

文章编号:1006-9941(2009)01-0095-04

NC/NG 与 ADN 的相互作用

张腊莹¹, 衡淑云¹, 刘子如¹, 张 泉¹, 赵凤起¹, 谭惠民²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:用高压差示扫描量热法(PDSC),热重-微商热重法(TG-DTG),研究了双基粘合剂(NC/NG体系)与二硝酰胺铵(ADN)之间的相互作用。结果表明,(NC/NG)/ADN体系中NG的分解峰由NC/NG中的207.0℃提前至159.8℃,在高压下该分解峰温提前至153.6℃。NC/ADN的分解峰温比NG/ADN提前了4.8℃,而且大部分的ADN没有被NG加速而提前分解,表明NC对ADN的作用比NG更强烈。此外,还用真空安定性试验(VST)评价了NC/NG与ADN的相容性,混合体系的净增放气量大于11 mL,属于严重不相容,证明在90℃下NC/NG与ADN之间也存在强烈的相互作用。

关键词:物理化学; NC/NG体系; 二硝酰胺铵(ADN); 相互作用; 真空安定性试验(VST); 相容性

中图分类号:TJ55; O64

文献标识码:A

1 引言

二硝酰胺铵(ADN),是一种非常适合于高能配方的低特征信号氧化剂。其分子中不含卤素,能量密度高,安全性能好^[1-3],用于推进剂中将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,因而有可能成为新一代推进剂的候选氧化剂之一。

改性双基推进剂是目前使用的固体推进剂中能量最高的一种,若能将ADN加入双基母体,制备出含ADN的改性双基推进剂,有望实现高能低特征信号两大优异性能。由于ADN在应用过程中还存在起始分解温度较低,熔融后即开始缓慢分解,在光照和潮湿的环境下易变质等问题,这些现象说明ADN自身具有较强的反应活性,有关ADN以及双基粘合剂NC和NG的热行为已经有较为充分的研究,其分解机理也有较多报道^[4-8]。ADN基改性双基推进剂涉及到ADN与双基粘合剂体系的相容性,即组分之间的相互作用,这是实际应用中的关键问题,关于它们之间的相互作用已经有人用量气法进行过研究^[9],用量热法对其进行研究还未见报道。因此,本文用更快捷简单的差示扫描量热法对其进行研究,在两种压力状态下,研究了它们之间的相互作用,并通过真空安定性试验评价了双基粘合剂与ADN之间的相容性。

收稿日期:2008-06-19;修回日期:2008-08-25

作者简介:张腊莹(1981-),女,硕士,研究领域为火炸药热化学、热分析。e-mail: zhang.laying@163.com

2 实验部分

2.1 试样

ADN: $[\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2]$,球形化处理,淡黄色细颗粒; NC/NG: 双基粘合剂(1:1质量比),浅棕黄色颗粒; (NC/NG)/ADN: (1:1质量比)混合体系; NC/ADN: (1:2质量比)混合体系; NG/ADN: (1:2质量比)混合体系。

其中,混合样品均是按照比例称取200 mg以上的试样量在玛瑙研钵中进行反复多次的研磨,制成均一的样品进行试验。

2.2 仪器和实验条件

高压差示扫描量热仪(PDSC),为Netzsch DSC 204 HP型,试样量约0.7 mg,普通卷边铝池,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,充压气体为高纯氮气,动态气氛,氮气流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

TA 2950型热重-微商热重仪(TG-DTG),试样量约2 mg,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

真空安定性试验(VST)采用YC-1C型真空安定性试验仪,试样量为0.5 g,混合试样质量比为1:1,实验条件为90℃加热40 h,测量被测试样产生的气体量,计算混合试样净增放气量。

3 结果和讨论

3.1 双基粘合剂与ADN在常压下的相互作用

图1是NC/NG、ADN及(NC/NG)/ADN(1:1质量比,下同)在常压(0.1 MPa)下的DSC曲线,相关特

征量见表1。由图1可见,常压下,ADN单组分在92.1℃时出现了一个熔融吸热峰,在190.5℃时出现一个很明显的分解峰。(NC/NG)/ADN混合体系在92.1℃时也出现了熔融吸热峰,由于ADN的作用使双基粘合剂中的NG分解由在NC/NG中的207℃提前至159.8℃,并且一部分双基粘合剂与ADN一起在193.7℃提前分解,剩余的双基粘合剂在210.8℃时分解。实验发现,(NC/NG)/ADN混合体系的初始分解温度 T_0 比它们单组分的 T_0 大大提前(比ADN提前19.9℃,比NC/NG提前40.9℃)。DSC的结果说明,NC/NG与ADN之间存在相互作用。

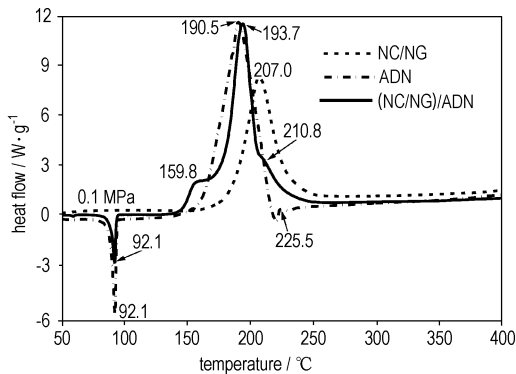


图1 NC/NG、ADN和(NC/NG)/ADN在0.1 MPa的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of NC/NG, ADN and (NC/NG)/ADN at 0.1 MPa

图2是NC/NG、ADN及(NC/NG)/ADN的TG-DTG曲线,相关数据见表1。由图2可知,双基粘合剂有两个质量损失峰(DTG),147.6℃的DTG峰是由NG的气化或挥发产生的,215.3℃的DTG峰来自NC和剩余部分NG的分解,这是与双基粘合剂的DSC分解峰(207.0℃)对应。从ADN的DTG峰看,190.3℃时有一个很明显的DTG峰,这与ADN的DSC分解峰(190.5℃)相对应。混合体系的质量损失(TG曲线)分为三个阶段,这也与上述DSC(0.1 MPa)的结果是一致的,除了混合体系中属于NG分解或挥发的DTG峰温较

双基粘合剂的有所提前外,混合体系主分解DTG峰也比两个组分的提前,峰形变窄。这说明与常压DSC的结果一样,体系组分之间有较强烈的相互作用。

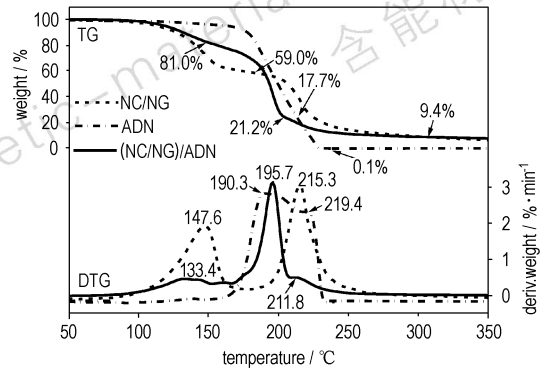


图2 NC/NG、ADN和(NC/NG)/ADN的TG-DTG曲线

Fig.2 TG-DTG curves of NC/NG, ADN and (NC/NG)/ADN

3.2 双基粘合剂与ADN在高压下的相互作用

图3分别是NC/NG、ADN及(NC/NG)/ADN(1:1)在4 MPa下的DSC曲线,相关特征量见表2。在4 MPa下,ADN单组分和双基粘合剂的放热分解峰温 T_p 分别为185.0℃和198.7℃,混合体系产生的两个分解峰分别在153.6℃和174.0℃,同时,比较 T_0 可知,混合体系的 T_0 值也比ADN单组分提前了14.6℃,而比双基粘合剂提前34.4℃(见表2)。可见混合体系中双基粘合剂和ADN之间发生了强烈的相互作用。这可以认为是由于ADN的促进作用使NG在153.6℃时提前分解,同时又因为双基粘合剂与ADN的互相促进,使ADN与NC/NG共同提前到174.0℃时分解。说明双基粘合剂不但自身加速了分解,也加速了ADN的热分解。显然这是因为压力升高,抑制了双基粘合剂中NG及初始分解气相产物(尤其是强氧化性的氮氧化物)的逸出,使它们在凝聚相的浓度提高,同时高压也加剧了反应体系的热反馈,这些都加速了混合体系的分解过程,使双基粘合剂和ADN的分解都向低温方向移动。

表1 NC/NG、ADN和(NC/NG)/ADN在0.1 MPa的DSC和TG-DTG特征量

Table 1 DSC and TG-DTG characteristic values of NC/NG, ADN and (NC/NG)/ADN at 0.1 MPa

system	DSC				TG-DTG				
	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$M_1/\%$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$M_2/\%$	$T_{p3}/^\circ\text{C}$	$M_3/\%$
NC/NG	186.0	207.0	-	147.6	41.0	215.3	90.6	-	-
ADN	165.0	190.5	-	190.3	82.3	219.4	99.9	-	-
(NC/NG)/ADN	145.1	159.8	193.7	133.4	19.0	195.7	78.8	211.8	90.6

Note: T_0 is decomposition onset temperature, T_p is decomposition peak temperature, M is mass-loss percent.

表 2 NC/NG、ADN 和 (NC/NG)/ADN 在 4 MPa 下的 DSC 特征量

Table 2 DSC characteristic values of NC/NG, ADN and (NC/NG)/ADN at 4 MPa

system	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$
NC/NG	183.2	198.7	-
ADN	163.4	185.0	-
(NC/NG)/ADN	148.8	153.6	174.0

Note: T_o is decomposition onset temperature, T_p is decomposition peak temperature.

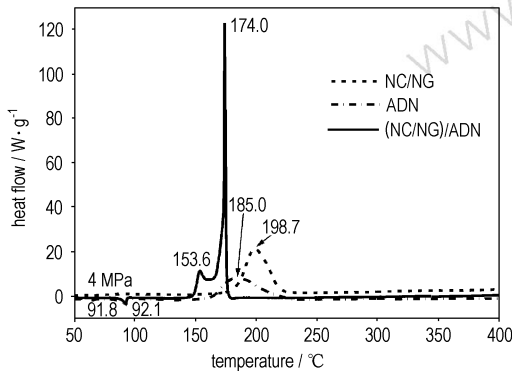


图 3 NC/NG、ADN 和 (NC/NG)/ADN 在 4 MPa 下的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of NC/NG, ADN and (NC/NG)/ADN at 4 MPa

3.3 NG 和 NC 与 ADN 的相互作用

为了进一步说明双基两组分 NG 和 NC 在 (NC/NG)/ADN 混合体系分解过程中各自所起的作用,还分别考察了 NG 和 NC 与 ADN 的相互作用。图 4 是 NC、NG、NC/ADN (1 : 2)、NG/ADN (1 : 2) 和 (NC/NG)/ADN (1 : 1) 在 4 MPa 下的 DSC 曲线。

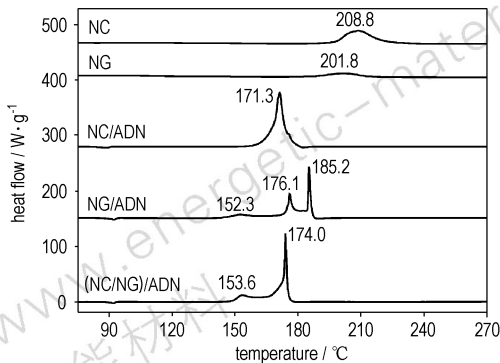


图 4 NC、NG、NC/ADN、NG/ADN 和 (NC/NG)/ADN 在 4 MPa 下的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of NC, NG, NC/ADN, NG/ADN and (NC/NG)/ADN at 4 MPa

由图 4 可知,NC/ADN 混合体系只在 171.3 °C 时有单一的放热分解峰,与两组分本身的放热分解峰 (NC 单组分的分解峰为 208.8 °C,ADN 单组分的分解峰为 190.5 °C) 相比都有较大幅度的提前,可见 NC 与 ADN 之间有较强烈的作用。

NG/ADN 混合体系在 152.3 °C、176.1 °C 和 185.2 °C 分别出现了三个放热分解峰,该体系在 152.3 °C 的 DSC 放热峰以及 (NC/NG)/ADN 体系 DSC 上的 159.8 °C (0.1 MPa) 和 153.6 °C (4 MPa) 放热峰,都是由于 ADN 的作用使部分 NG 提前分解之故。另外部分 NG 与部分 ADN 在 176.1 °C 时一起分解,比 NC/ADN 的分解峰温推迟了 4.8 °C,185.2 °C 的分解峰是剩余 ADN 的分解,与 ADN 单组分的分解峰温 185.0 °C (见图 3) 比较,可见大部分的 ADN 没有被 NG 加速而提前分解。

以上两个单组分与 ADN 组成体系的高压 DSC 结果说明 NC 对 ADN 的作用比 NG 更强烈。

3.4 NC/NG 与 ADN 的相容性

真空安定性试验 (VST) 以材料的质量比为 1 : 1,在真空状态下规定的反应温度和加热时间内,测量混合物的净增放气量来评价两者的反应能力。计算公式为:

$$R = C - (A + B)$$

式中, R 为混合物的净增放气量, mL; C 为混合物放气量, mL; A 、 B 为单独组分放气量, mL。混合物的净增放气量 R 值愈大反应性愈强,当 R 值超过一定值时,即可确认两种材料是不相容。

为了验证热分析结果,对混合体系进行了真空安定性试验,比较混合体系放气量的变化,结果见表 3,表中相容性的判据是 $R < 0.60$ mL 相容, $0.60 \text{ mL} \leq R \leq 1.00$ mL 中等反应, $R > 1.00$ mL 不相容^[10]。表 3 数据表明,双基粘合剂与 ADN 混合体系放气量很大,超出测量范围。按照相容性评价标准,双基粘合剂与 ADN 之间是不相容的。这说明在较低的温度 (90 °C) 下双基粘合剂 (NC/NG) 与 ADN 之间也存在强烈的相互作用。

表 3 NC/NG、ADN 和 (NC/NG)/ADN 真空安定性试验结果
Table 3 VST results of NC/NG, ADN and (NC/NG)/ADN

system	experiment condition	volumes of gas product /mL	R /mL	rating
ADN	90 °C, 40 h, 0.5 g	0.47	-	-
NC/NG	90 °C, 40 h, 0.5 g	0.56	-	-
(NC/NG)/ADN	90 °C, 40 h, 0.5 g : 0.5 g	over range	> 11	incompatible

4 结论

(1) 常压下,双基粘合剂与 ADN 之间存在着相互作用,混合体系中的 ADN 使双基粘合剂中 NG 的 DSC 放热分解峰温和初始分解温度提前,并且一部分双基粘合剂与 ADN 一起提前分解。TG-DTG 试验有同样的结果。高压下,分解气相产物的逸出被抑制,增强了强氧化性产物(如氮氧化物)对反应体系的催化作用,以及热反馈在高压下的加强,都使这种相互作用更强烈。

(2) NC/ADN 的分解峰温比 NG/ADN 提前了 4.8 °C,而且大部分的 ADN 没有被 NG 加速而提前分解,表明 NC 对 ADN 的作用比 NG 更强烈。

(3) 双基粘合剂与 ADN 之间是不相容的,这说明在 90 °C 下双基粘合剂(NC/NG)与 ADN 之间也存在强烈的相互作用。

参考文献:

- [1] LIU Zi-ru, LUO Yang, YIN Cui-mei, et al. Thermal behavior of a new energetic material: Ammonium dinitramide [C] // Proc. 26th International Pyrotechnics Seminar, October 1-4, 1999, Nanjing, Jiangsu, China, 326 - 333.
- [2] Lobbecke S, Krause H H, Pfeil A. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition [J]. *Propell Explo Pyrote*, 1997, 22: 184 - 188.
- [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*, 2005, 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.
- [4] Chen J K, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 50. kinetics and mechanism of nitrate ester polymers at high heating rates by SMATCH/FTIR spectroscopy [J]. *Combust Flame*, 1991, 85: 479 - 488.
- [5] LIU Zi-ru, LUO Yang, YIN Cui-mei, et al. Thermal behavior of a new energetic material-ammonium dinitramide [C] // Proc. 26th International Pyrotechnics Seminar, October 1-4, 1999, Nanjing, Jiangsu, China, 326 - 333.
- [6] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature [J]. *Combustion and Flame*, 1993, 92: 178 - 186.
- [7] Pavlov A N et al. Thermal decomposition of ammonium dinitramide and mechanism so anomalous decay of dinitramide salts [J]. *Russ Chem Bull*, 1999, 48(1): 50 - 54.
- [8] 刘艳. 热分析技术在研究含能材料热分解化学中的新应用 [D]. 北京: 中国兵器科学研究院, 2003.
LIU Yan. New application of thermal analysis technique on investigation of energetic material decomposition chemistry [D]. Beijing: Chinese Arms Science Institute, 2003.
- [9] 何少蓉, 张林军, 衡淑云, 等. 量气法研究 ADN 与 (NC + NG) 的相互作用 [J]. *含能材料*, 2008, 16(2): 225 - 228.
HE Shao-rong, ZHANG Lin-jun, HENG Shu-yun, et al. Study on interaction of ADN and (NC + NG) by gasometric method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 225 - 228.
- [10] GJB 737. 13 - 1994 Compatibility test pressure transducer method [S].

Interaction of NG/NC with ADN

ZHANG La-ying¹, HENG Shu-yun¹, LIU Zi-ru¹,
ZHANG Gao¹, ZHAO Feng-qi¹, TAN Hui-min²

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

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The interactions of double-base component mixture of nitroglycerin and nitrocellulose (NC/NG) with ammonium dinitramide (ADN) were investigated by pressure differential scanning calorimetry (PDSC), thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG) and vacuum stability test (VST). The results show that the decomposition exothermic peak temperature of NG in the NC/NG is 207.0 °C, but drops down to 159.8 °C in the (NC/NG)/ADN system. The peak temperature drops down further to 153.6 °C at high pressure. The decomposition peak temperature of NC/ADN is a drop in 4.8 °C by comparison with NG/ADN. The greater part of ADN is not accelerated to promote decomposition by NG. It is shown that the effect of NC to ADN is strongly than NG to ADN. Besides, the compatibility between NC/NG and ADN was evaluated by VST. The increase volume of gas products for mixed system is more than 11 mL, and is of "excessive" rating. It is proved that a strong interaction of NC/NG with ADN occurs also at 90 °C.

Key words: physical chemistry; NC/NG system; ammonium dinitramide (ADN); interaction; vacuum stability test (VST); compatibility