

文章编号: 1006-9941(2007)01-0050-03

球形 ADN 日光光解特性研究

胥会祥¹, 陈智群¹, 赵凤起¹, 康建成²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 空军驻山西地区军事代表室, 山西 太原 030008)

摘要: 为研究光解对二硝酰胺铵(ADN)宏观光解储存寿命、纯度和感度的影响,进行了固相 ADN 日光光分解试验。通过 IR 分析检测了 ADN 的光解变化趋势,通过液相色谱分析了 ADN 的纯度和宏观光解储存寿命。结果表明:光解产物为 AN,ADN 在日光照射下宏观储存寿命为 756.2 天;ADN 光解后颗粒形状仍呈球形,摩擦感度和撞击感度均降低。因此,ADN 光照后纯度降低,但由于光解形成的 AN 球形晶粒包覆在 ADN 颗粒表面,ADN 的热分解受到抑制。

关键词: 应用化学;球形 ADN;光解;宏观储存寿命

中图分类号: TQ 560.72; O657.33; TJ55

文献标识码: A

1 引言

二硝酰胺铵(ADN)是新一代固体推进剂中很有发展前景的高能氧化剂^[1],分子式为 $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$,用其取代固体推进剂中广泛使用的高氯酸铵或者硝酸铵,能大幅度地提高推进剂的能量,降低特征信号和减少环境污染,被认为是下一代低特征信号推进剂候选氧化剂之一,特别适用于需隐蔽性好的地空战术导弹、低污染的航天飞机助推器及空间运输动力系统。

前苏联于 20 世纪 70 年代在 ADN 合成、应用方面取得了重大突破^[2]。世界各国 20 世纪 80 年代相继开展了 ADN 的合成研究,目前已通过球形化技术^[3,4]降低感度和吸湿性,并解决了其在推进剂中应用的工艺安全问题^[5-7],对 ADN 及其推进剂的燃烧开展了研究^[8-10]。ADN 分子中含有对可见光和紫外光具有较强吸收作用的 $-\text{NH}_4^+$ 、 $-\text{NO}_2$ 基团,光照下易分解,使其纯度和能量水平降低。美国的 Pace^[11]用旋转捕获方法研究了水溶液中 ADN 的光分解,该研究对 ADN 合成及球形化过程中 ADN 避光有一定借鉴作用,但难以为 ADN 的储存和老化性能研究提供指导。本文采用红外光谱法监测光解过程中球形化 ADN 化学结构的变化,并研究了球形化 ADN 光分解特性及光解对其性能的影响,为 ADN 的应用提供基础数据。

2 实验

ADN 的日光照射试验: 将 ADN 置于底部有变色

硅胶的无色透明干燥器中,太阳光下连续照射 1 天,每隔 7 天取样进行红外光谱测试,观测其化学结构变化。

球形 ADN 的表面形貌分析采用日本 JSM-5800 扫描电镜,固体粉末涂覆制样;摩擦感度和撞击感度的测试分别按照 GJB770A-97 方法 602.1 和 GJB770A-97 方法 601.2 进行。

红外光谱测试采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS870 型 FTIR 光谱仪,KBr 压片,图谱分辨率 4 cm^{-1} 。

差示扫描量热(DSC)实验:TA 公司 910S 型差示扫描量热仪,试样量为 2.5 mg,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气流量: $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度:室温 $\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

光解样品组分含量分析实验:HP1100 型高效液相色谱仪,配有紫外检测器。色谱柱尺寸为 $\Phi 4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$,填料为 Kromasil C18,粒度 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

2 结果与讨论

2.1 ADN 光解产物定性研究

图 1 为光解 7、14、21、28、35、42、49 天样品的红外光谱图,为便于比较还给出了光照前 ADN 的谱图。光照前的 ADN 红外图中 3133 cm^{-1} 、 1433 cm^{-1} 为 ADN 化学结构中 NH_4^+ 的伸缩和弯曲振动吸收峰, 1539 cm^{-1} 、 1210 cm^{-1} 、 1034 cm^{-1} 为 ADN 化学结构中 $\text{N}-\text{NO}_2$ 的伸缩和弯曲振动吸收峰。在监测过程中,光解 21 天的试样红外图谱中出现 1380 cm^{-1} 的尖峰表示有 NO_3^- 离子的生成,ADN 结构中 $\text{N}-\text{NO}_2$ 红外特征吸收峰逐渐消失,且在 $1500\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处出现宽强的 $-\text{NH}_4^+$ 、 $-\text{NO}_3^-$ 的特征红外吸收,光解 42 天时样品的红外光谱与硝酸铵(AN)表征图谱完全相同, 3144 cm^{-1} 、

收稿日期: 2006-04-03; 修回日期: 2006-08-10

基金项目: 装备预先研究项目(51328050501)

作者简介: 胥会祥(1974-),男,博士研究生,从事特种推进剂、富燃料推进剂配方和工艺研究。e-mail: XHX204@yahoo.com.cn

$\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{NH}_4^+$ 、 $-\text{NO}_3^-$ 的伸缩振动、弯曲振动吸收,说明样品中 ADN 局部已光解生成 AN。

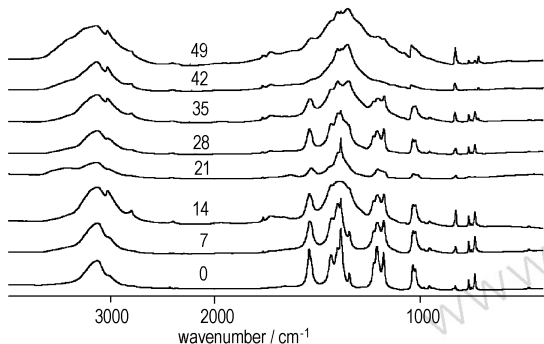


图 1 ADN 样品光解过程的红外特征图谱

Fig.1 The characteristic IR spectrum of photolyzed ADN

从 ADN 的化学结构分析其光解机理为: ADN 化学结构中的 $-\text{NO}_2$ 基团为产生紫外吸收的生色基团,是由于化学结构中的 $-\text{NO}_2$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁所产生;结构中的三个 N 原子上位于 p 轨道上的孤对电子、 $-\text{NO}_2$ 上的 $\text{N}=\text{O}$ 双键上的 π 电子、O 原子上的 p 轨道上的孤对电子,形成 $p-\pi$ 共轭,使紫外吸收向低频位移,这样的化学结构在紫外与可见光区存在特征吸收,因此,试样置于光照时产生紫外-可见吸收光波段的光线吸收,该吸收逐渐累积就有可能产生分解。

2.2 ADN 光照储存寿命

目前国内外主要采用仪器分析法和电位滴定法测定 ADN 纯度,但高效液相色谱法精密度和准确度高,而且仪器设备已普及,因此本研究采用该方法分析光解样品中 ADN 含量。由于日光光解过程中 ADN 分解缓慢,光解样品虽单层分布,但存在不均匀性,为确保测试准确,在红外分析中出现在 2794 cm^{-1} 、 3144 cm^{-1} 、 $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 、 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 处 AN 的特征峰后对光解样品进行了液相色谱测试,结果见表 1。

表 1 光解样品中 ADN 含量

Table 1 The content of ADN in photolyzed sample

sample name	peak numbers	retain time /min	content /%	peak name
fresh ADN	1	2.003	98.18	ADN
	2	2.554	1.32	AN
	3	3.156	0.50	other impurity
photolyzed ADN	1	2.177	91.70	ADN
	2	2.605	7.74	AN
	3	4.101	0.56	other impurity

与初始样中 ADN 保留值比较,可以确定,在光解

ADN 样品的液相色谱峰中峰强度最大的组分仍为 ADN。在宏观上,光解时间为 49 天,ADN 光解的百分含量为 6.48%。若忽略光解过程中环境条件的影响,且假定光解时间和光解的百分含量呈线性关系,则可计算得到 ADN 宏观光解速率为 0.132% /天,由此推算出 ADN 在太阳光照射下全部光解为 AN 时的宏观储存寿命为 756.2 天。

2.3 光照对 ADN 微观形态的影响

通过扫描电镜比较了光解前后 ADN 的微观形貌,结果见图 2、图 3。

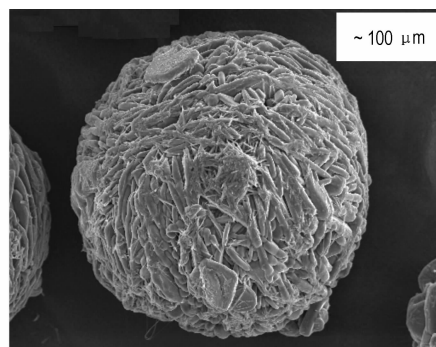


图 2 ADN 标样扫描电镜照片(350 倍)

Fig.2 The SEM photograph of fresh ADN(350 times)

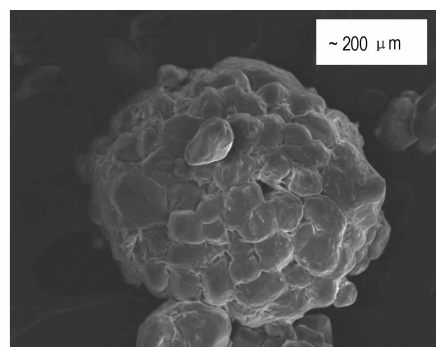


图 3 光解后 ADN 样品扫描电镜照片(800 倍)

Fig.3 The SEM photograph of photolyzed ADN(800 times)

由图可见,与 ADN 标样相比,光解后颗粒形状未变化,仍呈球形;在颗粒表面,ADN 的针状晶体大部分已消失,形成 AN 的球形晶粒,在放大的照片上可以看到二者融合形成共晶,并包覆在 ADN 颗粒表面。以上现象说明,ADN 的光解过程从表面开始,随光照能量积累,逐步深入内层。

2.4 光照对 ADN 机械感度的影响

为研究光照对 ADN 机械感度影响,对光解前及光解 49 天的 ADN 取样品进行了摩擦和撞击感度测试,结果见表 2。

表2 光解ADN的机械感度

Table 2 The friction and impact sensitivities of photolyzed ADN

test item	fresh ADN	photolyzed ADN
friction sensitivity/%	20	15
H_{50} /cm	33.5	56.0

结果表明,ADN经光照后,摩擦感和撞击感度均降低,可见包覆在ADN颗粒表面的AN对ADN起到钝化作用。依据炸药起爆的热点理论,摩擦感和撞击感度的降低与其表面“热点”数量的减少有关,也与起爆活化能的增加有关。关于后者,通过热分解分析可说明。ADN光解前后的DSC谱图如图4所示。

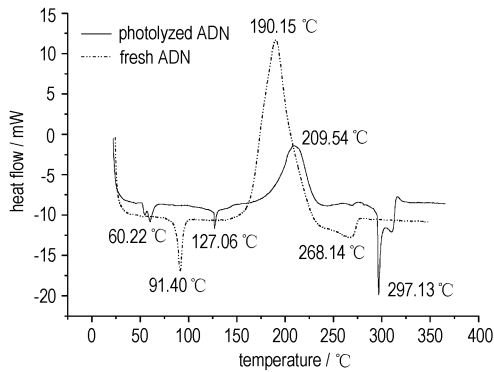


图4 ADN光解前后的DSC图谱

Fig. 4 DSC curves of fresh and photolyzed ADN

结果表明,光解后,ADN的分解峰温由190.15℃增加到209.54℃,说明ADN颗粒表面的AN抑制ADN的分解,ADN分解活化能增加,使ADN分解的能量垒升高,外界摩擦或撞击能量难以引起ADN的分解,放热形成热点的概率降低,因此起爆活化能的增加使ADN摩擦感和撞击感度降低。

3 结论

(1) ADN化学结构中存在紫外与可见光区特有的吸收,在日光照射下易于光解为AN。

(2) ADN光照后感度降低,光解形成的AN球形晶粒对ADN起钝化作用。

参考文献:

- [1] 李上文,赵凤起,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 propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 36-42.
- [2] Bormann S. Advanced energetic materials emerge for military and space applications[J]. *Chem Eng News Jan*, 1994, 17: 18-22.
- [3] Guimont John. Process for preparing spherical energetic compounds [P]. WO 9747571, 1997.
- [4] Langlet Abraham, Johansson Martin. Method of preparing prills of ammonium dinitramide [P]. WO 9921793, 1999.
- [5] 何利明,肖忠良,经德齐,等. ADN氧化剂的合成及其在推进剂中的应用[J]. 含能材料,2003,11(3): 170-173.
HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, JING De-qi, et al. Synthesis, properties and application of ammonium dinitramide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 170-173.
- [6] 包玺,郑剑,周明川,等. ADN在固体推进剂中的应用研究[A]. ADN合成与应用研讨会[C],北京,2006. 3. 97-101.
BAO Xi, ZHENG Jian, ZHOU Ming-chuan, et al. Researches of ADN's application in solid propellants [A]. Seminar on Synthesis and Application of ADN [C], Beijing, March, 2006, 97-101.
- [7] 胥会祥,赵凤起,蔚红建,等. ADN推进剂的安全性能研究[A]. ADN合成与应用研讨会[C],北京,2006. 3. 102-105.
XU Hui-xiang, ZHAO Feng-qi, YU Hong-jian, et al. Safety performance of propellant with ammonium dinitramide [A]. Seminar on Synthesis and Application of ADN [C], Beijing, March, 2006, 102-105.
- [8] 赵凤起,杨栋,蔡炳源,等. ADN的热分解及其推进剂燃烧研究的最新进展[J]. 含能材料,1999,7(4): 149-151.
ZHAO Feng-qi, YANG Dong, CAI Bing-yuan, et al. Advances in study of thermal decomposition of ammonium dinitramide and combustion of ADN propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(4): 149-151.
- [9] 万代红,府勤,黄洪勇. 高能氧化剂二硝酰胺铵的热分解研究[J]. 推进技术,2003,24(5): 464-466.
WAN Dai-hong, FU Qin, HUANG Hong-yong. Studies on thermal decomposition of ammonium dinitramide [J]. *Journal of Propellant Technology*, 2003, 24(5): 464-466.
- [10] Satyanayanan R Chakravarthy. Combustion of propellant with ammonium dinitramide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 220-230.
- [11] Pace M D. Spin trapping of nitrogen dioxide from photolysis of sodium nitrite, ammonium nitrate, ammonium dinitramide, and cyclic nitramines [J]. *J Phys Chem*, 1994, 98: 6251-6257.

(下转 59 页)

- electron transfer reaction in benzene nitride [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2002, 15(5): 363 - 366.
- [10] Thomas J K, Keerthi J. Application of HZSM-5 Zeolite for regioselective mononitration of toluene[J]. *J Org Chem*, 1994, 59: 4939 - 4942.
- [11] Tanabe K, Misono M, Ono Y, et al. New solid acids and bases; Their catalytic properties[J]. *J Org Chem*, 2000, 65(12): 2134 - 2136.

Investigation on HZSM-5 Assisted Selective Nitration of Chlorobenzene with N_2O_5

QIAN Hua, YE Zhi-wen, LÜ Chun-xu

(School of Chemical and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: *p*-Mononitrochlorobenzene is an important raw materials for synthesizing high energy materials. Its industrial production involving the concentrated mineral acids as the catalysts is one of the most environmentally harmful processes. Huge amounts of wastes along with a large amount of undesired *o*-mononitrochlorobenzene due to the nonselective nitration of chlorobenzene. Nitration of chlorobenzene by N_2O_5 was investigated with solid acid catalyst HZSM-5. For the excellent selectivity of HZSM-5, the ratio of *p*-mononitrochlorobenzene increased from 42% to 81%. Effects of reaction temperature, reaction time, amount of catalyst and the ratio of Si/Al on the nitration were investigated. When $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ h}$ and 5 g catalyst (Si/Al = 260), the reaction condition is optimum, the yield of nitration of chlorobenzene was 50% and para-selectivity was 85.5%.

Key words: applied chemistry; dinitrogen pentoxide; chlorobenzene; nitration; clean

(上接 52 页)

Characteristic of Prilled Ammonium Dinitramide Photolyzed with Sunlight

XU Hui-xiang¹, CHEN Zhi-qun¹, ZHAO Feng-qi¹, KANG Jian-cheng²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Military Office of PLA Stationed at Shaanxi Region, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The experiment of photolyzing prilled ADN with sunlight on solid phase were carried out to investigate the effect of photolysis on the purity, sensitivity and the apparent storage life of ammonium dinitramide. The process of photolyzing ADN was measured by IR analysis, the purity and apparent storage life of photolyzed ADN were tested by the liquid chromatogram. The result indicates that the product of photolysis is ammonium nitrate, and the apparent storage life of ADN photolyzed with sunlight are 756.2 days. The appearance of photolyzed ADN is analyzed by SEM. The friction and impact sensitivities of ADN all reduce, which were tested according to military standard of China. So the purity of ADN reduces after photolyzing, but the decomposition of ADN is restrained because ADN grain is coated by the crystal of spherulized AN formed from the photolyzing.

Key words: applied chemistry; prilled ammonium dinitramide; photolyzing; the apparent deposited life



2007 年《推进剂研究论文专辑》征稿启事

推进剂是战术导弹、战略火箭和航天飞行的动力能源,是军用含能材料研究中最活跃的部分,科技水平发展最快的一个学科,受到含能材料工作者密切地关注。为使有关研究成果得到更好的交流,促进推进剂技术的发展,本刊将于 2007 年第 4 期组织出版《推进剂研究论文专辑》。

专辑内容包括:固体(液体)推进剂的配方、性能、工艺技术、安全特性等理论研究、实验设计,新材料在推进剂中的应用、推进剂的发展前景与发展方向。本专辑特别欢迎与高能含硼富燃料推进剂、高能量密度物质(HEDM,如 GAP、CL-20)推进剂、无毒或低毒绿色推进剂、金属化胶体推进剂、高密度碳氢燃料、吸热型碳氢燃料等有关内容的学术论文。

请各位作者积极撰稿,来稿请注明“推进剂研究论文专辑”。