

文章编号:1006-9941(2008)06-0712-04

## 聚氨酯黏合剂包覆球形 ADN 的性能研究

胥会祥, 廖林泉, 刘 愆, 李勇宏, 冉秀伦, 赵凤起

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**为降低球形二硝酰胺铵(ADN)的吸湿性,采用聚氨酯黏合剂对其进行包覆。用扫描电镜(SEM)和称重法分析了包覆后 ADN 的表面形貌和吸湿性,结果表明,聚氨酯黏合剂在 ADN 表面形成絮状的包覆膜,使包覆后 ADN 的吸湿率明显小于包覆前 ADN,在相对湿度 60% 以下,包覆后 ADN 在空气中暴露 30 天时吸湿率仅 0.136%,吸湿率不随时间增加。热分析和机械感度测试表明,聚氨酯黏合剂对 ADN 的熔点、分解峰温、分解热焓的影响较小,但使 ADN 的机械感度增加,包覆前后 ADN 的摩擦感度分别为 30% 和 60%,撞击感度( $H_{50}$ )分别为 30.5 cm 和 27.8 cm。

**关键词:**分析化学; 包覆 ADN; 聚氨酯黏合剂; 吸湿性; 机械感度

**中图分类号:**TJ763; V512; O65

**文献标识码:**A

### 1 引 言

二硝酰胺铵(ADN)是一种有发展前景的固体推进剂用高能氧化剂<sup>[1]</sup>,其与  $AlH_3$ 、 $BeH_2$ 、BN-7、NF 黏合剂等材料配合使用能大幅度地提高推进剂的能量,但 ADN 具有较强的吸湿性,严重制约了其应用。因此,解决 ADN 应用的关键问题是降低其吸湿性。

在降低 ADN 的吸湿性方面,德国的 H. Thomas 与 T. Wlrich<sup>[2]</sup>提出了两条改善其吸湿性的包覆方法。第一种是采用微胶囊的方法对 ADN 进行包覆,第二种方法是先在隔绝湿气的条件下在 ADN 颗粒表面上包覆一层蜡状物的薄层,然后再用氨基树脂进行包覆。美国聚硫橡胶公司采用在 ADN 造粒过程中加入防吸湿剂以降低吸湿性<sup>[3]</sup>。据报道<sup>[4]</sup>,俄罗斯采用包覆的方法降低 ADN 的吸湿性,包覆后 ADN 的吸湿性可降低 50 倍。国内也通过球形化、表面改性、包覆等方法来降低 ADN 的吸湿率。马跃等人<sup>[5]</sup>研究表明,将 ADN 球形化可在一定程度上降低其吸湿性。陈金中等人<sup>[6]</sup>研究表明,采用具有合适亲水亲油平衡值的表面改性剂和反应型的表面改性剂对造粒后的 ADN 进行包覆处理,能使 ADN 的吸湿性明显降低。何金选等人<sup>[7]</sup>采用胺类高氮化合物与 ADN 进行表面化学反应包覆,结果表明,25℃,未处理的 ADN 在相对湿度 76% 下放置,24 h 后完全潮解成黄绿色水溶液,而包覆后的 ADN 在相同条件下放置,3 周后吸湿率为 5% 左右,ADN 产品保持自由流动的固体状态。

由上述报道可见,在相对湿度较高(大于 50%)情况下,球形化或包覆的 ADN 仍存在一定的吸湿性,以上方法虽可在一定程度上改善 ADN 的吸湿性,但与实际应用的要求还有较大的距离。因此,有必要继续深入开展降低 ADN 的吸湿性研究。本实验采用一种聚氨酯黏合剂对 ADN 进行了包覆研究,希望能为 ADN 的应用研究提供借鉴。

### 2 实 验

#### 2.1 包覆 ADN 的制备

包覆前 ADN(纯度  $\geq 98\%$ ,球形化样品)、ADN 纯品(纯度  $\geq 99\%$ )和 N-100 均为西安近代化学研究所自制;四氢呋喃,国产分析纯。

先将聚氨酯黏合剂预聚物(自制)溶解于四氢呋喃溶剂中至饱和,加入固化剂 N-100,搅拌反应 4 h,将适量的包覆前球形化 ADN 加入上述溶液中,搅拌反应 6 h,然后蒸发部分溶剂,析出的聚氨酯黏合剂网络碎片包覆在 ADN 颗粒表面,最后抽滤、洗涤、干燥,可得到包覆处理的 ADN。

#### 2.2 包覆后 ADN 性能表征

吸湿性试验:利用梅特勒型电子分析天平进行吸湿测试,精度 0.0001 g。测试过程中,将 ADN 纯品、包覆前 ADN、包覆后 ADN 分别放入小烧杯,在自然环境下,称重后放在避光的木柜,杯口用纸片覆盖隔尘,定期称量样品质量,观测其吸湿率的变化。吸湿率按下式计算:

$$Q = \frac{\Delta G}{m} \times 100\%$$

式中, $Q$  为一定时间内 ADN 的吸湿率, $\Delta G$  为吸湿增量, $m$  为上述 ADN 样品吸湿前质量。

收稿日期:2008-01-28;修回日期:2008-07-14

作者简介:胥会祥(1974-),博士,从事富燃料推进剂、高能推进剂配方和工艺研究。e-mail: xhx204@yahoo.com.cn

表面形貌分析: 采用日本 JSM-5800 扫描电镜分析包覆 ADN 的表面形貌, 固体粉末涂覆制样。

元素含量采用德国 elementar 公司 Vario III 型有机元素分析仪分析。

差示扫描量热分析 (DSC): 采用 TA 公司 DSC Q200 热分析仪, 升温速率:  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 测试范围: 室温  $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

摩擦感度采用 GJB770A-97 方法 602.1, 测试温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 摆角  $66^{\circ}$ , 表压  $2.45\text{ MPa}$ , 药量  $20\text{ mg}$ , 结果以摩

擦爆炸概率表示; 撞击感度采用 GJB770A-97 方法 601.2, 测试温度  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 落锤  $2\text{ kg}$ , 药量  $20\text{ mg}$ , 结果以  $50\%$  撞击爆炸的特性落高 ( $H_{50}$ ) 表示。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 包覆 ADN 的形貌分析

利用数码相机拍摄包覆后 ADN 的外观状态, 用扫描电镜分析包覆前后 ADN 的微观表面形貌, 分别如图 1、图 2 和图 3 所示。



图 1 包覆后 ADN 的数码照片  
Fig. 1 The digital photograph of ADN after coating

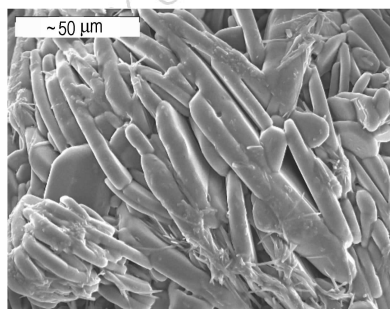


图 2 包覆前 ADN 的 SEM 图 ( $\times 800$ )  
Fig. 2 SEM photograph of ADN before coating ( $\times 800$ )

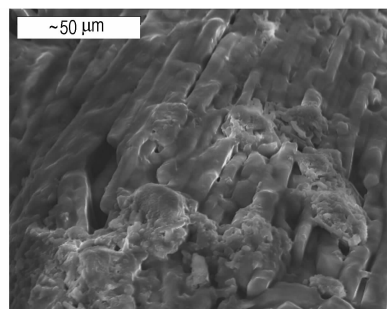


图 3 包覆后 ADN 的 SEM 图 ( $\times 800$ )  
Fig. 3 SEM photograph of ADN after coating ( $\times 800$ )

由图 1 可见, 包覆后 ADN 呈规则颗粒状, 颗粒之间的粘结少, 表面光滑, 具有一定流散性; 由图 2 和图 3 可见, 包覆前, 球形 ADN 颗粒由针状小晶粒熔结形成, 针状晶粒之间存在明显沟槽, 表面存在较多空隙; 包覆后, ADN 颗粒表面、针状晶粒之间的沟槽不明显, 表面空隙较少, 明显存在一些絮状物质, 这是聚氨酯黏合剂所形成的包覆膜, 其将对空气产生良好的隔绝作用。

#### 3.2 包覆 ADN 的包覆层含量分析

包覆前后 ADN 有机元素含量见表 1。在 ADN 的球形化过程中, 加入了醇类的成球剂, 因而包覆前 ADN 中含有少量的 C、H 元素。

表 1 包覆前后 ADN 的有机元素含量

Table 1 Element contents of ADN before and after coated

sample	element content/%		
	N	C	H
ADN before coating	39.02	2.318	3.401
ADN after coating	37.86	3.691	3.524

由于包覆材料中 O、N 元素含量少, 近似认为聚氨酯黏合剂由 C、H 元素组成, 则表中的 N 元素来自 ADN。依据包覆前后 ADN 的有机元素数据, 分别按照 N/C、N/H 的元素摩尔含量比在包覆前后相等的原则, 列出如下等式:

$$\frac{39.02}{2.318} = \frac{37.86}{x}$$

$$\frac{39.02}{3.401} = \frac{37.86}{y}$$

式中,  $x, y$  分别为包覆后 ADN 醇类成球剂中 C、H 元素的百分含量。

根据上式可计算出  $x$  和  $y$  分别为  $2.246\%$  和  $3.294\%$ , 分别与包覆 ADN 中 C、H 元素总的百分含量相减, 得到包覆 ADN 黏合剂中 C、H 元素的百分含量分别为  $1.445\%$  和  $0.23\%$ , 二者相加得到聚氨酯黏合剂包覆层的含量约为  $1.675\%$ 。

#### 3.3 聚氨酯包覆 ADN 对其吸湿率的影响

为研究少量的黏合剂是否能减缓 ADN 的吸湿, 对 ADN 纯品及包覆前后 ADN 进行了吸湿性测试, 结果见表 2。

结果表明, 在  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右、相对湿度  $50\% \sim 60\%$  条件下, 包覆后 ADN 的吸湿率明显小于包覆前 ADN; 随着在空气中暴露时间的增加, 包覆前 ADN 的吸湿率增加最快, 3 天后达到吸湿的平衡点, 包覆后 ADN 的吸湿率主要保持在  $0.200\%$  左右, 在空气中暴露 30 天时吸湿率仅  $0.136\%$ , 可见其表面的聚氨酯黏合剂包覆层达到了隔绝空气中水分的作用, 而 ADN 纯品的吸湿率几乎不随时间变化。

表2 聚氨酯包覆对ADN吸湿率的影响

time /d	T /°C	RH /%	hygroscopicity/%		
			pure ADN	ADN before coating	ADN after coating
0			0	0	0
1	14.0	56.0	-0.307	3.85	0.193
2	13.5	60.0	-0.275	6.69	0.221
3	15.0	60.0	0.230	10.7	0.522
6	13.5	50.0	-0.403	13.2	0.114
10	11.0	50.0	-0.564	10.0	0.0860
15	10.0	60.0	-0.480	9.98	0.172
17	9.0	56.0	-0.468	10.6	0.179
20	9.0	59.0	-0.404	11.7	0.214
24	9.0	60.0	-0.308	(stop measure)	0.243
30	10.0	52.0	-0.526		0.136
31	9.0	54.0	-0.506		0.157
35	7.5	60.0	-0.333		0.286
38	9.0	50.0	0.230		0.600
44	7.5	46.0	-1.00		-0.243
47	8.0	46.0	-1.00		-0.171
78	5.0	45.0	0.0120		0.0177
121	16.0	50.0	0.0279		0.0526
133	18.0	67.0	0.307		0.337
135	18.0	64.0	0.540		0.789
145	18.0	59.0	1.73		2.61
149	23.0	55.0	0.372		0.0351

在10~20℃、相对湿度50%~65%条件下,包覆后ADN的吸湿率增加,可见其吸湿性受温度影响显著,虽然无法与包覆前ADN的吸湿率比较,但在此温度范围,最高的吸湿率2.61%仍小于包覆前ADN在10℃左右的吸湿率平衡点(10.7%),因此,聚氨酯包覆能降低ADN的吸湿率。

由以上结果分析认为,包覆后ADN吸湿率降低可能有两方面原因,一方面,包覆膜减少了ADN暴露于空气中的表面积,且黏合剂网络填补了包覆前颗粒表面的沟槽和空隙,使ADN的比表面积减小。马跃等人的研究中也涉及到ADN比表面积对吸湿性的影响<sup>[5]</sup>,结果表明,大粒径的未经防吸湿处理的球形ADN比小粒径的ADN抗吸湿性稍好,意味着大粒径ADN的比表面积小,吸湿性也小。另一方面,聚氨酯黏合剂在ADN表面形成包覆膜,其由大量的碳氢链软段组成,极性较小,是一种良好的疏水膜,能抑制ADN吸湿。

### 3.4 聚氨酯黏合剂包覆对ADN热分解特性的影响

为了解黏合剂包覆对ADN分解过程的影响,用差示扫描量热法(DSC)对包覆前后ADN热分解过程进行了分析,结果见图4。

由图4可见,包覆后ADN的熔点为91.82℃,比包

覆前的熔点提高0.14℃,分解峰温由187.25℃提高到190.72℃,分解热焓由2096 J·g<sup>-1</sup>提高到2199 J·g<sup>-1</sup>。分析认为,聚氨酯黏合剂抑制ADN的分解,导致分解峰温的升高;而ADN产生的氧化性组分与聚氨酯黏合剂分解产生的还原性组分反应,放热量略高于球形ADN。包覆前后相比可见,聚氨酯黏合剂包覆层对ADN的熔点、分解峰温、分解热焓的影响较小。

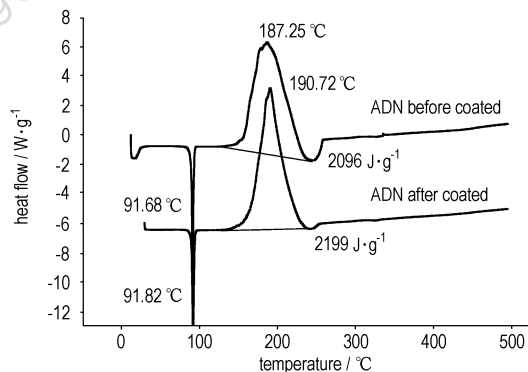


图4 包覆前后ADN样品的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of ADN before and after coating

### 3.5 聚氨酯包覆对ADN机械感度的影响

测试了包覆前后ADN的机械感度,结果见表3。结果表明,经过聚氨酯黏合剂包覆,ADN的摩擦感度增加,撞击感度与包覆处理前相当。结合图3和吸湿率结果,分析认为,包覆前ADN内部存在大量的孔穴和空隙,依据炸药的热点起爆机理,内部空穴易形成爆炸热点,而在聚氨酯黏合剂包覆过程中,内部空穴依然存在,黏合剂将表面的沟槽或孔隙覆盖,将产生更多的爆炸热点,使包覆ADN的机械感度增加。

表3 聚氨酯包覆前后ADN的机械感度

Table 3 Effect of PU coating on mechanical sensitivity of ADN before and after coating

sample	friction sensitivity/%	impact sensitivity $H_{50}$ /cm
ADN before coating	30	30.5
ADN after coating	60	27.8

此外,包覆前ADN较小的机械感度可能与测试过程的吸湿有关,吸湿能降低ADN的感度。由于ADN强烈的吸湿性,在测试过程难以完全隔绝两种样品的吸湿,包覆后ADN吸湿少,水分对结果影响小,反映了样品的真实感度,而包覆前ADN测试过程吸收了一定水分,表面层ADN分子结合了水分子,对球形ADN产生了钝化作用,使测量结果偏小,但其真实机械感度仍较高。在研究中发现,在同一感度测试仪器上,相同样

品在不同时间的测试结果存在较大偏差<sup>[8]</sup>, 因此, 测试环境对 ADN 机械感度的测试结果影响显著, 应用测试结果分析时须考虑 ADN 的吸湿造成的偏差。

总之, 虽然聚氨酯黏合剂包覆 ADN 样品的机械感度高, 但与包覆前 ADN 的安全应用相比<sup>[9-10]</sup>, 推测包覆后 ADN 也能安全应用于炸药和推进剂配方。

#### 4 结 论

(1) 聚氨酯黏合剂在 ADN 表面形成絮状的包覆膜, 含量约为 1.675%; 在 10 °C 左右、相对湿度 50% ~ 60% 条件下, 包覆 ADN 在空气中暴露 30 天时吸湿率仅 0.136%, 吸湿率不随时间增加, 聚氨酯黏合剂包覆显著降低了 ADN 的吸湿性。

(2) 聚氨酯黏合剂包覆层对 ADN 分解过程的熔点、分解峰温、分解热焓影响较小, 使 ADN 的机械感度增加。

#### 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] Thomas H, Whrich T. Production of microencapsulated moisture sensitive propellants, explosives and oxidizing agents comprises wax coating raw material particle; DE19923202A1[P], 23th Nov, 2000.
- [3] Highsmith J K, Mclead C, Waldle R B, et al. ADN manufacturing technology[C]//29th ICT, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 1998, 20-14.
- [4] 赵克熙. 一种新型氧化剂简介[J]. 固体火箭技术, 1991, 14(2): 82-85.
- ZHAO Ke-xi. Brief introduction of a new oxidant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1991, 14(2): 82-85.
- [5] 马跃, 张海林. 球形二硝酰胺铵研究[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(1): 29-32.
- MA Yue, ZHANG Hai-lin. Study on prilled ammonium dinitramide (ADN)[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(1): 29-32.
- [6] 陈金中, 王学敏, 许华新, 等. 二硝酰胺铵(ADN)表面改性研究[C]//ADN合成与应用研讨会论文集. 北京, 2006: 129-132.
- [7] 何金选, 陶永杰. ADN合成研究进展[C]//ADN合成与应用研讨会. 北京, 2006: 53-58.
- [8] 胥会祥, 蔚红建, 孙育坤, 等. 球形 ADN 的特性研究[C]//第 22 届宇航学会会议论文集. 中国成都, 2005: 77-79.
- [9] 胥会祥, 赵凤起, 蔚红建, 等. ADN 推进剂的安全性能研究[C]//ADN合成与应用研讨会. 北京, 2006: 102-105.
- [10] 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.

### Properties of Prilled Ammonium Dinitramide (ADN) Coated by Polyurethane Binders

XU Hui-xiang, LIAO Lin-quan, LIU Qian, LI Yong-hong, RAN Xiu-lun, ZHAO Feng-qi  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The prilled ammonium dinitramide (ADN) was coated by polyurethane binders (PU) for reducing its hygroscopicity. The surface appearance and hygroscopicity of ADN after coating were analyzed by SEM and weighing method. Results show that a kind of floccule of PU is formed on the surface of ADN, which makes the hygroscopicity of ADN after coating less than that before coating evidently. When coated ADN is exposed in the atmosphere for 30 days with the RH less than 60%, the hygroscopicity of coated ADN is only 0.136% and does not increase with the increasing of exposure time. The thermoanalysis and mechanical sensitivity test show that the PU has little effect on the melting point, decomposition peak and enthalpy of coated ADN, but makes the mechanical sensitivity of ADN increase. Friction and impact sensitivity of ADN before and after coated are 30%, 60%, 30.5 cm, and 27.8 cm, respectively.

**Key words:** analytical chemistry; coated ammonium dinitramide; polyurethane binders; hygroscopicity; mechanical sensitivity