

文章编号: 1006-9941(2006)01-0045-04

纳米邻苯二甲酸铅的制备及其对双基推进剂燃烧催化的研究

王 晗, 赵凤起, 高红旭, 李上文, 郝海霞

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以邻苯二甲酸氢钾和乙酸铅为原料, 采用超声液相分散沉淀法制备了纳米邻苯二甲酸铅粉体。研究了反应温度、反应物浓度以及分散剂用量对配合物粒径的影响。在反应物浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 、分散剂用量为 $8\% (v/v)$ 时, 制得平均粒径为 43 nm 的纳米邻苯二甲酸铅。通过研究纳米邻苯二甲酸铅对双基推进剂燃烧的催化作用, 发现纳米邻苯二甲酸铅在 $2 \sim 22 \text{ MPa}$ 范围内能提高双基推进剂的燃速, 且使双基推进剂在 $6 \sim 10 \text{ MPa}$ 范围内出现较强的麦撒燃烧效应。与普通邻苯二甲酸铅催化剂相比, 纳米邻苯二甲酸铅使双基推进剂燃速高于含普通邻苯二甲酸铅的双基推进剂的燃速, 且在 $6 \sim 10 \text{ MPa}$ 范围内压力指数更低。

关键词: 有机化学; 纳米; 邻苯二甲酸铅; 超声液相分散沉淀法; 双基推进剂

中图分类号: TJ55; V512; O614.43

文献标识码: A

1 引言

芳香族的有机铅、铜盐对双基系推进剂有较好的催化效果^[1,2], 不但可提高其燃速, 而且可以不同程度地降低压力指数。纳米材料由于粒径小、比表面积大、具有表面效应和体积效应等特点, 使其在催化、吸附等方面拥有比常规材料更优异的特性^[3]。目前纳米燃烧催化剂在固体推进剂中的应用研究已成为新的研究热点之一^[4-7]。邻苯二甲酸铅是常用的双基系推进剂的燃烧催化剂。为了研究纳米邻苯二甲酸铅的性质, 以及它的燃烧催化效果, 本文采用超声液相分散沉淀法制备出纳米邻苯二甲酸铅配合物粉体, 并对配合物粉体进行了表征。通过和普通邻苯二甲酸铅对比, 研究了它在双基推进剂中的燃烧催化效果。

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

聚乙二醇 200(PEG200) (A. R.), 天津市福晨化学试剂厂; 邻苯二甲酸氢钾(KHPht) (A. R.), 成都市联合化学试剂研究所; 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (A. R.), 天津市河北区海晶化工厂。

用日本理学 X 衍射仪测定样品的相结构 ($\text{CuK}\alpha$), 用日本 JEM-1010 型透射电镜观察粒子的形貌和大小, 用日本岛津 FTIR-8300 型红外光谱仪测定样品的分子结构, 用德国的 Vario ELIII 型元素分析仪

分析配合物粉体中的 C、H 元素含量, Pb 元素含量用 EDTA 容量法测定; 用美国的 TGA2950 型热重分析仪测定粉体材料的热分解特性。试样用量 1 mg 左右; 升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 压力 0.1 MPa ; 气氛为氮气, 氮气流量 $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 配合物粉体的制备

按 $1:1$ (摩尔比) 称取 KHPht 和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分别溶于蒸馏水中并按照设计浓度配成一定浓度的溶液。在乙酸铅溶液中加入一定量的 PEG200 作为分散剂, 剧烈搅拌使混合均匀。在设计温度、激烈搅拌和超声下向 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液中滴加 KHPht 溶液, 生成白色的沉淀。滴加完后, 继续搅拌 10 min , 在室温下静止陈化 30 min , 然后用 G5 细菌漏斗过滤, 分别用蒸馏水和无水乙醇加超声波震荡先后洗涤多次。室温凉干后, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温真空干燥 3 h 。研磨得到白色粉体。

3 结果与讨论

3.1 配合物粉体的表征

粉体的元素分析结果为 (括号内为理论值, %): C 25.53 (25.32), H 1.12 (1.09), Pb 55.79 (55.48)。结果表明, 配合物的化学组成为 $\text{Pb} : \text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 8 : 4 : 4$ 。图 1 所示的红外图谱 (a 为邻苯二甲酸铅, b 为邻苯二甲酸氢钾) 表明邻苯二甲酸氢钾中的羧基和 $-\text{COOK}$ 基团都已转化为 $-\text{COOPb}$ 基团。图 2 的 TG-DTG 分析证实最终残余物质量分数为 62.04% , 与粉体中的 PbO 理论百分含量 (60.11%) 比较接近。这三项分析结果与文献 [8] 完全吻合。因此可肯定合成的配合物粉体为邻苯二甲酸铅。另外图 3 中的 XRD

收稿日期: 2005-07-26; 修回日期: 2005-08-23

基金项目: 重点实验室基金 (No. 51455030205ZS3505)

作者简介: 王晗 (1973 -), 男, 硕士, 工程师, 主要从事固体推进剂催化燃烧性能研究。e-mail: npecc@21cn.com

图谱(a、b、c分别为原料 KHPht、配合物邻苯二甲酸铅粉体和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 X 衍射谱图)中的配合物粉体的特征衍射峰较为低矮且有宽化现象,表明粉体粒径较小。图 4 的 TEM 照片也证实,粉体粒径确实较小,并且粉体颗粒形状为球型,分散性较好,平均粒径约为 43 nm。

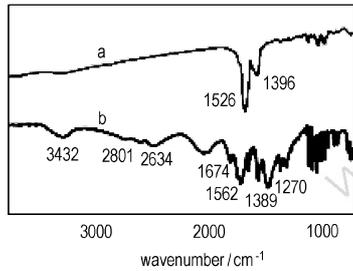


图 1 样品红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of samples

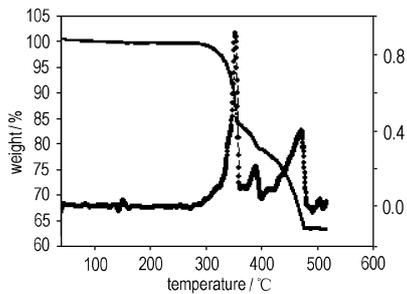


图 2 粉体 TG-DTG 曲线图

Fig. 2 TG-DTG curve of complex

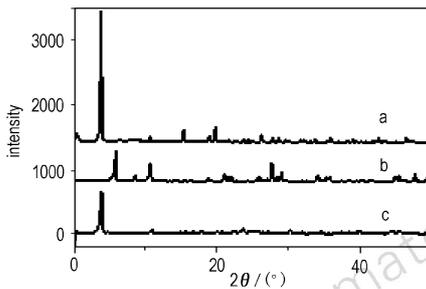


图 3 样品的 X 衍射图

Fig. 3 XRD patterns of samples

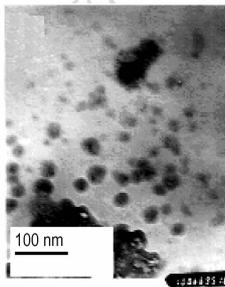


图 4 配合物粉体的 TEM 相片

Fig. 4 TEM micrograph of complex

3.2 制备工艺条件对产物粒径的影响

3.2.1 反应温度对产物粒径的影响

反应温度对产物粒径的影响如图 5 所示。

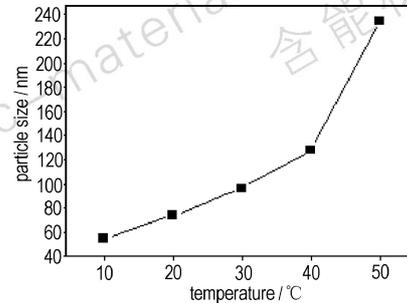


图 5 反应温度对产物粒径的影响曲线

Fig. 5 Effect of reactant temperature on particle size

由图 5 可知,在 10 °C 时,产物的粒径最小。随着反应温度的逐渐升高,产物粒径逐渐增大;在 50 °C 时,产物粒径最大,达到 223 nm。此现象可用液相中的单体粒子核化和生长理论解释^[9]。随着反应温度的升高,反应溶液的过饱和度增大,晶核的生成速率和晶核的生长速率都增大。继续提高反应温度,过饱和度下降,同时,溶液中溶质的动能增加,粒子间碰撞几率加大,使晶核的生长速率大于晶核的生成速率。因此综合考虑温度对晶核生成和生长的影响,低温下有利于晶核的生成,不利于晶核的生长,低温下得到的配合物粒径较小;相反高温下得到的配合物粒径较大。

3.2.2 反应物浓度对产物粒径的影响

反应物浓度对产物粒径的影响见图 6。

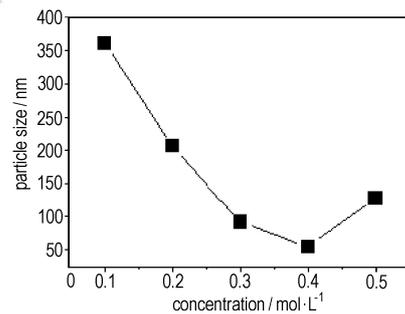


图 6 反应物浓度对产物粒径的影响

Fig. 6 Effect of reactant concentration on particle size

如图 6 所示,在反应物浓度为 0.1 mol · L⁻¹ 时产物粒径为 362 nm。随着反应物浓度的增加,粒径逐渐减小。在反应物浓度为 0.4 mol · L⁻¹ 时,粒径最小,为 50 nm。当反应物浓度大于 0.4 mol · L⁻¹ 时,粒径随着反应物浓度的增加反而逐渐增大。这是因为增大反应物浓度等于增大了溶液的过饱和度,使晶核的生成速

率大于晶核的生长速率,因此易得到小粒径的粒子。如果反应物浓度过大,过饱和度随之增大,粒子间碰撞几率加大,而导致晶核的生长速率大于晶核的生成速率,引起晶核的聚集长大,形成大粒径粒子。因此反应物浓度并不是越大越好,而是有一最佳浓度。

3.2.3 分散剂用量对产物粒径的影响

由图 7 可看出,当不加 PEG200 时,产物粒径在 600 nm 以上;当加入少量 PEG200 时,体系不能形成稳定的胶体溶液,沉淀很快沉降而分层,产物粒径也较大;随着 PEG200 加入量逐渐增加,粒径逐渐变小;当 PEG200 加入量为 8% (v/v) 时,沉淀物在溶液中能均匀分散,形成较稳定的胶体溶液,所得产物的平均粒径约为 43 nm;但是当 PEG200 用量大于 8% (v/v) 时,产物的粒径随着 PEG200 加入量增加,反而越来越大。由此可见分散剂用量并不是越多越好。分析原因是,在其它条件不变的情况下,表面活性剂 PEG200 可以影响和调控溶胶-凝胶中的颗粒分布、孔结构、物化特性和网络结构特征等,还可以包覆新生成的配合物粒子,阻隔配合物颗粒间的布朗运动,抑制粒子的长大。当 PEG200 用量较少时,新生成的纳米粒子不能完全被包覆,无法阻止纳米粒子的频繁碰撞,致使纳米粒子聚结絮凝而长大;当 PEG200 用量过多时则会连接颗粒,集结形成簇团,使簇团粒径长大。

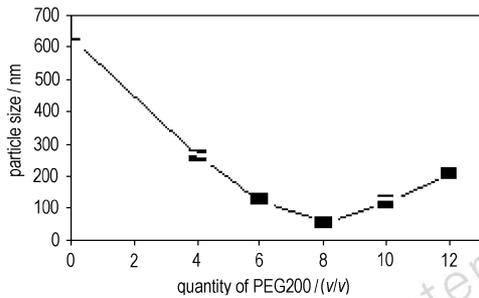


图 7 分散剂用量对粒径的影响

Fig. 7 Effect of dispersant quantity on particle size

3.3 纳米邻苯二甲酸铅对双基推进剂燃烧催化的作用

实验中双基推进剂的基础配方为:双基黏合剂

89%,邻苯二甲酸二乙酯(DEP) 8.5%,二号中定剂(C₂) 2.0%,凡士林(V)0.5%。药量按 500 g 配料,催化剂外加。A₀ 为对照空白推进剂样品,不加催化剂;A₁ 和 A₂ 分别外加入 3% 的普通邻苯二甲酸铅和纳米邻苯二甲酸铅,其它的组分和含量则相同。双基推进剂采用吸收-驱水-熟化-压延-切成药条的常规无溶剂成型工艺制备。燃速测定设备为本所自研的燃速仪,采用靶线法测试样品燃速,实验温度 20 ℃,压力范围 2~22 MPa。压力指数则根据公式 $u = ap^n$ (u 为燃速, p 为压强, n 为压力指数)采用最小二乘法求出。燃速测试结果如表 1 所示,燃速曲线见图 8。

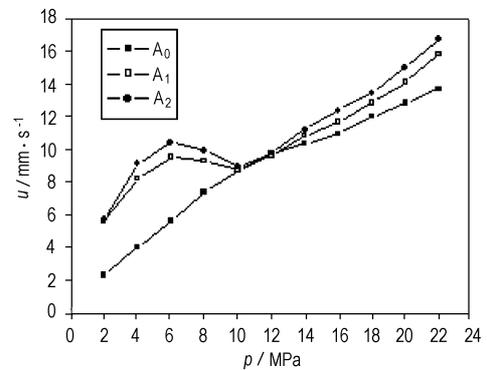


图 8 不同双基推进剂样品的燃速曲线

Fig. 8 Burning rate curves of three double-base propellant samples

由图 8 和表 1 看出,在 2~22 MPa 的测试范围内 A₂ 和 A₁ 的燃速均大于空白推进剂样品 A₀ 的燃速,并且 A₂ 的燃速在测试范围内都大于 A₁ 配方的燃速,这说明纳米邻苯二甲酸铅在提高燃速方面比普通级的邻苯二甲酸铅的催化效率高。在 2~6 MPa 的低压强范围内,A₀ 的压力指数(0.56)均小于 A₂ 和 A₁ 压力指数(0.85 和 0.83),表明 A₁ 和 A₂ 出现了超速燃烧。在 6~10 MPa 范围内,A₂ 和 A₁ 都出现了麦撒燃烧效应,但 A₂ 的麦撒燃烧效应比 A₁ 强,此范围内 A₂ 压力指数(-0.74)远小于 A₁ 的压力指数(-0.17)。在 10~22 MPa 范围内,A₁ 和 A₂ 的麦撒燃烧效应都消失,但 A₂ 燃速大于 A₁ 和 A₀ 的燃速。

表 1 不同压力下推进剂样品的燃速

Table 1 Burning rate of three DB propellant samples at different pressures

samples	burning rate(mm · s ⁻¹) at different pressures(MPa)										
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
A ₀	2.26	3.97	5.61	7.33	8.66	9.67	10.30	10.90	11.94	12.80	13.63
A ₁	5.57	8.17	9.49	9.26	8.71	9.57	10.78	11.61	12.81	14.04	15.76
A ₂	5.66	9.07	10.38	9.86	8.93	9.73	11.17	12.32	13.40	14.97	16.69

4 结论

(1) 采用液相分散沉淀法制得粒径分布在30~60 nm之间,平均粒径为43 nm的纳米邻苯二甲酸铅粉体。

(2) 在10~50 °C的范围内,产物粒径和反应温度有很大关系。低温下粒径较小,高温下产物粒径较大。反应物浓度最佳时,产物的粒径最小;浓度大于最佳浓度时,粒径随着反应物浓度的增加反而增大。随着分散剂用量增加,产物的粒径逐渐减小,但分散剂用量有一最佳值8% (v/v),用量大于8%时,产物的粒径随着分散剂用量增加反而增大。

(3) 纳米邻苯二甲酸铅在2~22 MPa的范围内有较强的催化效率;它可使双基推进剂在6~10 MPa范围内出现麦撒燃烧效应。

参考文献:

- [1] 王伯羲,冯增国,杨荣杰,等. 火药燃烧理论[M]. 北京:北京理工大学出版社,1996. 342-343.
WANG Bo-xi, FENG Zeng-guo, YANG Rong-jie, et al. Theory on Combustion of Explosives and Propellants [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1996. 342-343.
- [2] 李上文,赵凤起. 铜化合物作为固体推进剂燃烧催化剂的探索[J]. 兵工学报(火炸药专集),1986. 25-32.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi. Study on copper compounds as combustion catalyzer in solid propellant [J]. *Acta Armamentarii, (Explosives and Dynamite Special Issue)*, 1986. 25-32.
- [3] Huynh W U, Dittmer J J, Alirisors A P. *Science*, 2002, 295: 2425.
- [4] 赵凤起,陈沛,杨栋,等. 纳米级金属粉对RDX热分解特性的影响[J]. 南京理工大学学报, 2001, 25(4): 420-423, 439.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, YANG Dong, et al. Effect of nanometer metal powder on thermal decomposition characteristic of RDX [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2001, 25(4): 420-423, 439.
- [5] 洪伟良,刘剑洪,陈沛,等. 纳米CuO的制备及其对RDX热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2001, 22(3): 254-257.
HONG Wei-liang, LIU Jian-hong, CHEN Pei, et al. Synthesis of nanometer-CuO powder and its effect on thermal decomposition characteristics of RDX [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(3): 254-257.
- [6] 高红旭. 纳米催化剂的制备及其在微烟推进剂中的应用研究[D]. 西安:西安近代化学研究所, 2004.
GAO Hong-xu. Preparation of nano-catalyst and application study on few smoke propellants [D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Institute, 2004.
- [7] 江治,李疏芬,赵凤起,等. 纳米金属粉对HMX热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2002, 23(3): 258-261.
JIANG Zhi, LI Shu-fen, ZHAO Feng-qi, et al. Effect of nano metal powder on the thermal decomposition characteristics of HMX [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(3): 258-261.
- [8] 洪伟良,赵凤起,刘剑洪,等. 邻苯二甲酸Pb(II)配合物纳米颗粒的合成及其燃烧性能研究[J]. 无机化学学报, 2004, 20(8): 996-1000.
HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong, et al. Synthesis and combustion catalytic activity of nanoparticle Pb(II)-phthalate complex [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 20(8): 996-1000.
- [9] 李凤生,杨毅,付延明,等. 纳米/微米复合技术及应用[M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 88-89.
LI Feng-sheng, YANG Yi, FU Yan-ming, et al. Nano/Micron Composite Technology and Application [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002. 88-89.

Preparation of Nano-size Lead Phthalate and its Catalysis for Double-base Propellant Combustion

WANG Han, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, LI Shang-wen, HAO Hai-xia

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

Abstract: The nano-size Pb(II)-phthalate was prepared with potassium phthalate and $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ by ultrasonic liquid dispersion deposition method. The effects of reaction temperature, reactant concentration, dispersant quantity on particle size of Pb(II)-phthalate were studied. The nano Pb(II)-phthalate with particle size of 43 nm was obtained at 10 °C with concentration of $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and dispersant quantity of 8%. Moreover, the catalysis of nano-size Pb(II)-phthalate for double-base propellant (DB propellant) was studied. It is found that nano Pb(II)-phthalate increases burning rate of DB propellant at 2-22 MPa and make DB propellant emerge mesa effect at 6-10 MPa. Compared with common Pb(II)-phthalate, nano Pb(II)-phthalate enabled the burning rate of propellant to be higher than that of propellant including common Pb(II)-phthalate, and its pressure exponent is lower at 6-10 MPa.

Key words: organic chemistry; nano-size material; lead phthalate; ultrasonic liquid dispersion deposition method; double-base propellant