

文章编号: 1006-9941(2000)04-0175-03

ADN 的热分解性能研究

徐容, 聂福德, 刘春, 姜凯

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 用气相色谱-质谱联机技术研究了二硝酰胺铵(ADN)的热分解行为。结果表明,二硝酰胺铵在120℃以上即开始分解,主要分解产物为 NH_4NO_3 和 N_2O ,在更高温度下 NH_4NO_3 再分解为 N_2O 和 H_2O ,并发生一些副反应生成 NO 、 NO_2 和 H_2O 等。

关键词: 二硝酰胺铵; 热分解

中图分类号: O159; TQ560.71

文献标识码: A

1 引言

1971年,苏联的科学家合成了包括ADN在内的多种二硝酰胺盐^[1,2],二硝酰胺盐含有 $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ 基团,氧和氮的含量较高,是一种新型的炸药和含能氧化剂^[3]。由于ADN不含有卤素原子,使用ADN代替高氯酸铵(AP)作固体火箭推进剂和混合炸药中的氧化剂有广泛的应用前景。ADN是一种新的硝化剂^[4],用它作硝化剂时不会破坏环境,有“绿色硝化剂”之称,研究ADN的热分解性质对其应用具有十分重要的意义^[5]。Stefan Løbbecke^[6]用质谱和红外光谱等方法对ADN热分解进行了研究。本实验用气-质联机技术研究了ADN的分解反应过程,鉴定了分解产物,探讨了ADN的热分解机理。

2 实验部分

2.1 原材料

实验所用试剂均为分析纯,ADN由本实验室自制并纯化,蒸馏水自制。

2.2 检测条件

热重(TG): 杜邦TG951型,样品量2mg,升温速率0.5K/min; 质谱(MS): Finnigan MAT 95S型,温度150℃,检测方式为电子电离(EI); 气相色谱(GC): HEWEETT PACKARD 6890 series,载气为氮气,柱温

150℃; 差式扫描量热仪(DSC-II型): 样品量5mg,升温速率0.5K/min。

3 结果与讨论

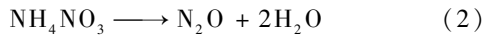
将纯ADN在150℃下作质谱分析,因ADN($\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)主要裂解为 $\text{NH}_3\text{N}(\text{NO}_2)_2^+$ 、 $\text{N}-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 NH_3 等碎片,ADN的质谱谱线图(图1a)中应只有上述特有的特征谱线(m/z 为123、60、46、17等),但ADN质谱谱线图上还有几条较强的特征谱线(如 m/z 为44、30等)存在,从ADN的RCI(总离子流图)图上也可以看出,其主体虽为一物质峰(图1b),但在其主峰上,有一些小峰分离出来,这些都说明用EI质谱分析时,质谱内温度较高,ADN可能发生了分解。

为了将ADN的分解产物分离并进行分析,用乙腈作溶剂溶解ADN,用气-质联机(柱温为150℃)对ADN溶液进行分离鉴定,从气相色谱图(图2)上可以看出,ADN经分离后,形成了多个物质峰,经质谱鉴定,峰1,3为 N_2O ,峰2为 NH_4NO_3 ,峰4为 H_2O 。这表明在高温下,ADN发生了分解,生成了 N_2O 和 NH_4NO_3 及其它物质。从热重图(图3)上可以看出,ADN从120℃开始分解,其分解分两步进行,第一步分解了总质量的30%,剩下的70%在第二步完全分解。根据反应: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$,可以算出 N_2O 的理论分解值为35%,与热重测得的30%的分解量相近,这说明ADN的第一步主要分解产物为 NH_4NO_3 和 N_2O 。然而 NH_4NO_3 不稳定,在较高温度下易发生分解反应生成 N_2O 和 H_2O 及其它副产物。由此可推出ADN分解的简化步骤为:

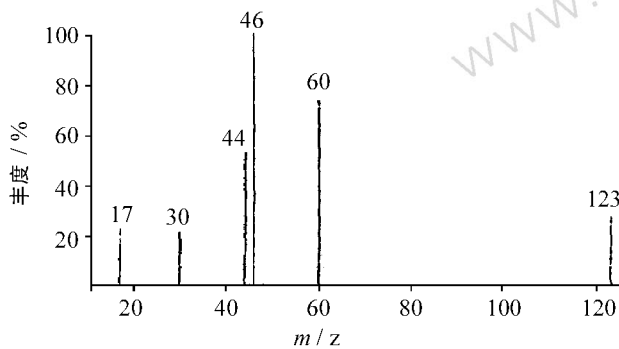
收稿日期: 1999-11-12; 修回日期: 2000-06-20

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目(970576)

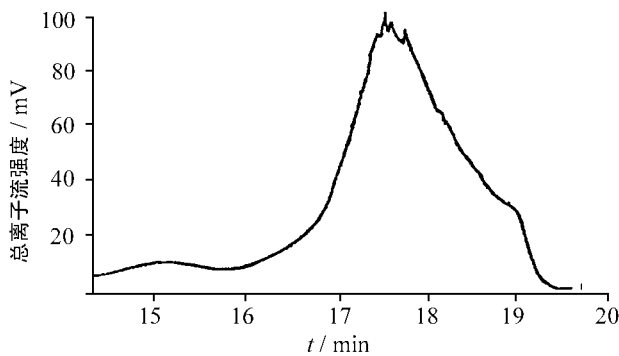
作者简介: 徐容(1971-),女,硕士,助理研究员,从事火炸药合成研究工作。



从 ADN 的气相色谱图(图 2)上两次出现 N_2O 峰及由 ADN 的 DSC 曲线(图 4)上看到 ADN 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解及 NH_4NO_3 在约 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 开始吸热分解的两个过程,也证明了 ADN 的分解反应是分两步进行的。从图 3 中还可以看出 ADN 的分解生成了几种副产物,经质谱检定,分解产物分别为 NO_2 、 NO 、 N_2 和 O_2 等。



(a) ADN 的 EI 质谱



(b) ADN 的 RCI 图

图 1 ADN 的质谱图

Fig.1 Mass spectrum of ADN

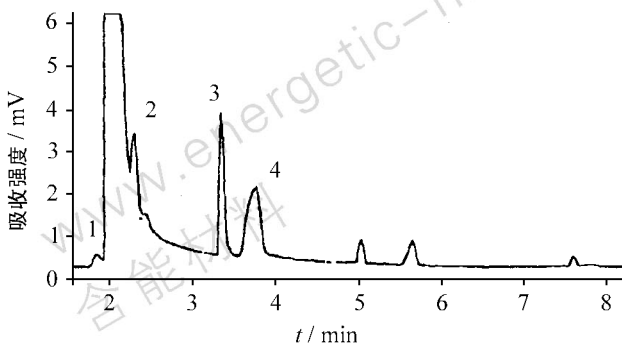


图 2 ADN 热分解产物的气相色谱图

Fig.2 Gas chromatomap during thermal decomposition of ADN

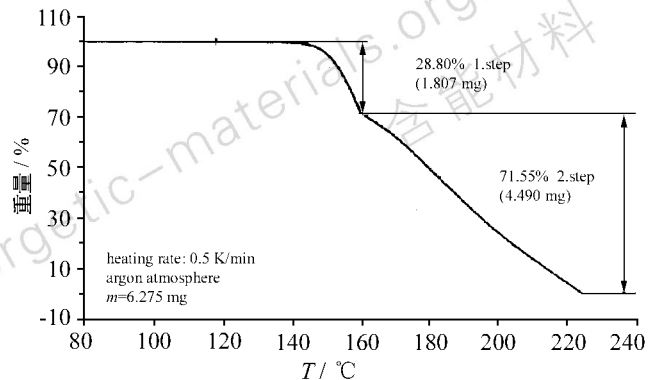


图 3 ADN 的热重图

Fig.3 TG measurement of ADN

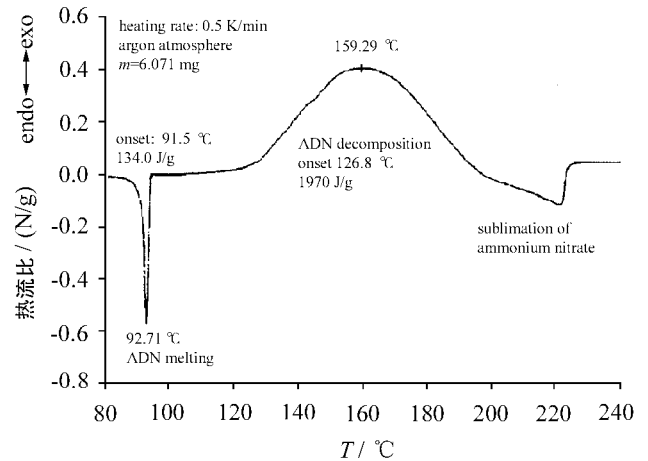


图 4 ADN 的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of ADN

由以上分析认为,ADN 最初分解成 NH_3 和二硝酰胺($\text{HN}(\text{NO}_2)_2$),后者立即分解成 N_2O 和 HNO_3 , HNO_3 又与 NH_3 反应生成 NH_4NO_3 ,因此,用气相色谱和质谱都检测不到 NH_3 和 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 的存在,而只能检测到 N_2O 和 NH_4NO_3 ,在更高温度下, NH_4NO_3 分解生成 N_2O 和 H_2O ,除此之外还会发生一些副反应,生成 NO_2 、 NO 、 N_2 和 O_2 等产物。

4 结论

二硝酰胺铵在常温较稳定,加热易分解, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解,分解分两步进行,第一步 ADN 分解生成 N_2O 和 NH_4NO_3 ,在更高温度下, NH_4NO_3 进一步分解生成 N_2O 和 H_2O ,除此之外,ADN 还会发生少量副反应分

解生成 NO_2 、 NO 、 N_2 和 O_2 等。

参考文献:

- [1] V A Tarakovsky, Lukyanov Oley A. Synthesis of dinitroamide salts[A]. 25th ICT[C], 1994.
- [2] O A Luk'yanov, V P Gorelik, Tartakovsky V A. Dinitramide and its salts by decyanoethylation reaction of N,N-dinitro- β -aminopropionitrile [J]. IZV. Akad. Nauk. Ser, Khim., 1994, 1: 94 - 97.
- [3] Schmitt Robert J. The development of new protecting/leaving groups and application to the synthesis of cage nitramines[R], AD - A261, 496, 1992.
- [4] 赵克熙. 一种新型氧化剂简介[J]. 固体火箭技术, 1991(2): 82 - 85.
- [5] 王伯周, 张志忠, 朱春华等. AND 的合成及性能研究(I)[J]. 含能材料, 1999(4): 145 - 147.
- [6] Stefan Løbbecke and Krause H H. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition[J]. Propellents, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22: 184 - 188.

Research of Ammonium Dinitramide Decomposition

XU Rong, NIE Fu-de, LIU Chun, JANG Kai

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The energetic material, ammonium dinitramide (ADN) $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$, has been investigated with regard to its thermal decomposition behavior by the technology of GC/MS. Thermal decomposition of ADN is observed at 120 °C. The main pathway is based on the formation of NH_4NO_3 and N_2O , and the thermal decomposition of NH_4NO_3 to N_2O and H_2O at higher temperatures. Side reactions form NO_2 , NO , N_2 and O_2 .

Key words: ammonium dinitramide; thermal decomposition

启 事

为加强和广大读者的联系,本刊设立了电子信箱(e-mail: HNCL01@caep.ac.cn),欢迎广大读者通过电子信箱咨询、投稿,投稿时请以*.tif格式附上稿件中图片文件,其它投稿要求详见征稿启事。