

文章编号: 1006-9941(2016)05-0515-04

1,8-二羟基蒽醌铅/铜盐的合成及其燃烧催化作用

汪营磊, 赵凤起, 姬月萍, 安 亭, 汪 伟

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以 1,8-二羟基蒽醌为原料制备了 1,8-二羟基蒽醌铅(DHAAPb)和 1,8-二羟基蒽醌铜(DHAACu)。采用红外光谱、元素分析及 X-荧光对其结构进行了表征。研究了其对双基推进剂和 RDX 基改性双基推进剂(RDX-CMDB)燃烧性能的影响,结果表明, DHAAPb 在低压区(2~6 MPa)能显著提高双基推进剂的燃速,催化效率达到 2.0 以上;并使双基推进剂在 10~16 MPa 压力指数降低至 0.1; DHAAPb 和 DHAAPb/DHAACu 能使 RDX-CMDB 2~6 MPa 下燃速提高两倍以上,在 6~18 MPa 压力范围内,压力指数分别降低至 0.29 和 0.16,且均能呈现平台燃烧。

关键词: 燃烧催化剂; 1,8-二羟基蒽醌铅(DHAAPb); 1,8-二羟基蒽醌铜(DHAACu); 双基推进剂(CMDB); 合成; 燃烧催化

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.015

1 引 言

在改善双基系固体推进剂燃烧性能方面,常用的方法是配方中加入一些金属盐作为燃烧催化剂,不仅能提高推进剂燃速和降低压力指数,还可使固体推进剂产生“平台燃烧”或“麦撒燃烧”效应,实现燃烧性能的调节^[1-4],进而使发动机更稳定地工作。因此,燃烧催化剂是双基系固体推进剂配方中不可或缺的组分,而不同类型和配方组成的固体推进剂对燃烧催化剂有着较强的选择性^[5-6]。随着导弹技术的不断发展,新型导弹对推进剂的燃烧性能提出了更高的要求,传统的雷索辛酸铅、水杨酸铅、硬脂酸铅等^[7]燃烧催化剂已不能完全满足新型固体推进发展的需求。国内外研究者竞相开展新型燃烧催化剂的研制。赵凤起等^[8]研究了四唑铅盐或铜盐催化剂的复合对双基/改性双基推进剂燃烧性能的影响。李上文等^[9]发现 3-硝基-1,2,4-三唑酮(NTO)铅、铜盐对 RDX 基改性双基推进剂(CMDB)的燃烧催化性能接近芳香酸铅、铜盐,可用作高压平台燃烧催化剂。Pundlik 等^[10]研究发现苯环类衍生物能够显著提高双基推进剂的燃速。

笔者研究发现^[11-12],蒽醌类燃烧催化剂母体结构中含有羰基,可吸收固体推进剂燃烧时产生的紫外光,

提高双基/改性双基推进剂低压下的燃速;另外结构中含有大量碳元素,作为推进剂的辅助催化元素,可更好地降低推进剂的压力指数。因此,推测蒽醌类燃烧催化剂可做为双基/改性双固体推进剂的新型高效燃烧催化剂。

基于此,本研究采用 1,8-二羟基蒽醌为起始原料,经复分解反应合成出未见文献报道的燃烧催化剂—1,8-二羟基蒽醌铅(DHAAPb)和 1,8-二羟基蒽醌铜(DHAACu),并经红外光谱、元素分析及 X-荧光表征了其结构。将其作为新型燃烧催化剂应用到双基推进剂中,考察其对推进剂燃烧性能的影响,以期为该类型燃烧催化剂在固体推进剂中的推广应用奠定基础。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器:美国 Nicolet 公司 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪;德国 EXEMETAR 公司 Vario-EL-3 型元素分析仪。

燃速测定所用设备为 204 所自研燃速仪,采用靶线法在充氮调压式燃速仪中测试燃速,试样在测试前用聚乙烯醇包覆,实验温度 20 °C,压力范围 2~18 MPa。

试剂:1,8-二羟基蒽醌、氢氧化钠、硝酸铅、硝酸铜等试剂均为分析纯,北京百灵威科技有限公司。

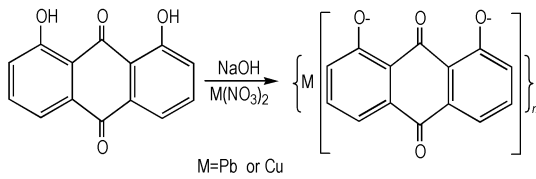
2.2 合成路线

合成路线见 Scheme 1。

收稿日期: 2015-09-23; 修回日期: 2015-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(21303133 和 21473130)

作者简介: 汪营磊(1983-)男,博士,主要从事含能材料合成和性能研究。e-mail: wyl-204@163.com



Scheme 1 Synthetic route of 1,8-dihydroxy-anthraquinone metal salts

2.3 实验

2.3.1 DHAAPb 和 DHAACu 的合成

称取 4.8 g (0.02 mol) 的 1,8-二羟基蒽醌, 分散于 200 mL 去离子水中, 用 1.6 g (0.04 mol) 氢氧化钠充分溶解成澄清溶液, 调节溶液 pH 值为 9。将 6.62 g (0.02 mol) 硝酸铅的 50 mL 去离子水溶液加入到反应体系中, 搅拌混合均匀。在 70 ~ 75 °C 下搅拌反应 2 h, 冷却、静置、过滤、洗涤、干燥, 可制得 DHAAPb 8.7 g, 收率 97.8%。同样方法, 制得 DHAACu, 收率 96.5%。

DHAAPb: IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1595 (—C=O), 1666, 1205, 995, 841 (苯环); 元素及荧光分析: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb}$ (%): 理论值: C 37.75, H 1.348, Pb 46.52; 实测值: C 37.72, H 1.350, Pb 46.37。

DHAACu: IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1601 (—C=O), 1668, 1201, 989, 837 (苯环); 元素及荧光分析: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cu}$ (%): 理论值: C 55.72, H 1.990, Cu 21.06; 实测值: C 55.69, H 1.993, Cu 20.98。

2.3.2 固体推进剂配方和工艺

双基推进剂基础配方为: 硝化棉 (NC)、硝化甘油、二号中定剂 (C_2) 和其它助剂; 燃烧催化剂 DHAAPb 为外加, 空白推进剂及加入不同燃烧催化剂推进剂样品的组分和含量如表 1 所示。

表 1 双基推进剂的组成及含量

Table 1 The composition and content of double propellant

| formula | mass fraction / % | | | | |
|---------|-------------------|------|--------------|----------------|--------|
| | NC | NG | C_2 | other assitant | DHAAPb |
| a | 59.0 | 30.0 | 2.0 | 9.0 | — |
| b | 59.0 | 30.0 | 2.0 | 9.0 | 2.5 |

RDX 基改性双基推进剂 (RDX-CMDB) 基础配方为: 双基粘合剂 (NC、NG)、黑索今 (RDX)、二号中定剂 (C_2) 和其它助剂; 燃烧催化剂 DHAAPb 和 DHAAPb/DHAACu 为外加, 空白 RDX-CMDB 推进剂及加入不同燃烧催化剂 RDX-CMDB 推进剂样品的组分和含量如表 2 所示。

表 2 RDX-CMDB 推进剂的组成及含量

Table 2 The composition and content of RDX-CMDB propellant

| formula | mass fraction / % | | | | | | |
|---------|-------------------|------|------|--------------|----------------|--------|--------|
| | NC | NG | RDX | C_2 | other assitant | DHAAPb | DHAACu |
| c | 39.0 | 27.0 | 26.0 | 2.5 | 5.5 | — | — |
| d | 39.0 | 27.0 | 26.0 | 2.5 | 5.5 | 2.5 | — |
| e | 39.0 | 27.0 | 26.0 | 2.5 | 5.5 | 2.0 | 0.5 |

固体推进剂制备工艺: 固体推进剂样品采用吸收-驱水-放熟-压延-切成药条的无溶剂压伸成型工艺制备。

2.3.3 燃速测定

燃速测定采用靶线法, 将已处理过的 $\phi 5 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 小药柱侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆 6 次并晾干, 然后在充氮缓动式燃速仪中进行燃速测试, 试验温度 20 °C, 压力范围 2 ~ 18 MPa, 每隔 2 MPa 测一个燃速值。

3 结果与讨论

3.1 DHAAPb 对双基推进剂燃烧的催化作用

将 DHAAPb 作为燃烧催化剂应用于双基推进剂配方中, 考察其对双基推进剂燃烧性能的影响。所测燃速列于表 3。根据公式 $u = ap^n$ (u 为燃速, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, a 为系数, p 为压力, Pa, n 为燃速压力指数), 采用最小二乘法计算燃速压力指数^[7]。根据 $\eta_c = u_c / u_0$ (η_c 为催化效率, u_c 为含催化剂配方的燃速, u_0 为空白配方的燃速) 计算催化效率^[7], 所得催化效率与推进剂测试压力之间的关系见图 1。

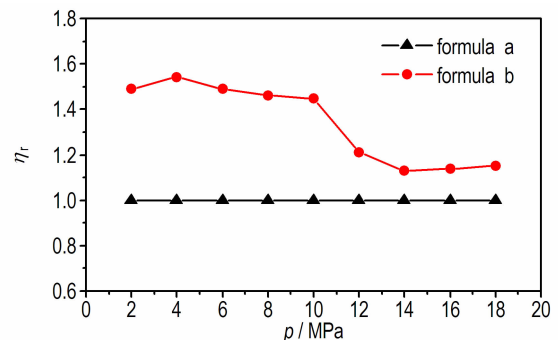


图 1 双基推进剂中催化剂的催化效率与测试压力间的关系

Fig. 1 The relationship of catalytic efficiency and test pressure in double-base propellants

从图 1 和表 3 可以看出, 在低压区 (低于 4 MPa), DHAAPb 使双基推进剂的燃速提高了 50% 以上; 在 10 ~ 16 MPa, 压力指数降低至 0.1, 呈现平台燃烧; 并且在 10 ~ 14 MPa, 双基推进剂出现“麦撒”燃烧效应, 更有利于火箭发动机的工作。

表 3 DHAAPb 对双基推进剂燃烧性能的影响

Table 3 Effects of DHAAPb on combustion characteristic of double-base propellant

| formula | $u(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$ at different pressure (MPa) | | | | | | | | | pressure exponent at different pressure range | | | |
|---------|--|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---|--------------|---------------|---------------|
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | $n_{(2-8)}$ | $n_{(8-14)}$ | $n_{(10-16)}$ | $n_{(12-18)}$ |
| a | 2.15 | 3.59 | 5.20 | 6.49 | 7.81 | 8.99 | 9.77 | 10.38 | 11.22 | 0.80 | 0.73 | 0.61 | 0.55 |
| b | 3.20 | 5.52 | 7.72 | 9.48 | 11.32 | 10.90 | 11.06 | 11.85 | 12.89 | 0.78 | 0.275 | 0.10 | 0.41 |

3.2 DHAAPb 和 DHAAPb/DHAACu 对 RDX-CM-DB 推进剂燃烧的催化作用

将 DHAAPb 和 DHAAPb/DHAACu 复配使用作为燃烧催化剂应用于 RDX-CMDB 推进剂配方中,考察其对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响。所测燃速与计算压力指数列于表 4。催化效率与推进剂测试压力之间的关系见图 2。

从图 2 和表 4 可知,DHAAPb 能使 RDX-CMDB 在低压下(2~4 MPa)迅速提高燃速,且催化效率均在 2.0 以上,催化燃烧性能优于邻苯二甲酸铅^[13];在 6~18 MPa,RDX-CMDB 推进剂压力指数降低至

0.29,呈现中高压宽平台燃烧,而在类似配方中使用邻苯二甲酸铅,则呈现 10 MPa 以下平台燃烧^[13]。DHAAPb/DHAACu 复合燃烧催化剂能使 RDX-CMDB 推进剂在 2~6 MPa 压力范围内的平均燃速燃速由 $5.27 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高至 $12.19 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,催化效率在 2.0 以上;同时,能使 RDX-CMDB 推进剂在 6~18 MPa,压力指数降低至 0.16,呈现宽平台燃烧,这说明将 DHAACu/DHAAPb 复合燃烧催化剂(含量分别为 0.5% 和 2.0%)替代 DHAAPb 单一燃烧催化剂(含量为 2.5%),不仅能够使 RDX-CMDB 推进剂低压区的燃速增加,且能降低压力指数。

表 4 HAAPb 和 DHAAPb/DHAACu 对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

Table 4 Effects of DHAAPb and DHAAPb/DHAACu on combustion characteristic of RDX-CMDB propellant

| formula | $u(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$ at different pressure (MPa) | | | | | | | | | pressure exponent at different pressure range | | | |
|---------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|--------------|--------------|---------------|
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | $n_{(2-6)}$ | $n_{(6-18)}$ | $n_{(6-12)}$ | $n_{(10-18)}$ |
| c | 3.06 | 5.34 | 7.42 | 9.85 | 11.88 | 14.04 | 15.75 | 17.54 | 19.23 | 0.81 | 0.87 | 0.92 | 0.82 |
| d | 7.45 | 11.03 | 12.82 | 13.63 | 14.12 | 14.69 | 15.39 | 16.70 | 17.60 | 0.49 | 0.29 | 0.20 | 0.37 |
| e | 8.47 | 13.08 | 15.02 | 15.61 | 15.52 | 15.40 | 15.79 | 17.12 | 17.93 | 0.52 | 0.16 | 0.04 | 0.25 |

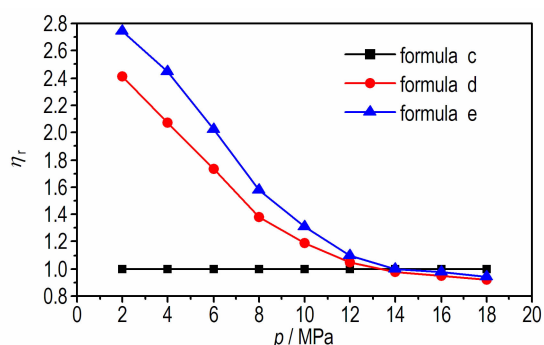


图 2 RDX-CMDB 推进剂中催化剂的催化效率与测试压力间的关系

Fig. 2 Relationship between catalytic efficiency and test pressure in RDX-CMDB propellant

另外,无论是 DHAAPb 单独使用,还是 DHAAPb/DHAACu 复配使用,虽然在低压区大幅度提高了推进剂的燃速,但是随着压力的增加,特别是在 14 MPa 以

后,燃速明显下降,且能呈现平台燃烧,表明其均可作为高压低燃速推进剂的燃烧催化剂。

3.3 催化作用机理探讨

在推进剂燃烧过程中,由于苯环结构具有共轭效应和诱导效应,可较容易断裂分子中羟基上的铅原子,形成分散度高、化学活性大的新生态 Pb 或 PbO,提高了催化效果;高碳含量燃烧催化剂在燃烧过程中,大量碳元素转变为碳单质,碳和铅属于同一主族,碳是原子半径较小的非金属元素,可以渗入铅晶体结构的间隙中,形成宏观均匀的填隙式固溶体。而铅金属本身具有易熔并与其它金属形成合金的特点,铅-铜-碳能形成宏观均匀体系。因此,铜化合物的加入更有利于燃烧性能的调节。另外,羰基在推进剂燃烧过程中可以吸收推进剂燃烧时辐射的紫外光,这种能量的反馈,使燃面温度升高,可促进推进剂的分解、燃烧,因此,1,8-二羟基蒽醌类催化剂在双基/改性双基推进剂中显现出较好的催化效果。

4 结 论

(1) 以 1,8-二羟基蒽醌为起始原料, 合成出未见文献报道的燃烧催化剂-DHAAPb 和 DHAACu, 并对其结构进行了表征。

(2) 将其作为新型燃烧催化剂应用到双基系推进剂中, 考察其对燃烧性能的影响, 结果表明, DHAAPb 可使双基推进剂在 10~16 MPa, 压力指数降低至 0.1; DHAAPb 和 DHAAPb/DHAACu 能使 RDX-CMDB 在 6~18 MPa, 压力指数分别降低至 0.29 和 0.16, 均能呈现平台燃烧, 表现出较好的催化燃烧效果。

参考文献:

- [1] 汪莹磊, 赵凤起, 仪建华. 固体推进剂用燃烧催化剂研究新进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(5): 1-8.
WANG Ying-lei, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua. New advances on combustion catalysts for solid rocket propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 1-8.
- [2] 张同来, 武碧栋, 杨利, 等. 含能配合物研究新进展[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 137-151.
ZHANG Tong-lai, WU Bi-dong, YANG Li, et al. Recent research progresses in energetic coordination compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 137-151.
- [3] 刘进剑, 刘祖亮, 成建, 等. ANPyO 及其 Cr(III) 和 Zn(II) 含能配合物的制备及催化性能[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 711-716.
LIU Jin-jian, LIU Zu-liang, CHENG Jian, et al. Synthesis and catalytic properties of ANPyO Cr(III) and Zn(II) energetic complexes[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 711-716.
- [4] Wang Y L, Zhao F Q, Xu K Z, et al. Synthesis, Thermal behavior and application of 4-amino-3,5-dinitropyrazole lead salt[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(2): 1219-1225.
- [5] WANG Ying-lei, ZHAO Feng-qi, JI Yue-ping, et al. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of 4-amino-3, 5-dinitropyrazole copper salt[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(6): 902-906.
- [6] 张超, 杨立波, 陈俊波, 等. 含咪唑类铅盐催化剂的 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 43-47.
ZHANG Chao, YANG Li-bo, CHEN Jun-bo, et al. Combustion performances of RDX-CMDB propellant with imidazoles lead salt catalyst[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 43-47.
- [7] 李上文, 赵凤起, 徐司雨. 低特征信号固体推进剂技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013: 125-150.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu. Low Signature Solid Rocket Propellant Technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2013: 125-150.
- [8] 赵凤起, 陈沛, 李上文, 等. 四唑类盐的金属盐作为微烟推进剂燃烧催化剂的研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(1): 30-33.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, et al. Catalysis of metallic salts of tetrazoles on combustion of RDX-CMDB propellant[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(1): 30-33.
- [9] 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. There-search on some NTO salts used for energetic combustion catalyst[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(3): 22-27.
- [10] 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(4): 339-347.
- [11] Wang Y L, Zhao F Q, Ji Y P, et al. Synthesis, thermal behaviors and catalytic activity of 1,8-dihydroxy-4, 5-dinitroanthraquinone barium salt[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 105: 295-300.
- [12] Wang Y L, Zhao F Q, Ji Y P, et al. Synthesis and thermal behaviors of 1, 8-dihydroxy-4, 5-dinitroanthraquinone manganese salt[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2014, 30(3): 468-471.
- [13] 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(1): 57-62.
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen. An investigation on the effect of composite catalyst used in RDX-CMDB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1992(1): 57-62.

Synthesis and Combustion Catalytic Activity of 1, 8-Dihydroxy-anthraquinone Lead/Copper

WANG Ying-lei, ZHAO Feng-qi, JI Yue-ping, AN Ting, WANG Wei

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

Abstract: 1, 8-dihydroxy-anthraquinone lead (DHAAPb) and 1, 8-dihydroxy-anthraquinone copper (DHAACu) were synthesized with 1, 8-dihydroxy-anthraquinone as raw material. Their structures were confirmed by IR, element analysis and X-fluorescence. The catalytic actions of DHAAPb and DHAACu on double-base propellant and RDX-modified double base propellant (CMDB) were analyzed. Results show that DHAAPb can increase the burning rates of double-base propellant in the low pressure range (2-6 MPa) obviously, and the catalytic efficiency is above 2.0. The pressure exponent in the pressure range of 10-16 MPa of double-base propellant decreases to 0.1 with the catalysis of DHAAPb. DHAAPb and DHAAPb/DHAACu can increase the burning rate of RDX-CMDB over 2 times in the pressure range of 2-6 MPa, and make the pressure exponents of RDX-CMDB propellant decrease to 0.29 and 0.16 in the pressure range of 6-18 MPa, respectively.

Key words: combustion catalyst; 1, 8-dihydroxy-anthraquinone lead (DHAAPb); 1, 8-dihydroxy-anthraquinone copper (DHAACu); double base propellant (CMDB); synthesis; energetic; combustion catalytic

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.015