

文章编号: 1006-9941(2011)04-0373-04

# 草酸偏二甲胂的合成与稳定性研究

慕晓刚, 苟小莉, 刘祥萱, 张有智

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 研究了利用报废液体推进剂偏二甲胂合成草酸偏二甲胂, 并采用元素分析、FT-IR 红外光谱分析、 $^1\text{H}$  NMR 核磁共振波谱分析、DSC 热分析、紫外可见分光分析等方法对其进行了分析表征。结果表明, 草酸偏二甲胂合成工艺简单、安全高效, 其熔点为  $143 \sim 146\text{ }^\circ\text{C}$ , 初始分解温度约为  $180.36\text{ }^\circ\text{C}$ , 具有良好的热稳定性和水溶液稳定性, 相比液体偏二甲胂, 草酸偏二甲胂更安全、更容易贮存, 为处理报废偏二甲胂提供了新的发展方向。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 草酸偏二甲胂; 合成; 稳定性; 再利用

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.004

## 1 引言

偏二甲胂(UDMH), 作为一种性能优良的液体火箭推进剂, 在国防和航天科技领域都有着广泛的应用。然而, 偏二甲胂在长期贮存、使用过程中, 由于贮库温湿度、日常维护保养、化验取样、多次转注等因素, 导致性能指标下降甚至报废, 而且数量很大。由于其属于易燃、易爆、易挥发的高毒化学危险品, 且具有致突变性和可能致癌作用的风险<sup>[1-3]</sup>, 对人类和环境会构成严重威胁。因此对于报废的偏二甲胂如果不及时处理, 不仅不安全, 而且占用大量人力、物力和财力。解决这一难题, 必须要寻求具有实际应用前景的新途径。

国外在报废偏二甲胂的再利用方面, 只有美国和俄罗斯等航天大国做了很多的研究<sup>[4-7]</sup>, 但大多都停留在实验室阶段, 且应用较少。国内大多则采用返厂精馏再生或露天焚烧等传统方法进行处理。本文在研究偏二甲胂自身性质的基础上发现, 液体偏二甲胂在无水乙醇作溶剂时, 与草酸可以很容易的生成固体草酸偏二甲胂。相比液体偏二甲胂, 固体草酸偏二甲胂稳定性好, 存放条件要求低, 更容易贮存。在需要的时候, 还可做逆向处理重新转化成液体偏二甲胂。同时, 草酸偏二甲胂还具有很大的应用价值, 利用它可以合成出性能优良的双子表面活性剂<sup>[8]</sup>, 而且它在核燃料后处理 Purex 流程中还具有应用价值<sup>[9]</sup>, 可以作为偏二甲胂的再利用方

法。因此, 本研究围绕草酸偏二甲胂的合成, 通过 DSC 和 TGA 对其熔点和热稳定性进行了测定, 并用紫外-可见吸收光谱法对其在水溶液中的稳定性进行了分析。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

仪器: UV-1601PC 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司), FT-IR 红外光谱仪(美国尼高丽公司), DSC822 差示扫描量热仪(瑞士梅特勒公司), INOVA400 核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司), TGA-50 热重分析仪(日本岛津公司), Vario ELIII 型元素分析仪(德国 elementar 公司)。

药品与试剂: 偏二甲胂(含量大于 97%), 草酸(分析纯), 无水乙醇(分析纯)。

### 2.2 实验原理

偏二甲胂是有机弱碱, 草酸是有机二元弱酸, 根据酸碱反应的基本原理, 二者很容易反应生成偏二甲胂草酸盐。同时, 利用偏二甲胂草酸盐在无水乙醇中的难溶性, 可制备草酸偏二甲胂晶体。该反应方程式为

$$2(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 + \text{HOOC}-\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HOOC}-\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2$$

### 2.3 实验方法

(1) 草酸晶体结晶水的去除称取一定量草酸晶体, 置于表面皿内, 在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温干燥, 每 10 min 翻动一次, 干燥 30 min。然后取出放干燥器中冷却至室温称量, 检查是否脱水完全。若不完全, 则继续干燥

收稿日期: 2010-10-15; 修回日期: 2011-03-15

作者简介: 慕晓刚(1981-), 男, 博士, 主要从事特种燃料分析检测与安全防护技术。e-mail: mux2001@163.com

脱水,直至脱水完全。

### (2) 草酸偏二甲胂制备

按物质的量之比  $n(\text{偏二甲胂})/n(\text{草酸})=2$ , 称取一定量的偏二甲胂于一密闭反应器内, 称取一定量的草酸晶体(或去除结晶水的草酸)加入适量无水乙醇配制饱和溶液。在常温下, 将饱和草酸无水乙醇溶液加入盛偏二甲胂反应器内, 并不断搅拌。待晶体析出后静置、抽滤, 并用无水乙醇洗涤晶体 2~3 次, 然后将晶体在 60 °C 下干燥 2~3 h, 冷却称重, 得草酸偏二甲胂白色针状晶体。

### (3) 草酸偏二甲胂重结晶

因为原料偏二甲胂中含有少量的二甲胺<sup>[10]</sup>, 所以按上述方法制备的草酸偏二甲胂会含有少量的二甲胺的草酸盐等杂质, 可通过重结晶除去, 以获得高纯度草酸偏二甲胂, 用于结构鉴定和性能表征。

草酸偏二甲胂的重结晶: 在  $T=60\text{ °C}$  条件下, 将产品草酸偏二甲胂溶于体积分数为 50% 无水乙醇水溶液, 配制成饱和溶液, 然后将之置于 -15 °C 冰箱内冷却 30 min, 迅速减压抽滤, 产物置于 60 °C 烘箱干燥 2 h, 冷却称重, 收率可达 78.3%。产品置于玻璃瓶内, 密封保存。

## 3 结果与讨论

### 3.1 草酸偏二甲胂结构表征

#### 3.1.1 元素分析和红外光谱分析

采用 elemental Vario ELIII 型元素分析仪对产物进行元素分析(%): C(33.73), N(26.38), H(8.28); 理论计算值(%): C(33.96), N(26.42), H(8.49)。理论值和实测值基本相符。

使用 FT-IR 型红外光谱仪, 采用 KBr 压片法对重结晶的草酸偏二甲胂晶体进行红外光谱分析, 得红外光谱, 如图 1 所示。对图 1 进行分析得出, 3431.63  $\text{cm}^{-1}$  为 N—H 伸缩振动峰, 2727.96  $\text{cm}^{-1}$  为 C—H 伸缩振动峰, 1723.30  $\text{cm}^{-1}$  为 C=O 伸缩振动峰, 1627.07  $\text{cm}^{-1}$  是由 N—H 弯曲振动引起的, 1205.04  $\text{cm}^{-1}$  为 C—N 伸缩振动峰, 718.82  $\text{cm}^{-1}$  为 N—H 的面外弯曲振动峰。

可以看出, 红外光谱的测试结果与草酸偏二甲胂预期的结构相一致。

#### 3.1.2 核磁共振谱图分析

以氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标物, 对重结晶后的草酸偏二甲胂进行  $^1\text{H}$  NMR 核磁共振波谱分析, 结果如图 2 所示。

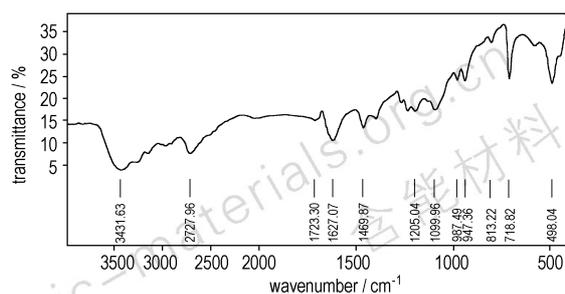


图 1 草酸偏二甲胂的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of UDMH oxalate

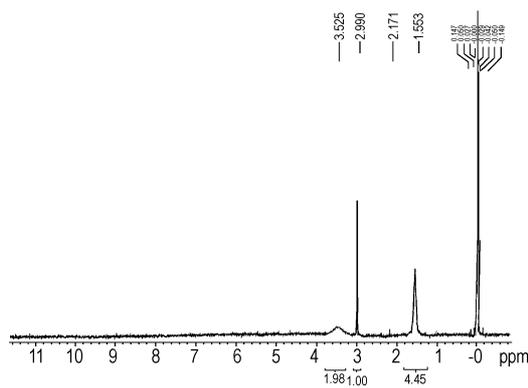


图 2 草酸偏二甲胂核磁共振波谱

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR of UDMH oxalate

对图 2 所示的核磁共振波谱图进行分析可以得出,  $\delta=3.525$  处为  $-\text{NH}_2$  中的质子峰,  $\delta=2.990$  处为  $-\text{CH}_3$  的质子峰, 草酸偏二甲胂不含  $-\text{COOH}$  基团, 因为  $-\text{COOH}$  上的质子受吸电子基团  $-\text{COO}$  的影响而显著地移向低场, 其化学位移  $\delta=9.7\sim 14.5$ 。而在图 2 中,  $\delta=9.7\sim 14.5$  范围内没有出现质子峰。这表明, 草酸与偏二甲胂发生酸碱反应,  $-\text{COOH}$  上的质子转移到  $-\text{NH}_2$  上。

### 3.2 草酸偏二甲胂稳定性

#### 3.2.1 熔点的测定

用差示扫描量热仪(DSC)对草酸偏二甲胂的熔点进行了测试, 结果如图 3 所示, 多次实验得出草酸偏二甲胂的熔点约为 143~146 °C。熔融峰的宽窄可以用来表征物质的纯度, 如果物质纯度较好, 熔融峰较窄, 反之则较宽。从图中可以看到, 产品有较高的纯度。

#### 3.2.2 热稳定性的测定

用热重法(TGA)对草酸偏二甲胂的热稳定性进行表征, 测得的热重曲线如图 4 所示。

由草酸偏二甲胂的热重曲线可以看出, 草酸偏二甲胂在受热过程中经历了两个失重阶段。其中, 第一个失重阶段的失重率约为 9.08%, 116.87 °C 处失重

速度最大,失重曲线相对比较平坦,可以推断该过程为失水阶段,这是由于草酸偏二甲肼极易吸潮,在测定过程中难免会吸收环境中的水分,也可能跟原料草酸中的2个结晶水在前期未完全脱除有关。第二个失重阶段为产物的分解阶段,失重率为86.11%,DTG曲线显示在199.19℃处,失重速度最快,分解的外推起始温度约为180.36℃。因此,草酸偏二甲肼有较好的热稳定性。

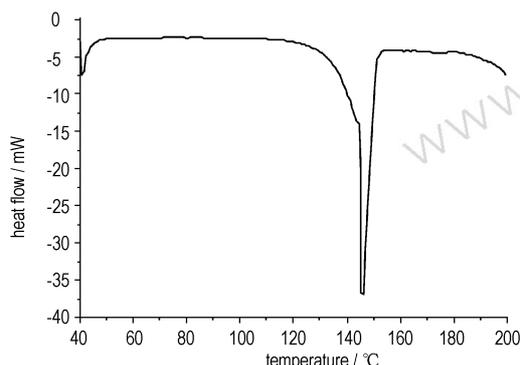


图3 草酸偏二甲肼的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of UDMH oxalate

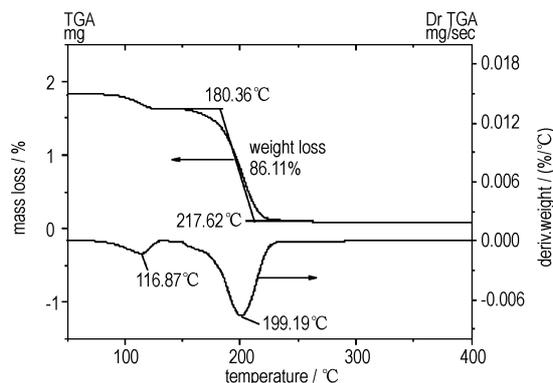


图4 草酸偏二甲肼的 TG/DTG 曲线

Fig.4 TG/DTG curves of UDMH oxalate

### 3.2.3 水溶液的稳定性

称取一定量草酸偏二甲肼晶体,用蒸馏水配制成饱和溶液,置于密闭透明玻璃容器内,在室温条件下,避免阳光照射,容器内固定放置一经蒸馏水润湿的pH试纸并避免使试纸接触溶液及容器内壁,每隔一段时间观察溶液和试纸颜色,并用UV-1601PC紫外可见分光光度计在 $\lambda = 204 \text{ nm}$ 处测试首末溶液(用蒸馏水稀释相同倍数)的吸光度。结果见表1。

实验结果表明,草酸偏二甲肼饱和水溶液在室温下,密闭放置3d后,仍可以稳定存在,从而说明草酸偏二甲肼水溶液具有良好的贮存稳定性。

表1 草酸偏二甲肼水溶液的稳定性

Table 1 Stability of aqueous UDMH oxalate solution

time/h	color of solution	color change of indicator paper	absorbance
0	colorless	no change	0.2536
12	colorless	no change	-
24	colorless	no change	-
48	colorless	no change	-
72	colorless	no change	0.2536

## 4 结论

针对报废偏二甲肼再利用难题,本研究将其合成了草酸偏二甲肼,该方法合成工艺简单、安全高效,且具有良好的稳定性。相比偏二甲肼,草酸偏二甲肼更安全、更容易贮存。加之其在表面活性剂合成及核燃料后处理Purex流程中的应用,因此,草酸偏二甲肼的合成为解决报废偏二甲肼难处理问题提供了新的且具有实用价值的新方向。

### 参考文献:

- [1] Zelnick S D, Mattie D R, Stepaniak P C. Occupational exposure to hydrazines: treatment of acute central nervous system toxicity [J]. *Aviation Space and Environmental Medicine*, 2003, 74 (12): 1285-1291.
- [2] Fedorov L A. Liquid missile propellants in the former Soviet Union [J]. *Environmental Pollution*, 1999, 105(2): 157-161.
- [3] Cathum S, Ananieva L, Ladanowski C, et al. Gas chromatography mass spectrometric determination of unsymdimethylhydrazine in soil and water by derivatization with aromatic aldehydes [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1998, 76(3): 680-685.
- [4] Russell W Johnson, Brent S DeFeo, Francis S Lupton, et al. Disposal of hydrazine propellants; USP5498401 [P]. 1996.
- [5] Ken Sendelsky, Brent S DeFeo, Russell W Johnson, et al. System and method for disposal of hydrazine propellants and other energetic materials; USP5929282 [P]. 1999.
- [6] Speciality Chemicals Magazine Group. Hydrazine derivatives for pharmaceutical applications [J]. *Speciality Chemicals Magazine*, 2004, 24(5): 13.
- [7] Fomina A N, Gostevskii B A, Mirsokv R G, et al. Hydrosilylation of methylhydrosilyl derivatives of 1, 1-dimethylhydrazine [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2002, 72(1): 53-54.
- [8] 苟小莉, 王焯军, 刘祥莹. 含酰氨基双子表面活性剂的合成与稳定性研究 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2008, 6(4): 46-48. GOU Xiao-li, WANG Xuan-jun, LIU Xiang-xuan. Synthesis and stability of gemini surfactant with amido [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2008, 6(4): 46-48.
- [9] 张有智, 王焯军, 李正莉, 等. 草酸偏二甲肼洗涤PUREX流程污溶剂中的Zr和HDBP [J]. *核化学与放射化学*, 2007, 29(3): 161-165. ZHANG You-zhi, WANG Xuan-jun, LI Zheng-li, et al. Investigation on clean-up of Zr and HDBP in PUREX process with UDMH oxalate [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2007, 29 (3): 161-165.
- [10] GJB753-89 偏二甲肼 [S]. 1989.

## Synthesis and Stability of UDMH Oxalate

MU Xiao-gang, GOU Xiao-li, LIU Xiang-xuan, ZHANG You-zhi

(The Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) oxalate was synthesized using waste UDMH, and its structure was identified by element, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR, DSC and UV analysis. The results show the melting point of UDMH oxalate is about 143 – 146 °C and its decomposition temperature is about 180.36 °C. Its synthesis is simple, safe and efficient. Compared to liquid UDMH, solid UDMH oxalate has better thermal and aqueous solution stability and is easily stored, which is a new way to reuse the waste of UDMH.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnic technology; UDMH oxalate; synthesis; stability; reuse

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.004



### 《含能材料》被评为“RCCSE 中国核心学术期刊”

在近期公布的第二届中国学术期刊评价结果(2011 – 2012)中,《含能材料》被中国学术期刊评价委员会评为“RCCSE 中国核心学术期刊”。

“RCCSE 中国核心学术期刊”是继北京大学“中文核心期刊”和“中国科技核心期刊”之后国内推出的又一大核心期刊评价体系,由中国科学评价研究中心与武汉大学图书馆共同研制,以分类评价与多元指标的评价原则,将 6400 种学术期刊(包括自然科学与人文科学)纳入评价,采用基金论文比、总被引频次、影响因子、Web 即年下载率、权威数据库收录、专家定性六个指标,按各期刊的综合评价得分排序依次分为 A +、A、A –、B +、B、C6 个等级,系统评价中国学术期刊的质量、水平和学术影响力。结果共有 1273 种学术期刊进入核心区。

近年来,《含能材料》先后被《中文核心期刊要目总览》、中国科技论文统计源数据库(中国科技核心期刊)、RCCSE 中国核心学术期刊收录,这离不开含能材料领域相关专家、作者、读者的支持。在此,我们再一次向所有关心帮助本刊的专家、作者、读者表示衷心的感谢!

(《含能材料》编辑部 供稿)