

文章编号:1006-9941(2025)08-0820-09

新型二硝酰胺类含能离子盐的合成及能量特性分析

彭盼盼^{1,2},胡翔^{1,2},涂珑潇³,夏文韬^{1,2},曹艳军²,刘宇俊²,杨二刚²,周水平^{1,2},陶博文^{1,2}

(1. 航天化学能源全国重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 3. 火箭军装备部驻襄阳地区军事代表室, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为了进一步探究具备不吸湿特性的新型二硝酰胺类含能离子盐(DBDN)的应用潜力,研究对DBDN合成路线进行了优化,并测得了定容燃烧热(Q_v),计算出其标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\theta$),通过RAMJ能量软件计算了其在改性双基(CMDB)推进剂和低特征信号推进剂中的能量特性,用Kissinger方程开展DBDN催化高氯酸铵(AP)热分解过程的动力学研究。实验结果表明,优化后较佳的DBDN合成条件为:反应温度为65℃,反应溶剂为无水乙醇/水(体积比10:1),反应时间为5h。DBDN的 Q_v 和 $\Delta_f H_m^\theta$ 值分别为 $-(13525.5 \pm 3.28) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $-(17.36 \pm 0.24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算结果显示,在CMDB推进剂配方中,DBDN取代8%~14%的AP性能增益明显。在低特征信号推进剂配方中,DBDN虽然会在一定程度上削弱能量性能,但同时其降低燃烧室温度(T_c)和尾焰温度(T_e)的能力分别是ADN的17倍和11倍,且产气中同样无HCl气体。此外,在AP中添加10%的DBDN,会使AP的高温热分解活化能下降 $27.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,有助于催化AP的高温热分解过程,表明DBDN还具备调节燃速和压强指数的应用潜力。

关键词: 新型二硝酰胺类含能离子盐(DBDN);能量特性;改性双基(CMDB)推进剂;低特征信号推进剂

中图分类号: TJ55;V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025099

0 引言

新型二硝酰胺类含能离子盐(DBDN)是基于阳离子调控策略,利用Schiff base反应和离子交换反应合成出的同时含有两个二硝酰胺阴离子的新型含能盐^[1]。阳离子调控策略的提出和DBDN的合成也为解决ADN强吸湿性提供了新的研究思路。

二硝酰胺铵(ADN)作为固体推进剂氧化剂组分,相比于高氯酸铵(AP)其生成热更高、能量更强、产气量更大,且分子结构中不含Cl元素,毒性更弱,燃烧产物无“烟”,环境污染更小,燃烧尾焰温度更低,特征信号也更弱,因此在高能、低特征信号和绿色推进剂等方面具有重要应用潜力^[2-5]。然而,ADN受自身强吸湿性问题影响目前尚未实现规模化工程应用,传统防

吸湿方法主要采用球形化造粒、表面包覆和共晶技术,研究结果显示这些方法对于改善ADN的吸湿性效果显著,但仍未达到工程应用标准^[6-13]。

与ADN相比,DBDN在化学结构上同样不含Cl元素,存在抗吸湿特性的新型正二价阳离子具备不吸湿特性,在诸如撞击感度、摩擦感度和热分解温度等安定性方面均要优于ADN,但是其在固体推进剂方面的应用潜力与ADN相比仍处于未知状态。据此,为了进一步明确DBDN作为氧化剂的实用性能,本研究首先对DBDN的合成工艺和反应底物进行优化探索,并采用RAMJ能量计算软件计算了其在改性双基(CMDB)推进剂和低特征信号推进剂的能量特性,并采用Kissinger方程对DBDN催化AP热分解过程的动力学进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二甲醛,纯度99%,北京百灵威科技有限公司;氨基胍盐酸盐,纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氨基胍碳酸氢盐,纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;ADN,纯度 $\geq 98\%$,湖北航

收稿日期:2025-05-16;修回日期:2025-07-26

网络出版日期:2025-08-23

基金项目:航天化学能源全国重点实验室基金

作者简介:彭盼盼(1994-),男,高级工程师,主要从事含能材料的合成、改性和应用技术研究。e-mail: pengpanpan@casc42.cn

通信联系人:陶博文(1981-),男,研究员,主要从事含能材料表面处理、结构构筑及性能提升研究。e-mail: taobowen@casc42.cn

引用本文:彭盼盼,胡翔,涂珑潇,等.新型二硝酰胺类含能离子盐的合成及能量特性分析[J].含能材料,2025,33(8):820-828.

PENG Pan-pan, HU Xiang, TU Long-xiao, et al. Synthesis and Analysis of Energy Characteristics of a Novel Energetic Ionic Salt Based on Dinitramide Anions[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(8):820-828.

天化学技术研究所提供;AP,粒度分布 $D_{50}=155.41\ \mu\text{m}$,纯度 $\geq 99\%$,湖北航天化学技术研究所提供;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$),分析纯,陕西西陇化学试剂有限公司;蒸馏水(H_2O),实验室自制。

Vario EL III型元素分析仪,德国Elementar公司;Tensor 27型红外光谱仪,德国Bruker公司;Q1000型差示扫描量热仪,美国TA公司;Parr 6772型全自动氧弹热量计,美国Parr公司;S4800型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;Quantax XFlash型能谱仪,德国Bruker公司。

1.2 富硝基氧化剂DBDN的合成工艺优化

DBDN的合成路线参考已报道的一锅法合成路线^[1],以对苯二甲醛、氨基胍盐酸盐和ADN为原料合成得到。为了减少反应时间,提高DBDN合成工艺效率,在已报道的一锅法合成路线基础上,进一步从反应温度、反应溶剂和反应时间三个方面对DBDN合成路线进行优化探索。反应温度分别选取45、65℃和75℃,反应溶剂分别选取 H_2O 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (体积比10:1),反应时间分别选取5、7 h和9 h。

1.3 AP/DBDN共混物的制备

将9 g AP和1 g DBDN加入到装有50 mL二氯甲烷的烧杯中,室温条件下超声混合15 min,抽滤,所得固体产物置于50℃烘箱中真空干燥6 h,再用研钵对

干燥后的固体混合物进行研磨,即可成功制备出DBDN质量分数为10%的AP/DBDN均匀共混物。

1.4 结构表征和性能测试

燃烧热测试:定容燃烧热(Q_v)测试参考GJB 8684.4-2015^[14],将0.5 g DBDN样品放入坩埚并置于氧弹中,在氧弹内充入氧气使其压强为3 MPa,在恒容条件下进行测定,平行测试3次,平行结果的差值应小于或等于 $420\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,取平均值作为测试结果。

热性能测试:采用差示扫描量热(DSC)法进行测定,测试温度范围为50~500℃,AP和AP/DBDN共混物样品用量0.6~0.7 mg,采用 N_2 作为保护气和吹扫气,通气速率为 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,选择带盖的氧化铝坩埚,升温速率为5、10、15℃· min^{-1} 和20℃· min^{-1} ,计算机自动采集温度和热流数据^[15-17]。

1.5 实验结果与讨论

1.5.1 DBDN的合成工艺优化

研究采用单因素法,依次以反应温度、反应溶剂和反应时间三个因素为变量,对DBDN的合成工艺进行优化,过程如图1所示,优化结果如表1所示。由表1可以看到,以对苯二甲醛、氨基胍盐酸盐和ADN为原料时,较佳的反应条件为:反应温度为65℃,反应溶剂为无水乙醇/水(体积比为10:1)混合溶剂,反应时间为5 h。在该条件下,DBDN的反应产率为83%。研

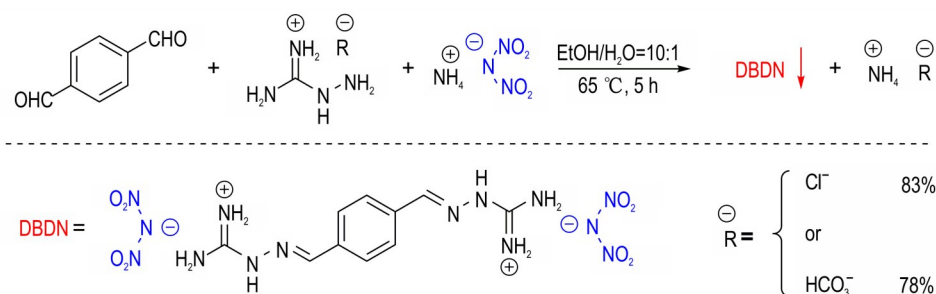


图1 富硝基氧化剂DBDN的一锅法合成路线及其合成工艺优化

Fig.1 One-pot synthesis of nitro-rich oxidizer DBDN and optimization of its synthetic process

表1 DBDN的合成工艺优化探索

Table 1 Optimization experiments of reaction conditions for synthesis of DBDN

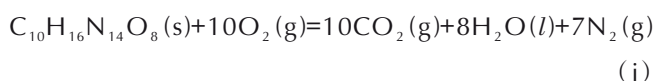
programme	solvent	temperature / °C	time / h	yield / %	programme	solvent	temperature / °C	time / h	yield / %
1	H_2O	45	5	45	8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	65	9	81
2	H_2O	65	7	55	9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10:1$	45	5	55
3	H_2O	75	9	60	10	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10:1$	45	7	64
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	45	7	53	11	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10:1$	45	9	68
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	45	9	60	12	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10:1$	65	5	83
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	65	5	70	13	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10:1$	65	7	84
7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	65	7	80	14	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=10:1$	65	9	86

究还发现,将氨基胍盐酸盐替换为氨基胍碳酸氢盐同样可以合成出DBDN,在较佳反应条件下产率为78%。

1.5.2 DBDN的燃烧热及标准摩尔生成焓

标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\theta$)是热化学计算的基础,也是评估含能材料应用潜力的重要参数,同时也是RAMJ能量计算软件的必要参数,研究为了进一步提高RAMJ软件的计算结果准确性,通过实测DBDN的 Q_v 再反推计算 $\Delta_f H_m^\theta$ 。参考GJB 8684.4-2015^[14],将0.5 g的DBDN样品放入坩埚并置于氧弹中,在恒容条件下测得其 Q_v 值为 $-(13525.5 \pm 3.28) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

DBDN的理想燃烧反应式为:



将燃烧反应过程中的气体看成理想气体,且忽略压强对燃烧热的影响,则根据DBDN和TBDN的 Q_v ,通过式(1)和式(2)分别获得DBDN的标准摩尔燃烧能($\Delta_c U_m^\theta$)和标准摩尔燃烧焓(Q_p ,即 $\Delta_c H_m^\theta$):

$$\Delta_c U_m^\theta = MQ_v/m \quad (1)$$

$$\Delta_c H_m^\theta = \Delta_c U_m^\theta + \Delta nRT \quad (2)$$

式中, M 为反应物的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; m 为反应物的质量, g ; Δn 为燃烧反应式(a)中反应前后气体摩尔量的差值, mol ; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为环境温度, 298.15 K 。

由反应式(i)可知,DBDN和TBDN的标准摩尔生成焓可表示为:

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{DBDN}) = 10\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) + 8\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H_m^\theta(\text{DBDN}) \quad (3)$$

式中, $\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g})$ 为 CO_2 的标准摩尔生成焓, $-(393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ 为 H_2O 的标准摩尔生成焓, $-(285.83 \pm 0.04) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[18-19]。

据此,由DBDN的 Q_v 值及公式(1)~(3),可计算出其 $\Delta_f H_m^\theta$ 为 $-(17.36 \pm 0.24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.5.3 DBDN催化AP热分解过程的动力学分析

研究对DBDN在推进剂中的热分解作用进行了研究,将DBDN与AP(图2a)混合,得到质量分数为10%的AP/DBDN均匀共混物(图2b),并在升温速率分别为 5 、 10 、 15 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下对其进行热性能测试,结果如图3所示。

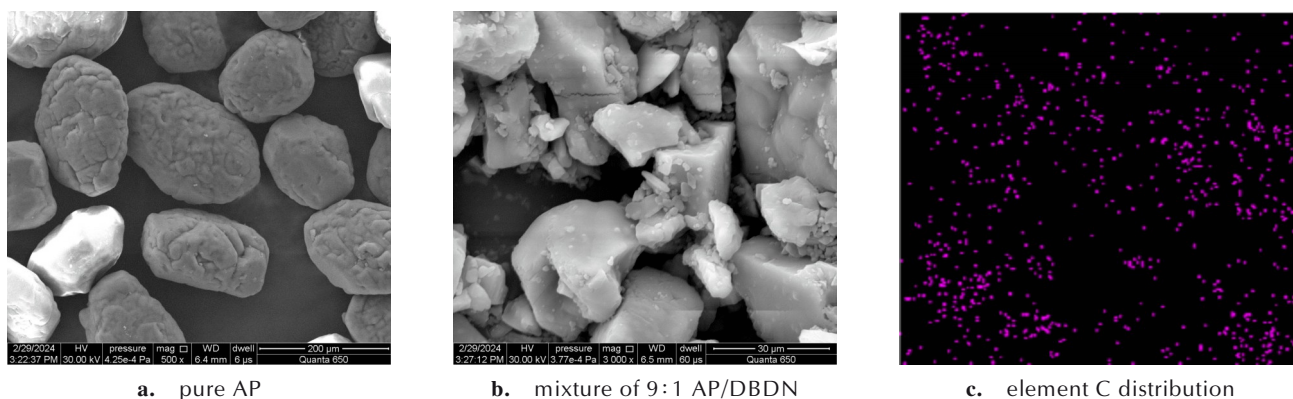


图2 AP/DBDN共混物的扫描电镜图及C元素面扫图

Fig.2 SEM images of the mixture of 9:1 AP/DBDN and the mapping of element C

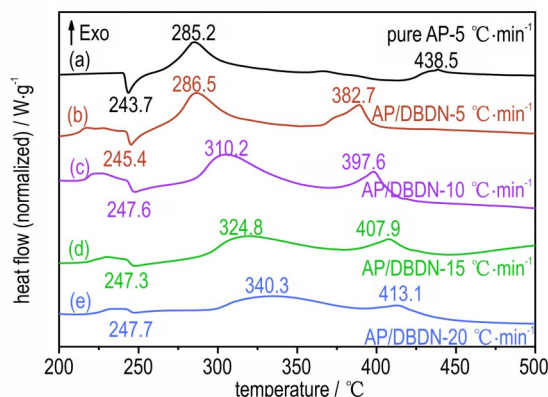


图3 纯AP和AP/DBDN共混物的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of pure AP and AP/DBDN mixture

在图3中,曲线a和b分别为纯AP和AP/DBDN共混物在升温速率为 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的DSC曲线,结果显示在升温速率为 5 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下,纯AP的低温和高温分热解峰峰温分别为 285.2 $^\circ\text{C}$ 和 438.5 $^\circ\text{C}$,加入10% DBDN后AP的低温热分解峰推迟 1.3 $^\circ\text{C}$,高温热分解峰提前 55.8 $^\circ\text{C}$,其初步表明DBDN的加入会改变AP的热分解历程,可催化AP的高温热分解过程。

为了进一步明确DBDN对AP的高温热分解催化效果,如曲线c~e所示,继续对AP/DBDN共混物开展升温速率分别为 10 、 15 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的

DSC测试,并采用Kissinger方程开展热分解过程动力学研究^[14-16, 20],具体热分解动力学参数计算公式如式(4):

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - (E_a/RT_p) \quad (4)$$

式中, β 为热分解升温速率, $K \cdot \min^{-1}$; T_p 为热分解峰值温度, K ; E_a 为热分解活化能, $J \cdot \text{mol}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为理想气体常数, $8.314 J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

由图3中曲线b~e可知,在不同升温速率下,AP/DBDN共混物的高温热分解峰值分别为382.7、397.6、407.9℃和413.1℃,据此通过公式(4)计算出AP/DBDN共混物的高温热分解活化能 E_a 为188.5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。相较于纯AP的216.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[17],在添加质量分数为10%的DBDN后,AP的高温热分解活化能降低了12.73%,该结果证明了DBDN对AP的高温热分解过程表现出较好的催化活性。

2 计算部分

2.1 理论计算条件

为了提高计算结果的准确性和合理性,研究采用行业内普遍接受的最小自由能法,通过RAMJ能量计算软件直接得到推进剂的能量性能表征参数,其中,程序设定的参数包括推进剂初温(T_0)为298.15 K、燃烧室压强(p_c)=6.86 MPa、出口压强(p_e)为0.101 MPa及环境压强(p_a)为0.101 MPa等,而计算所得比冲是喷管最佳扩张比下的标准理论比冲^[21-23]。

2.2 性能表征参数

推进剂性能表征参数主要包括标准理论比冲(I_{sp})、特征速度(C^*)、燃烧室温度(T_c)、密度(ρ)、氧系数(OC)、燃气平均相对分子质量(M_c)、尾焰温度(T_e)和燃气中HCl气体含量(W_{HCl})等。其中CMDB推进剂关注的重点参数是 I_{sp} 、 T_c 、 ρ 和 OC 等,通常这些参数值越大固体推进剂的整体综合性能更优异,而低特征信号推进剂关注的重点参数则是 I_{sp} 、 T_e 和 W_{HCl} 等,除了高比冲外,低烟、低尾焰温度和产气绿色环保等指标也同样重要,因此,针对DBDN的实用性能在不同类型推进剂中需有所区分,在CMDB推进剂中主要以 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 等作为重要评价依据,而在低特征推进剂中还需关注 T_e 和 W_{HCl} 等参数。

2.3 计算结果与讨论

2.3.1 DBDN单元推进剂的能量特性

为了初步评估DBDN作为固体推进剂氧化剂的

能量水平,采用RAMJ软件分别计算并对比DBDN与环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、AP、ADN等含能材料单元推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 等性能表征参数,结果如表2所示。由表2可知:(1)与RDX、HMX和CL-20相比,DBDN单元推进剂的唯一优势在于 M_c 偏小;(2)DBDN单元推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 和 M_c 对比AP提升明显,但 ρ 和 OC 明显存在差距;(3)与ADN相比,DBDN单元推进的 I_{sp} 和 M_c 具有明显优势,而其它性能下降明显。

表2 DBDN和其它含能材料的单元推进剂性能

Table 2 Performance parameters of DBDN and some energetic materials as monopropellant

oxidant	I_{sp} / $N \cdot s \cdot kg^{-1}$	C^* / $m \cdot s^{-1}$	T_c / K	ρ / $g \cdot cm^{-3}$	OC	M_c
RDX	2611.78	1650.16	3297.37	1.82	2.00	24.247
HMX	2598.60	1642.54	3275.74	1.90	2.00	24.276
CL-20	2666.78	1638.88	3589.58	2.04	2.00	27.360
AP	1535.60	979.91	1405.30	1.95	2.49	27.914
ADN	1981.09	1268.56	2057.87	1.81	2.36	24.799
DBDN	1944.41	1200.58	1531.09	1.65	0.80	20.600

Note: I_{sp} is specific impulse, C^* is characteristic speed, T_c is chamber temperature, OC is oxygen coefficient, ρ is density, M_c is relative molecular weight.

当前固体推进剂的发展趋势整体追求更加高能、低特征信号和绿色洁净,RDX、HMX和CL-20等硝胺类高能氧化剂主要用于高能推进剂中,DBDN相比之下在 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 和 OC 等方面均差距明显,从能量性能角度分析,完全不具备在配方中取代RDX、HMX和CL-20的可行性。而与AP相比,DBDN单元推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 和 M_c 均明显优于AP,从配方设计角度,若选用DBDN取代AP,可能有利于提升推进剂配方的 I_{sp} 、 T_c 和 M_c 等性能,同时由于DBDN会明显降低 ρ 和 OC ,因此其在配方中只能部分替代AP被使用。综合分析表明,在固体推进剂配方设计中,DBDN虽不具备取代RDX、HMX和CL-20的可行性,但却存在部分取代AP的应用潜力,同时结合其化学结构无Cl特性,其可能在CMDB推进剂和低特征信号推进剂方面具有重要应用潜力。

2.3.2 DBDN在CMDB推进剂中的能量特性分析

为了评价DBDN在CMDB推进剂中的应用潜力,本研究选定的CMDB推进剂配方(质量分数)如下:22%硝化纤维素(NC,N含量12.6%)、25%硝化甘油

(NG)、50% AP 和 3% 其他助剂^[21]。采用 DBDN 和 ADN 逐步取代配方中的 AP, 分别计算推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 等性能表征参数变化情况并进行对比, 结果如图 4 所示。

从图 4a~4f 中的蓝色曲线可知, 在本研究选定的 CMDB 推进剂体系中, ADN 的含量与推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 等性能表征参数变化均呈线性相关。随着体系内的 ADN 逐步取代 AP 直至全取代时, 推进剂的 I_{sp} 、 C^* 和 T_c 呈直线上升, 较基础配方分别提高了 5.25%、4.86% 和 2.39%, 而 ρ 、 OC 和 M_c 则呈直线下降, 较基础配方分别降低了 2.86%、2.68%

和 6.76%。在该 ADN 取代 AP 的推进剂体系中, ADN 氧系数 2.36 与 AP 氧系数 2.49 相差较小, ADN 取代 AP 时不会显著影响推进剂的燃烧过程, 因此推进剂体系的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 等参数主要受 ADN 自身性能影响, 如表 2 所示, 其变化趋势与 ADN 单元推进剂参数变化情况保持高度一致性。此外, 由于当前 CMDB 推进剂主要关注的性能指标为 I_{sp} , 在 ADN 完全取代 AP 后, 虽然 ρ 、 OC 和 M_c 存在小幅度降低, 但 I_{sp} 、 C^* 和 T_c 的提升幅度更大, 综合结果表明, 在本研究所选定的 CMDB 推进剂配方中 ADN 具备全取代 AP 的应用潜力。

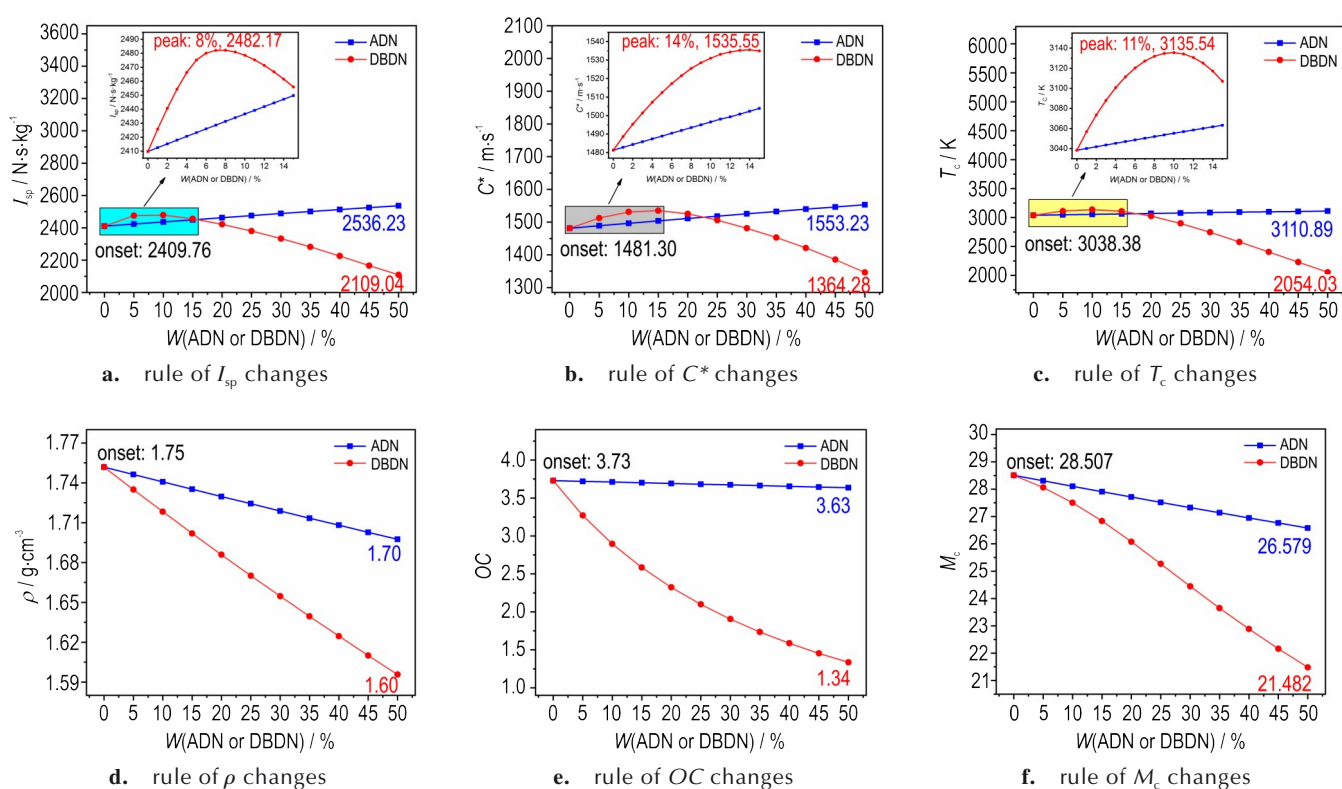


图 4 氧化剂 ADN 或 DBDN 取代 AP 对 CMDB 推进剂能量特性的影响

Fig.4 Effect of oxidants ADN or DBDN substitution of AP on energy performances of CMDB propellant

与 ADN 相比, 从图 4a~4f 中的红色曲线可知, DBDN 含量对推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 等性能表征参数影响与 ADN 截然不同。随着体系内 DBDN 含量的提高, 推进剂的 I_{sp} 、 C^* 和 T_c 呈现先上升后下降的趋势, 而 ρ 、 OC 和 M_c 则呈现持续下降的趋势。 I_{sp} 在质量分数为 8% 时最高, 较基础配方提高了 3.00%, 且在配方中质量分数低于 15% 时, 体系整体 I_{sp} 要高于 ADN; C^* 在质量分数为 14% 时最高, 较基础配方提高了 3.66%, 且在配方中质量分数低于 22% 时, 体系整体 C^* 要高于 ADN; T_c 在质量分数为 11% 时最高, 峰值

为 3135.54 K, 较基础配方提高了 3.20%, 其高于 ADN 取代的峰值 3110.89 K, 且在配方中质量分数低于 15% 时, 体系整体 T_c 要高于 ADN。此外, 当 DBDN 质量分数为 50% (即全取代 AP) 时, 其 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 分别较基础配方分别降低了 12.48%、7.90%、32.40%、8.57%、64.07% 和 24.64%。在该 DBDN 取代 AP 的推进剂体系中, DBDN 氧系数 0.8 远小于 AP, 如 e 图所示, DBDN 取代 AP 时会显著降低推进剂体系的氧系数, DBDN 的取代量会直接影响推进剂的燃烧状态, 进而严重影响 T_c 、 C 和 M_c 等性能参数, 最终导致

I_{sp} 存在较大波动,该结论与 DBDN 有助于催化 AP 的高温热分解过程相一致,该因素也是 DBDN 取代 AP 后推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 呈现非线性变化的主要原因,因此,在本研究所选定的 CMDB 推进剂配方中,DBDN 部分取代 AP 更具优势,综合考虑 DBDN 对的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 和 M_c 的影响,其质量分数控制在 8%~14% 之间为佳。

2.3.3 DBDN 在低特征信号推进剂中的能量特性分析

由于在 CMDB 推进剂中,将 50% AP 全部替换为 DBDN 时,其 T_c 由 3038.38 K 降低为 2054.03 K,根据普朗克定律和斯特藩-玻尔兹曼定律,物体的热辐射与其温度的四次方成正比,其尾焰温度越低,红外热辐射强度就越小,红外探测设备捕捉的难度就越大,特征信号也越低^[24-25]。同时,由于 DBDN 的化学结构中不含 Cl,燃烧产物不存在 HCl 气体和羽流二次烟问题,其进

一步提升了低特征信号和环境友好特性。据此,为了评价 DBDN 在低特征信号推进剂中的应用潜力,本研究选定的低特征信号推进剂配方(质量分数)如下:5.25% 聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、7.875% NG、7.875% 1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)、10% AP、65% HMX 和 4% 其他助剂^[26]。采用 DBDN 和 ADN 逐步取代配方中的 AP,分别计算推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 、 M_c 、 T_e 和 W_{HCl} 等性能表征参数变化情况并进行对比,不同配方的结果如表 3、表 4 和图 5 所示。

由表 3 和图 5 可知,在本研究选定的低特征信号推进剂体系中,ADN 的含量与推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 等性能表征参数变化均呈线性相关。配方中 ADN 的质量分数每提高 1%, I_{sp} 和 C^* 分别提高 0.03% 和 0.04%,而 T_c 、 ρ 、 OC 和 M_c 分别降低 0.06%、0.06%、0.05% 和 0.15%。该结果表明,在本研究所选定的低特征信号推进剂配方中,ADN 的主要优势在于可保持

表 3 含氧化剂 ADN 的低特征信号固体推进剂能量性能
Table 3 Energy performances of low signature solid propellant containing oxidant ADN

formula	$w_{AP} / \%$	$w_{ADN} / \%$	$I_{sp} / N \cdot s \cdot kg^{-1}$	$C^* / m \cdot s^{-1}$	T_c / K	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	OC	M_c
1 [#]	10	0	2515.56	1595.90	3069.39	1.757	1.957	23.811
2 [#]	9	1	2516.24	1596.51	3067.68	1.756	1.955	23.775
3 [#]	8	2	2516.90	1597.12	3065.97	1.755	1.954	23.739
4 [#]	7	3	2517.56	1597.73	3064.26	1.754	1.953	23.704
5 [#]	6	4	2518.26	1598.04	3062.54	1.753	1.952	23.668
6 [#]	5	5	2518.90	1598.65	3060.81	1.752	1.950	23.633
7 [#]	4	6	2519.58	1599.25	3059.08	1.751	1.949	23.598
8 [#]	3	7	2520.22	1599.86	3057.35	1.750	1.948	23.562
9 [#]	2	8	2520.90	1600.47	3055.61	1.749	1.947	23.527
10 [#]	1	9	2521.55	1600.78	3053.86	1.748	1.945	23.492
11 [#]	0	10	2522.17	1601.99	3052.11	1.747	1.944	23.457

Note: w_{AP} , w_{ADN} is content of the AP and ADN sepearly.

表 4 含氧化剂 DBDN 的低特征信号固体推进剂能量性能
Table 4 Energy performances of low signature solid propellant containing oxidant DBDN

formula	$w_{AP} / \%$	$w_{DBDN} / \%$	$I_{sp} / N \cdot s \cdot kg^{-1}$	$C^* / m \cdot s^{-1}$	T_c / K	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	OC	M_c
12 [#]	10	0	2515.56	1595.90	3069.39	1.757	1.957	23.8109
13 [#]	9	1	2507.20	1591.94	3043.62	1.754	1.916	23.6691
14 [#]	8	2	2498.66	1587.67	3016.91	1.751	1.878	23.5273
15 [#]	7	3	2489.93	1583.41	2989.34	1.747	1.840	23.3855
16 [#]	6	4	2480.99	1578.83	2961.01	1.744	1.803	23.2438
17 [#]	5	5	2471.86	1573.96	2931.97	1.740	1.767	23.1025
18 [#]	4	6	2462.54	1569.08	2902.32	1.737	1.732	22.9617
19 [#]	3	7	2453.05	1564.20	2872.10	1.733	1.699	22.8215
20 [#]	2	8	2443.38	1559.02	2841.39	1.730	1.666	22.6819
21 [#]	1	9	2433.51	1553.84	2810.24	1.727	1.634	22.5432
22 [#]	0	10	2423.46	1548.35	2778.70	1.724	1.603	22.4053

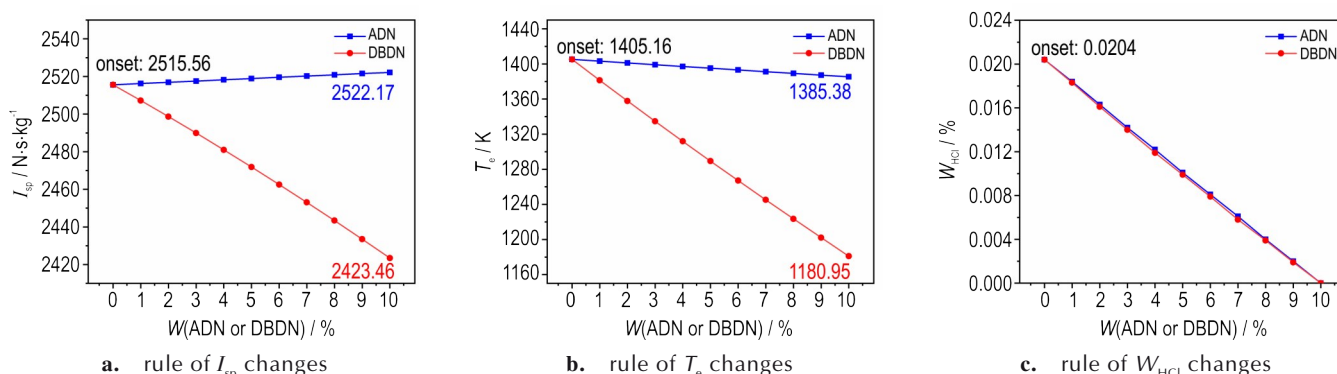


图5 氧化剂ADN或DBDN取代AP对低特征信号固体推进剂标准理论比冲、尾焰温度和燃气中HCl气体含量的影响

Fig.5 Effect of oxidants ADN or DBDN substitution of AP on I_{sp} , T_e and W_{HCl} of low signature solid propellant

I_{sp} 略微升高、 T_e 略微降低及燃气中无 HCl 气体。

相比之下,由表4和图5可知,配方中DBDN逐步取代AP时,推进剂的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 、 M_c 、 T_e 和 W_{HCl} 等所有性能表征参数数值均呈减小趋势,与基础配相比,ADN的质量分数每提高1%,整体 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 、 ρ 、 OC 、 M_c 、 T_e 和 W_{HCl} 分别降低0.37%、0.30%、0.95%、1.88%、1.79%、0.59%和10%。该结果表明,在本研究所选定的低特征信号推进剂配方中,DBDN虽会在一定程度上降低体系的能量性能,但是DBDN降低 T_e 的能力是ADN的17倍,降低 T_c 的能力是ADN的11倍,且燃气中同样无HCl气体,选用DBDN部分取代AP,可显著提高低特征信号优势。

3 结论

(1)对DBDN合成路线进行优化探索,优化后最佳的反应条件为:反应温度为65℃,反应溶剂为无水乙醇/水(体积比为10:1)混合溶剂,反应时间为5h,产率为83%;同时,研究还发现,反应底物氨基胍盐酸盐还可替换为氨基胍碳酸氢盐,且在较佳反应条件下产率为78%。

(2)采用全自动氧弹热量计测得DBDN的定容燃烧热(Q_v)为 $-(13525.5 \pm 3.28) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,并由 Q_v 值及燃烧反应式计算出DBDN的标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\circ$)为 $-(17.36 \pm 0.24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3)采用Kissinger方程开展DBDN对AP的热分解过程动力学研究,结果显示DBDN对AP的高温热分解过程表现出较好的催化活性,在AP中加入10%DBDN可使AP的高温热分解活化能降低12.73%。

(4)在CMDB推进剂配方中,DBDN部分取代AP更具优势, I_{sp} 、 C^* 和 T_c 分别在质量分数为8%、14%和

11%时达到峰值 $2482.18 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $1535.55 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 3135.54 K ,较基础配方分别提高了3.00%、3.66%和3.20%,综合考虑DBDN对的 I_{sp} 、 C^* 、 T_c 和 M_c 的影响,其质量分数控制在8%~14%之间为佳。

(5)在低特征信号推进剂配方中,DBDN的质量分数每提高1%, T_c 和 T_e 分别平均降低29.07 K和22.42 K,其降低 T_c 的能力是ADN的17倍,降低 T_e 的能力是ADN的11倍,且燃气中无HCl气体,在提高低特征信号方面优势巨大,但DBDN的加入会导致 I_{sp} 和 C^* 降低,因而DBDN只适合部分取代AP被使用。

参考文献:

- [1] 彭盼盼, 屈炜宸, 杜黎小松, 等. 基于阳离子调控的ADN防吸湿技术[J]. 含能材料, 2024, 32(7): 754-760.
PENG Pan-pan, QU Wei-chen, DU Li Xiao-song, et al. Anti-hygroscopic technology for ammonium dinitramide (ADN) based on its cationic regulation strategy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(7): 754-760.
- [2] KUMAR P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion behavior of ADN and ADN based solid propellants[J]. *Defence Technology*, 2018, 14(6): 661-673.
- [3] ZENG S, WANG Y L, HU D D, et al. Modulation of ADN crystal surface properties by additives[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(8): 3514-3524.
- [4] 王业腾, 任晓婷, 何金选. 二硝酰胺铵的合成及晶形控制研究[J]. 火工品, 2018, 4(2): 56-60.
WANG Ye-teng, REN Xiao-ting, HE Jin-xuan. Synthesis and crystal morphology control of ammonium dinitramide[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018, 4(2): 56-60.
- [5] 张伟, 谢五喜, 樊学忠, 等. 含ADN推进剂的能量特性及综合性能[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 81-85.
ZHANG Wei, XIE Wu-xi, FAN Xue-zhong, et al. Energetic characteristics and comprehensive properties of propellants containing ADN [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(2): 81-85.
- [6] CHEN FU-yao, XUAN Chun-lei, LU Qiang-qiang, et al. A re-

- view on the high energy oxidizer ammonium dinitramide: Its synthesis, thermal decomposition, hygroscopicity, and application in energetic materials[J]. *Defence Technology*, 2023, 19: 163-195.
- [7] YAN N, BIAN C, LI H Y, et al. Pickering emulsion-templated encapsulation of ammonium dinitramide by graphene sheets for hygroscopic inhibition[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147994.
- [8] LI J J, YANG R J, LAN Y H, et al. Regulating chemistry composition on a crystal surface by introducing a cation trapping agent: A novel strategy to tune moisture sensitivity of crystals[J]. *Langmuir*, 2023, 39(23): 8022-8032.
- [9] LI J J, YANG R J, CUI Y L, et al. Construction of ammonium dinitramide@monoaminopropyl heptaphenylsilsesquioxane core-shell energetic microspheres with enhanced hygroscopicity inhibition and thermal decomposition properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 303: 127822.
- [10] TIAN S C, WANG Y L, CHEN X J, et al. Anti-hygroscopicity technologies for ammonium dinitramide: A review[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2023, 48(5): e202200344.
- [11] 李纲, 王健, 任晓婷, 等. 固体推进剂氧化剂的共晶改性研究进展[J]. 固体火箭技术, 2020, 44(5): 622-629.
- LI Gang, WANG Jian, REN Xiao-ting, et al. Research progress of co-crystal modification of solid propellant oxidants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 44(5): 622-629.
- [12] XIE H, GOU R J, ZHANG S H. Theoretical study on the effect of solvent behavior on ammonium dinitramide (ADN)/1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-Crown-6) cocrystal growth morphology at different temperatures[J]. *Crystal Research and Technology*, 2021, 56(4): 2000203.
- [13] BELLAS M K, MATZGER A J. Achieving balanced energetics through cocrystallization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(48): 17185-17188.
- [14] 中国兵器工业标准化研究所. GJB 8684.4-2015: 烟火药性能试验方法第4部分: 燃烧热测定 恒温法[S]. 北京: 总装备部军标出版发行部, 2015.
- China Ordnance Industrial Standardization Research Institute. GJB 8684.4-2015: The methods of performance for pyrotechnic composition-part 4: determination of combustion heat-constant temperature method[S]. Beijing: Military Standard Publication and Distribution Department of General Armament Department, 2015.
- [15] 悦征, 李志华, 魏成龙, 等. HMX/RDX 复合物细化与热分解特性研究[J]. 火工品, 2021, 1: 39-42.
- YUE Zheng, LI Zhi-hua, WEI Cheng-long, et al. Refinement and thermal decomposition of HMX/RDX complex[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2021, 1: 39-42.
- [16] HAO W J, JIN B, ZHANG J H, et al. Novel energetic metal-organic frameworks assembled from the energetic combination of furazan and tetrazole[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49: 6295-6301.
- [17] ZHANG J H, JIN B, LI X Y, et al. Study of H_2AzTO -based energetic metal-organic frameworks for catalyzing the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126287.
- [18] 姚二岗, 仪建华, 董平, 等. 18-冠-6/ADN 含能共晶氧化剂对 BAMO-THF 推进剂能量特性的影响[J]. 火炸药学报, 2018, 41(3): 267-272.
- YAO Er-gang, YI Jian-hua, DONG Ping, et al. Effect of energetic cocrystal oxidizer 18-crown-6/ADN on energy characteristics of BAMO-THF propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(3): 267-272.
- [19] 李欣. 三唑基含能配合物的合成、结构及燃烧催化性能研究[D]. 西安: 西北大学, 2017.
- LI Xin. Synthesis, structure and combustion catalytic activity of triazoly energetic complex[D]. Xi'an: Northwest University, 2017.
- [20] 张箭, 王庭鹏, 郭腾龙, 等. 添加剂对二硝酸胺铵热分解行为的影响[J]. 火炸药学报, 2019, 42(1): 40-47.
- ZHANG Jin, WANG Ting-peng, GUO Teng-long, et al. Influences of additives on thermal decomposition behavior of ammonium dinitramide[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(1): 40-47.
- [21] 魏子辉, 于雁武, 茹锐锋, 等. 含四(3,5-二硝基-1,2,4-三唑基)硼酸肼推进剂的能量特性计算[J]. 火工品, 2019, 6(3): 30-34.
- WEI Zi-hui, YU Yan-wu, RU Rui-feng, et al. Energetic characteristics computation of propellant containing hydrazinium salts of tetrakis(3,5-dinitro-1H-1,2,4-triazolyl) borate[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2019, 6(3): 30-34.
- [22] 徐星星, 唐根, 胡翔, 等. AlH_3 固体推进剂能量性能的理论研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(6): 58-63.
- XU Xing-xing, TANG Gen, HU Xiang, et al. Theoretical research on energy performance of AlH_3 -based solid propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(6): 58-63.
- [23] 范士锋, 李雅津, 李军强, 等. 含 ADN 或 TKX-50 的叠氮高能固体推进剂能量特性分析[J]. 爆破器材, 2019, 48(5): 12-18.
- FAN Shi-feng, LI Ya-jin, LI Jun-qiang, et al. Analysis of energy characteristics of azide-based solid propellants containing ADN or TKX-50[J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(5): 12-18.
- [24] 李上文, 赵凤起, 罗阳, 等. 国外含 ADN 或 HNF 的高能复合推进剂[J]. 含能材料, 2024, 32(7): 754-760.
- LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. High energy composite propellant containing ADN and HNF at abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(z1): 137-142.
- [25] 周晓杨, 唐根, 庞爱民. ADN 推进剂国外研究进展[J]. 飞航导弹, 2017, 2, 87-92.
- ZHOU Xiao-yang, TANG Gen, PANG Ai-min. Research progress of ADN propellant at abroad[J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2017, 2, 87-92.
- [26] 宋琴, 代志高, 尹必文, 等. GAP 高能低特征信号推进剂的燃烧性能调节[J]. 火炸药学报, 2017, 40(5): 60-63.
- SONG Qin, DAI Zhi-gao, YIN Bi-wen, et al. Regulation of the combustion properties for GAP propellant with high energy and low signature[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(5): 60-63.

Synthesis and Analysis of Energy Characteristics of a Novel Energetic Ionic Salt Based on Dinitramide Anions

PENG Pan-pan^{1,2}, HU Xiang^{1,2}, TU Long-xiao³, XIA Wen-tao^{1,2}, CAO Yan-jun², LIU Yu-jun², YANG Er-gang², ZHOU Shui-ping^{1,2}, TAO Bo-wen^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 3. Military Representative Office of Rocket army Equipment Department in Xiangyang, Xiangyang 441003, China)

Abstract: To further explore the application potential of novel dinitramide energetic ionic salt (DBDN) with non-hygroscopic property, the synthetic route of DBDN was optimized. The standard molar enthalpy of formation ($\Delta_f H_m^\theta$) was calculated according to the measured constant volume heat of combustion (Q_v). The energetic properties of DBDN in composite modified double base (CMDB) propellant and low signature propellant were calculated by RAMJ software. The kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate (AP) catalyzed by DBDN were studied by Kissinger equation. Results indicate that the optimized synthetic conditions for DBDN are as follows: reaction temperature of 65 °C, solvent of CH₃CH₂OH/H₂O (volume ratio 10:1), and reaction time of 5 hours. The Q_v and $\Delta_f H_m^\theta$ values of DBDN are $-(13525.5 \pm 3.28) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ and $-(17.36 \pm 0.24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The calculation results show that the DBDN replaces 8% to 14% of AP, the performance of CMDB propellant is significantly improved. In the formulation of low signature propellant, DBDN has the ability to reduce the combustion chamber temperature (T_c) and the tail flame temperature (T_e) by 17 times and 11 times larger than that of ADN respectively, and there is also no HCl gas in the combustion products. However meanwhile, DBDN weakens the energy performance of the propellants to some extent. In addition, the Kissinger equation shows that the addition of 10% mass fraction of DBDN decreases the activation energy of thermal decomposition of AP by $27.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which is beneficial to catalyze the thermal decomposition of AP at high temperature, indicating that DBDN has the potential to adjust the burning rate and pressure exponent.

Key words: dinitramide energetic ionic salts (DBDN); energy characteristics; composite modified double base (CMDB) propellant; low signature propellant

CLC number: TJ55;V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025099

Grant support: National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power Foundation of China

(责编: 姜梅)