

文章编号: 1006-9941(2003)03-0170-04

ADN 氧化剂的合成及其在推进剂中的应用

何利明, 肖忠良, 经德齐, 董凤云

(华北工学院化工系, 山西 太原 030051)

摘要: 综述了 ADN 的合成、性质及其在推进剂中的应用, 认为球形 ADN 具有能量高、感度低、特征信号低, 对环境无污染等优点, 将其作为氧化剂在高低特征信号推进剂中有着广阔的应用前景。

关键词: 有机化学; 综述; 二硝酰胺铵(ADN); 高能氧化剂; 推进剂

中图分类号: O62

文献标识码: A

1 引言

二硝酰胺铵盐(ADN)为白色物质,由阳离子 NH_4^+ 和阴离子 $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ 组成,分子式为 $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$,是一种能量高且不含卤素的新型无机氧化剂,用其取代高氯酸铵(AP)或硝酸铵(AN)能大幅度提高推进剂的能量,降低特征信号,减少环境污染,是一种很有前途的氧化剂。本文介绍了 ADN 的合成、性能及其在推进剂中的应用。

2 ADN 的合成

ADN 的合成方法有多种^[1-4]。其中硝基脲法以尿素为起始原料合成 ADN 或二硝酰胺钾(KDN),此法原料便宜,合成步骤较少,但是产品得率低(20%~45%),二次硝化采用的硝化剂 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 价格昂贵,且反应条件苛刻,要求在低温、无水条件下进行,因此,应设法改进硝化剂(如 N_2O_5),并提高产品得率。氨基磺酸盐法是以氨基磺酸盐为原料,硝硫混酸为硝化剂合成 ADN,此法原料易得,反应步骤少,反应条件温和,产品得率也较高,但是分离 ADN 中的副产物比较复杂。氨基甲酸酯法是以氨基甲酸酯为原料硝化得到 N-硝基氨基甲酸酯铵盐,再二次硝化得到 ADN,合成 N-硝基氨基甲酸酯铵盐的得率高达 90%,但是二次硝化需在低温采用 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 或 N_2O_5 为硝化剂,产品得率可达 60%。近有文献[5]报道瑞典用一种新型、简便的方法合成了 ADN,但未有该方法的具体介

绍。因此,探索一条原料来源广、工艺简便、成本低廉的合成路线仍是今后 ADN 的重点研究方向之一。

精制后的 ADN 为蓬松的片状或针状晶体(图 1),使用熔融法可得到球形 ADN,颗粒直径约为 $700\ \mu\text{m}$ (图 2)^[5]。目前鉴定 ADN 化学结构的最好的方法是傅立叶红外光谱(FTIR)、元素分析以及紫外可见分光光度法。

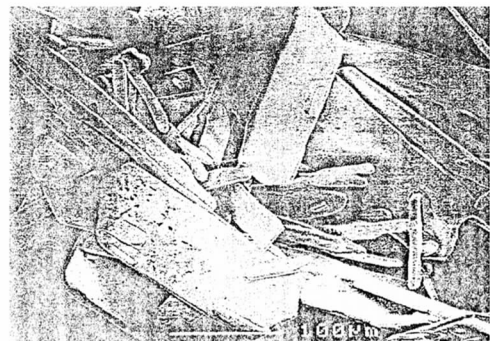


图 1 片状或针状 ADN

Fig. 1 Recrystallized ADN



图 2 球形 ADN

Fig. 2 Prilled ADN

收稿日期: 2002-10-14 修回日期: 2002-12-20

作者简介: 何利明(1978-),女,硕士研究生,从事含能材料的相关研究。

3 ADN 的性能

3.1 ADN 的热安定性

ADN 的热安定性一直是人们关注的问题^[6,7]。

纯 ADN 为白色晶体,熔点 90 ~ 92 °C (温台法),密度 1.80 g · cm⁻³,燃烧热 517 kJ · mol⁻¹。粗 ADN 热分解起始温度 127 °C,约 200 °C 时完全分解^[11]。

有人用 DSC 和 TG 研究了不同形状的 ADN 的热分解动力学。在密封体系中测得球形 ADN 的活化能和指前因子分别为 122 kJ 和 14.0 min⁻¹,在敞开体系中测得的活化能和指前因子为 168 ~ 181 kJ、18 ~ 20 min⁻¹,这说明 ADN 的分解气体产物在密封或加压下可加速 ADN 的热分解。在相同条件下敞开体系中测得片状 ADN 的活化能和指前因子分别为 155 kJ 和 17 min⁻¹,说明球形 ADN 比片状 ADN 稳定,球形 ADN 的熔融态也较稳定^[8]。与黑索今(RDX)相比,ADN 有较低的活化能和指前因子,而且 ADN 的纯度对其热稳定性影响较大。

3.2 ADN 的感度

用 2 kg BAM 落锤仪测定 ADN 的撞击感度,BAM 摩擦仪测定 ADN 的摩擦感度,结果(表 1)^[5]表明 ADN 撞击感度取决于 ADN 的形状,球形 ADN 比 RDX 钝感。

表 1 ADN 和 RDX 的感度

Table 1 Sensitivity for ADN and RDX

材料	落锤撞击感度/cm	摩擦感度/kp
ADN	31	>35
球形 ADN	59	
RDX	38	12

3.3 ADN 的燃烧

用微电偶技术研究 ADN 燃烧波结构的物理特性。

在温度为 -150 °C、20 °C、80 °C,压力为 0.1 ~ 8 MPa 的氮气环境下观察 ADN 样品的温度剖面和燃烧波参数。ADN 燃烧的物理结构特征是在固态区有大的放热,由气相到固相只有微弱的热反馈,燃烧表面温度低,气相有两种结构区域^[9]。

探测质谱法(PMS)研究 ADN 的燃烧化学性质的结果表明,随着 ADN 的分解,它的离解升华物生成了氨和二硝基氨基酸^[10]。使用分子束质谱分析法和微电偶技术研究 ADN 在 0.1 ~ 0.6 MPa 下燃烧区的结构,观察到三个燃烧区域:第一个“冷”区域发现二硝基氨基酸,二硝基氨基酸在接近表面区域分解导致部分氨被氧化,也有水生成,温度 150 K;在距燃烧表面 6 ~ 8 mm 处发现第二个高温区,温度为 1 400 K,压力为 0.6 MPa,主要反应是氨被硝酸氧化;第三个区域温度 2 000 K,压力为 4 MPa。

研究受压球形 ADN 的自爆燃和夹心材料的燃烧表明,ADN 自爆燃的主要因素可能是浓缩相的放热,相对于 AP,ADN 的自爆燃速率高。夹心材料的燃烧速率总在 ADN 自爆燃速率之上是因为夹心材料中氧化剂/燃料(O/F)火焰加速了 ADN 层的自爆燃^[11]。而且,O/F 火焰总是控制夹心材料的燃速,与粘合剂层的存在与否无关。

3.4 ADN 的吸湿性

ADN 吸湿性强是影响其应用的一个主要原因,进行球形化处理是改善吸湿性的途径之一^[12-14]。从不同形状 ADN 的吸湿性研究结果(表 2)^[15]可以看出,未经防吸湿处理的球形 ADN 比非球形 ADN 的吸湿性显著降低,其中,大粒径的未经防吸湿处理的球形 ADN 比小粒径 ADN 的抗吸湿性稍好。

表 2 片状 ADN 和球形 ADN 的吸湿率对照(温度 30 °C,相对湿度 74.9%)

Table 2 Comparison of hygroscopicity between flake ADN and prilled ADN

形状	吸湿率/%									
	0.5 h	1 h	1.5 h	3 h	6 h	24 h	48 h	72 h	96 h	
片状	1.055	2.013	3.451	3.458	水溶液					
球状(60 目以下)	0.721	0.893	1.121	1.454	1.876	1.897	1.932	1.972	1.996	
球状(60 目以上)	0.422	0.654	0.965	1.396	1.763	1.782	1.903	1.934	1.948	

4 ADN 的应用

比较几种不同氧化剂的性能和不同氧化剂推进剂

的理论比冲(表 3)^[5],可以看出与其他氧化剂相比,ADN 能量较高(HNF 除外)。

表3 几种氧化剂及其推进剂的性能

Table 3 Properties of oxidizers and propellants performances

氧化剂	化学式	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I_{sp}/\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ (氧化剂的体积分数为 0.7)
AP	CH_2NO_4	1.95	-296.00	2429
ADN	$\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$	1.82	-155	2470
CL-20	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$	2.04	+415.47	2371
HNF	$\text{CH}_5\text{N}_5\text{O}_6$	1.87 ~ 1.93	-72.00	2516
AN	$\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	1.72	-365.04	2072

瑞典研究的 ADN 推进剂^[5]用 HTPB 作粘合剂, HMDI 为固化剂 (HMDI 热稳定性最高且与 ADN 的相容性最好), 在 NCO/OH 比率为 1 时用 HMDI 固化 HTPB, 在 65 °C 下固化一个星期。用这种方法制得的 AP 推进剂燃烧产物中灰多 (与 ADN 比) 且低压下燃烧不稳定, 点火后可能自动熄灭, 而 ADN 推进剂无此类问题。但是 ADN 推进剂的燃速压力指数为 0.92 (AP 推进剂的燃速指数为 0.60), 使得发动机工作不稳定, 因此必须通过改变晶形、添加燃速调节剂或使用其他聚合物来降低燃速压力指数。

美国研究的一种代号为 LMP-101 的 ADN 基单元推进剂^[16], 由 61% 的 ADN, 26% 的水和 13% 的甘油组成, 理论比冲 $2420 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, 绝热火焰温度 1970 K。火箭发动机实验表明这种推进剂点火快, 能量高, 无毒, 燃烧完全且排气清洁, 不污染环境。另一种组成为 GAP/RDX/ADN 的无烟推进剂, 最高比冲可达 $2630 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

5 结束语

综上所述, ADN 具有能量高、感度低、特征信号低、对环境无污染等优点, 符合新型推进剂发展的要求, 有着广泛的应用前景, 但也存在一些缺点, 如成本高、热稳定性差、对潮气和光敏感等, 因此须在合成工艺及配方设计方面作进一步的优化。

参考文献:

- [1] 任务正. 火炸药理论与实践[M]. 中国北方化学工业总公司, 2001. 254-256.
- [2] 王伯周, 张志忠, 朱春华, 等. ADN 的合成及性能研究 (I)[J]. 含能材料, 1999, (4): 145-148.
- [3] 张志忠, 王伯周, 朱春华, 等. ADN 的合成研究 (II)[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 97-99.
- [4] Hatano H. New synthetic method and properties of ammonium dinitramide (ADN)[A]. EuroPyro95 6eongres International de Pyrotechnie[C], 1995.
- [5] Henric Ostmark, et al. ADN: A new High Performance Oxidizer for Solid Propellants[A]. 16th International Symposium on Ballistics[C]. 1996, 285-294.
- [6] Rossi M J, Bottaro J C, McMillen D F. The thermal decomposition of the new energetic material ammoniumdinitramide ($\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) in relation to nitramide (NH_2NO_2) and NH_4NO_3 [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1993, 25: 549-570.
- [7] Bril T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic materials 58. chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature[J]. Combustion and Flame, 1993, 92: 201-216.
- [8] Albert S Twompa. Thermal analysis of ammonium dinitramide(ADN)[A]. 26th Conference of the North American Thermal Analysis Society[C], 1998.
- [9] Zenin. Physics of ADN combustion[A]. 37th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit[C], 1999.
- [10] Korobeinichev O P. Development and application of molecular beam mass-spectrometry to the study of ADN combustion chemistry[A]. 36th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit[C], 1998.
- [11] Price E W. Combustion of propellants with ammonium dinitramide[A]. 34th Joint Propulsion Conference and Exhibit[C], 1998.
- [12] Langlet A, Johansson M. Method of producing prills of ammonium dinitramide(ADN)[P]. WO99/21793.
- [13] Langlet A, Johansson M. Method of producing ADN prills suitable for use in a polymer system[P]. WO99/21794.
- [14] Langlet A, Johansson M. Method of producing ammonium dinitramide(ADN) prills[P]. WO99/21795.
- [15] 马跃, 张海林. 球形二硝酰胺铵研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 25(1): 29-32.
- [16] Anflo K. Development and testing of ADN-based monopropellants in small rocket engines[A]. 36th Joint Propulsion Conference and Exhibit[C], 2000.

Synthesis, Properties and Applications of Ammonium Dinitramide

HE Li-Ming, XIAO Zhong-Liang, JING De-qi, DONG Feng-Yun

(Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Ammonium dinitramide (ADN) has been proved to be a very promising oxidizer in propellant, and has caused people extra attentions in the field of high energy density materials. In this paper, synthesis, properties and application of ADN in propellants are reviewed and discussed in some detail. The data in literature show that ADN possesses advantages of high energy, low signature, and friendly to environment. In comparison with the flake ADN, the prilled ADN is much better in some aspects, such as thermal stability, hygroscopicity and mechanical sensitivity.

Key words: organic chemistry; review; ammonium dinitramide; energetic oxidizer; propellant

* 资料编译 *

纳米铝粉对 RDX、PBX 和 TNT 为基炸药爆轰性能的影响

法国的 French Ministry of Defense 采用传统的速度测量技术研究了含纳米铝粉 RDX/AP 复合炸药的爆轰性能, 且将其与含微米铝粉炸药的爆轰性能进行了比较^[1]。他们还利用传统的压力测量技术进行了空气冲击波实验。通过对含有 100 nm 铝粉和 5 μm 铝粉的 RDX/AP 复合物的感度评估, 他们认为: 在弹道效应、冲击波效应和水下实验效应三方面有所改进; 落锤感度实验证明, 含 100 nm 铝粉的 RDX/AP/Al 复合物感度更高; 含 25% 的 100 nm 铝粉的复合物的爆速略有降低, 而含有较少 100 nm 铝粉的复合物的爆速呈上升趋势。对于含有纳米铝粉的给定复合物, 爆轰曲线的曲率随着纳米铝粉含量的增加而增加。将 LiF 替换为铝粉, 并且将含有惰性 LiF 添加剂的给定复合物作为参照对比, 含铝复合物爆轰曲线的曲率与爆轰前沿中铝的氧化速率有关。铝粒子的直径越小, 爆轰产物的温度越高, 铝粉的氧化速率也越高。

加拿大的 Defense Research Establishment 和 Defense Science and Technology Organization 组织合作评估了含有纳米铝粉的炸药复合物的潜在威力^[2]。他们对添加纳米铝粉和微米铝粉的各种塑料粘结炸药 (PBX) 和 TNT 为基炸药配方的爆轰性能进行了研究, 通过测试爆速、钢板爆痕深度实验、以及测爆热和放出气体组成的爆炸量热实验来表征炸药的爆轰性能。该项研究还通过空中爆炸实验来评估在远声场中能量释放的差异。对于 PBX 炸药, 在含有微米铝粉和纳米铝粉时, 没有观测到很大的差异。对于含 TNT 和 Al 的混合炸药, 用纳米铝粉, 爆速明显提高, 钢板爆痕深度增大, 而爆炸量热实验几乎没有测得多余的能量释放。为了解释这种情况, 他们测试了不同铝粉填充量、各种直径的炸药样品, 结果显示, 添加铝粉时, TNT/Al 混合炸药的临界直径减小, 可见装药直径对性能有一定的影响。TNT 和 Al 混合炸药进一步的水箱实验证实了这个现象。

参考文献:

- [1] Lefrançois Alexandre, LE GALLIC Christian. Expertise of nanometric aluminium powder on the detonation efficiency of explosives. Karlsruhe, Federal Republic of Germany; Energetic Materials Ignition, Combustion and Detonation. 32nd International Annual Conference of ICT, 36 - 12 ~ 3 - 14. 2001.
- [2] Patric Brousseau, Defense Research Establishment. Matthew D. Cliff, Weapons system Division Defense Science and Technology Organization. The effect of ultrafine aluminium powder on the detonation properties of various explosives. Federal Republic of Germany; Energetic Materials Ignition, Combustion and Detonation. 32nd International Annual Conference of ICT, 37 - 1 ~ 37 - 2. 2001.

(高晓敏, 张光全, 李秉仁编译)
