

文章编号:1006-9941(2023)04-0317-08

新型二硝酰胺根多氮含能铜配合物的合成与表征

牟国柱^{1,2},李鑫^{1,2},李爽^{1,2},雷晴^{1,2},乐思嘉^{1,2},高扬^{1,2}

(1. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 2. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为了高效地制备低感度、环保的含能燃速催化剂,以二硝酰胺铵(ADN)为前体,经离子交换反应得到二硝酰胺酸(HDN),该反应液与碱式碳酸铜(II)反应制备二硝酰胺铜(II),再与富氮配体(氨、咪唑、4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮)进一步合成获得了3种含能金属配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{DN})_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{ATO})_4](\text{DN})_2$ 。利用X射线单晶衍射、红外光谱、元素分析等方法准确表征了3种配合物的结构,测定了3种配合物的热稳定性、吸湿性、撞击感度、摩擦感度、静电火花感度以及 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ 对推进剂燃速的提升效果。结果表明3种配合物的热稳定性均满足固体推进剂的应用要求,初始分解温度均大于140℃。3种配合物的吸湿性有明显改善,仅为原料ADN的2%~5%。配合物 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ 的感度最低,撞击感度28.6 J、摩擦感度0%、静电火花感度185 mJ。在丁羟推进剂中添加质量分数为4%的 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ 时,可将基础配方推进剂燃速提升27.7%。

关键词: 含能材料;金属配合物;二硝酰胺铵;吸湿性;燃速催化剂;高燃速

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022221

0 引言

高燃速固体推进剂^[1-3]通常指在20℃,6.86 MPa测试条件下,线燃速在25 mm·s⁻¹以上的固体推进剂,因其可在短时间内产生大推力,已被广泛应用于反坦克导弹、防空导弹、拦截导弹、高速动能弹和载人飞船逃逸发动机中。现有提升推进剂燃速的方法主要有预埋金属丝或纤维^[4]、使用细粒度氧化剂^[5]和添加燃速催化剂^[6]等。预埋金属丝的工艺复杂,且低温下金属丝易脱粘;加入过多的细粒度氧化剂会导致推进剂工艺性能恶化;现有的燃速催化剂如氧化铁(Fe₂O₃)的能量水平较低,卡托辛等二茂铁类衍生物易迁移。这些提升推进剂燃速的传统方法已无法满足新一代战术武器发展需求。

近年来,采用含能金属配合物作为燃速催化剂提高推进剂燃速的方法备受关注。推进剂燃烧时燃面上

的含能金属配合物快速燃烧,在燃面上形成空穴,增大燃烧表面积,原位生成分子级别的金属氧化物,进而大幅提高推进剂的燃速,并对推进剂的能量性能影响较小,是燃速催化剂发展的重要方向^[7]。文献中报道了三胍合硝酸镍(NiHN)^[8]、2,4-二硝基苯酚铅(LDNP)^[9]、水合-四-(4-氨基-1,2,4-三唑)高氯酸铜(ACP)^[10]等含能金属配合物在高燃速推进剂中的应用。这3种含能金属配合物对推进剂燃速的提升效果明显,其中ACP在添加质量分数为1%,3%,5%时,推进剂燃速增幅分别为3.9%,7.8%,11.7%。但上述配合物在制备和应用中存在感度高、不环保等问题。因此,研究钝感、环保的含能金属配合物类燃速催化剂具有重要意义。

二硝酰胺根($-\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$)具有高生成焓、不含卤素、对环境友好^[11-12]等特性,已有报道的二硝酰胺根金属配合物以无卤无铅炸药或激光点火化合物为主^[13],本研究中选取低感度的二硝酰胺根金属配合物作为新型的含能燃速催化剂,扩展了二硝酰胺根金属配合物的应用领域。采用离子交换树脂法,以二硝酰胺铜($\text{Cu}(\text{DN})_2$)为中间体,基于3种富氮类配体(氨、咪唑、4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮),制备了3种二硝酰胺根金属配合物,同时改进了二硝酰胺酸(HDN)的制备方法^[14-15],解决了现有配合物类燃速催化剂制备中的

收稿日期:2022-09-02;修回日期:2022-11-07

网络出版日期:2023-03-17

作者简介:牟国柱(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail:mouguozhu@casc42.cn

通信联系人:李爽(1985-),男,研究员,主要从事固体推进剂配方研究。e-mail:lishuang@casc42.cn

引用本文:牟国柱,李鑫,李爽,等.新型二硝酰胺根多氮含能铜配合物的合成与表征[J].含能材料,2023,31(4):317-324.

MU Guo-zhu, LI Xin, LI Shuang, et al. Syntheses and Characterizations of New Energetic Dinitramide Nitrogen-rich Copper Complexes[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(4):317-324.

感度高、不环保等问题。该方法制备过程简易,反应条件温和,产物分离便捷且结晶迅速,是一种合成二硝酰胺根金属配合物的新型方法。对合成的二硝酰胺根金属配合物的结构、热稳定性、吸湿性、撞击感度(IS)、摩擦感度(FS)、静电火花感度(ESD)进行了表征,并探究了低感度配合物 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ 对推进剂燃速的提升效果。

1 实验部分

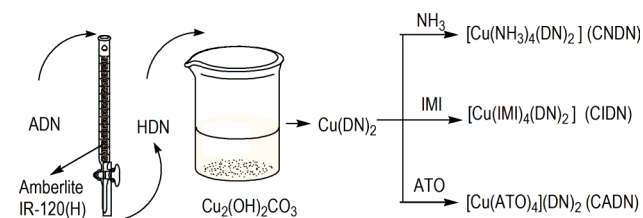
1.1 试剂与仪器

试剂:阳离子交换树脂 Amberlite IR-120(H):分析纯,上海泰坦化学有限公司;盐酸:36%~38%,西陇科学股份有限公司;氨水:25%~28%,西陇科学股份有限公司;碱式碳酸铜、咪唑(IMI)、氯化钠:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;二硝酰胺铵(ADN)、4-氨基-1,2,4-三唑-5-酮(ATO):自制;Ⅲ类高氯酸铵:工业级,大连高佳化工有限公司;铝粉:FLQT1,鞍钢实业微细铝粉有限公司;丁羟胶:I型,黎明化工研究设计院;增塑剂:工业一级,天元航材(营口)科技股份有限公司;燃速催化剂、Ⅳ类高氯酸铵:工业级,湖北航天化学技术研究所。

仪器:Bruker公司EQUINOX 55型傅里叶变换红外光谱仪,Elementar公司Vario EL Ⅲ型元素分析仪,Varian公司VISTA-MPX等离子原子发射光谱仪,TA公司SDT Q600差热-热重联用仪,Rigaku公司AFC-10/Saturn 724⁺CCD型单晶X-射线衍射仪,上海光学仪器XR4A显微熔点测定仪。

1.2 合成路线

将ADN溶解在水中,使用离子交换树脂在室温下制备得到HDN。HDN与碱式碳酸铜反应得到二硝酰胺铜($\text{Cu}(\text{DN})_2$),再加入3种富氮配体(NH_3 、IMI、ATO)进行配合,成功制备了3种以铜离子为配位中心、二硝酰胺根为阴离子的新型含能金属配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{DN})_2]$ (CNDN)、 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ (CIDN)、 $[\text{Cu}(\text{ATO})_4](\text{DN})_2$ (CADN),具体合成路径见Scheme 1。



Scheme 1 Syntheses of dinitramide metal complexes

1.3 制备流程

1.3.1 二硝酰胺铜的制备

ADN采用文献[16]方法制备,取3.00 g(24.2 mmol) ADN用25 mL去离子水溶解。配置质量分数为5%的盐酸水溶液,用稀酸水溶液和去离子水交替冲洗离子交换树脂3次后,将ADN水溶液滴加至离子交换树脂中,测定下方流出液为强酸性时,将流出液滴入到装有0.55 g(2.5 mmol) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 烧杯中,磁力搅拌至固体全部溶解,得到约20 mL $\text{Cu}(\text{DN})_2$ 水溶液(5.0 mmol)。

1.3.2 金属配合物的制备

配合物CNDN的合成步骤为:常温下,向20 mL $\text{Cu}(\text{DN})_2$ 水溶液中分次加入1.36 g(20.0 mmol)浓氨水,滴加完毕后即有深紫色晶体析出。磁力搅拌1 h后过滤,用冷乙醇洗涤产品,真空干燥48 h,收率为85.0%。选取合适尺寸晶体,测定单晶结构。Anal. calcd for $\text{CuH}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_8$: H 3.5, N 40.8, Cu 18.5; found H 3.1, N 40.5, Cu 18.5。

配合物CIDN的合成步骤同配合物CNDN,将配体的投入量改为1.36 g(20.0 mmol)的IMI,收率为86.6%。Anal. calcd for $\text{CuC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{14}\text{O}_8$: C 26.5, H 2.2, N 36.1, Cu 11.7; found C 25.9, H 1.9, N 36.0, Cu 11.4。

配合物CADN的合成步骤同配合物CNDN,将配体的投入量改为2.00 g(20.0 mmol)的ATO,ATO采用文献[17]方法制备,收率为90.3%。Anal. calcd for $\text{CuC}_8\text{H}_{16}\text{N}_{22}\text{O}_{12}$: C 14.2, H 2.4, N 45.6, Cu 9.4; found C 14.1, H 2.0, N 44.8, Cu 9.3。

1.4 测试条件

差热-热重联用测试(TG-DSC):药量1 mg,氮气气氛,流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

熔点测试:药量1 mg,升温速率 $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,放大倍数20。

落锤撞击感度测试:按QJ 20019.7-2018标准^[18]执行,测试药量20 mg,落锤重10 kg。

摆式摩擦感度测试:按QJ 20019.6-2018标准^[19]执行,测试药量20 mg,摆角 66° ,表压2.5 MPa。

静电火花感度测试:按QJ 20019.5-2018标准^[20]执行,测试药量20 mg,电容10000 pF,针距0.5 mm。

吸湿性实验:按GJB 770B-2005的404.1干燥器平衡法^[21]执行,测试药量5.000 g,温度 30°C ,湿度75%,每24 h记录各物质的质量,实验周期168 h。

推进剂配方I各组分质量分数为:高氯酸铵(Ⅲ/

IV类级配)66%,铝粉(Al)18%,丁羟胶(HTPB)9%,燃速催化剂、增塑剂等占比7%;配方II中,采用4% CNDN取代4%的III类高氯酸铵,其余组分均与配方I相同。

相容性实验:推进剂药量10.0 g,金属配合物加入质量分数约4%,固化温度70 °C,实验周期72 h。

推进剂燃速测试:按GJB 770B-2005的706.2水下声发射法^[21]测试,测试温度20 °C,同一压强下进行4次燃速测试取平均值。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

为研究二硝酰胺根金属配合物的分子结构,对3种配合物进行红外光谱分析,如图1所示,图1中同时给出了ADN的实测红外光谱。

从图1中可以看出,4种化合物均具有明显的二硝酰胺根特征峰。对比红外谱图中二硝酰胺根特征峰的位置,可判断二硝酰胺根在配合物中的结合方式。以一N₃不对称伸缩振动峰为例,ADN的一N₃不对称伸缩振动峰在1035 cm⁻¹,CADN的一N₃不对称伸缩振动峰位置与其基本相同(1032 cm⁻¹),说明CADN中二硝酰胺根的结合方式与ADN相同,以离子键形式存在。CNDN、CIDN的二硝酰胺根的一N₃不对称伸缩振动峰相比ADN有较明显红移,红移距离分别为15 cm⁻¹

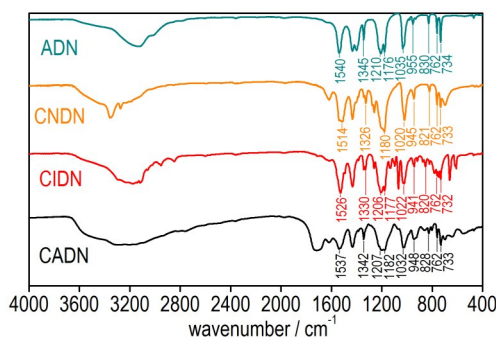


图1 ADN及二硝酰胺根金属配合物红外光谱图

Fig.1 IR spectra of ADN and dinitramide metal complexes

(CNDN),13 cm⁻¹(CIDN),说明二硝酰胺根与中心离子形成了配位键。

2.2 单晶结构分析

为准确测定3种二硝酰胺根金属配合物的晶体结构,对配合物CNDN、CIDN、CADN进行了X射线单晶衍射实验,晶胞参数见表1,部分键长数据见表2,分子结构与晶胞堆积如图2。

由图2a可以看出,CNDN的配位空间由中心金属离子铜、4个配体氨分子与2个二硝酰胺根组成,铜离子分别与4个氨分子的N原子(N(1)、N(1)#1、N(2)、N(2)#1)和2个二硝酰胺根硝基上的O原子(O(3)、O(3)#1)连接,构成了对称的八面体结构,且对位配位的原子与中心铜离子形成的键角均为180°(N(1)—

表1 二硝酰胺根金属配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic parameters of dinitramide metal complexes

parameters	CNDN	CIDN	CADN
empirical formula	CuH ₁₂ N ₁₀ O ₈	CuC ₁₂ H ₁₂ N ₁₄ O ₈	CuC ₈ H ₁₆ N ₂₂ O ₁₂
formula weight	343.74	543.90	675.97
T / K	296(2)	296(2)	296(2)
crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
a / Å	6.587(9)	35.390(7)	9.022(5)
b / Å	7.423(9)	7.944(3)	15.418(9)
c / Å	7.467(9)	16.732(6)	9.101(5)
α / (°)	97.597(4)	90.000(1)	90.000(1)
β / (°)	110.912(4)	104.412(10)	108.959(2)
γ / (°)	114.252(4)	90.000(1)	90.000(1)
volume / Å ³	293.8(7)	4555.4(3)	1197.5(2)
density (calculated) / g·cm ⁻³	1.942	1.586	1.875
Z	1	8	2
F(000)	175	2200	686
space group	P-1	C2/c	P2 ₁ /c
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -9 ≤ l ≤ 9	-45 ≤ h ≤ 40, -10 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 20, -11 ≤ l ≤ 11
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ =0.0212, wR ₂ =0.0585	R ₁ =0.0519, wR ₂ =0.1318	R ₁ =0.0375, wR ₂ =0.0948
R indices (all data)	R ₁ =0.0213, wR ₂ =0.0586	R ₁ =0.0889, wR ₂ =0.1499	R ₁ =0.0501, wR ₂ =0.1012

表 2 二硝酰胺根金属配合物的部分键长数据表

Table 2 Selected bond lengths of dinitramide metal complexes

CNDN		CIDN		CADN	
bond	length / Å	bond	length / Å	bond	length / Å
Cu(1)—N(1)	2.016(10)	Cu(1)—N(1)	1.993(3)	Cu(1)—N(1)	1.980(7)
Cu(1)—N(1)#1 ¹⁾	2.016(10)	Cu(1)—N(3)	1.995(3)	Cu(1)—N(1)#1 ²⁾	1.980(7)
Cu(1)—N(2)	2.010(9)	Cu(1)—N(5)	1.984(2)	Cu(1)—O(2)	2.043(5)
Cu(1)—N(2)#1 ¹⁾	2.010(9)	Cu(1)—N(7)	1.989(3)	Cu(1)—O(2)#1 ²⁾	2.043(5)
Cu(1)—O(3)	2.592(5)	Cu(1)—O(1)	2.652(8)	Cu(1)—N(8)	2.392(2)
Cu(1)—O(3)#1 ¹⁾	2.592(5)	Cu(1)—O(5)	2.750(4)	Cu(1)—N(8)#1 ²⁾	2.392(2)
O(3)—N(5)	1.226(5)	O(1)—N(10)	1.205(5)	O(3)—N(10)	1.259(5)
O(4)—N(5)	1.222(7)	O(2)—N(10)	1.224(3)	O(4)—N(10)	1.226(3)
O(1)—N(4)	1.246(10)	O(3)—N(11)	1.223(7)	O(5)—N(11)	1.222(10)
O(2)—N(4)	1.225(5)	O(4)—N(11)	1.229(6)	O(6)—N(11)	1.235(7)

Note: 1) is -x, -y+1, -z+2. 2) is -x+1, -y+1, -z+1.

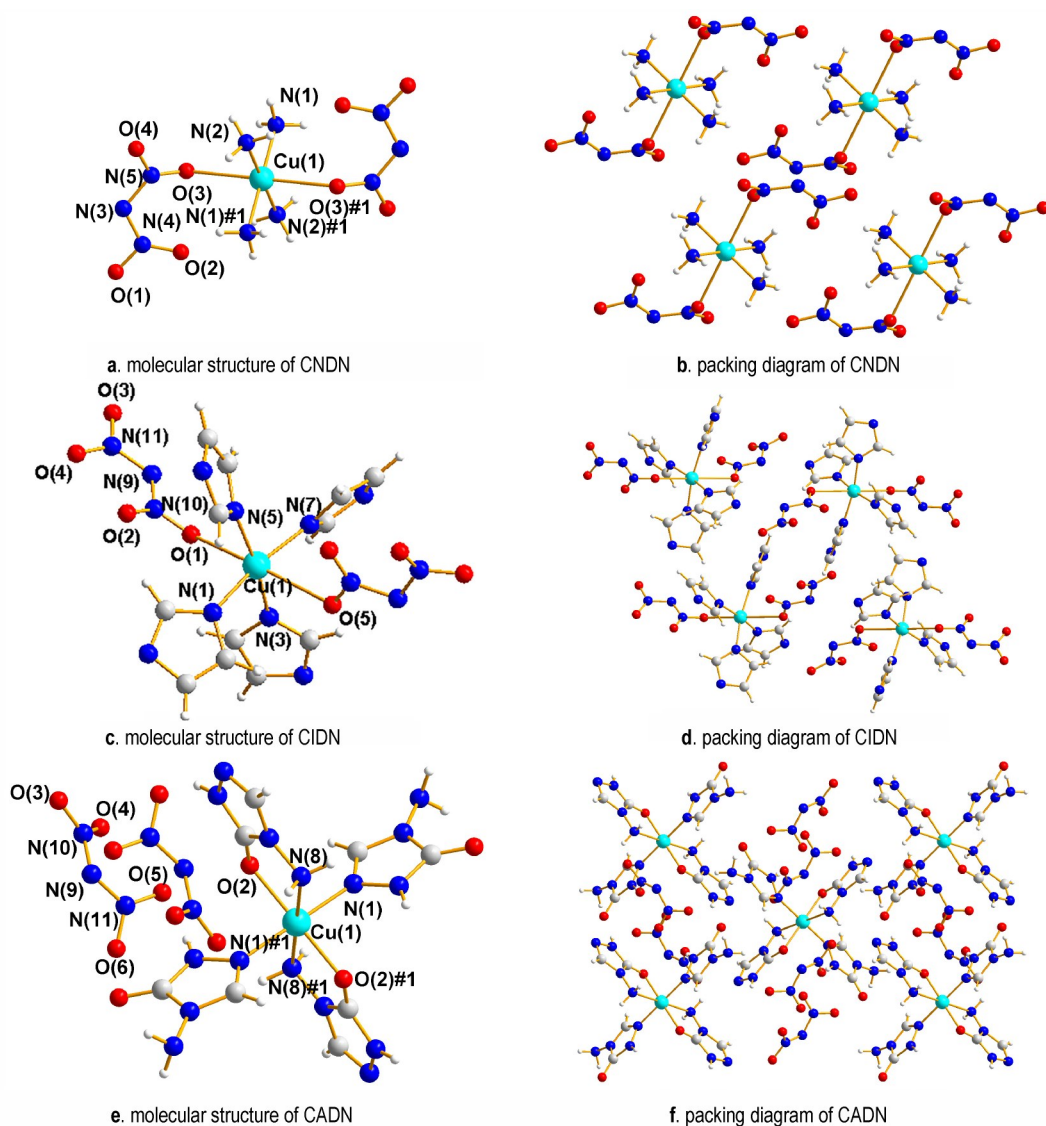


图 2 二硝酰胺根金属配合物的分子结构与晶胞堆积图

Fig. 2 Molecular structures and packing diagrams of dinitramide metal complexes

Cu(1)—N(1)#1、N(2)—Cu(1)—N(2)#1、O(3)—Cu(1)—O(3)#1), 结构高度对称。图 2c 中, CIDN 的配位空间由中心金属离子铜、4 个配体咪唑分子与 2 个二硝酰胺根组成, 铜离子分别与 4 个咪唑分子上的 N 原子(N(1)、N(3)、N(5)、N(7))和 2 个二硝酰胺根硝基上的 O 原子(O(1)、O(5))连接。从图 2e 的分子结构分析, CADN 的配位空间由中心金属离子铜、4 个配体 ATO 分子构成, 与上述 2 种配合物不同的是, 该配合物的配体有 2 种配位方式, 2 个 ATO 分子环上的 N 原子(N(1)、N(1)#1)与铜离子对称配位, 另外 2 个 ATO 分子的羰基上的 O 原子(O(2)、O(2)#1)、氨基上的 N 原子(N(8)、N(8)#1)再分别与铜离子配位, 2 个二硝酰胺根游离在结构外侧。CADN 的晶胞结构与 CNDN 类似, 结构对称, 对位配位的原子(N(1)、N(1)#1、N(8)、N(8)#1、O(2)、O(2)#1)与中心铜离子形成的键角均为 180°。

文献中 ADN 的二硝酰胺根的 N—O 键键长分别为 1.236(1), 1.227(1), 1.252(1), 1.223(1) Å^[22]。与表 2 中数据对比, 配位后的二硝酰胺根如 CNDN 的 N—O 键键长较 ADN 存在不同程度的缩短(1.226(5), 1.222(7), 1.246(10), 1.225(5) Å), 结构更稳定; 未配位的二硝酰胺根如 CADN 中 N—O 键键长与 ADN 基本相同(1.235(7), 1.222(10), 1.259(5), 1.226(3) Å), 以离子键形式结合。

2.3 热稳定性分析

为评价 3 种二硝酰胺根金属配合物的热稳定性, 对配合物 CNDN、CIDN、CADN 进行了 TG-DSC 分析, TG-DSC 曲线见图 3。另采用显微镜热板法对 CIDN 的熔点进行测定, 熔化过程见图 4。

从图 3a 中可以看出, 配合物 CNDN 初始分解温度为 155.0 °C, 在 173.7 °C 附近有尖锐的放热峰, 在 241.3 °C 附近有二次分解峰, 总质量损失 76.72%。以残留物为氧化铜(CuO)进行理论计算, 总质量损失为 76.83%, 与实验结果较为一致, 推测残留物主要为氧化铜(CuO)。图 3b 中配合物 CIDN 在 143.6 °C 有吸热峰, 183.6 °C 附近有尖锐的放热峰, 总质量损失 64.68%。通过显微镜热板法测定 CIDN 熔点为 141 °C(图 4), 可判定 CIDN 在 143.6 °C 的吸热峰为熔化吸热峰。依据图 3c 可分析出, 配合物 CADN 初始分解温度为 168.3 °C, 在 185.4 °C 附近有尖锐的放热峰, 总质量损失 65.76%。3 种二硝酰胺根金属配合物初始分解温度均高于 140 °C, 热稳定性可以满足固体推进剂应用要求。

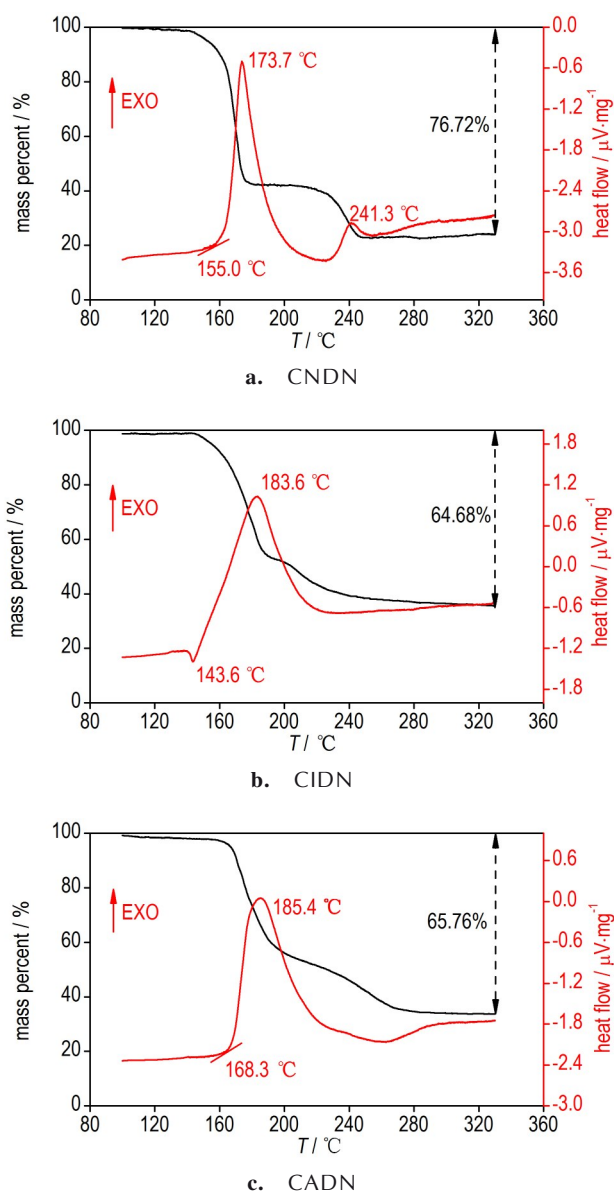


图 3 二硝酰胺根金属配合物的 TG-DSC 曲线
Fig.3 TG-DSC curves of dinitramide metal complexes

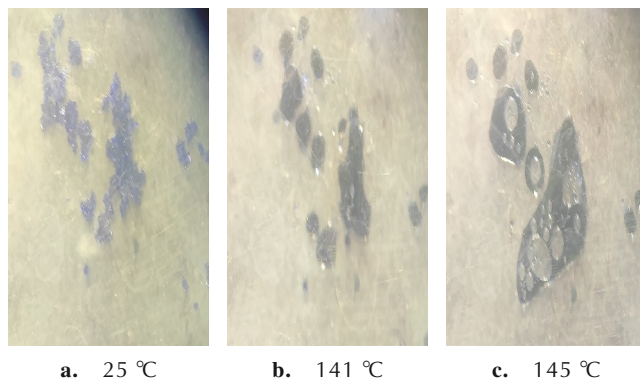


图 4 CIDN 的熔化过程
Fig.4 Melting process of CIDN

2.4 吸湿性分析

为评价3种二硝酰胺根金属配合物的吸湿性(以增重百分比作为评价指标),对配合物CNDN、CIDN、CADN及ADN进行干燥器吸湿性实验,实验前后4种物质外观对比如图5所示。

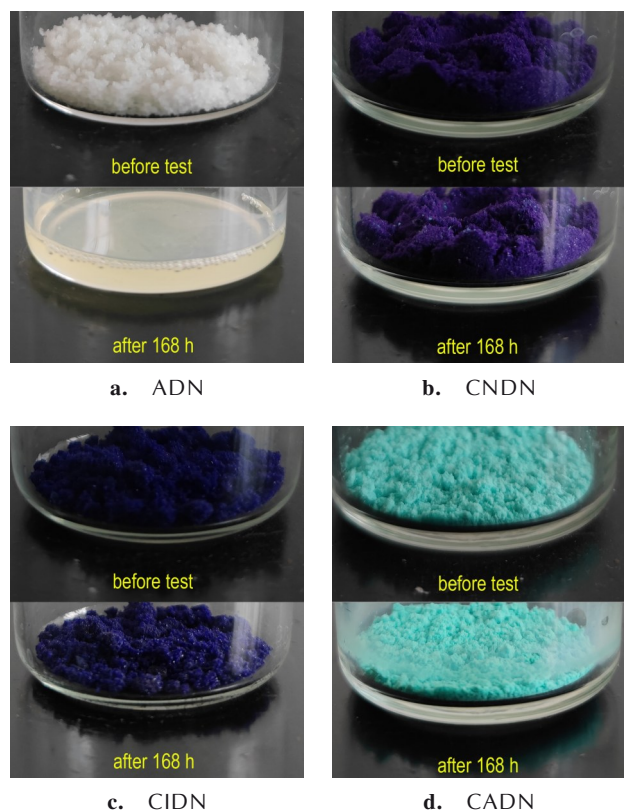


图5 二硝酰胺根金属配合物吸湿性实验外观对比图

Fig. 5 Appearance comparison of dinitramide metal complexes during the hygroscopicity test

称重后计算可得,4种物质的吸湿率分别为:ADN为52.15%,CNDN为1.05%,CIDN为2.60%,CADN为2.54%。结合图5可见,ADN的吸湿性严重,在实验过程中可以自发形成溶液(图5a),而二硝酰胺根的金属配合物,其吸湿性大幅改善,吸湿率为ADN的2%~5%,该方法为解决ADN因强吸湿性而难以工程化应用的问题提供了一种新的解决思路。

2.5 感度测试分析

为评价二硝酰胺根金属配合物的感度,对ADN和配合物CNDN、CIDN、CADN进行了落锤撞击感度(IS)、摆式摩擦感度(FS)、静电火花感度(ESD)测试,数据如表3。金属配合物的感度与结构密切相关。氨分子的分子体积较小,晶体堆积紧密($\rho=1.942 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),形成的配合物CNDN撞击感度与ADN相当。ATO的

表3 二硝酰胺根金属配合物的感度

Table 3 Sensitivities of the dinitramide metal complexes

name	IS / J	FS / %	ESD / mJ
ADN	13.4	36	>320
CNDN	14.9	48	148
CIDN	28.6	0	185
CADN	9.1	84	38

Note: IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. ESD is electrostatic discharge sensitivity.

配合物中阴离子与金属离子并未相连,阴离子游离在晶胞外侧,配合物分解时,二硝酰胺根的稳定性更差,因此CADN的感度在三者中最高。CIDN的晶体堆积较稀疏($\rho=1.586 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),形成的配合物感度较低,冲击感度与摩擦感度比原材料ADN低,有望作为低感度的燃速催化剂应用于高燃速固体推进剂中。

2.6 CIDN在高燃速推进剂中的应用

为评价二硝酰胺根金属配合物与丁羟推进剂组分的相容性及其燃速催化效果,选取具有较低感度的配合物CIDN,添加到固体推进剂中进行应用研究。

首先开展了配合物CIDN与推进剂各组分的相容性实验。在恒温70℃条件下放置3d,推进剂固化良好,无气孔产生,总热重损失率为0.166%,说明CIDN与推进剂各组分相容性良好。测得2种推进剂在6.86 MPa下燃速分别为:配方I($33.35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)、配方II($42.59 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$)。配方II的燃速相比配方I提升27.7%,燃速提升效果显著,说明CIDN在高燃速推进剂中具有较好的应用前景。

3 结论

(1)以二硝酰胺铵为原料,通过离子交换树脂法制备了3种二硝酰胺根金属配合物,采用多种手段进行了结构表征,并准确测定了单晶数据。

(2)热稳定性分析结果表明,二硝酰胺根金属配合物的初始分解温度均高于140℃,热稳定性满足固体推进剂的应用要求。

(3)二硝酰胺根金属配合物的吸湿性相比ADN得到显著改善,3种配合物的吸湿性为ADN的2%~5%,其中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{DN})_2]$ 最低。

(4)3种配合物中 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ 感度较低(撞击感度28.6 J、摩擦感度0%、静电火花感度185 mJ),添加质量分数4%的 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ 可将丁羟推进剂燃速提升27.7%,有望作为低感度燃速催化剂应用于高燃速固体推进剂中。

参考文献:

- [1] FENG Feng, CHEN Jun, ZHENG Ya, et al. Research on regulation of burning rates of high burning rate HTPB propellant [J]. *Journal of Ballistics*, 2010, 22(1): 74-78.
- [2] GUO Xiao-de, LI Feng-sheng, LIANG Ji-yuan, et al. The influence of spherical granular propellants on the combustion properties of high-burning-rate propellant [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2010, 9(6): 467-476.
- [3] 刘征哲. 新型高燃速固体推进剂制备及燃速调控[D]. 南京: 南京理工大学, 2021.
LIU Zheng-zhe. Preparation and burning rate control of new high burning rate solid propellant [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.
- [4] 单文刚, 李旭利, 李上文, 等. 高燃速推进剂研究进展与展望 [J]. 飞航导弹, 1996, 11: 40-43.
SHAN Wen-gang, LI Xu-li, LI Shang-wen, et al. Research progress and prospect of high burning rate propellants [J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 1996, 11: 40-43.
- [5] SAYLES D C. Method for the manufacture of oxidizers of very large surface area and their use in high burning rate propellants: USP, 4698106[P]. 1987.
- [6] PANG Wei-qiang, DELUCA L T, FAN Xue-zhong, et al. Combustion behavior of AP/HTPB/Al composite propellant containing hydroborate iron compound [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 220: 157-167.
- [7] 孟令超, 冉秀伦, 李建民, 等. 含快燃物 ACP 丁羟推进剂高压燃烧特性和常压火焰结构 [J]. 含能材料, 2020, 28(9): 915-924.
MENG Ling-chao, RAN Xiu-lun, LI Jian-min, et al. High pressure combustion characteristics and atmosphere pressure flame structure of ACP-containing hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 915-924.
- [8] CARTWRIGHT M. Investigation of preparation, solubility and stability properties of nickel hydrazine nitrate (NiHN) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43(12): 1270-1276.
- [9] FOGELZANG A E. Mechanism of modifying ballistic properties of propellant formulations by fast-burning inclusions [J]. *Defence Science Journal*, 1998, 48(4): 357-364.
- [10] 王国强, 王晗, 冉秀伦, 等. 含 ACP 丁羟复合推进剂的燃烧性能和热分解行为 [J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 60-63.
WANG Guo-qiang, WANG Han, RAN Xiu-lun, et al. Combustion performance and thermal decomposition behaviors of HTPB composite propellant containing ACP [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(6): 60-63.
- [11] KUMAR P. An overview over dinitramide anion and compounds based on it [J]. *Indian Chemical Engineer*, 2019, 62(3): 232-242.
- [12] 李雅津, 谢五喜, 刘运飞, 等. ADN 及其固体推进剂燃烧特性的研究进展 [J]. 火炸药学报, 2021, 44(2): 130-138.
LI Ya-jin, XIE Wu-xi, LIU Yun-fei, et al. Research progress on combustion characteristics of ADN and its solid propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(2): 130-138.
- [13] GRUHNE M S, WURZENBERGER M H H, LOMMEL M, et al. A smart access to the dinitramide anion-the use of dinitraminic acid for the preparation of nitrogen-rich energetic copper (II) complexes [J]. *Chemistry European Journal*, 2021, 27(35): 9112-9123.
- [14] KIM W, KWON Y, JO Y M, et al. Structural effect of potassium sulfamate on synthesis of ammonium dinitramide [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(1): 44-52.
- [15] BADGUJAR D M, WAGH R M, PAWAR S J, et al. Process optimization for synthesis of guanlyurea dinitramide (GUDN) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2014, 39(5): 658-661.
- [16] 雷晴, 卢艳华, 何金选. 二硝酸胺盐的放大合成工艺及性能表征 [J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1093-1096.
LEI Qing, LU Yan-hua, HE Jin-xuan. Enlargement synthesis Technology and performance characterization of dinitramide salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1093-1096.
- [17] ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, YU Kai-bei. Preparation and structure characterization of 4-amino-1,2,4-triazol-5-one hydrate [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2003, 39(4): 461-466.
- [18] 国家国防科技工业局. QJ 20019.7-2018, 2018, 复合固体推进剂安全性能试验方法第7部分: 落锤撞击感度 [S]. 北京: 中国航天标准化研究所, 2018.
State Administration of Science, Technology and Industry for National Defence. QJ 20019.7-2018, 2018, Test methods for safety performance of composite solid propellants-Part 7: drop hammer impact sensitivity [S]. Beijing: China Aerospace Standardization Institute, 2018.
- [19] 国家国防科技工业局. QJ 20019.6-2018, 2018, 复合固体推进剂安全性能试验方法第6部分: 摆式摩擦感度 [S]. 北京: 中国航天标准化研究所, 2018.
State Administration of Science, Technology and Industry for National Defence. QJ 20019.6-2018, 2018, Test methods for safety performance of composite solid propellants-part 6: swing friction sensitivity [S]. Beijing: China Aerospace Standardization Institute, 2018.
- [20] 国家国防科技工业局. QJ 20019.5-2018, 2018, 复合固体推进剂安全性能试验方法第5部分: 静电火花感度 [S]. 北京: 中国航天标准化研究所, 2018.
State Administration of Science, Technology and Industry for National Defence. QJ 20019.5-2018, 2018, Test methods for safety performance of composite solid propellants-part 5: electrostatic spark sensitivity [S]. Beijing: China Aerospace Standardization Institute, 2018.
- [21] 国防科学技术工业委员会. GJB 770B-2005, 2005, 火药试验方法 [S]. 北京: 国防科工委军标出版发行部, 2005.
Commission of Science Technology and Industry for National Defence. GJB 770B-2005, 2005, Test method of propellant [S]. Beijing: Military Standard Publishing Department of Commission of Science Technology and Industry for National Defence, 2018.
- [22] GILARDI R, ANDERSON J F, GEORGE C, et al. A new class of flexible energetic salts: the crystal structures of the ammonium [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(40): 9411-9416.

Syntheses and Characterizations of New Energetic Dinitramide Nitrogen-rich Copper Complexes

MU Guo-zhu^{1,2}, LI Xin^{1,2}, LI Shuang^{1,2}, LEI Qing^{1,2}, YUE Si-jia^{1,2}, GAO Yang^{1,2}

(1. Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China; 2. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China)

Abstract: To explore low sensitivity and environmental-friendly energetic combustion catalysts, three new energetic copper complexes, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{DN})_2]$, $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$, $[\text{Cu}(\text{ATO})_4(\text{DN})_2]$ were synthesized. Ammonium dinitramide (ADN) was used as a precursor to prepare dinitramide acid (HDN) by ion exchange reaction, and the resultant solution reacted with basic copper(II) carbonate continually to produce copper(II) dinitramide, which reacted further with nitrogen-rich ligands (ammonia, imidazole, 4-amino-1,2,4-triazole-5-one). The structures of the three complexes were characterized accurately by X-ray single crystal diffraction, infrared spectroscopy and elemental analysis. Their thermal stability, hygroscopicity, sensitivities toward impact (IS), friction (FS) and electrostatic discharge (ESD) were investigated. Furthermore, the effect of $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ towards the burning rate of propellants were performed. Results show that the thermal stability of three complexes can meet the application requirement of solid propellants, and the initial decomposition temperatures are all higher than 140 °C. The hygroscopicity of the complexes were improved obviously, which could be as low as 2%–5% of the precursor ADN. $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$ has the lowest sensitivity (IS 28.6 J, FS 0%, ESD 185 mJ) of the three complexes. With 4% of $[\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{DN})_2]$, the burning rate of the basic formula propellants was increased by 27.7%, which was expected to be used as low sensitivity burning rate catalyst in high burning rate solid propellants.

Key words: energetic material; complexes; ammonium dinitramide; hygroscopicity; burning rate catalyst; high burning rate

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022221

(责编:王馨逸)