

文章编号: 1006-9941(2014)05-0635-06

3,5-二硝基水杨酸锆的制备、热分解机理及其燃烧催化作用

赵凤起, 张 衡, 安 亭, 张晓宏, 高红旭, 宋秀铎

(西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以 3,5-二硝基水杨酸、硝酸氧锆和氢氧化钠为原料, 合成出了 3,5-二硝基水杨酸锆(DNS-Zr), 采用有机元素分析、X 射线荧光光谱和傅里叶红外光谱(FTIR)对其进行了表征。在程序升温条件下, 利用 TG-DTG 和 DSC 以及固相原位反应池/傅里叶变换红外光谱(RS-FTIR)联用技术, 研究了 3,5-二硝基水杨酸锆的热行为和热分解机理, 认为 3,5-二硝基水杨酸锆先失去一个结晶水, 再分解为 ZrOCO_3 和大量的 C, 同时大量放热, 其最终分解产物为 ZrO_2 和 C。利用螺压工艺制备了含 3,5-二硝基水杨酸锆的推进剂样品, 研究了 3,5-二硝基水杨酸锆对双基系推进剂燃烧性能的影响。结果表明, 3,5-二硝基水杨酸锆对双基系推进剂的催化效率为 10%~20%。

关键词: 材料科学; 3,5-二硝基水杨酸锆; 推进剂; 热行为; 分解机理; 燃烧性能; 催化作用

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.011

1 引 言

固体推进剂是固体火箭发动机的能源, 已被广泛应用在战略、战术武器和航天技术中。推进剂的燃烧性能和燃速高低直接影响火箭发动机的弹道性能、飞行速度和工作稳定性等, 因此调节推进剂的燃烧性能十分重要。使用少量的燃烧催化剂是控制和调节推进剂稳态燃烧性能的有效方法之一, 它们可用来增加燃速并降低燃速压力指数^[1-3]。

常用的燃烧催化剂有铅、铜、铋等金属粉、氧化物和有机酸金属盐等^[5-18]。其中, 铅化合物是催化效果较优、应用最成熟广泛的燃烧催化剂, 但是其毒性较大, 且其燃烧分解生成的氧化铅在发动机排气中为白色或浅紫色的烟不利于导弹的制导和隐身^[18], 为此研究人员很早就开展了非铅催化剂的研究^[9-16]。

目前, 国内大多使用的燃烧稳定剂是 Al_2O_3 , 但它熔点较低, 燃烧时易与 CuO 、 PbO 等金属氧化物聚集成大粒子, 影响其抑制不稳定燃烧的效率^[19-21]。而其它燃烧稳定剂, 譬如 TiO_2 、 SiC 等的加入, 则会恶化推进剂的燃烧性能, 使推进剂燃速降低或燃烧平台消失^[21-25]。据报道, 锆化物作为燃烧稳定剂的抑制效果较好^[25-27], 但其作为燃烧催化剂的催化效果研究并不多。

此外, 作为一类火箭和导弹的动力源, 提高双基推进剂能量是一个很重要的目标, 探索和研发含能燃烧催化剂是发展新型固体推进剂的一个重要课题。为此, 本课题组首次制备了含能的 3,5-二硝基水杨酸锆, 在对其结构性能表征、热行为和热分解机理分析的基础上, 研究了其在推进剂中的燃烧催化效果。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

3,5-二硝基水杨酸, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 硝酸氧锆, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; 氢氧化钠, 分析纯, 西安化学试剂厂。

JB300-D 型强力电动搅拌机, 上海标本模型厂; 恒温水浴箱, 余姚新波仪表公司; SENCO R 系列旋转蒸发仪, 上海申生科技有限公司; SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司; DZF-6020 型真空干燥烘箱, 上海一恒科技有限公司。

2.2 试样制备

(1) 分别称取一定量的 3,5-二硝基水杨酸(重结晶)和氢氧化钠, 将 3,5-二硝基水杨酸溶于热的蒸馏水中, 在强烈搅拌条件下, 将氢氧化钠溶液缓慢滴入 3,5-二硝基水杨酸溶液中(pH 值 8~9), 反应后过滤得淡黄色溶液。

(2) 称取与 3,5-二硝基水杨酸一定摩尔比的硝酸氧锆, 溶于一定量的蒸馏水中, 在 80℃水浴、强烈搅拌条件下, 缓慢加入步骤(1)得到的溶液中, 有大量白色沉淀产生, 保温反应 3 h 左右。

收稿日期: 2013-12-28; 修回日期: 2014-02-16

基金项目: 国家自然科学基金(21173163), 燃烧与爆炸技术重点实验室基金(9140C350307110C3506)

作者简介: 赵凤起(1963-), 男, 博导, 研究员, 主要从事固体推进剂配方、热分析化学和燃烧技术研究。e-mail: npecc@163.com

(3) 将步骤(2)得到的白色沉淀抽滤后, 用热的蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 经干燥、研磨等工序, 得黄色粉末(3,5-二硝基水杨酸锆)。

2.3 结构表征

C、H、N 和 O 元素利用德国的 Vario EL III 有机元素分析仪, 采用经典动态燃烧法通过氧化燃烧分解进行分析, 燃烧炉温度为 950 °C, 还原炉温度为 500 °C。金属含量则采用德国 Bruker S4 Pioneer X 荧光光谱仪(XPF)分析, 实验采用无标法。红外分析采用溴化钾压片法, 在美国 NICOLET 公司的 NEXUS 870 型 FTIR 仪上进行, 光谱测试范围: 4000 ~ 400 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 图谱分辨率: 4 cm^{-1} 。最终分解产物分析采用日本 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD), X 射线源采用 CuK_α , 波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.02° 。

2.4 热分解实验

TG-DTG 分析是在 TA2950 型 TGA 仪上进行, 实验条件: 升温速率 β 为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛, 流速 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 试样量约 1 ~ 2 mg。常压 DSC 分析采用 TA 910S 型差示扫描量热仪, N_2 气氛, 流速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率与 TG-DTG 分析相同。

固相原位红外联用法(Thermolysis/RSTF-IR)采用凝聚相红外原位热裂解池(厦门大学出品)和 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo-Fisher 公司)的联用技术, 试样量约为 1 mg, 加入 KBr 细粉 150 mg, 充分混合研磨后压片; 变温反应池升温速率为 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度检测范围为 25 ~ 465 °C, 空气气氛; 红外光谱分辨率 4 cm^{-1} ; 光谱扫描速率 7.5 files $\cdot \text{min}^{-1}$, 8 scans $\cdot \text{file}^{-1}$; 检测器类型为 DTGS 型。

2.5 燃速测定

推进剂试样的燃速测定采用靶线法, 在西安电子科技大学和燃烧与爆炸技术重点实验室联合研制的 AE/BX-2006 多功能固体推进剂燃速测试系统上进行。

测定试样燃速时, 先将推进剂样品制成 $\Phi 5 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 药条, 并经表面粗化处理, 然后在其侧面用聚乙烯醇溶液浸渍包覆并晾干, 如此反复 6 次, 按国家军用标准 GJB 770A 方法 706.1 “燃速-靶线法”, 在充氮调压式燃速仪中测定燃速。测试时环境温度为 20 °C, 测试的压强范围为 2 ~ 22 MPa。

3 结果与讨论

3.1 结构确定

通过有机元素分析可知, 样品中 C、H、N、O 元素的实测值(质量分数, %)为: C 28.28, H 1.22, N 8.90, O 44.20, 元素含量的理论计算值(质量分数, %)为:

C 29.95, H 1.07, N 9.98, O 42.78; X 射线荧光光谱分析表明, 样品中 Zr 元素的实测值(质量分数, %)为 17.40, 理论计算值(质量分数, %)则为 16.22。综上比较可知, 测定值与理论值吻合均较好, 说明目标化合物的分子式与 $[\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的组成模型一致。

图 1 是 3,5-二硝基水杨酸和 3,5-二硝基水杨酸锆(DNS-Zr)在 400 ~ 4000 cm^{-1} 范围内的 FTIR 谱图。由图 1 比较分析可看出, 与 3,5-二硝基水杨酸相比, 在 3,5-二硝基水杨酸锆的红外谱图中, 属于硝基($-\text{NO}_2$)的波数为 1535 cm^{-1} 和 1337 cm^{-1} 处的对称伸缩振动和反对称伸缩振动特征峰依然存在, 说明硝基并未参与反应; 属于羧基的 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 的波数为 1674 cm^{-1} 处振动峰消失, 且在 2500 ~ 4000 cm^{-1} 范围内宽而散的羧酸二聚体 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 特征峰也消失, 而在 1400 ~ 1610 cm^{-1} 范围内出现了两个新峰, 分别归属于 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动特征峰, 对应波数为 1612 cm^{-1} 和 1471 cm^{-1} , 表明羧基已去质子化生成了羧酸盐; 属于羟基的 $\nu(\text{O}-\text{H})$ (波数为 3566 cm^{-1}) 尖峰消失, 但在 3430 cm^{-1} 波数处出现了归属于结晶水中的羟基特征宽峰。以上特征说明, Zr^{4+} 与 3,5-二硝基水杨酸中的羧基已全部成盐, 其主要吸收峰的结构归属与图 2 所示一致。

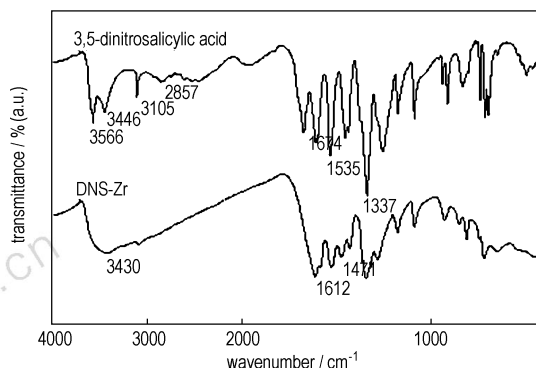


图 1 3,5-二硝基水杨酸和 3,5-二硝基水杨酸锆的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of 3,5-dinitrosalicylic acid and zirconium 3,5-dinitrosalicylate

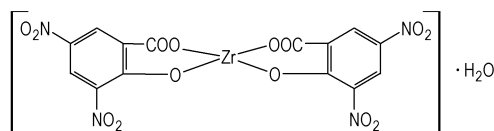


图 2 目标产物的结构模型

Fig. 2 Structure model of the goal product

从图 3 所示的 TG-DTG 曲线可以看出, 在 100 ~ 180 °C 之间, 有一个缓慢的失重台阶, 失重约为 2.67%, 与化合物失去一个结晶水的理论失重基本吻合, 进一步证明图 2 所列分子结构式的正确性。

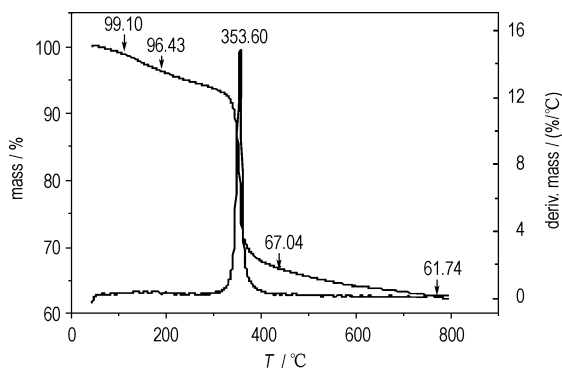


图3 3,5-二硝基水杨酸锆的 TG-DTG 曲线($\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.3 TG-DTG curves of zirconium 3,5-dinitrosalicylate at $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

3.2 热行为和分解机理

热分析技术能快速、方便、有效地表征材料的热行为,但由于热分析的分解热量和质量损失数据往往是分解的总包过程,所以很难仅仅依靠热分析数据获得分解机理^[28]。

推进剂燃烧过程中,真正起催化作用的是有机金属化合物分解出的活性组分,搞清该分解产物对分析催化剂的催化作用尤为关键。因此,利用 TG-DTG、DSC 及分析分解过程凝聚相变化的固相原位反应池/FTIR 联用仪研究了 3,5-二硝基水杨酸锆的热行为和热分解机理,获得的实验结果如图 3~图 6 所示。

由图 3 可看出,TG 曲线可分为三个阶段,第一个阶段发生在 $100\sim180\text{ }^{\circ}\text{C}$,有一个缓慢失重台阶,失重约 2.67%,与化合物失去一个结晶水的理论失重 3.0% 基本吻合,对应 DSC 曲线(图 4)上有不明显的小吸热峰,这进一步证明了所列分子式的正确性。第二个阶段发生在 $250\sim450\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $353\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分解最快,有一个明显垂直失重台阶,失重约 29.39%,这是化合物主体框架坍塌,分解为 ZrOCO_3 和大量的 C,对应 DSC 曲线上在 $355\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有一个尖的放热峰,第二阶段没有分解完,第三阶段分解过程已经开始,是 ZrOCO_3 完全分解为 ZrO_2 ,所以最终分解产物为 ZrO_2 和 C。

从快速热裂解时不同温度下 3,5-二硝基水杨酸锆凝聚相产物的红外吸收光谱图(图 5)及其特征峰强度-温度变化曲线(图 6)可以看出,属于硝基的对称伸缩振动峰强度(1337 cm^{-1})和不对称伸缩振动峰强度(1535 cm^{-1}) 在 $200\sim350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间快速减弱,属于 $-\text{COO}-$ 对称伸缩振动峰强度(1471 cm^{-1}) 和不对称伸缩振动峰强度(1612 cm^{-1}) 也是在 $200\sim350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间快速减弱,也同样说明主分解反应发生在 $200\sim350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,而在 $200\sim350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,属于 CO_2 特征吸收峰(2350 cm^{-1}) 的强度快速增强^[11],这是因为苯环分解产生大量的 CO_2 。

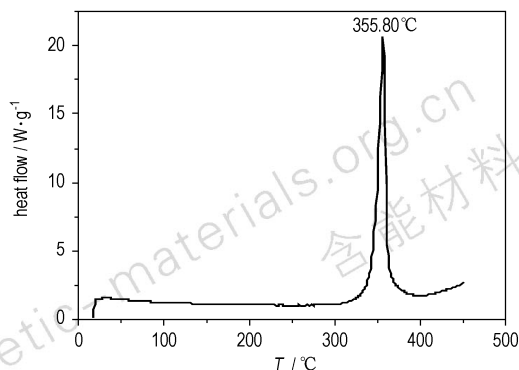


图4 3,5-二硝基水杨酸锆的 DSC 曲线($\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.4 DSC curve of zirconium 3,5-dinitrosalicylate at $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

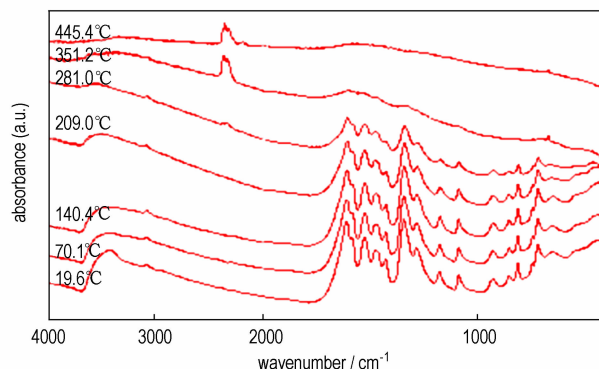


图5 不同温度下 3,5-二硝基水杨酸锆凝聚相产物的 IR 谱图

Fig.5 Typical IR spectra of the condensed phase decomposition products of zirconium 3,5-dinitrosalicylate at various temperature

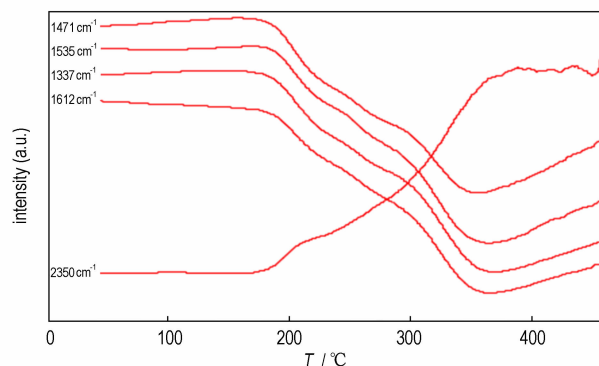
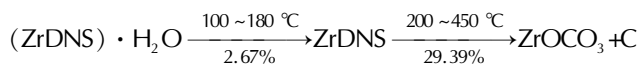
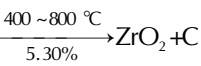


图6 不同温度下 3,5-二硝基水杨酸锆凝聚相产物特征官能团的红外吸收强度

Fig.6 IR characteristic absorption peak intensity for the condensed phase decomposition products of zirconium 3,5-dinitrosalicylate at different temperatures

综合前面分析,研究认为 3,5-二硝基水杨酸锆分解过程是先脱去结晶水,再依次脱去硝基和羧基,最后是苯环的裂解和 $\text{Zr}-\text{O}$ 键断裂,3,5-二硝基水杨酸锆的热分解过程可描述为:





3.3 燃烧催化作用研究

3.3.1 试样制备及燃速测试结果

实验用双基推进剂样品的基础配方(质量分数)为:双基黏合剂 89.0%,二号中定剂(C₂)2.0%,其它助剂 9.0%;改性双基推进剂配方(质量分数)为:双基黏合剂 66%,黑索今(RDX)26%,其它助剂 8.0%。所用材料都为工业品,均由西安近代化学研究所提供。

推进剂配方药量按 500 g 配料,催化剂为外加量,对照空白推进剂样品不加催化剂,其它组分和含量相同。催化剂的具体组成及含量如表 1 所示。固体推进

剂样品采用“吸收-驱水-熟化-压延-切成药条”的常规无溶剂压伸成型工艺法制备。

按照实验部分中描述的实验方法及内容,含 3,5-二硝基水杨酸锆双基推进剂的燃速测试结果如表 2 所示,并根据公式 $u = ap^n$ (u 为燃速, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; a 为系数; p 为压力, MPa ; n 为燃速压力指数),采用最小二乘法计算了燃速压力指数^[22-24]。

为了研究不同催化剂的催化效果,计算了不同催化剂的催化效率 η_r ($\eta_r = u_c/u_0$, u_c 为催化剂催化推进剂的燃速, u_0 为不含催化剂的推进剂的燃速),计算结果在后文给出。

表 1 双基推进剂和 RDX-CMDB 推进剂配方中的催化剂

Table 1 The catalysts in double-base propellant and RDX-CMDB propellant

type	No.	content of catalyst /%			
		main catalyst		2, 4-dihydroxybenzoate cupric dihydrate(β -Cu)	
DB propellant	Db00	none			
	Db04	zirconium 3,5-dinitrosalicylate	3.0		
	Db05	zirconium 3,5-dinitrosalicylate	2.5	0.5	
RDX-CMDB propellant	Mb00	none			
	Mb04	zirconium 3,5-dinitrosalicylate	3.0		
	Mb05	zirconium 3,5-dinitrosalicylate	2.5	0.5	

表 2 含不同催化剂的双基推进剂和 RDX-CMDB 推进剂的燃速

Table 2 The burning rate of double-base propellant and RDX-CMDB propellant containing different catalysts

No.	burning rate ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) at different pressure(MPa)										
	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
Db00	2.26	3.97	5.61	7.33	8.66	9.67	10.30	10.90	11.94	12.80	13.63
Db04	2.65	4.21	5.83	7.20	8.93	10.66	11.96	13.07	13.99	14.85	15.59
Db05	3.07	5.16	7.14	8.82	10.09	11.49	12.51	13.67	14.93	16.02	17.19
Mb00	3.09	5.34	7.42	9.85	11.88	14.04	15.75	17.54	19.23	20.92	21.86
Mb04	3.93	6.62	9.02	11.08	12.79	14.58	16.02	17.77	19.59	20.85	22.49
Mb05	4.95	8.08	10.21	11.98	13.68	15.11	16.67	18.53	20.58	22.10	23.98

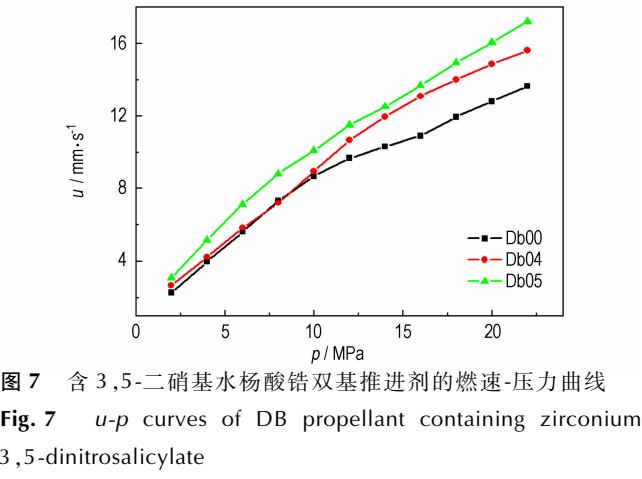
3.3.2 对双基推进剂燃烧性能的影响

图 7 和图 8 分别给出了含不同催化剂双基推进剂的燃速以及催化剂催化效率与压力的关系曲线。

从图 7、图 8 和表 2 可以看出,3,5-二硝基水杨酸锆提高双基推进剂燃速的效果不明显,在 10~22 MPa 压力范围内,燃速提高 10% 以上;在 16~22 MPa 压力范围内, $n=0.56$,线性相关系数 $r=0.9993$ 。用少量铜盐部分取代 3,5-二硝基水杨酸锆后,催化效果有所提高,在 2~22 MPa 压力范围内,推进剂的燃速提高了 20% 以上,而降低压力指数效果并不明显;在 16~22 MPa 压力范围内, $n=0.69$, $r=0.9997$ 。

可以看出,3,5-二硝基水杨酸锆提高双基推进剂的燃速的效果不明显,并且在中高压段降低燃速压力

指数效果也不明显,而用少量铜盐部分取代 3,5-二硝



基水杨酸锆后,催化效果有所提高,但中高压段的压力指数又有所上升。因此,3,5-二硝基水杨酸锆对双基推进剂的催化效果一般。

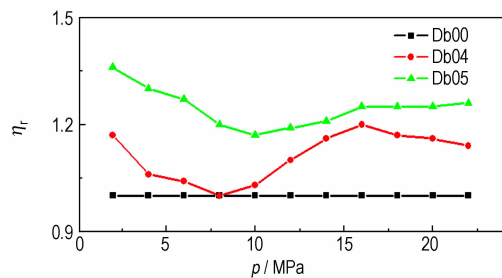


图8 3,5-二硝基水杨酸锆对双基推进剂的催化效率-压力曲线

Fig. 8 η_r - p curves of DB propellant containing zirconium 3,5-dinitrosalicylate

3.3.3 对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

图9和图10分别给出了含3,5-二硝基水杨酸锆 RDX-CMDB 推进剂的燃速以及催化剂催化效率与压力的关系曲线。

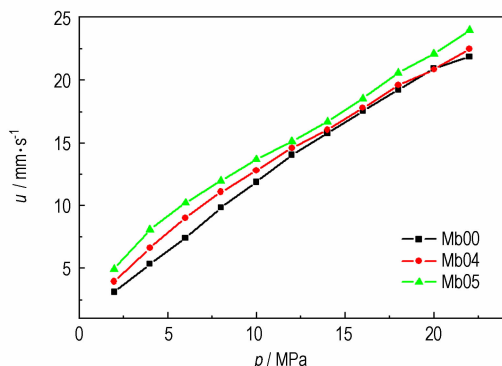


图9 含3,5-二硝基水杨酸锆 RDX-CMDB 推进剂的燃速-压力曲线

Fig. 9 u - p curves of DB propellant containing zirconium 3,5-dinitrosalicylate

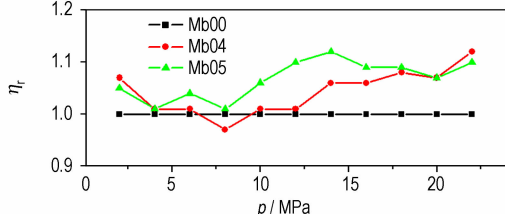


图10 3,5-二硝基水杨酸锆对双基推进剂的催化效率-压力曲线

Fig. 10 η_r - p curves of DB propellant containing zirconium 3,5-dinitrosalicylate

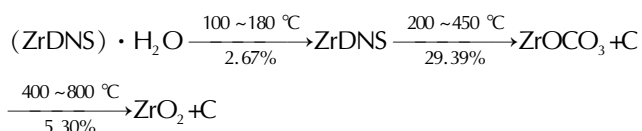
从图9、图10和表2可知,3,5-二硝基水杨酸锆对 RDX-CMDB 推进剂催化作用不明显,在2~6 MPa 压力范围内,催化效率在20%以上,随着压力的升高,催化作用在10%以内,而3,5-二硝基水杨酸锆降低燃速压力指数的效果也不明显,压力指数始终在0.6~0.8之间。当用少量铜盐部分取代3,5-二硝基水杨酸锆后,催化效果

有所提高,在2~4 MPa 压力范围内,催化效率在50%以上,而随着压力再升高,催化效率在10%以内,燃速压力指数也有所下降,在6~12 MPa 压力范围内, $n=0.57$, $r=0.9998$ 。可见,3,5-二硝基水杨酸锆对 RDX-CMDB 推进剂的燃速提高和燃速压力指数降低的能力一般。

4 结 论

(1) 合成出了3,5-二硝基水杨酸锆,采用有机元素 X 荧光光谱以及 FTIR 分析了金属有机盐的化学结构,确定其组成模型为 $[\text{Zr}(\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 热行为和分解机理研究表明,3,5-二硝基水杨酸锆热分解的最终产物为 $\text{ZrO}_2 + \text{C}$,其热分解过程可描述为:



(3) 3,5-二硝基水杨酸锆的燃烧催化作用效果一般,其使双基推进剂和 RDX-CMDB 推进剂的燃速提高10%~20%,几乎没有降低燃速压力指数。

(4) 当用少量铜盐(β -Cu)部分取代3,5-二硝基水杨酸锆后,3,5-二硝基水杨酸锆/ β -Cu 对双基推进剂和 RDX-CMDB 推进剂的催化效果稍有改善。

参考文献:

- [1] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社. 1997.
- [2] 彭培根, 刘培谅, 张仁, 等. 固体推进剂的性能及原理[M]. 长沙: 中国人民解放军国防科学技术大学. 1987.
- [3] 李上文, 赵风起, 袁潮, 等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 36-42.
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, YUAN Chao, et al. Tendency of research and development for overseas solid propellants[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(2): 36-42.
- [4] A 达维纳. 固体火箭推进剂技术[M]. 张德雄, 译. 北京: 宇航出版社. 1997.
- [5] 赵风起, 陈沛, 杨栋, 等. 纳米金属粉对 RDX 热分解特性的影响[J]. 南京理工大学学报. 2001, 25(4): 420-423.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, YANG Dong, et al. Effects of nanometer metal powders on thermal decomposition characteristics of RDX[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2001, 25(4): 420-423.
- [6] 陈沛, 赵风起, 杨栋, 等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2000, 21(5): 73-76.
CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, YANG Dong, et al. Effect of nano metal powder on thermal decomposition characteristics of glycidyl azide polymer[J]. Journal of Propulsion Technology, 2000, 21(5): 73-76.
- [7] 洪伟良, 赵风起, 刘剑洪, 等. 纳米 PbO 和 Bi_2O_3 粉的制备及对推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报. 2001, 24(3): 7-9.
HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong, et al. Synthesis of nanometer PbO , Bi_2O_3 and their effect on burning properties of solid propellant[J]. Chin J Expls Propell, 2001, 24(3): 7-9.
- [8] 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 nanometer catalyst and its application

- research in minimum smoke propellants[D]. Thesis for the Master's Degree of Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 2004.
- [9] 仪建华, 赵风起, 高红旭, 等. 柠檬酸铈的热分解机理及动力学[J]. 火炸药学报, 2007, 30(4): 1-5.
- YI Jian-hua, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Decomposition mechanism and non-isothermal reaction kinetics of cerium citrate[J]. *Chin J Expls Propell*, 2007, 30(4): 1-5.
- [10] 张衡, 赵风起, 仪建华, 等. 3, 5-二硝基水杨酸铈的制备、热分解机理及非等温反应动力学[J]. 无机化学学报, 2009, 25(5): 869-874.
- ZHANG Heng, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, et al. Preparation, thermal behavior and nonisothermal decomposition reaction kinetics of cerium 3,5 dinitrosalicylate (CeDNS) [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2009, 25(5): 869-874.
- [11] 宋秀铎, 赵风起, 刘子如, 等. 柠檬酸铋的热分解机理、非等温反应动力学及其对双基推进剂燃烧的催化作用[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 125-128.
- SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, LIU Zi-ru, et al. Thermal decomposition mechanism, non-isothermal reaction kinetics of bismuth citrate and its catalytic effect on combustion of double-base propellant [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2006, 27(1): 125-128.
- [12] 张衡, 赵风起, 张晓宏, 等. 3-硝基邻苯二甲酸铈的制备及其对双基推进剂的催化作用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 1-4.
- ZHANG Heng, ZHAO Feng-qi, ZHANG Xiao-hong, et al. Preparation of zirconium 3-nitrophthalate and its effect on combustion of double-base propellant and RDX-CMDB propellant [J]. *Chin J Expls Propell*, 2009, 32(1): 1-4.
- [13] 宋秀铎, 赵风起, 徐司雨, 等. 含 2,4-二羟基苯甲酸铋催化剂的双基推进剂燃烧规律[J]. 推进技术, 2006, 27(4): 376-380.
- SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Combustion mechanism of double-base propellant containing bismuth 2, 4-dihydroxybenzoate [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(4): 376-380.
- [14] YI Jian-hua, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Effect of Pressures on Decomposition Reaction Kinetics of Double-base Propellant Catalyzed with Cerium Citrate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 95(2): 381-385.
- [15] LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, HU Rong-zu, et al. Thermal Behavior of Copper(II) 4-Nitroimidazole [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 96(1): 195-201.
- [16] 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]. *J Hazard Mater*, 2010, 176: 257-261.
- [17] 仪建华. 含高氮化合物的高燃速 CMDB 推进剂燃烧性能研究 [D]. 西安: 西安近代化学研究所. 2011.
- YI Jian-hua. Combustion characteristics of high-burning-rate CMDB propellants containing high-nitrogen compound [D]. Thesis for the Doctor's Degree of Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 2011.
- [18] David C S. Propellant composition of the nitrocellulose type containing non lead-containing ballistic modifiers: US3860462[P]. Jan. 14, 1975.
- [19] Price E W, Sigman P K. The Al and Al₂O₃ droplet cloud in solid rocket motors [C] // The 31st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, Sunnyvale, 1994.
- [20] 程丽萍, 王宇飞, 冯伟. Al₂O₃ 在发动机燃烧室中尺寸分布的实验研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 21-23.
- CHENG Li-ping, WANG Ning-fei, FENG Wei. Sizes distribution study of Al₂O₃ in motor chamber [J]. *Chin J Expls Propell*, 2000, 23(4): 21-23.
- [21] 张衡, 张晓宏, 赵风起. 固体火箭发动机声振不稳定燃烧抑制剂的研究进展[J]. 飞航导弹, 2008(7): 50-53.
- ZHANG Heng, ZHANG Xiao-hong, ZHAO Feng-qi. Research progresses on acoustic oscillatory resonance burning inhibitors of solid rocket motor [J]. *Winged Missiles Journal*, 2008(7): 50-53.
- [22] 赵风起, 张衡, 安亭, 等. 没食子酸铈的制备、表征及其燃烧催化作用[J]. 物理化学学报, 2013, 29(4): 777-784.
- ZHAO Feng-qi, ZHANG Heng, AN Ting, et al. Preparation, characterization and combustion catalytic activity of bismuth/zirconium gallate [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2013, 29(4): 777-784.
- [23] 张衡, 安亭, 赵风起, 等. 没食子酸铈铜的制备及其在双基推进剂中的燃烧催化作用[J]. 兵工学报, 2013, 34(6): 690-697.
- ZHANG Heng, AN Ting, ZHAO Feng-qi, et al. Preparation of zirconium/copper gallate and its effect on combustion of double-base propellant and RDX-CMDB propellant [J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(6): 690-697.
- [24] 赵风起, 张衡, 安亭, 等. 酒石酸铅铈的制备、表征及其燃烧催化作用[J]. 无机化学学报, 2013, 29(1): 24-30.
- ZHAO Feng-qi, ZHANG Heng, AN Ting, et al. Preparation, characterization and combustion catalytic activity of lead/zirconium tartrate [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2013, 29(1): 24-30.
- [25] 张衡. 双功能弹道改良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. 2009.
- ZHANG Heng. Preparation of double functional ballistic modifier and its application research in minimum smoke propellants [D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 2009.
- [26] 赵风起, 张衡, 仪建华, 等. 没食子酸铈铋双金属盐及其制备方法和应用: CN 200910021377.4[P], 2009.
- [27] 赵风起, 张衡, 裴庆, 等. 酒石酸铅铋双金属盐及其制备方法和应用: CN 200910021380.6[P], 2009.
- [28] 刘子如. 含能材料热分解 [M]. 北京: 国防工业出版社. 2008.

Preparation, Thermal Decomposition Mechanism and Combustion Catalytic Activity of Zirconium 3,5-dinitrosalicylate (DNS-Zr)

ZHAO Feng-qi, ZHANG Heng, AN Ting, ZHANG Xiao-hong, GAO Hong-xu, SONG Xiu-duo

(Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Zirconium 3,5-dinitrosalicylate (DNS-Zr) was synthesized firstly by using 3,5-dinitrosalicylic acid, zirconyl nitrate and sodium hydroxide as raw materials. Its structure was characterized by elementary analysis, X-ray fluorescence diffraction and FTIR spectra. The thermal behavior and decomposition mechanism of DNS-Zr in a temperature-programmed mode were investigated by means of TG-DTG, DSC and condensed phase thermolysis/FTIR techniques. The decomposition products of DNS-Zr are ZrO₂ and C. The sample of propellants containing DNS-Zr were prepared by extrusion technology, and the effects of DNS-Zr on combustion properties of DB/CMDB propellants were investigated. Results show that the catalytic efficiency of DNS-Zr is 10%–20%.

Key words: materials science; zirconium 3,5-dinitrosalicylate; propellant; thermal behavior; decomposition mechanism; combustion property; catalytic activity

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.011