

文章编号: 1006-9941(2016)11-1093-04

## 二硝酰胺盐的放大合成工艺及性能表征

雷 晴, 卢艳华, 何金选

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 为安全、高效地制备二硝酰胺盐产品,以氨基磺酸铵作为前体,经硝硫混酸低温硝化,该反应液与含脒基脲的惰性溶液进行中和反应得到 N-脒基脲二硝酰胺盐(FOX-12),再经离子交换反应制得二硝酰胺钾(KDN)和二硝酰胺铵(ADN)。用元素分析、红外、密度、DSC 和感度测试进行了 FOX-12、KDN 和 ADN 的表征和性能测试。结果表明,实验过程中水解温度稳定在 30~45℃,实现了 FOX-12、KDN 和 ADN 的合成工艺放大。表征数据与文献值一致。粗品纯度均大于 98%; FOX-12、KDN 和 ADN 的熔点分别为 212, 128, 92℃。FOX-12、KDN 的感度低于 RDX, ADN 的感度与 RDX 相当。

**关键词:** N-脒基脲二硝酰胺盐; 二硝酰胺钾; 二硝酰胺铵; 放大工艺; 表征

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

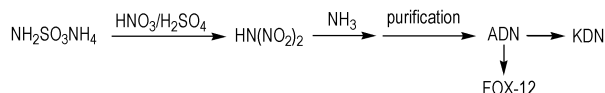
**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.011

### 1 引言

二硝酰胺盐不含卤素,可作为环境友好高能低特征信号推进剂的氧化剂,是目前推进剂研究的热点。N-脒基脲二硝酰胺盐(FOX-12)具有燃烧产物环境友好、产气量大、燃烧稳定、燃速对温度和压力的依赖性小等诸多优点,已在安全气囊气体发生器领域得到应用,也可作为低特征信号推进剂组分<sup>[1-2]</sup>。二硝酰胺钾(KDN)是在推进剂和烟火剂领域中有潜力的无机氧化剂,可以作为硝酸铵(AN)的相稳定剂<sup>[3]</sup>,可替代硝酸钾作为含能烟火剂<sup>[4]</sup>,也可作为制备其他二硝酰胺金属盐或非金属盐的中间体<sup>[5-6]</sup>。二硝酰胺铵(ADN),作为氧化剂取代推进剂配方中的 AP,预估航天运载火箭的运载能力将会提升约 8%,实现燃烧的低特征信号;超纯的 ADN 制备技术推动了 ADN 基液体推进剂的研制,瑞典已成功应用于近地轨道 PRISMA 卫星导航推进器<sup>[7-8]</sup>。

早期文献<sup>[9]</sup>报道的合成二硝酰胺盐的方法主要是以二硝酰胺铵(ADN)为前体,通过离子交换反应得到 KDN 或 FOX-12,见 Scheme 1。而 ADN 制备方法

中最受关注是混酸硝化法,即将氨基磺酸铵混酸硝化后将中间体二硝酰胺酸  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  与硝硫混酸的混合物倒入冰水中后用氨水中和,造成氨中和反应后的混合物(包括 ADN、硝酸铵、硫酸铵)溶解在同一溶剂中而成为溶液,使分离提纯 ADN 过程十分繁琐,不利于工业放大,因此一直以来 ADN 的合成规模及成本制约着其他二硝酰胺盐的制备及应用。



**Scheme 1** Synthetic route of dinitramide salt<sup>[9]</sup>

瑞典专利<sup>[10]</sup>报道了一种新型的合成二硝酰胺盐的方法,即将氨基磺酸铵混酸硝化后倒入双氰胺水溶液或脒基脲悬浮液中,过滤即得二硝酰胺盐。该方法制备的缺点是放热量非常大,温度会升至 70℃ 以上甚至达到水的沸点,试验危险性增大;部分脒基脲没有完全溶解使得水解后所得产品杂质含量较高。本研究针对该缺点改进了文献<sup>[10]</sup>的工艺路线,将脒基脲溶解于惰性溶剂中,将完成硝化反应后的硝化液倒入配制好的惰性溶液中以期平稳、高效的制备二硝酰胺盐产品。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂

脒基脲溶液: 自制; 发烟硝酸、发烟硫酸: 分析

收稿日期: 2016-04-19; 修回日期: 2016-06-06

基金项目: 总装备部预先研究项目(51328050204)

作者简介: 雷晴(1981-),女,高级工程师,主要从事含能材料制备研究。  
e-mail: leiqing369@163.com

通信联系人: 雷晴(1981-),女,高级工程师,主要从事含能材料制备研究。  
e-mail: leiqing369@163.com

纯, 国药集团; 氨基磺酸铵: 分析纯, 天津基准试剂公司; 氢氧化钾、硫酸铵、*N,N*-二甲基甲酰胺、丙酮、异丙醇、石油醚: 分析纯, 广东汕头西陇化工厂。

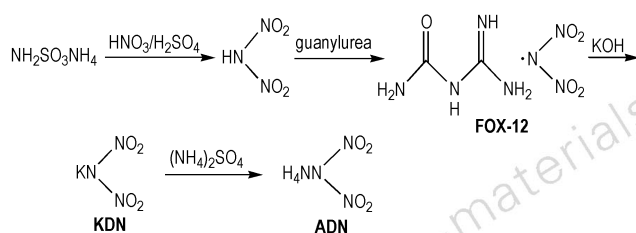
## 2.2 仪器及实验条件

红外测试采用德国 Bruker 公司 EQU INOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪。纯度测试采用美国 waters 2695 型高效液相色谱仪。元素分析测试采用 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪。热分析测试采用美国 TA 公司 SDT Q600 差热-热重联用仪, 测试条件: 氮气气氛, 流速  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。密度测试依据 GB/T4472-2011, 测试条件:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

撞击感度测试依据 GJB5891.22-2006, 采用 WL-1 型落锤撞击感度仪测试, 测试条件: 药量 20 mg, 锤重 98.00 N。摩擦感度测试依据 GJB5891.24-2006, 采用 WM-1 型摩擦感度仪测试, 测试条件: 药量 20 mg, 摆角  $90^\circ$ , 压强 3.92 MPa。静电感度测试依据 GJB5891.27-2006, 采用 WJ-1 型静电感度仪测试, 测试条件: 药量 20 mg, 电容  $3 \times 3900 \text{ pF}$ , 针距 0.5 mm。

## 2.3 合成路线

以氨基磺酸铵为前体经过混酸硝化后, 倒入含脘基脘的惰性溶剂中, 沉淀出 *N*-脘基脘二硝酰胺盐 (FOX-12), 再经过离子交换反应得到二硝酰胺钾 (KDN)、二硝酰胺胺 (ADN)。具体见 Scheme 2。该路线的水解过程温度能够保持在  $30 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ , 安全性及可操作性强, 所得产品纯度较高, 并实现了三种二硝酰胺盐的公斤级放大, 为二硝酰胺盐类化合物的应用奠定了基础。



Scheme 2 Synthetic route of dinitramide salts (this work)

## 2.4 实验

### 2.3.1 FOX-12 的制备

在 100 L 双层反应釜内分别加入 38 L 发烟硝酸、20 L 发烟硫酸, 冷却至  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 分批加入 10 kg 研磨细化的氨基磺酸铵。在  $-35 \sim -40 \text{ }^\circ\text{C}$  反应 50 ~ 70 min, 将该硝化液用氮气缓慢压至预先冷却的一定浓度的 20 L 含有脘基脘的惰性溶剂中进行水解反应, 温度最高升至  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 。待冷却后过滤、水洗即得 8 kg

FOX-12 白色粗品, 产率为 45.94%, 纯度为 98.6%。

FOX-12 精制: 将所得到的 FOX-12 溶解在 *N,N*-二甲基甲酰胺中, 加入丙酮, 即得到纯净的 FOX-12 产品, 精制后产品纯度为 99.0%, 收率为 93.96%。

### 2.3.2 KDN 的制备

在 50 L 双层反应釜内配置 9.4 kg 水、20 kg 乙醇的混合溶液, 加热至  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , 投入 3.2 kg KOH、10.2 kg FOX-12, 溶液呈透明状后继续搅拌 1 h, 冷却, 析出大量固体, 过滤即得白色 KDN 粗品约 5.66 kg, 产率为 80.52%, 纯度为 98.3%。

KDN 精制: 将所得到的 KDN 溶解在丙酮中, 过滤, 滤液中加入异丙醇, 析出白色固体, 得到纯净的 KDN 产品, 精制后纯度达 99.3%, 收率为 88.72%。

### 2.3.3 ADN 的制备

配制 5 kg KDN/10 L 去离子水溶液, 此为溶液 A; 配制 2.3 kg 硫酸铵/5 L 水溶液, 此为溶液 B; 将溶液 A 与溶液 B 混合, 搅拌均匀后加入 50 L 异丙醇, 析出大量白色硫酸钾沉淀。过滤后将滤液在  $45 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$  减压蒸馏至出现少量固体, 加入异丙醇使固体溶解, 溶液倒入石油醚中即得到白色 ADN 粗品 3.45 kg, 产率 80.86%, 纯度为 99.2%, 精制后纯度达到 99.8%, 收率为 90.75%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外

图 1 给出了三种二硝酰胺盐的红外谱图。谱图显示 FOX-12 的特征吸收峰位于 3439、3336 ( $-\text{NH}$  伸缩振动)、1745 ( $-\text{C}-\text{N}$  伸缩振动)、1691 ( $-\text{C}-\text{N}$  伸缩振动)、1538、1523 ( $-\text{NO}_2$  伸缩振动)、1331 ( $-\text{C}-\text{N}$  伸缩振动)、1189、1026 ( $-\text{N}_3$  对称伸缩振动)、960 ( $-\text{N}_3$  不对称伸缩振动)  $\text{cm}^{-1}$  处, 含有脘基脘、二硝酰胺根离子的特征峰。KDN 的特征吸收峰位于 1536、1432 ( $-\text{NO}_2$  伸缩振动)、1344、1224、1178 ( $-\text{NO}_2$  伸缩振动)、1031 ( $-\text{N}_3$  对称伸缩振动)、952 ( $-\text{N}_3$  不对称伸缩振动)  $\text{cm}^{-1}$  处, 含有二硝酰胺根离子的特征峰。ADN 的特征吸收峰位于 3128 ( $-\text{NH}_4^+$  伸缩振动)、1539、1433 ( $-\text{NO}_2$  伸缩振动)、1344、1208、1177 ( $-\text{NO}_2$  对称伸缩振动)、1033 ( $-\text{N}_3$  对称伸缩振动)、953 ( $-\text{N}_3$  不对称伸缩振动)、827、762、732 ( $-\text{NO}_2$  弯曲振动)  $\text{cm}^{-1}$  处, 含有铵根离子、二硝酰胺根离子的特征峰。三种二硝酰胺盐在 1030 ~ 1210  $\text{cm}^{-1}$  处都具有二硝酰胺根的特征吸收峰。

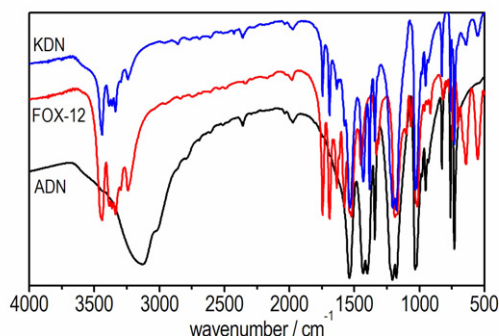


图1 二硝酰胺盐的红外谱图

Fig.1 IR spectra of dinitramide salts

### 3.2 热分析

制备的三种二硝酰胺盐的 DSC 谱图如图 2 所示。图 2 显示 FOX-12 的熔点为 212 °C, 与文献值 214 °C<sup>[11]</sup> 相符, 接着出现尖锐的放热分解峰, 峰温为 218 °C。KDN 的熔点为 128 °C, 熔化峰峰温在 135 °C, 在 220 ~ 230 °C 存在宽的放热分解峰, 推测是 KDN 受热分解为 KNO<sub>3</sub> 和 N<sub>2</sub>O, 在 334 °C 出现的吸热峰, 即为 KNO<sub>3</sub> 的熔化吸热峰, 与文献<sup>[12-14]</sup> 报道一致。ADN 的熔点为 92 °C, 在 94 °C 附近有一个明显的吸热峰, 此时 ADN 晶体由固相转变为液态, 约在

150 °C 附近开始放热分解, 放热峰峰温 197 °C, 与文献<sup>[15]</sup> 报道一致。

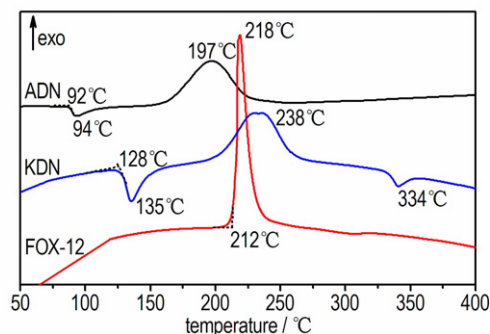


图2 二硝酰胺盐的 DSC 谱图

Fig.2 DSC curves of dinitramide salts

### 3.3 元素分析

表 1 给出了制备的三种二硝酰胺盐的元素分析理论值与实测值, 其中 FOX-12 的 N、H、C 实测含量与理论值是相符的; KDN 中由于不含 H、C, 实际测试中 H、C 含量小于 0.1%, N 含量与理论值相符; ADN 的 N、H 含量也与理论值基本一致, C 含量小于 0.1%。因此, 制备的三种二硝酰胺盐的 N、H、C 元素分析与理论值是相符的。

表 1 二硝酰胺盐的元素分析实测值与计算值

Table 1 Measured values and calculated ones for elemental analyses of dinitramide salts

materials	molecular formula	N/%		H/%		C/%	
		calculated	measured	calculated	measured	calculated	measured
FOX-12	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	46.89	46.45	3.34	3.46	11.48	11.30
KDN	KN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	28.96	28.59	0	-	0	-
ADN	N <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	45.16	45.30	3.25	3.40	0	-

### 3.4 密度

表 2 给出了制备的三种二硝酰胺盐实测密度值, 与文献值完全吻合。

表 2 二硝酰胺盐的密度实测值与文献值

Table 2 Measured values and literature ones for density of dinitramide salts

materials	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
	this work	Ref.
FOX-12	1.750	1.75 <sup>[11]</sup>
KDN	2.167	2.17 <sup>[12]</sup>
ADN	1.814	1.81 <sup>[15]</sup>

### 3.5 感度

按国军标方法测试了所制备的 FOX-12、KDN 和

ADN 的撞击、摩擦、静电感度, 为了便于比较, 同时测试了黑索今 (RDX) 的感度, 结果见表 3。表 3 结果表明, FOX-12、KDN 的感度低于 RDX, ADN 的感度与 RDX 相当。

表 3 二硝酰胺盐的感度结果

Table 3 Sensitivity results of dinitramide salts

materials	impact sensitivity / cm	friction sensitivity / % (90°, 4.0 MPa)	electrostatic spark sensitivity / mJ
FOX-12	>50	0	205.9
KDN	>50	0	142.5
ADN	15.7	76	126.4
RDX	12.6	64	117.6

## 4 结 论

(1) 以氨基磺酸铵为前体, 通过改进工艺实现了三种二硝酰胺盐(FOX-12、KDN、ADN)的工艺放大, 完成了结构鉴定及性能测试。所得粗品纯度均大于98%。三种二硝酰胺盐中FOX-12的熔点最高, KDN次之, ADN最低。FOX-12与KDN感度低于ADN。

(2) 该制备工艺增强了操作过程的安全性, 省去了原ADN制备工艺中繁琐的提纯过程, 缩短了二硝酰胺盐的合成周期; 以低感度、不吸湿的FOX-12、KDN作为ADN制备的上游产品, 便于储存, 是一种适合进行工业规模放大合成ADN的新方法。

### 参考文献:

- [1] 雷永鹏, 阳世清, 徐松林, 等. 钝感高能材料 *N*-脒基脲二硝酰胺盐的研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 289–293.  
LEI Yong-peng, YANG Shi-qing, XU Song-lin, et al. Progress in insensitive high energetic materials *N*-Guanylurea dinitramide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 289–293.
- [2] 刘海洲, 许华新, 李青, 等. GUDN的合成与应用进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(4): 14–16.  
LIU Hai-zhou, XU Hua-xin, LI Qing, et al. Synthesis and application progress of GUDN[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(4): 14–16.
- [3] Thomas K H, Carol J H, Robert B W. Phase-Stabilized Ammonium Nitrate and Method of Making Same; US 5292387 [P], 1994.
- [4] Weiser V, Lity A, Kelzenberg S, et al. Burning behavior of B/KDN-mixtures compared with B/KNO<sub>3</sub> [C] // 45<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2014: 1/111–6/111.
- [5] Golofit T, Maksimowski P, Biernacki A. Optimization of potassium dinitramide preparation [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(2): 261–265.
- [6] How-Ghee A, Wolfgang F. Synthesis, characterization, and crystal structures of Cu, Ag, and Pd dinitramide salts [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2002, 628: 2894–2900.
- [7] Anders L, Niklas W. Green propellants based on ammonium dinitramide (ADN) [M], *Avances in Spacecraft Technologies*, 2010: 139–156.
- [8] Hiroki M, Hiroto H, Atsumi M. Thermal behavior of new oxidizer ammonium dinitramide [J]. *Therm Anal Calorim*, 2013, 111: 1183–1188.
- [9] Bottaro J C. Method of forming dinitramide salts; US 5198204 [P], 1993.
- [10] Voerde C, Skifs H. Method of producing salts of dinitramide acid. WO:2005070823 [P], 2005.
- [11] Stmark H O, Bemm U, Bergman H, et al. *N*-guanylurea-dinitramide: a new energetic material with low sensitivity for propellants and explosives applications [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 253–259.
- [12] Berger B, Bircher H, Studer M, et al. Alkali dinitramide salts. Part 1: synthesis and characterization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30: 184–190.
- [13] Ming L, Zhi-Zhong Z, YANG Hui-kong, et al. The thermal behaviour of potassium dinitramide. Part 1. thermal stability [J]. *Thermochim Acta*, 1999, 355: 105–112.
- [14] Ming L, Zi-Ru L, Yang-Hui K. The thermal behaviour of potassium dinitramide Part 2. mechanism of thermal decomposition [J]. *Thermochim Acta*, 1999, 355: 131–120.
- [15] Oliveira J I S, Diniz M F, Azevedo M F P, et al. Synthesis and characterization of ADN (AQI/IAE) [C] // 41<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2010: 1/49–11/49.

## Enlargement Synthesis Technology and Performance Characterization of Dinitramide Salts

LEI Qing, LU Yan-hua, HE Jin-xuan

(Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China)

**Abstract:** To prepare dinitramide salt product safely and efficiently, ammonium sulfamate as precursor was nitrated at low temperature with HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed acid and the reacting solution was neutralized with inert solution containing *N*-guanylurea to form *N*-guanylurea dinitramide (FOX-12). Then potassium dinitramide (KDN) and ammonium dinitramide (ADN) were prepared by an ion-exchange reaction. The characterization and performance test of FOX-12, KDN and ADN were performed by elemental analysis, IR, density, DSC and sensitivity test. The results show that the hydrolysis temperature in the experimental process is maintained between 30 to 45 °C, realizing the enlargement synthesis technology of FOX-12, KDN and ADN. The characterization data are in agreement with literature values. The purity of crude product is greater than 98%. The melting points of FOX-12, KDN and ADN are 212, 128 °C and 92 °C, respectively. The sensitivities of FOX-12 and KDN are lower than that of RDX, but the sensitivity of ADN is comparable to that of RDX.

**Key words:** *N*-guanylurea dinitramide; potassium dinitramide; ammonium dinitramide; enlargement technology; characterization

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.011