

文章编号: 1006-9941(2006)02-0086-03

4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐在固体推进剂燃烧中的催化作用

赵凤起, 高红旭, 胡荣祖, 宋秀铎, 高 茵, 李上文

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 在 298.15 K 下用精密转动弹热量计测得 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(4HDNPPb)的燃烧能 $\Delta_c U$ 为 $(-7385.82 \pm 3.14) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; 据此计算的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\circ$ 为 $(-4499.63 \pm 1.92) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$ 为 $(-796.65 \pm 2.32) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。研究了 4HDNPPb 和含能铜盐(或惰性铜盐)的混合物在 RDX-CMDB 推进剂燃烧中的催化作用, 结果表明, 复合催化剂体系: 2.5% 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(4HDNPPb) 与 0.5% 2-羟基-3,5-二硝基吡啶铜盐(2HDNPCu)的混合物, 或 2.5% 4HDNPPb 与 0.5% 邻苯二甲酸铜(ϕ -Cu)的混合物, 使 RDX-CMDB 推进剂的燃烧在所测压力范围内(2~20 MPa)有较高的催化效率, 压力指数小于 0.3。

关键词: 应用化学; 2-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(4HDNPPb); 含能催化剂; 燃烧热; RDX-CMDB 推进剂

中图分类号: V512; TJ55

文献标识码: A

1 引言

燃烧催化剂是调节和改善固体推进剂燃烧性能的组分之一, 是固体推进剂配方中非常关键的功能材料。双基推进剂和复合改性双基推进剂一般采用无机或有机铅盐、铜盐作燃烧催化剂^[1-3], 但是, 这些催化剂一般不含能, 对推进剂的能量没有贡献。目前, 含能催化剂的应用研究在国内外已得到普遍重视^[4-7], 是今后固体推进剂燃烧催化剂的一个重要发展方向。

4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(4HDNPPb)是一种含能催化剂, 在含黑索今的复合改性双基(RDX-CMDB)推进剂中的应用已有报道^[7,8]。但是, 在 RDX-CMDB 推进剂中, 单独加入 4HDNPPb, 推进剂的压力指数 n 仍较高(在 8~16 MPa 下, n 为 0.534)。为了使推进剂达到可应用的程度, 根据 Pb-Cu-C 协同催化理论^[2], 在应用 4HDNPPb 作主催化剂时, 引入铜化合物作助催化剂是非常必要的。为了弄清 4HDNPPb 催化剂的能量特性, 本研究用精密转动弹热量计测定了它的恒容燃烧能, 计算了它的标准摩尔燃烧焓和标准摩尔生成焓; 研究了 4HDNPPb 和含能铜盐或惰性铜盐在 RDX-CMDB 推进剂燃烧中的复合催化作用。

2 实验部分

2.1 量热仪器及实验条件

含能燃烧催化剂 4HDNPPb 的恒容燃烧能可用

RBC-II 型精密转动弹热量计测定^[9], 主要实验过程与文献[9]相同, 实验的起始温度和氧压分别为 $(25.0000 \pm 0.0005)^\circ\text{C}$ 和 2.5 MPa, 热交换校正依 Linio-Pyfengdelel-wsava 公式计算^[10]。热量计使用纯度为 99.999% 的基准物苯甲酸(25 °C 热值为 $-26434 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)进行标定, 热量计的能当量经标定为 $(17936.01 \pm 9.08) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, 精度为 5.06×10^{-4} 。终态产物(气体、液体和固体)的分析方法与文献[9]相同。终态产物的分析结果表明, 燃烧反应是完全的。

2.2 4HDNPPb 的恒容燃烧能

该催化剂恒容燃烧能的测定方法与用苯甲酸标定热量计的方法相同。试样的燃烧能按文献[9]得到, 结果见表 1。

表 1 4HDNPPb 的恒容燃烧能实验结果

Table 1 Experimental results for the constant-volume combustion energy of 4HDNPPb

No.	mass of sample /m · g ⁻¹	calibrated heat of combustion wire q_c /J	calibrated heat of acid q_N /J	calitrated ΔT /K	combustion energy of sample $-\Delta_c U$ /(J · g ⁻¹)
1	1.35236	12.60	59.61	0.5663	7389.91
2	1.34728	11.77	59.38	0.5634	7380.36
3	1.33524	12.60	58.85	0.5580	7385.39
4	1.35284	12.60	59.63	0.5672	7399.05
5	1.34970	12.60	59.49	0.5646	7382.18
6	1.34530	11.70	59.30	0.5624	7378.01
average value					7385.82 ± 3.14

Note: $\Delta_c U = (-4515.74 \pm 2.43) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.3 4HDNPPb 的标准摩尔燃烧焓

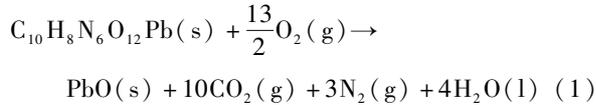
4HDNPPb 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\circ$ 为 298.15 K 和

收稿日期: 2005-11-11; 修回日期: 2005-12-26

基金项目: 重点实验室基金项目(51455030205ZS3505)资助

作者简介: 赵凤起(1963-), 男, 博士, 研究员, 从事热分析和固体推进剂研究。

101.325 kPa 下,理想燃烧反应的焓变如(2)式所示。



4HDNPPb 的标准摩尔燃烧焓由下式计算:

$$\Delta_c H_m^\theta(4\text{HDNPPb}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_c U(4\text{HDNPPb}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) + \Delta n RT \quad (2)$$

$$\Delta n = n_g(\text{产物}) - n_g(\text{反应物}) \quad (3)$$

式中, Δn 为产物与反应物气态物质的量之差, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$ 。

将上述 $\Delta_c U$ 、 R 、 T 和 $\Delta n = 6.5$ 代入式(2),得:

$$\Delta_c H_m^\theta(4\text{HDNPPb}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = (-4499.63 \pm 1.92) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.4 4HDNPPb 标准摩尔生成焓

依据方程式(2),用 Hess 定律可计算出 4HDNPPb 的标准摩尔生成焓:

$$\Delta_f H_m^\theta(4\text{HDNPPb}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = [\Delta_f H_m^\theta(\text{PbO}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) + 10\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) + 4\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15 \text{ K})] - \Delta_c H_m^\theta(4\text{HDNPPb}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$$

式中, $\Delta_f H_m^\theta(\text{PbO}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = -217.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [11]

$\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15 \text{ K}) = (-393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [11]

$\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15 \text{ K}) = (-285.83 \pm 0.042) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [11]

计算结果为

$$\Delta_f H_m^\theta(4\text{HDNPPb}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) = (-796.65 \pm 2.32) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.5 推进剂样品的制备

本实验选择的基础配方为:双基黏合剂 66%,黑索今(RDX) 26%,二号中定剂(C_2) 2.0%,其它助剂 6%。样品按吸收-驱水-放熟-压延-切药的传统工艺制备,药料按 500 g 配料。

所用的催化剂为 4HDNPPb、2-羟基-3,5-二硝基吡啶铜盐(2HDNPCu)、4-羟基-3,5-二硝基吡啶铜盐(4HDNPCu)和邻苯二甲酸铜(ϕ -Cu)的混合物。其中前三种催化剂由中科院上海有机化学研究所制备,其结构和表征见文献[7]和[8]。4HDNPPb 的化学式为 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Pb}$,相对分子质量为 611.406;后一种催化剂由西安近代化学研究所制备。

催化剂为外加,本实验在 RDX-CMDB 推进剂中铅化合物的加入量为 0.5%~2.5%,铜化合物的加入量为 0%~2.0%,具体配方见表 2。

2.6 燃速测定

燃速测定采用靶线法。将已处理过 $\Phi 5 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 的药条侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆 6 次并晾干,后在充氮缓动式燃速仪中进行燃速测试。试验温度为 20 °C,压力范围为 2~20 MPa。测试结果见表 2。

表 2 燃速实验结果

Table 2 Experimental results of burning rate

No.	catalysts	content/%	burning rate($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) at different pressure(MPa)									
			2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
CH00	No	0	3.09	5.34	7.42	9.85	11.88	14.04	15.75	17.54	19.23	20.92
CH01	4HDNPPb	2.5	4.26	7.71	10.27	13.16	15.20	16.89	18.18	20.08	21.46	29.75
CH02	4HDNPPb	2.0	4.74	8.56	11.76	14.29	15.87	17.54	18.90	20.28	22.08	23.15
	4HDNPCu	0.5										
CH03	4HDNPPb	2.0	5.19	9.28	12.48	15.00	17.21	18.98	19.38	19.80	22.27	22.99
	2HDNPCu	0.5										
CH04	4HDNPPb	2.0	5.33	9.24	12.66	15.15	16.84	17.86	18.52	19.19	20.20	22.17
	ϕ -Cu	0.5										
CH05	4HDNPPb	0.5	4.29	7.22	10.02	12.47	14.29	16.89	17.99	19.32	20.66	21.93
	4HDNPCu	2.0										

3 结果和讨论

为了研究不同催化剂对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响规律,对表 2 中的燃速数据进行分析 and 数学处理得表 3。根据燃速公式 $u = ap^n$ (式中 u 为燃速, p 为压力)线性回归求得燃速压力指数 n ;当 $n < 0.3$ 时,燃烧出现平台燃烧效应;低 n 区为测燃速压力范

围内推进剂压力指数较低的压力区间; Z 为催化效率, $Z = u_c/u_0$, u_0 为参比(无催化剂)推进剂配方的燃速, u_c 为含催化剂的推进剂燃速,而表中的 Z_{2-6} 为 2~6 MPa 的平均催化效率,其它依此类推。

从表 2 和表 3 可看出,单一的铅盐其催化效率相对较低,压力指数较高。当 4HDNPPb 和 4HDNPCu 复合使用时(CH02),其对推进剂燃烧的催化效率在所测

压力范围内增加,且压力指数略有降低。当4HDNPPb和2HDNPCu复合使用时(CH03),推进剂在12~16 MPa的压力指数达0.147,推进剂出现了平台燃烧效应,催化剂在整个所测压力范围内有较高的催化效率。当4HDNPPb和非含能催化剂 ϕ -Cu共同使用时(CH04),推进剂在10~16 MPa宽的压力范围内 $n < 0.3$,即催化剂使推进剂出现了平台化作用,催化剂的催化效率与4HDNPPb/2HDNPCu混合物的催化效率相当。当降低4HDNPPb的含量到0.5%,而同时增加4HDNPCu的含量到2.0%时(CH05),推进剂在12~16 MPa的压力指数较高,为0.466,催化剂的催化效率比加入单一催化剂4HDNPPb的催化效率还低,这表明,铅盐含量太少时不利于提高推进剂的燃速。

表3 不同催化剂对推进剂燃烧性能的影响

Table 3 Effect of various catalysts on the combustion property of the propellant

No.	low n zone /MPa	n	r	Z_{2-6}	Z_{8-12}	Z_{14-18}
CH00						
CH01	10~14	0.534	0.9985	1.44	1.27	0.97
CH02	8~16	0.507	0.9997	1.58	1.33	1.17
CH03	12~16	0.147	0.9980	1.70	1.43	1.17
CH04	10~16	0.275	0.9976	1.72	1.39	1.10
CH05	12~16	0.466	0.9971	1.36	1.22	1.10

Note: r is the linear correlation coefficient.

从催化效率的数据可看出,压力对催化剂的催化燃烧作用有着直接的影响,随着压力的增加,催化剂的催化效率降低,但复合催化剂的催化效率始终大于1。从推进剂的燃烧理论看,压力增加,使得火焰向燃烧表面的热反馈增多,压力越大,火焰离燃烧面越近,向燃烧面的传热越多,这促进了燃烧表面燃速的增加,同时削弱了催化剂在燃烧表面和亚表面所起的作用,导致催化剂催化效率降低。

4 结论

(1) 4HDNPPb的恒容燃烧能为

$$\Delta_c U(4\text{HDNPPb}, s, 298.15 \text{ K}) = (-7385.82 \pm 3.14) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1},$$

标准摩尔燃烧焓为

$$\Delta_c H_m^0(4\text{HDNPPb}, s, 298.15 \text{ K}) = (-4499.63 \pm 1.92) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

标准摩尔生成焓为

$$\Delta_c H_f^0(4\text{HDNPPb}, s, 298.15 \text{ K}) = (-796.65 \pm 2.32) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(2) 4HDNPPb与2HDNPCu或 ϕ -Cu复合使用时,有最高的催化效率,能使推进剂出现平台燃烧效应。

(3) 随着压力增高,催化剂的催化效率降低,

4HDNPPb与所研究的铜盐复合使用时,催化效率始终大于1。

参考文献:

- [1] 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(1): 57-62.
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(1): 57-62.
- [2] 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和控制规律[J]. 推进技术,1995,16(3): 63-69.
LI Shang-wen, MENG Xie-quan, ZHANG Rui-e, et al. Combustion property adjustment and control law of smokeless composite modified double-base propellant containing nitramine[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995, 16(3): 63-69.
- [3] Fogelxang A E, Sinditskii V P, Semushkin V V, et al. Combustion of Explosives Database Flame. Version 2, 4[C], Moscow, 1990-1994.
- [4] Pundlik S K, 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]. *J Energetic Materials*, 2001, 19: 339-347.
- [5] Klapotke T A, Rienacker C A. Drop hammer test investigations on some inorganic and organic azides[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, 26(1): 43-47.
- [6] 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,1997,5(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, 5(2): 49-54.
- [7] 赵凤起,陈沛,罗阳,等. 含能羟基吡啶铜盐用作RDX-CMDB推进剂燃烧催化剂[J]. 火炸药学报,2003,26(3): 1-4.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Energetic lead or copper salts of hydroxypyridines as combustion catalysts of RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 1-4.
- [8] 陈沛,赵凤起,罗阳,等. 2-羟基和4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐的热行为、分解机理、非等温分解反应动力学及其在推进剂中的应用[J]. 化学学报,2004,62(13): 1197-1204.
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Thermal behavior, decomposition mechanism and non-iso thermal decomposition reaction kinetics of lead salts of 2-hydroxy-3,5-dinitropyridine and 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine and their application in propellant[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(13): 1197-1204.
- [9] YANG X W, CHEN S P, GAO S L, et al. Construction of a rotating bomb combustion calorimeter and measurement of thermal effects[J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2002, 30(3): 311-321.
- [10] Popov M M. Thermometry and Calorimetry[M]. Moscow: Moscow Univ Publishing House, 1954. 382.
- [11] Cox J D. Report of the CODATA task group on key values for thermo dynamics[J]. *J Chem Thermody*, 1978, 10: 903-906.

(下转98页)

Properties of HAN-based Underwater Monopropellants

LI Zhi-liang, MA Zhong-liang, XIAO Zhong-liang, ZHANG Xu-zhu

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The composition of burning gases and energetic properties of hydroxylamine nitrate (HAN) based underwater monopropellants were calculated by balance constant method, D_1 with formula of HAN/dioxane/water = 59.15/10.85/30.00 were burned in the liquid regenerative closed bomb, and the effects of different charge densities on combustion properties were analyzed qualitatively. The energetic characteristics and surface wake of D_1 propellant were analyzed and compared to that of LP1846 and OTTO-II propellant. The results show that the specific impulse and characteristic velocity of D_1 propellant come up to $2343.53 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $1466.32 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ respectively, higher than LP1846's $2157.99 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, $1341.04 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and OTTO-II's $2038.52 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$. Moreover, the water-soluble gas products of D_1 propellant come up to 77.7% of the total molar mass of gas products, therefore, the surface wake of D_1 propellant is smaller and concealment characteristic is better than that of OTTO-II propellant.

Key words: physical chemistry; propellant; hydroxylamine nitrate (HAN); balance constant method; dioxane

(上接 88 页)

Combustion Energy Determination of Lead Salt of 4-Hydroxy-3,5-dinitropyridine and its Catalysis for RDX-CMDB Propellant Combustion

ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, HU Rong-zu, SONG Xiu-duo, GAO Yin, LI Shang-wen

(National Defense Key Laboratory of Combustion, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The constant-volume combustion energy $\Delta_c U$ (4HDNPPb, s, 298.15 K) of lead salt of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine (4HDNPPb) was determined as $(-7385.82 \pm 3.14) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ at 298.15 K by a precise rotating bomb calorimeter. The standard molar enthalpy of combustion $\Delta_c H_m^0$ (4HDNPPb, s, 298.15 K) and standard molar enthalpy of formation $\Delta_f H_m^0$ (4HDNPPb, s, 298.15 K) of 4HDNPPb were calculated to be $(-4499.63 \pm 1.92) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $(-796.65 \pm 2.32) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. Moreover, the catalysis of composite catalyst system, 4HDNPPb/energetic copper salt mixture or 4HDNPPb/non-energetic copper salt mixture on the combustion of RDX-CMDB propellant was investigated. The results show that composite catalyst, 2.5%/0.5% - ω (4HDNPPb)/ ω (2HDNPCu) mixture or 2.5%/0.5% - ω (4HDNPPb)/ ω (ϕ -Cu, copper phthalate) mixture, has higher catalytic efficiency in catalyzing RDX-CMDB propellant combustion and enables the pressure exponent of the propellant to be less than 0.3.

Key words: applied chemistry; lead salt of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine; energetic catalyst; combustion heat; RDX-CMDB propellant