析就可以得到三维红外光谱。红外光谱的频率范围为 $4500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 。

### 1.3.4 消焰剂在NC基发射药中分散性测试

将制成的 $NC@\alpha\text{-CD-MOF}$ ,  $NC@\beta\text{-CD-MOF}$ ,  $NC@ \gamma\text{-CD-MOF}$ 和 $NC@KNO_3$ 发射药横截面切块, 厚度约 $2\text{ mm}$ 。取块体样品直接粘到导电胶上, 并使用Quorum SC7620溅射镀膜仪喷金 $45\text{ s}$ , 喷金为 $10\text{ mA}$ ; 随后使用ZEISS Sigma 300扫描电子显微镜拍摄样品形貌、能谱mapping等测试, 形貌拍摄时加速电压为 $3\text{ kV}$ , 能谱mapping拍摄时加速电压为 $15\text{ kV}$ , 探测器为SE2二次电子探测器。

### 1.3.5 NC基发射药燃烧火焰形貌测试

将制成的 $NC@\alpha\text{-CD-MOF}$ ,  $NC@\beta\text{-CD-MOF}$ ,  $NC@ \gamma\text{-CD-MOF}$ 和 $NC@KNO_3$ 发射药( $1.5\text{ g}$ )样品垂直放在点火支架上, 然后把点火架放入四视窗燃烧室内, 充氮气使燃烧室内达到 $3\text{ MPa}$ 。采用 $20\text{ V}$ 直流电源做点火源, 用 $\Phi 0.15\text{ mm}$ 镍铬合金丝从样品上端点燃, 通过窗口, 利用高速摄像机(PCO. dimax HS)在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下记录火焰结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构形貌表征

通过单晶X射线衍射(XRD)和粉末X射线衍射(PXRD)对环糊精金属有机框架(CD-MOF)进行了结构表征。单晶XRD分析(图1a~1c)揭示了由天然环状低聚糖CD( $\alpha\text{-CD}$ 、 $\beta\text{-CD}$ 和 $\gamma\text{-CD}$ )和碱金属钾离子( $K^+$ )构建的CD-MOF结构。其中,  $\alpha\text{-CD-MOF}$ (CCDC: 2159807)的每个结构单元由2个 $\alpha\text{-CD}$ 分子和6个 $K^+$ 离子组成, 显示出六配位准则的结构。 $\beta\text{-CD-MOF}$ (CCDC: 2050191)中每个 $K^+$ 离子与4个 $\beta\text{-CD}$ 分子中的7个氧原子配位, 形成四配位的三维结构。 $\gamma\text{-CD-MOF}$ (CCDC: 773709)的构建单元由6个 $\gamma\text{-CD}$ 分子和8配位的 $K^+$ 离子组成, 详见参考文献[20~24]。PXRD测试(图1d~1f)显示,  $\alpha\text{-CD-MOF}$ 晶体结构分别在 $7.36^\circ$ ,  $11.18^\circ$ ,  $12.86^\circ$ ,  $15.68^\circ$ 出现了尖锐的衍射峰,  $\beta\text{-CD-MOF}$ 晶体结构分别在 $6.36^\circ$ ,  $9.2^\circ$ ,  $10.36^\circ$ ,  $12.44^\circ$ 出现了尖锐的衍射峰,  $\gamma\text{-CD-MOF}$ 晶体结构分别在 $5.45^\circ$ ,  $6.96^\circ$ ,  $9.02^\circ$ ,  $13.38^\circ$ 出现了尖锐的衍射峰, 与计算模拟结果一致, 晶体的主峰位置具有明显的特征结晶峰, 与文献[25~27]报道一致, 表明成功制备了CD-MOF。

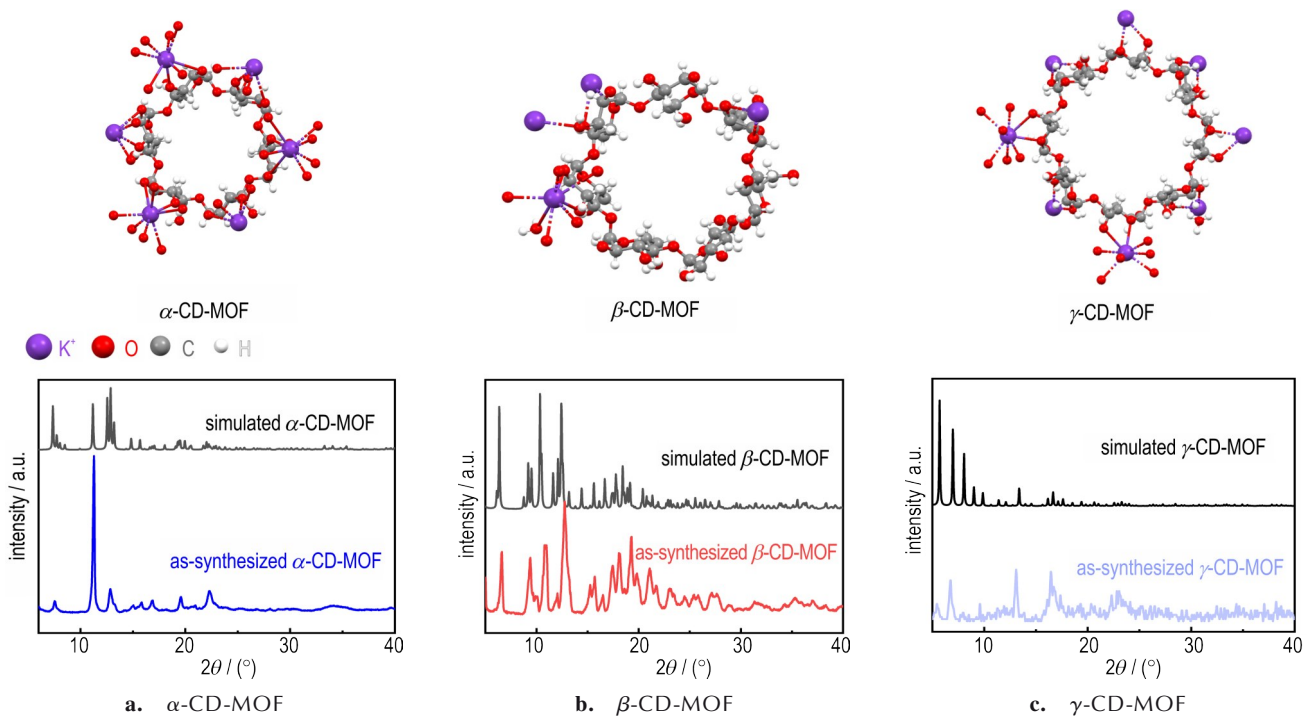


图1  $\alpha\text{-CD-MOF}$ 、 $\beta\text{-CD-MOF}$ 、 $\gamma\text{-CD-MOF}$ 的XRD, PXRD测试结果

Fig.1 XRD and PXRD results for  $\alpha\text{-CD-MOF}$ ,  $\beta\text{-CD-MOF}$ , and  $\gamma\text{-CD-MOF}$

通过扫描电子显微镜(SEM)对CD-MOF的形貌进行了观察。具体来说, $\alpha$ -CD-MOF(图2a)展现了类似于“积木花”的不规则多面体结构,有助于增加其与NC的界面接触面积,从而提高燃烧过程中钾离子的释放速率;而 $\beta$ -CD-MOF(图2b)则表现为表面光滑的立方体形态,其边长大约为6  $\mu\text{m}$ ,有利于与NC均匀混合,提升整体燃烧的稳定性和 $\gamma$ -CD-MOF(图2c)的特征在于其立方体晶体表面带有裂纹,在燃烧过程中可以提供更多的活性位点,促进燃烧反应。此外, $\text{KNO}_3$ (图2d)形态为表面粗糙且不规则的椭球型晶体,不利于均匀分布在NC中。

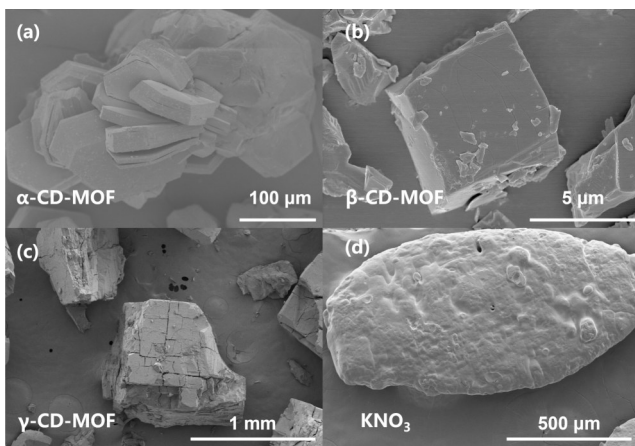


图2  $\alpha$ -CD-MOF(a),  $\beta$ -CD-MOF(b),  $\gamma$ -CD-MOF(c),  $\text{KNO}_3$ (d)的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of  $\alpha$ -CD-MOF (a),  $\beta$ -CD-MOF (b),  $\gamma$ -CD-MOF (c),  $\text{KNO}_3$  (d)

## 2.2 热分解性能

为研究3种环糊精金属有机框架(CD-MOF)材料( $\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF)作为新型消焰剂的热分解性能,本研究对这些材料及传统消焰剂硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )进行了热重分析(TG)测试。结果如图3所示。CD-MOF的首次重量损失发生在50~140  $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,这可以归因于晶体水的损失。随后在236~600  $^{\circ}\text{C}$ 的重量损失归因于晶体结构的分解,标志着糖苷键的断裂、分子内脱水以及二氧化碳的排放<sup>[28-29]</sup>。 $\text{KNO}_3$ (530~800  $^{\circ}\text{C}$ )在更高的温度下分解。具有较低分解温度的有机金属盐(CD-MOF)更容易促进 $\text{K}^+$ 离子的释放,增强火焰抑制潜力。显然,与 $\text{KNO}_3$ (605~830  $^{\circ}\text{C}$ )相比,CD-MOF更倾向于在较低的温度下降解,不同CD-MOF的热稳定性不同(表1)。其中 $\alpha$ -CD-MOF的起始外推分解温度( $T_0$ )最低(250.9  $^{\circ}\text{C}$ ),其次是 $\gamma$ -CD-MOF(261.0  $^{\circ}\text{C}$ ), $\beta$ -CD-MOF的较高(290.3  $^{\circ}\text{C}$ ),但仍然低于 $\text{KNO}_3$ (722.0  $^{\circ}\text{C}$ )。

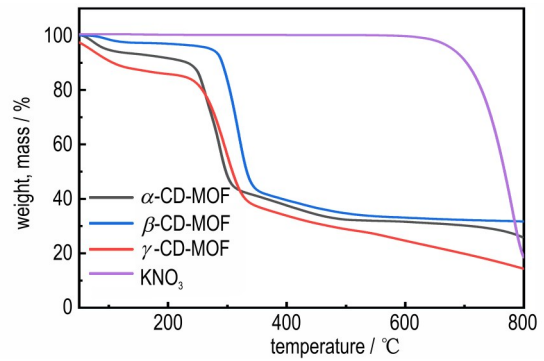


图3  $\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF,  $\text{KNO}_3$ 的TG曲线图  
Fig. 3 TG curves of  $\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF,  $\text{KNO}_3$

表1  $\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF,  $\text{KNO}_3$ 的TG分解温度

Table 1 TG decomposition temperatures of  $\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF,  $\text{KNO}_3$

samples	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$T_e / ^{\circ}\text{C}$
$\alpha$ -CD-MOF	250.9	287.4	316.1
$\beta$ -CD-MOF	290.3	318.5	344.2
$\gamma$ -CD-MOF	261.0	297.6	325.7
$\text{KNO}_3$	722.0	775.7	800.2

Note:  $T_0$  is onset extrapolated temperature,  $T_p$  is peak temperature,  $T_e$  is endset extrapolated temperature.

为研究CD-MOF( $\alpha$ -CD-MOF,  $\beta$ -CD-MOF,  $\gamma$ -CD-MOF)和 $\text{KNO}_3$ 作为消焰剂对NC热分解的影响,研究进行了热重-傅立叶变换红外(TG-FTIR)测试。在NC降解过程中,一旦O— $\text{NO}_2$ 键断裂,就会产生强氧化剂 $\text{NO}_2$ 。它聚集在NC的聚合物骨架中,增强了自催化反应。促进剩余的O— $\text{NO}_2$ 键和环内氧桥的断裂,从而释放出 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 等气体<sup>[30-32]</sup>,这些气体均通过TG-FTIR技术得以检测。在10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下,TG曲线(图4)突出显示了CD-MOF和

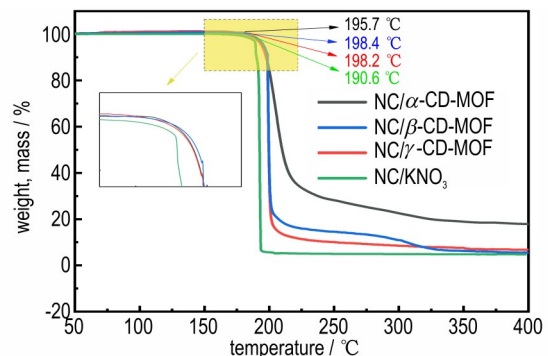


图4 NC/ $\alpha$ -CD-MOF, NC/ $\beta$ -CD-MOF, NC/ $\gamma$ -CD-MOF和NC/ $\text{KNO}_3$ 的TG曲线图

Fig. 4 TG curves of NC/ $\alpha$ -CD-MOF, NC/ $\beta$ -CD-MOF, NC/ $\gamma$ -CD-MOF and NC/ $\text{KNO}_3$

$\text{KNO}_3$ 对NC热降解的影响,所有曲线都显示了与O- $\text{NO}_2$ 键断裂相关的放热峰。值得注意的是,TG曲线中,各复合材料的起始分解温度从低到高分别是NC/ $\text{KNO}_3$ (190.6  $^\circ\text{C}$ )<NC/ $\alpha$ -CD-MOF(195.7  $^\circ\text{C}$ )<NC/ $\gamma$ -CD-MOF(198.2  $^\circ\text{C}$ )<NC/ $\beta$ -CD-MOF(198.4  $^\circ\text{C}$ )。

研究表明,降低可燃气体浓度对控制和消除二次火焰是有效的<sup>[33-34]</sup>。使用FTIR收集了NC/ $\alpha$ -CD-MOF,NC/ $\beta$ -CD-MOF,NC/ $\gamma$ -CD-MOF,NC/ $\text{KNO}_3$ 的分解气体。图5显示了TG峰值温度下,4种复合材料的可燃气体(CO)及有害气体( $\text{NO}$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{NO}_2$ )的强度吸收

峰。与添加 $\text{KNO}_3$ 相比,向NC中添加 $\alpha$ -CD-MOF、 $\beta$ -CD-MOF、 $\gamma$ -CD-MOF显著减少了可燃和危险气体的释放(表2)。其中,加入 $\alpha$ -CD-MOF整体可燃气体、有害气体浓度最低。相较于NC/ $\text{KNO}_3$ ,NC/ $\alpha$ -CD-MOF在CO, $\text{NO}$ , $\text{NO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放量方面分别降低了约83.62%,91.02%,66.57%和90.10%。

### 2.3 分散性

为研究不同消焰剂对NC基发射药(NC@ $\alpha$ -CD-MOF,NC@ $\beta$ -CD-MOF,NC@ $\gamma$ -CD-MOF,NC@ $\text{KNO}_3$ )分散性,研究进行了扫描电子显微镜

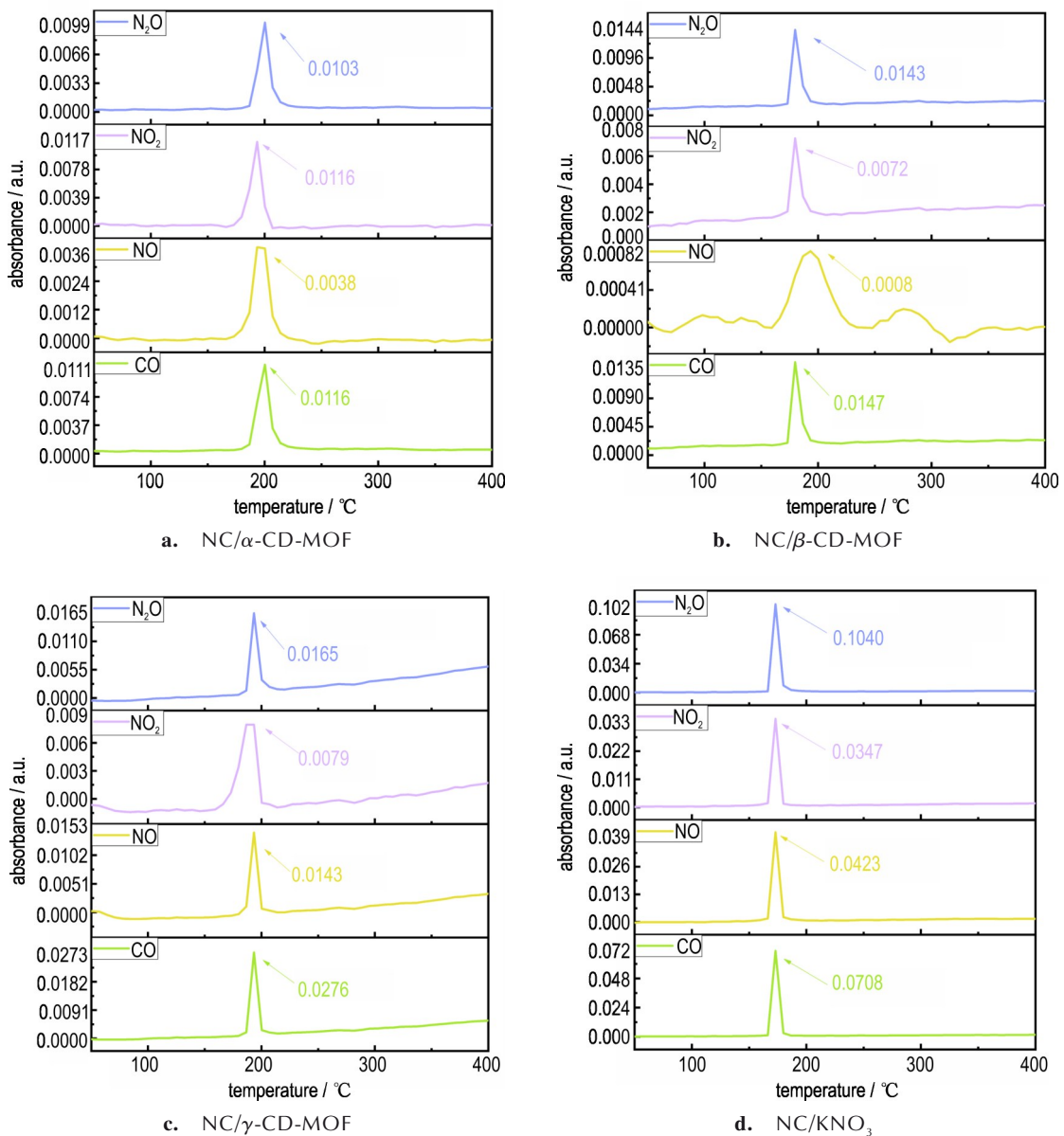


图5 NC/ $\alpha$ -CD-MOF、NC/ $\beta$ -CD-MOF、NC/ $\gamma$ -CD-MOF和NC/ $\text{KNO}_3$ 的气相分解产物的强度分布

Fig. 5 Intensity distribution of gas-phase decomposition products of NC/ $\alpha$ -CD-MOF, NC/ $\beta$ -CD-MOF, NC/ $\gamma$ -CD-MOF and NC/ $\text{KNO}_3$

表 2 NC/ $\alpha$ -CD-MOF、NC/ $\beta$ -CD-MOF、NC/ $\gamma$ -CD-MOF 和 NC/ $\text{KNO}_3$  的可燃、有害气体强度值

Table 2 Combustible and hazardous gas intensity values for NC/ $\alpha$ -CD-MOF, NC/ $\beta$ -CD-MOF, NC/ $\gamma$ -CD-MOF and NC/ $\text{KNO}_3$

samples	CO	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
NC/ $\alpha$ -CD-MOF	0.0116	0.0038	0.0116	0.0103
NC/ $\beta$ -CD-MOF	0.0147	0.0008	0.0072	0.0143
NC/ $\gamma$ -CD-MOF	0.0143	0.0276	0.0165	0.0079
NC/ $\text{KNO}_3$	0.0708	0.0423	0.0347	0.104

(SEM)和能谱分析(EDS)测试。结果如图6所示,插图作为相应样品的mapping图像(紫色),显示了钾元素的分布情况。 $\text{KNO}_3$ 在NC中仍以晶体形式分散,不能与NC均匀混合,容易导致药物颗粒的均匀性受到影响,不利于发射药内部结构的稳定性。

#### 2.4 相容性分析

使用DSC,在不同升温速率1、2、5、10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 下,分析从100  $^{\circ}\text{C}$ 到300  $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,复合材料NC、NC/ $\alpha$ -CD-MOF、NC/ $\beta$ -CD-MOF、NC/ $\gamma$ -CD-MOF、NC/ $\text{KNO}_3$ 的相容性(图7)。图7显示,NC和NC/ $\alpha$ -CD-MOF、NC/ $\beta$ -CD-MOF、NC/ $\gamma$ -CD-MOF、NC/ $\text{KNO}_3$ 之间的放热峰温度相似,变化范围在可接受的 $\leq 2$   $^{\circ}\text{C}$ 内。这些结果表明在较低温度下,NC与CD-MOF之间不存在化

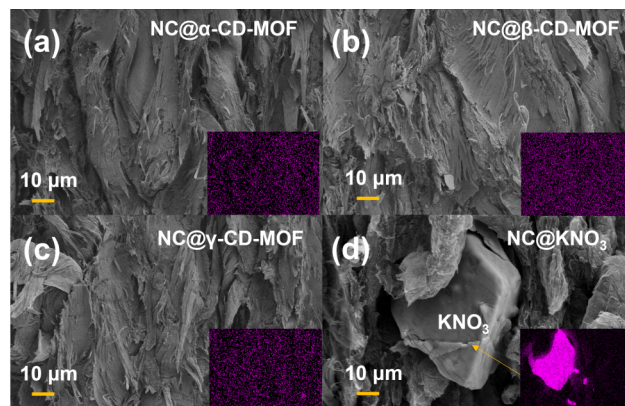


图 6 不同消焰剂在NC基发射药中的分布情况的SEM和mapping图像:(a) NC/ $\alpha$ -CD-MOF, (b) NC/ $\beta$ -CD-MOF, (c) NC/ $\gamma$ -CD-MOF, (d) NC/ $\text{KNO}_3$

Fig. 6 SEM and mapping images showing the distribution of different flame suppressants in NC-based gun propellants: (a) NC/ $\alpha$ -CD-MOF, (b) NC/ $\beta$ -CD-MOF, (c) NC/ $\gamma$ -CD-MOF, (d) NC/ $\text{KNO}_3$

学相互作用。

#### 2.5 静态火焰燃烧形貌

为进一步研究不同消焰剂对发射药燃烧特性的影响,使用四视图燃烧室和高速摄影对发射药的火焰形态和燃烧状态进行了评估。每种样品平均测试3次,

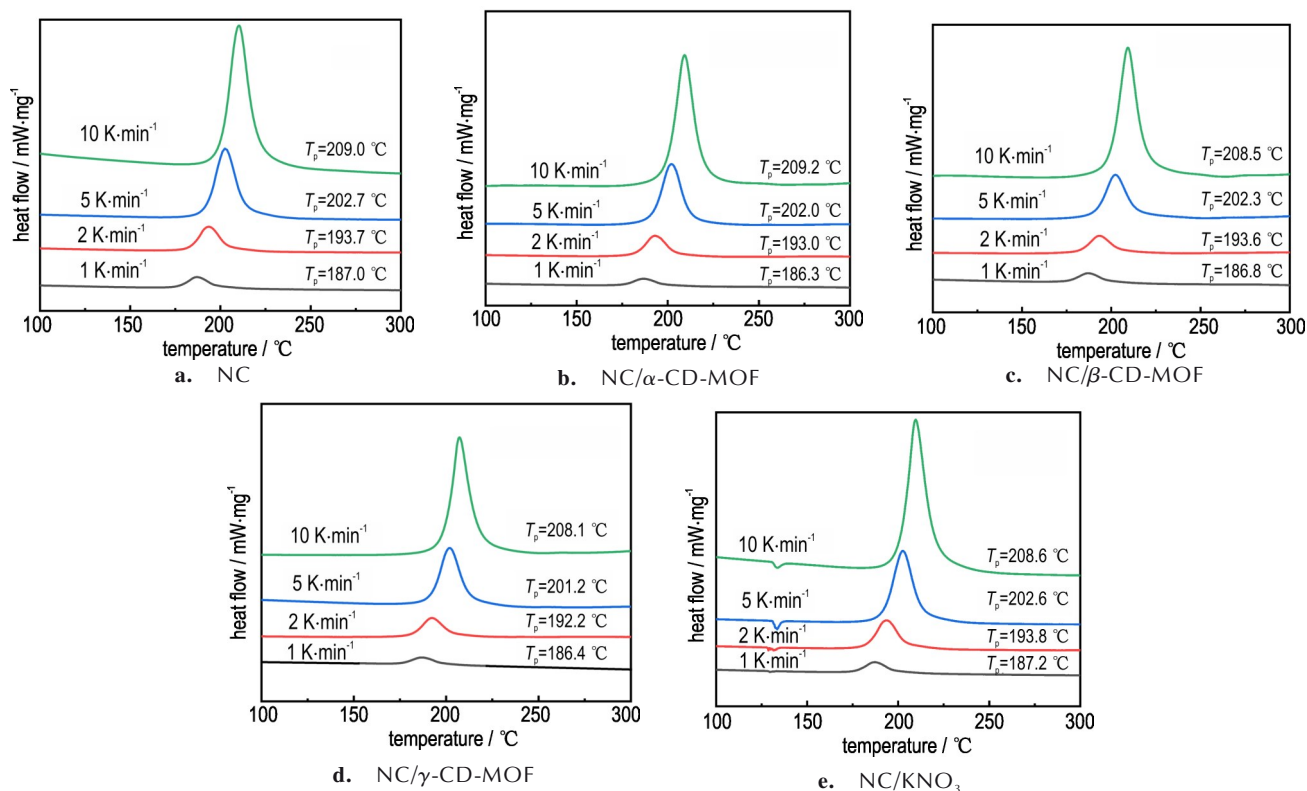


图 7 NC、NC/ $\alpha$ -CD-MOF、NC/ $\beta$ -CD-MOF、NC/ $\gamma$ -CD-MOF、NC/ $\text{KNO}_3$  的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of NC, NC/ $\alpha$ -CD-MOF, NC/ $\beta$ -CD-MOF, NC/ $\gamma$ -CD-MOF, NC/ $\text{KNO}_3$

结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,NC@ $\alpha$ -CD-MOF、NC@ $\beta$ -CD-MOF、NC@ $\gamma$ -CD-MOF 很明显能看清燃面、气相扩散区及火焰区。加入  $\gamma$ -CD-MOF,平均火焰区面积最小,为 119.6 mm<sup>2</sup>(表 3),火焰未分叉;加入  $\beta$ -CD-MOF,火焰区面积相比其他样品表现出更低的标准偏差,为 8.4 mm<sup>2</sup>,这表明火焰区面积的变异性较小,燃烧更加稳定。同时,其平均火焰区面积为 180.0 mm<sup>2</sup>,相较于加入  $\alpha$ -CD-MOF 和  $\gamma$ -CD-MOF 的

样品,火焰区面积更大,但小于加入 KNO<sub>3</sub> 的样品。加入 KNO<sub>3</sub>,平均火焰区面积最大,为 392.7 mm<sup>2</sup>,不能清晰观察到发射药燃面、气相扩散区,火焰明显分叉。由消焰剂的消焰机理可知<sup>[3-6]</sup>,消除火焰的关键是产生高浓度的 KOH,这有助于中断链式反应。虽然 KNO<sub>3</sub> 含有较多的钾和氧,但其在低压环境中容易升华,导致只有小部分能够分解形成 KOH。因此,KNO<sub>3</sub> 燃烧时会产生明亮的火焰。

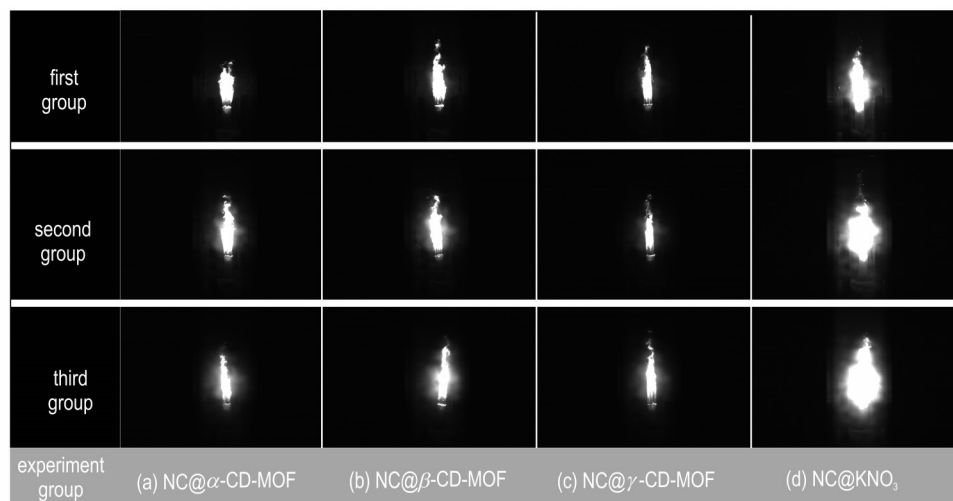


图 8 3 MPa 下 NC@ $\alpha$ -CD-MOF(a)、NC@ $\beta$ -CD-MOF(b)、NC@ $\gamma$ -CD-MOF(c)、NC@KNO<sub>3</sub>(d) 的火焰照片

Fig.8 Flame photographs of NC@ $\alpha$ -CD-MOF (a), NC@ $\beta$ -CD-MOF (b), NC@ $\gamma$ -CD-MOF (c), and NC@KNO<sub>3</sub> (d) at 3 MPa

表 3 NC@ $\alpha$ -CD-MOF、NC@ $\beta$ -CD-MOF、NC@ $\gamma$ -CD-MOF、NC@KNO<sub>3</sub> 的火焰参数

Table 3 Flame parameters of NC@ $\alpha$ -CD-MOF, NC@ $\beta$ -CD-MOF, NC@ $\gamma$ -CD-MOF, NC@KNO<sub>3</sub>

sample	flame area/mm <sup>2</sup>				standard deviation
	group 1	group 2	group 3	average	
NC@ $\alpha$ -CD-MOF	148.8	169.4	128.3	148.8	16.8
NC@ $\beta$ -CD-MOF	178.4	191.0	170.6	180.0	8.4
NC@ $\gamma$ -CD-MOF	128.9	92.0	131.8	119.6	18.1
NC@KNO <sub>3</sub>	229.3	415.8	532.9	392.7	125.0

Note: The test position is at the center of a 40 mm long single-base propellant.

### 3 结论

研究通过绿色简易的甲醇蒸汽扩散法成功合成了  $\alpha$ -CD-MOF、 $\beta$ -CD-MOF 和  $\gamma$ -CD-MOF 3 种新型消焰剂,并与传统消焰剂硝酸钾(KNO<sub>3</sub>)进行了对比。得出结论如下:

(1) 相比于 KNO<sub>3</sub>,添加 CD-MOF 的 NC 在热分解过程中释放的可燃、有害气体更少。NC/ $\alpha$ -CD-MOF

在 CO、NO、NO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的释放量方面分别降低了约 83.62%、91.02%、66.57% 和 90.10%,表现出更好的环境友好性和安全性。

(2) 在静态燃烧试验中,添加 CD-MOF 的 NC 比添加了 KNO<sub>3</sub> 的样品显示出更小的火焰面积,平均面积分别为 NC@ $\alpha$ -CD-MOF 148.8 mm<sup>2</sup>, NC@ $\beta$ -CD-MOF 180.0 mm<sup>2</sup>, NC@ $\gamma$ -CD-MOF 119.6 mm<sup>2</sup>, NC@KNO<sub>3</sub> 392.7 mm<sup>2</sup>。这一效果归因于 CD-MOF 较低的分解温度,能够有效释放更多钾离子。此外,加入  $\beta$ -CD-MOF 后,发射药的火焰区面积标准偏差最低,显示出燃烧稳定性。但在发射装药动态燃烧中,还需要进一步测试和验证消焰效果。

(3) SEM 和 EDS 表征显示,CD-MOF 在 NC 中的物理分散性明显优于 KNO<sub>3</sub>,且显示出良好的化学相容性。为发射药的配方设计和应用提供了理论依据。

#### 参考文献:

- [1] 李成龙,李雯佳,丁亚军,等.绿色火炸药进展与未来[J].科学通报,2023,68(25):3311-3321.  
LI Cheng-long, LI Wen-jia, DING Ya-jun, et al. Progress and future of green explosives and propellants[J]. Chinese Science Bulletin, 2023, 68(25): 3311-3321.

- [2] KATSUMI T, HORI K. Successful development of HAN based green propellant[J]. *Energ Mater Front* 2021, 2(3): 228-237.
- [3] YAN Chen-guang, ZHU Chen-guang. Quantitative assessment method of muzzle flash and smoke at high noise level on field environment[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1):1480.
- [4] KLINGENBERG G. Gun muzzle blast and flash[J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 1989, 14(2): 57-68.
- [5] FRIEDMAN R, LEVY J B. Inhibition of opposed jet methane-air diffusion flames. The effects of alkali metal vapours and organic halides[J]. *Combust Flame*, 1963, 7: 195-201.
- [6] MCHALE E T. Flame inhibition by potassium compounds[J]. *Combustion and Flame*, 1975, 24: 277-279.
- [7] 何昌辉, 王琼林, 魏伦, 等. 钾盐对发射药静态燃烧火焰性能的影响[J]. 火炸药学报, 2017, 40(3): 102-106.  
HE Chang-hui, WANG Qiong-lin, WEI Lun, et al. Effect of potassium salts on the smoke and flame characteristics during static combustion of gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 102-106.
- [8] 贺云, 赵其林, 陈春林, 等. 含六硝基合钴酸钾消焰剂的球(扁)形发射药性能研究[J]. 四川兵工学报, 2021, 42(9): 259-263.  
HE Yun, ZHAO Qi-ling, CHEN Chun-lin, et al. Study on properties of spherical propellant containing GK flame reducing propellant[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(9): 259-263.
- [9] LI H J, YI J H, QIN Z, et al. Influence of afterburning suppression on the combustion of solid propellants: Recent progress and outlook[J]. *J Phys: Conf Ser*, 2020, 2: 022020-022037.
- [10] GUY A, FROMENTIN-DENOZIERE B, PHAN H, et al. Ionized solid propellant rocket exhaust plume: Miles simulation and comparison to experiment[C]//Von Karman Inst. for Fluid Dynamics Rhode Saint Genèse, Belgium. 2017: 1-19.
- [11] 陈超, 李海建, 秦钊, 等. 钾盐消焰剂对微烟推进剂燃烧性能影响研究的进展[J]. 四川兵工学报, 2022, 43(4): 99-105.  
CHEN Chao, LI Hai-jian, QIN Zhao, et al. Development of research on effect of potassium salt flame suppressant[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(4): 99-105.
- [12] 陈斌, 刘波, 姬月萍, 等. 二羟基乙二脒钾在钝感发射药中的应用[J]. 火炸药学报, 2014, 37(4): 87-90.  
CHEN Bin, LIU Bo, JI Yue-ping, et al. Application of potassium dihydroxyglyxime in insensitive gun propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(4): 87-90.
- [13] WU Chih-yung, CHEN Yi-chu, WANG Tse-hao, et al. Effect of Fe-based organic metal framework on the thermal decomposition of potassium nitrate and its application to the composite solid propellants[J]. *Combust Flame*, 2021, 232: 111556-111566.
- [14] XUE Kang, LI Huai-yu, PAN Lun, et al. Bifunctional core-shell nAl@MOF energetic particles with enhanced ignition and combustion performance [J]. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132909.
- [15] WANG Shuang, YE Bao-yun, AN Chong-wei, et al. Exploring the coordination effect of GO@MOF-5 as catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2019, 14(1):345-356.
- [16] LI Wen-jia, GAN Yuan-qi, LI Yu, et al. Enhancing propellant performance through intermolecular interactions: cyclodextrin-based MOF loading in nitrocellulose [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25(42): 29201-29210.
- [17] NARAYANAN G, SHEN J, MATAI I, et al. Cyclodextrin-based nanostructures[J]. *Prog Mater Sci*, 2022, 124: 100869.
- [18] LIU Chun-bo, MA Zhi-wei, ZHANG Xin-ru, et al. Separating 2-phenylethanol from aqueous solution by mixed matrix composite membranes based on beta-cyclodextrin metal organic frameworks[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 330: 125463.
- [19] SMALDONE R A, FORGAN R S, FURUKAWA H, et al. Metal-organic frameworks from edible natural products[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49 (46) : 8630-8634.
- [20] LI Han, SHI Lin-fan, LI Chao, et al. Metal-organic framework based on  $\alpha$ -cyclodextrin gives high ethylene gas adsorption capacity and storage stability [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(30): 34095-34104.
- [21] 刘慧君, 刘娟, 王娜. 基于碱金属钾的 $\beta$ -环糊精金属有机骨架的合成研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2021, 35(5):86-91.  
LIU Hui-jun, LIU Juan, WANG Na. Synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin metal organic framework based on alkali metal potassium [J]. *The Journal of University of South China (Natural Science Edition)* 2021, 35(5):86-91.
- [22] SMALDONE R A, FORGAN R S, FURUKAWA H, et al. Metal-organic frameworks from edible natural products[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2010, 49(46): 8630-8634.
- [23] ROY I, STODDART J F. Cyclodextrin metal-organic frameworks and their applications [J]. *Acc Chem Res*, 2021, 54 (6): 1440-1453.
- [24] RAJKUMAR T, KUKKAR D, KIM K-H, et al. Cyclodextrin-metal-organic framework (CD-MOF): From synthesis to applications[J]. *J Ind Eng Chem*, 2019, 72: 50-66.
- [25] ABUÇAFY M P, CAETANO B L, CHIARI-ANDRÉO B G, et al. Supramolecular cyclodextrin-based metal-organic frameworks as efficient carrier for anti-inflammatory drugs[J]. *Eur J Pharm Biopharm*, 2018, 127: 112-119.
- [26] SUN Nian-xia, ZHANG Min, ZHU Wen-tao, et al. Allyl isothiocyanate dry powder inhaler based on cyclodextrin-metal organic frameworks for pulmonary delivery [J]. *Iscience*, 2023, 26(1): 105910-105910.
- [27] HE Yuan-zhi, HOU Xue-feng, Liu Ying, et al. Recent progress in the synthesis, structural diversity and emerging applications of cyclodextrin-based metal-organic frameworks [J]. *J Mater Chem B*, 2019, 7(37): 5602-5619.
- [28] AL-GHAMDI S, KATHURIA A, ABIAD M, et al. Synthesis of nanoporous carbohydrate metal-organic framework and encapsulation of acetaldehyde [J]. *J Cryst Growth*, 2016, 451: 72-78.
- [29] SHOWN I, BANERJEE S, RAMCHANDRAN A V, et al. Synthesis of cyclodextrin and sugar-based oligomers for the efavirenz drug delivery[C]//Macromol Symp. 2008, 287: 51-59.
- [30] BEKHOUCHE S, TRACHE D, ABDELAZIZ A, et al. Preparation and characterization of MgAl-CuO ternary nanothermite system by arrested reactive milling and its effect on the thermocatalytic decomposition of cellulose nitrate [J]. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139845.
- [31] ZHAO Ning-ning, MA Hai-xia, YAO Er-gang, et al. Influence of tailored CuO and Al/CuO nanothermites on the thermocatalytic degradation of nitrocellulose and combustion performance of AP/HTPB composite propellant[J]. *Cellulose*, 2021, 28: 8671-8691.



- [32] BENHAMMADA A, TRACHE D, KESRAOUI M, et al. Synthesis and characterization of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles from different precursors and their catalytic effect on the thermal decomposition of nitrocellulose [J]. *Thermochim Acta*, 2020, 686: 178570.
- [33] 贺增弟, 刘幼平, 何利明, 等. 硝酸铵对炮口焰的影响研究 [J]. 中北大学学报: 自然科学版, 2008, 29(6).  
HE Zeng-di, LIU You-ping, HE Li-ming, et al. Impacts of ammonium nitrate on muzzle flash [J]. *Journal of North University of China: Natural Science Edition*, 2008, 29(6): 538-541.
- [34] HEIMERL J M. Suppression workshop summary [R]. Army Ballistic Research Lab Aberdeen Proving Ground MD, 1987.

## Influence of Cyclodextrin Metal-organic Framework on the Flame Characteristic during Static Combustion of Gun Propellants

LI Wen-jia<sup>1,2</sup>, CHAI Ya-ming<sup>1,2</sup>, FANG Song-hang<sup>1,2</sup>, WANG Bin-bin<sup>1,2</sup>, DING Ya-jun<sup>1,2</sup>, XIAO Zhong-liang<sup>1,2</sup>, ZHOU Jie<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Key Laboratory of Special Energy Materials of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Three cyclodextrin metal-organic framework (CD-MOF) materials were successfully synthesized using the vapor-diffusion method. The structures were analyzed via single-crystal X-ray diffraction. As potential flame suppressants, the three CD-MOFs exhibit lower thermal decomposition temperatures (250–300 °C) than traditional potassium nitrate (722.0 °C), allowing for potassium ion to release more easily. The good physical dispersibility and chemical compatibility within nitrocellulose (NC) are also demonstrated. Additionally, the NC containing CD-MOF produces fewer flammable and harmful gases ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{N}_2\text{O}$ ) during thermal decomposition. The single base propellant containing  $\gamma$ -CD-MOF shows the smallest flame area during combustion (119.6  $\text{mm}^2$ ). In comparison, the single base propellant containing  $\beta$ -CD-MOF exhibits the lowest standard deviation in the flame area (8.4  $\text{mm}^2$ ), indicating more consistent flame suppression performance. In contrast, the single base propellant containing  $\text{KNO}_3$  displays the largest flame area (392.7  $\text{mm}^2$ ).

**Key words:** cyclodextrin metal-organic framework; gun propellant; nitrocellulose; static combustion; thermal decomposition

**CLC number:** TJ55

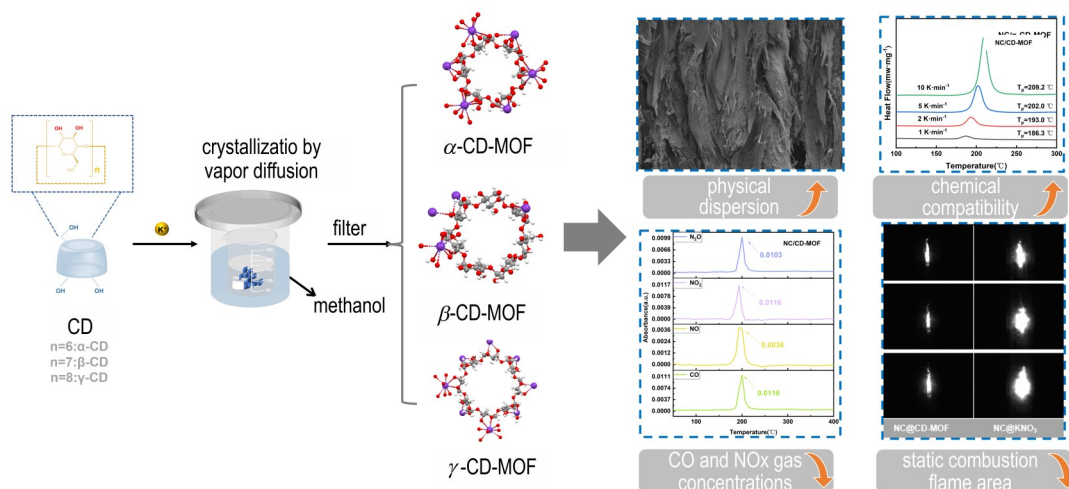
**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024102

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 22305123)

(责编: 姜梅)

图文摘要:



Three CD-MOFs were synthesized using the methanol vapor diffusion method. They have lower thermal decomposition temperatures than that of potassium nitrate. The single base propellant containing CD-MOFs exhibits smaller flame area than the propellant containing KNO<sub>3</sub>.