

文章编号: 1006-9941(2016)02-0161-05

## 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 Fe(Ⅲ) 和 Co(Ⅲ) 含能配合物的燃烧催化性能

刘进剑<sup>1</sup>, 刘祖亮<sup>2</sup>, 成 健<sup>2</sup>

(1. 山西师范大学化学与材料科学学院, 山西 临汾 041004; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 采用密闭爆发器实验和靶线法实验测试了 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)的 Fe(Ⅲ) 和 Co(Ⅲ) 配合物作为燃烧催化剂的可行性。结果表明,两种配合物对发射药的燃烧催化效果明显,提高了燃速,并使压力指数降低 2.97% ~ 11.36%; Fe(Ⅲ) 配合物在 10 ~ 20 MPa 压强范围内使双基推进剂的燃速提高 20% 以上,并使压力指数在 10,14,18,20 MPa 4 个压强点降低 25.30% ~ 45.78%,催化效果良好; Co(Ⅲ) 配合物对双基推进剂燃烧的催化效果不明显。

**关键词:** 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO); 含能配合物; 燃烧催化剂; 发射药; 双基推进剂

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.009

### 1 引言

近年来,含能配合物已经成为国内外研究热点之一,是含能、钝感、环保材料的一个重要发展方向<sup>[1-2]</sup>,可用作军用、民用火工品、爆破器材的起爆药、起爆装药及含能燃烧催化剂,引起了含能材料行业的极大关注。

有效地调节燃烧性能及降低高压下的燃速压力指数,一直是发射药、推进剂领域内的研究热点和难点<sup>[3-4]</sup>。近年来,采用燃烧催化剂(调节和改善固体推进剂弹道性能不可缺少的组分之一,是固体推进剂配方中非常重要的功能材料)来解决上述难题,成为此领域的研究方向之一。由于发射药的燃烧过程在高温高压下迅速完成,一些常用于调节燃速和降低压力指数的燃烧催化剂在发射药独特的燃烧环境中很难起到作用<sup>[5-6]</sup>。因此,设计和筛选出在高温、高压下催化效果良好的燃烧催化剂,对于发射药的燃烧十分重要。双基推进剂一般采用无机或有机铅盐、铜盐作燃烧催化剂<sup>[7-8]</sup>,它们多为惰性催化剂,降低了推进剂的整体能量。目前,含能催化剂的应用研究在国内外已得到普遍重视,是今后固体推进剂燃烧催化剂的一个主要发展方向<sup>[9-10]</sup>。

为探索新的含能燃烧催化剂,本研究以 2,6-二氨

基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)为含能配体,合成了 Fe(Ⅲ) 和 Co(Ⅲ) 两种含能配合物,对它们进行了密闭爆发器实验和靶线法实验,测试了其作为发射药和双基推进剂燃烧催化剂的可行性。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)为实验室合成<sup>[11]</sup>,黄色粉末状小颗粒,密度为  $1.888 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,熔融分解点为  $347 \text{ }^\circ\text{C}$ 。双基发射药(硝化甘油+硝化棉 78%,其他 22%)、三基发射药(硝化甘油+硝化棉+黑索今 92%,其他 8%),泸州北方化学工业公司;双基推进剂(硝化甘油+硝化棉 89%,其他 11%),西安近代化学研究所。其它试剂均为市售化学纯或分析纯,除特别说明外,不经处理直接使用。

50 mL 密闭爆发器,咸阳宝丰机械电器有限公司;恒压燃速测试仪,西安近代化学研究所。

#### 2.2 配合物的合成

Fe(Ⅲ) 配合物和 Co(Ⅲ) 配合物的合成、表征及晶体结构参见文献[12]。

#### 2.3 配合物的基础应用测试

##### 2.3.1 密闭爆发器实验

以双基发射药和三基发射药为基,采用半溶剂法制备含配合物的发射药样品(双基药+2% Fe(Ⅲ) 配合物为样品 A,双基药+2% Co(Ⅲ) 配合物为样品 B,三

收稿日期: 2015-03-17; 修回日期: 2015-05-21

作者简介: 刘进剑(1986-),男,讲师,主要从事含能配合物的合成及应用研究。e-mail: jinjianliu2@163.com

基药+2%Fe(III)配合物为样品C,三基药+2%Co(III)配合物为样品D)。将制得的发射药样品进行密闭爆发器实验<sup>[13]</sup>,研究加入配合物后发射药燃烧性能的变化情况。采用50 mL密闭爆发器进行定容燃烧实验,以0.50 g氮质量分数为12.60%的D级硝化棉作点火药电点火,点火压力为10 MPa,装填密度为 $0.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的样品各2发。

燃速随压力的变化规律是表征发射药燃烧性能的主要特征量。在密闭爆发器实验中,数据采集系统所记录的是一系列等时间间隔的离散压力点,用瞬态压力测试系统记录压力-时间( $p-t$ )曲线。用密闭爆发器实验数据处理程序进行处理后,得到 $dp/dt$ 、燃速( $u$ )、压力指数( $n$ )等一系列数据。

### 2.3.2 靶线法实验

在500g双基推进剂中添加质量分数为3%的配合物作为催化剂(双基推进剂+3%Fe(III)配合物为样品E,双基推进剂+3%Co(III)配合物为样品F),通过靶线法实验<sup>[14]</sup>测得配合物对双基推进剂燃烧的催化效果,测定2~20 MPa下的燃速及压力指数。样品按照吸收-驱水-放熟-压延-切成药条的常规双基无溶剂工艺制备。

将已处理过的 $\Phi 5 \times 150 \text{ mm}$ 小药柱侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆5次并晾干,然后在充氮缓动式燃速仪中进行燃速测试。记录燃烧药条长度所需的时间,从而计算出推进剂的燃速( $u$ ),根据燃速经验公式 $u = bp^n$ ,用最小二次乘法计算压力指数( $n$ )。

## 3 结果与讨论

### 3.1 密闭爆发器实验

样品的燃烧特征参数如表1所示,含配合物发射药与不含配合物的发射药在密闭爆发器实验的 $p-t$ 和 $u-p$ 曲线如图1、图2所示。

由表1和图1  $p-t$ 曲线可知,配合物的加入缩短了双基药的燃烧时间,并缩短了达到最大压力的时间,燃烧速度变快,同时最大压强变小;由 $u-p$ 曲线可知,自点火开始到燃烧压力达90 MPa,燃速不断增大,含配合物双基发射药的燃速(A和B)始终高于空白双基药试样的燃速,含配合物双基发射药的最大燃速高于空白双基发射药的最大燃速。由表1可知,Fe(III)配合物的加入使双基药的燃速从0.9331降至0.9054(A),降低了2.97%;Co(III)配合物的加入也明显降低了双基药的燃速,从0.9331降至0.8271(B),降低了11.36%。

表1 6种样品的密闭爆发器实验的特征参数

Table 1 Characteristic data for six propellants in closed bomb test

sample	burning time /ms	max pressure /MPa	pressure index
double-base gun propellant	13.29	120.02	0.9331
triple-base gun propellant	34.98	101.38	1.3472
A	10.90	116.66	0.9054
B	10.06	120.68	0.8271
C	30.94	98.34	1.2042
D	33.99	99.22	1.3016

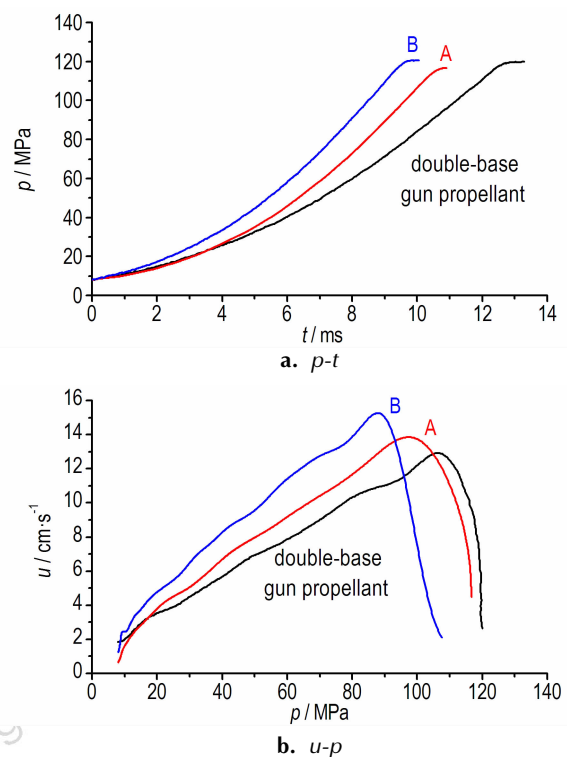


图1 含配合物双基发射药与空白发射药在密闭爆发器实验的 $p-t$ 和 $u-p$ 曲线

Fig.1  $p-t$  curves and  $u-p$  curves of double base gun propellants containing complexes and blank propellant in closed bomb test

由图2可知,Fe(III)配合物(C)对三基药燃烧的催化效果与双基药相似,缩短燃烧时间;含Co(III)配合物(D)的三基发射药的 $p-t$ 曲线与空白三级发射药相比,曲线基本重合,略微缩短了三基药的燃烧时间。由 $u-p$ 曲线可知,两种配合物对三基药的燃速都有明显的提高。由表1可知,Fe(III)和Co(III)配合物的加入使三基药的燃速从1.3472分别降至1.2042、1.3016,分别降低了10.61%、3.38%。

以上结果表明,配合物对双基发射药的燃烧有明显

的促进作用,缩短双基药的燃烧时间,提高其燃速,并降低压力指数,其中 Co(III) 配合物对双基药燃烧的催化效果明显高于 Fe(III) 配合物;配合物对三基发射药的燃烧也有明显的改善作用,提高了燃速,并降低了压力指数。这可能是因为配合物是含能物质,热分解过程中产生大量的热,加速了发射药的分解,而且配合物热分解产物是金属氧化物,可加快体系中氧化剂的热分解速率,从而起到有效催化的作用。

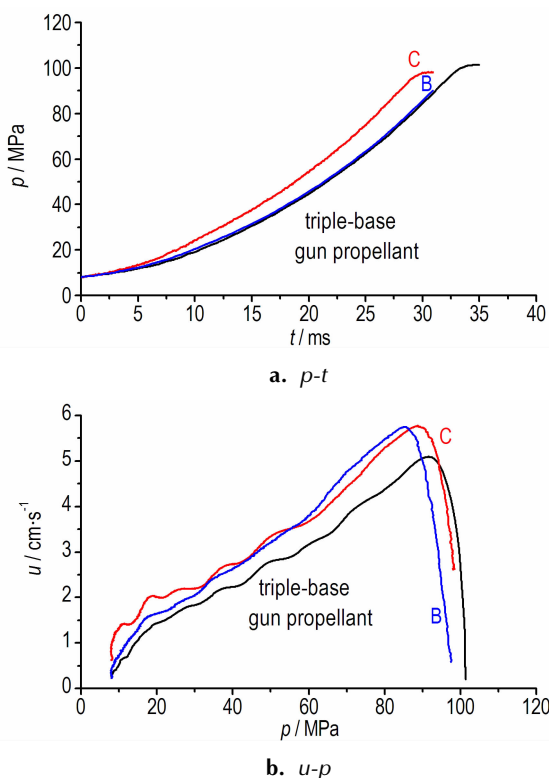


图2 含配合物三基药与空白发射药在密闭爆发器实验的  $p-t$  和  $u-p$  曲线

Fig.2  $p-t$  curves and  $u-p$  curves of gun triple-base propellant containing complexes and blank propellant in closed bomb test

### 3.2 靶线法

由表2可知,随着压力的升高,双基推进剂的燃速不

表2 双基推进剂及样品 E、F 的燃速及压力指数

Table 2 Burning rate and pressure index of double-base propellant and sample E and F

sample	indicator	pressure /MPa									
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
double-base propellant	burning rate/mm · s <sup>-1</sup>	2.15	3.59	5.20	6.49	7.81	8.99	9.77	10.38	11.22	12.24
	pressure index		0.74	0.91	0.77	0.83	0.77	0.54	0.45	0.66	0.83
E	burning rate/mm · s <sup>-1</sup>	2.10	3.84	5.64	7.71	8.85	10.28	10.83	11.68	12.36	12.96
	pressure index		0.87	0.95	1.09	0.62	0.82	0.34	0.56	0.48	0.45
F	burning rate/mm · s <sup>-1</sup>	2.08	3.75	4.93	6.17	6.67	8.60	10.51	12.13	13.32	14.41
	pressure index		0.85	0.67	0.78	0.35	1.39	1.30	1.07	0.80	0.74

断增加,压力指数小于1。样品 E 的压力指数在 10,14,18,20 MPa 4 个压强点分别从 0.83,0.54,0.66,0.83 降至 0.62,0.34,0.48,0.45,降低 25.30%,37.04%,27.27%,45.78%;样品 F 的压力指数在 6,10 MPa 分别从 0.91,0.83 降至 0.67,0.35,降低 26.37%,57.83%,但在 12~16 MPa 下压力指数大于 1,即燃速对压力过于敏感,不适合在这个压强段使用。由图 3 可知,在同等压力下,样品 E 的燃速比空白双基推进剂提高 10%~20%;样品 F 的燃速在 2~12 MPa 略有降低,在 14~20 MPa 下有一定程度(10%~20%)的提高。上述结果表明,Fe(III) 配合物能够提高双基推进剂的燃速,同时,在高压段(10~20 MPa)能有效地

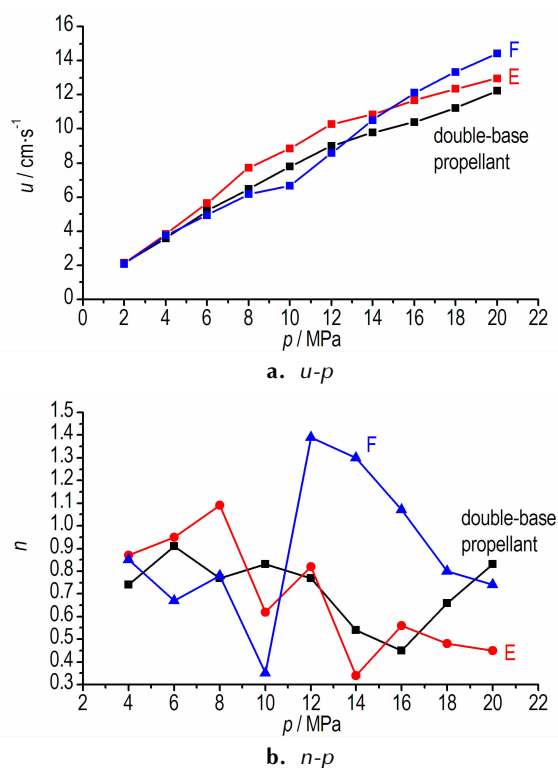


图3 双基推进剂及样品 E、F 的  $u-p$  和  $n-p$  曲线

Fig.3  $u-p$  curves and  $n-p$  curves of double-base propellant and sample E and F

降低推进剂的压力指数,可用作此压力段的燃烧催化剂;Co(Ⅲ)配合物在低压段(6~10 MPa)能降低双基推进剂的压力指数,燃速略有降低,在高压段压力指数大于1,不适合使用。

催化剂对推进剂热分解的催化作用,主要是通过凝聚相中改变了推进剂初始分解产物的组成,并且改变凝聚相的吸热或放热性。Fe(Ⅲ)配合物是含能物质,具有较高的能量,热分解温度大于300℃<sup>[12]</sup>,完全分解产物是氧化铁和氮氧化物气体等,当其作为催化剂添加到推进剂中,高温环境下开始分解,生成氧化铁,在亚表面反应区或燃烧表面上使推进剂分解历程发生改变,在分子水平上起到协同催化的作用,可大幅加快氧化剂的热分解速率,从而起到高效催化的作用。而Co(Ⅲ)配合物的加入使双基推进剂在高压段压力指数大于1,使用存在危险,在低压段降低了整体的燃速,所以不适合用作双基推进剂的燃烧催化剂。

两种配合物具有相似的结构,然而对双基发射药、三基发射药及双基推进剂燃烧的催化效果不同,可能与其热分解过程及高温分解产物不同有关,其催化机理有待于进一步研究。

## 4 结 论

密闭爆发器实验表明,配合物缩短了发射药的燃烧时间,提高了燃速,使双基发射药和三基发射药的燃速压力指数分别降低2.97%(Fe(Ⅲ))、11.36%(Co(Ⅲ))和10.61%(Fe(Ⅲ))、3.38%(Co(Ⅲ)),有较明显的催化效果。

靶线法实验表明,Fe(Ⅲ)配合物在10~20 MPa的压强范围内能明显地提高双基推进剂的燃速,并使压力指数在10,14,18,20 MPa 4个压强点降低25.30%~45.78%,表现出了良好的催化效果;Co(Ⅲ)配合物对双基推进剂燃烧的催化效果不明显。本研究仅是对单一催化剂于双基推进剂燃烧性能的催化作用进行的初步探索,若采用多种催化剂复合作用的方式,可能获得更好的催化效果。

### 参考文献:

[1] XIA Zheng-qiang, CHEN San-ping, WEI Qing, et al. Syntheses and characterization of energetic compounds constructed from alkaline earth metal cations (Sr and Ba) and 1,2-bis(tetrazol-5-yl)ethane [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(7): 1777-1783.

[2] LI Zhi-min, ZHOU Zun-ning, ZHANG Tong-lai, et al. Energetic transition metal (Co/Cu/Zn) imidazole perchlorate complexes: Synthesis, structural characterization, thermal behavior and non-isothermal kinetic analyses[J]. *Polyhedron*, 2012, 44: 59-65.

[3] YI Jian-hua, ZHAO Feng-qi, HONG Wei-liang, et al. Effects of Bi-NTO complex on thermal behaviors, nonisothermal reaction kinetics and burning rates of NG/TEGDN/NC propellant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176: 257-261.

[4] LIU Hong-bo, JIAO Qing-ze, ZHAO Yun, et al. Mixed oxides derived from Cu - Co layered double hydroxide nanorods: Preparation, characterization and their catalytic activities[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 496(1-2): 317-323.

[5] 郭耸, 王青松, 孙金华, 等. 双基发射药和混合硝酸酯发射药的热分解特性[J]. 火炸药学报, 2009, 32(2): 75-79.

GUO Song, WANG Qing-song, SUN Jin-hua, et al. Thermal decomposition characteristics of double-base propellant and multi-nitrate ester propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009, 32(2): 75-79.

[6] 赵凤起, 胡荣祖, 高红旭. 三基发射药 M32 和 SD 的热安全性[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 490-493.

ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, GAO Hong-xu. Thermal safety of Tri-base gun propellants M32 and SD[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 490-493.

[7] 张晓宏, 龙村, 王铁成, 等. 纳米级氧化铅对双基推进剂燃烧性能影响的研究[J]. 火炸药学报, 2002(2): 39-41.

ZHANG Xiao-hong, LONG Cun, WANG Tie-cheng, et al. Study on the effects of nano-PbO on the combustion properties of double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002(2): 39-41.

[8] Hewkin D J, Hicks J A, Powing J, et al. The combustion of nitric ester-based propellants: ballistic modification by lead compounds[J]. *Combustion Science and Technology*, 1971, 2(5/6): 307-327.

[9] 邵重斌, 李吉祯, 吴淑新, 等. 高效含能燃烧催化剂对双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(4): 67-70.

SHAO Chong-bin, LI Ji-zhen, WU Shu-xin, et al. Synthesis and characterization of GAP-based thermoplastic elastomer[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 67-70.

[10] 樊学忠, 李吉祯, 张腊, 等. NTO 铅铜衍生物对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能和热分解的影响[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 316-319.

PAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, ZHANG La, et al. Influence of lead (II) and copper(II) salts of NTO on the combustion characteristics and thermal decomposition of AP-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 316-319.

[11] 成健, 姚其正, 刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-N-氧化物的合成新方法[J]. 有机化学, 2008, 11(28): 1943-1947.

CHENG Jian, YAO Qi-zheng, LIU Zu-liang. Novel synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-N-oxide[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 11(28): 1943-1947.

[12] LIU Jin-jian, LIU Zu-liang, CHENG Jian, et al. Synthesis, crystal structure and properties of energetic complexes constructed from transition metal cations (Fe and Co) and ANPyO[J]. *RSC Advance*, 2013, 3: 2917-2923.

[13] 赵军, 廖昕, 王泽山. 密闭爆发器实验过程中的热散失修正研究[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 726-730.

ZHAO Jun, LIAO Xin, WANG Ze-shan. Heat loss correction in closed bomb tests [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 726-730.

[14] GAO Fan, LI Shu-fen. Approach to the catalytic mechanism of fullerene in propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2003, 21(1): 33-41.

## Combustion Catalytic Performance of Energetic Fe(Ⅲ) and Complexes Derived From 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

LIU Jin-jian<sup>1</sup>, LIU Zu-liang<sup>2</sup>, CHENG Jian<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The feasibility of Fe(Ⅲ) and Co(Ⅲ) energetic complexes of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) as combustion catalysts was tested by closed bomb test and target lines experiment. Results show that the two complexes have obvious catalytic effects on the combustion of double-base gun propellants and triple-base gun propellants by increasing of the burning rate and decreasing of the pressure exponent by 2.97%–11.36%. The Fe(Ⅲ) complex has significant catalytic effects on the combustion of double-base propellants with the burning rate increasing by more than 20% in the pressure range of 10–20 MPa and the pressure index decreasing by 25.30%–45.78% at 10, 14, 18, 20 MPa, respectively. While, the catalytic effect of Co(Ⅲ) complex on double-base propellant is not obvious.

**Key words:** 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); energetic complex; combustion catalyst; gun propellant; double-base propellant

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.02.009