

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

胺基化合物改性球形ADN材料的制备及性能

屈炜宸^{1,2}, 晏嘉伟^{1,2}, 夏文韬^{1,2}, 李磊^{1,2}, 杜芳^{1,2}, 吴鹏¹, 林昱辉¹, 何健明¹, 陶博文^{1,2}

(1. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 2. 航天化学能源全国重点实验室, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 高能绿色氧化剂二硝酸铵(ADN)的表面极性高、吸湿性强,严重影响了其在固体推进剂中的工程化应用。为改善ADN的吸湿性,研究采用乳液法和液相法分别将疏水性胺基化合物油胺、4-氟苄胺接枝在球形ADN(PADN)表面制备改性球形ADN(PMADN-1和PMADN-2),通过扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、热重-差热分析(TG-DTA)、X射线光电子能谱(XPS)等对PADN,PMADN-1和PMADN-2的结构及性能进行了表征,并采用干燥器平衡法对其进行了吸湿性研究。结果表明,疏水性胺基化合物油胺、4-氟苄胺成功接枝于球形PADN,改性球形PMADN-1和PMADN-2的球形形貌未被破坏,热分解温度由ADN原料的196.3℃分别提升至198.3℃和200.7℃、撞击感度由17.95 J提升至24.35 J和28.8 J。在25℃、57% RH下放置144 h后改性球形PMADN-1和PMADN-2的吸湿率为1.37%、1.07%,相较于ADN原料分别降低74.95%和80.44%,且无板结现象、表面无液态水出现,显示出优异的防吸湿性。

关键词: 二硝酸铵; 固体推进剂; 胺基化合物; 氧化剂; 吸湿性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024222

0 引言

随着科技的迅猛发展,装备性能要求多样化和精细化^[1-2]。近年来,低特征信号装备愈发重要^[3]。与传统的氧化剂高氯酸铵(AP)相比,二硝酸铵(ADN)具有产气量大、能量密度高的优势,其次,ADN不含氯元素,在燃烧过程中产生的烟雾和红外辐射极低^[4],有效降低了武器系统的可探测性,符合低特征信号装备发展的趋势,展现了其广阔的应用前景^[5-7]。然而,ADN吸湿性强,导致其在储存和使用过程中结块甚至分解,影响了推进剂的稳定性和性能,严重制约了其在固体推进剂种的实际应用,为了解决这一问题,研究人员开展了大量研究以降低ADN的吸湿性,保证其在推进剂中的实用性^[8-9]。

目前,ADN常见的防吸湿方法包括球形化法^[10-15]、共晶法^[16-19]和包覆法^[20-22]等。球形化法是通过优化ADN颗粒的形态,减少其比表面积和吸湿点,降低ADN的吸湿率。球形的形貌对推进剂力学性能及工艺性能均有提升^[22];Teipel等^[10]通过乳液结晶法成功制备了平均尺寸为10~600 μm的球形化ADN颗粒;Heintz等^[11]就结晶工艺参数对球形ADN热稳定性和机械稳定性的影响开展了研究;瑞典FOI公司^[12]改进方法制备了粒径为25~250 μm的球形ADN晶体。王伯周等^[13]使用乳液球形化技术制备了平均粒径为177 μm的球形化ADN颗粒;Li等^[14]通过超声辅助溶剂-反溶剂法制备微球形二硝酸铵晶体,并系统地研究了溶剂与反溶剂体积比、反溶剂温度和超声功率对ADN晶体微观形貌和性能的影响。但球形化并没有阻碍ADN与水分子间氢键的形成^[15],只能延缓ADN的吸湿作用。共晶法是通过将ADN与其他化合物形成共晶体系来降低材料整体的吸湿性,关键是共晶配体的选择^[16]。目前已报道的共晶配体有18-冠醚-6(18C6)^[17]、CL-20^[18]、1,4-二氧化吡嗪(PDO)^[19]等。郭文建等^[18]利用溶剂挥发法制备了ADN/CL-20共晶,并发现常温、75%相对湿度条件下ADN及

收稿日期:2024-08-24;修回日期:2024-10-02

网络出版日期:2024-12-02

基金项目:国家自然科学基金(22175059)

作者简介:屈炜宸(1998-),男,助理工程师,主要从事含能材料合成改性和应用技术研究。e-mail:quweichen@casc42.cn

通信联系人:陶博文(1981-),男,研究员,主要从事含能材料合成改性和应用技术研究。e-mail:taobowen@casc42.cn

引用本文:屈炜宸,晏嘉伟,夏文韬,等.胺基化合物改性球形ADN材料的制备及性能[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2024222.

QU Wei-chen, YAN Jia-wei, XIA Wen-tao, et al. Preparation and Properties of Modified Spherical ADN Materials with Amine Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024222.

ADN/CL-20 共晶暴露 24 h 后的吸湿率分别为 49.87%、7.89%，表明共晶能改善 ADN 吸湿性能。由于共晶法所需的配体要求相对较高，且 ADN 与配体间配比相对固定，过量的配体的引入会降低体系的能量、燃烧性能。因此，仅靠共晶法并不能完全解决 ADN 的工程应用问题^[16]。包覆法是将其他材料包覆在 ADN 晶体表面以阻隔水的进入，改善其吸湿性。由于包覆剂含量低，该方法不会显著影响 ADN 的能量性能^[22]。Silva 等^[20]报道了一种通过简单凝聚法用 HTPB 对 ADN 进行重结晶和微胶囊化包覆方法，抗渗性测试结果显示经过 50 °C 6 h 干燥后的 2 层 HTPB/ADN 微胶囊在水中最长经过 302 s 溶解完全，表现了优异的防吸湿性。龚婷等^[21]采用氧化铝薄膜进行包覆 ADN，经过扫描电镜分析、吸湿性测定发现即使已证明包覆层覆盖到 ADN 颗粒的表面，但吸湿性未得到降低，这是由于包覆材料在 ADN 表面存在一定缺陷，不完全致密的包覆膜为水分子扩散提供通道^[22]，导致包覆法长效防吸湿效果不佳。

分子动力学计算结果表明，空气中水分子倾向与 ADN 的 NH_4^+ 形成氢键^[23-24] 是 ADN 强吸湿性的主要原因。因此，利用化学反应去除 ADN 表面的 NH_4^+ 是降低 ADN 吸湿性的一种有效途径。Luk'yanov 等^[25] 研究表明伯胺经简单加热即可置换出 ADN 中的氨进而生成二硝酰胺化合物。

因此，研究提出了利用胺基化合物的伯胺基团进行 ADN 表面改性，降低其活性位点，进而降低其吸湿性。基于 ADN 与胺基的高反应性，通过化学键合的方式将疏水性胺基化合物接枝在球形 ADN 表面，制备得到改性球形 ADN，通过电子显微镜-能谱仪 (SEM-EDS)、热重-差热分析 (TG-DTA)、X 射线光电子能谱 (XPS)、红外光谱、干燥器平衡法等对 ADN 球形化和改性样品性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ADN，纯度大于 98%，自制；吐温-20，三氯甲烷，液体石蜡，4-氟卞胺，分散剂 M，分析纯，阿拉丁试剂；油胺，纯度 80%~90%，阿拉丁试剂；

QUANTA650 环境扫描电子显微镜，日本电子株式会社；Bruker-AXS D8 ADVANCE X-ray 衍射仪，德国 Bruker 公司；Equinox 55 型傅里叶变换红外光谱仪，德国 Bruker 公司；STA449F3 超高温同步热分析仪，德国耐驰仪器；FlashSmart 元素分析仪，赛默飞世尔科技有限公司。AXISSUPRA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)，英国 Kratos 公司；

1.2 样品制备

球形 PADN 的制备：精确称取计量比的原料 ADN、吐温-20、分散剂 M，将其分散于液体石蜡中，将温度升至 94 °C 至原料 ADN 完全熔化，同时快速搅拌至体系形成均匀的乳化体系，随后在冰水浴下降温至球形化结晶析出，抽滤、烘干得到样品，命名为 PADN。

改性球形 PMADN-1、PMADN-2 的制备：将一定量的球形 PADN 置于三氯甲烷中，分别称取胺基化合物油胺、4-氟卞胺（与 PADN 质量比为 1:50），在 40 °C、 N_2 条件下反应 3~5 h，以润湿的 pH 试纸靠近出气口，试纸不显碱性为反应终点，待反应结束后抽滤、烘干，得到样品，分别命名为 PMADN-1、PMADN-2。

三种不同 ADN 样品的制备示意图如图 1 所示。

1.3 PMADN 的表征测试方法

1.3.1 理化性能表征

SEM-EDS：将样品通过导电胶固定于测样台上，喷金后观察其表面形貌和结构特征。加速电压 20 kV；工作距离 12 mm；真空度 1.0×10^{-5} Pa。

TG-DTA：样品质量 0.5 mg，温度 30~400 °C，气

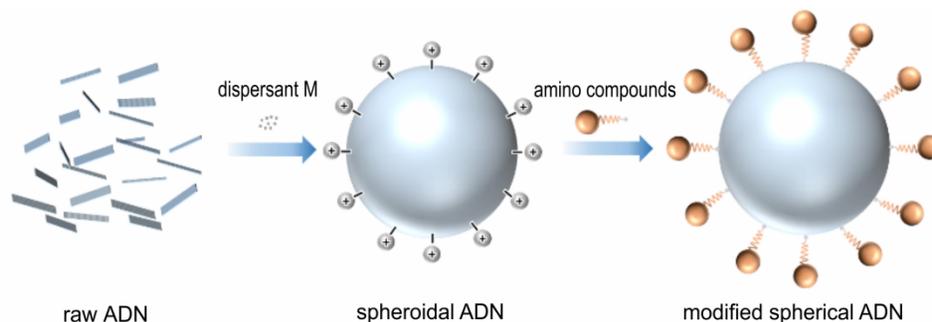


图 1 三种不同 ADN 样品制备示意图

Fig.1 Preparation schematic diagram of PMADN

体流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 气氛氮气, 在升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下对样品进行热分析测试。

XRD: 将样品均匀平整地铺在载台上, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 加速电压 40 kV , 电流 200 mA , 扫描范围 $5^\circ \sim 70^\circ$; 扫描速率 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

FT-IR: 取少量样品采用 KBr 粉末压片制样, 扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} 。

XPS: 取少量样品进行测试, 微聚焦单色化 ($\text{AlK}\alpha$) 射线源, 扫描离子束直径 $1 \sim 10 \text{ mm}$ 。

元素分析测试: 进行 C、H、N 元素的测定, 样品用量 5 mg , 分析时间为 90 s , 燃烧氧化温度为 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, 还原反应温度为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$, 所用气体为高纯氧气和氦气。

1.3.2 感度测试

对 ADN、PADN、PMADN-1、PMADN-2 样品进行静电、撞击和摩擦感度测试。

撞击感度测试: 参照 GJB772A-97^[26], 采用特性落高法对 ADN、PADN、PMADN-1、PMADN-2 测试样品 50% 爆发的特性落高和临界撞击能, 单次装药量及次数: $50 \text{ mg} \times 50$; 锤重: 10 kg ; 落高: 50 cm ;

摩擦感度测试: 参照航天行业标准 QJ20019-2018^[27] 对 ADN、PADN、PMADN-1、PMADN-2 测试样品测试, 设置摆角 66° , 2.5 MPa 同一试样 (ADN、PADN、PMADN-1、PMADN-2) 进行 25 发测试, 计算爆发百分数;

静电感度测试: 参照航天行业标准 QJ20019-2018^[27] 对 ADN、PADN、PMADN-1、PMADN-2 测试样品测试, 单次装药量及次数: $30 \text{ mg} \times 25$; 电极间隙: 0.50 mm ; 电容: 10000 Pf 。

1.3.3 吸湿性测试

参照国军标 GJB 770B-2005^[28] 火炸药平衡器法测试了样品吸湿率。将待测材料在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥至恒重后, 称取 $5 \sim 10 \text{ g}$ 样品, 精度为 0.001 g , 置于特定饱和盐溶液控制相对湿度的干燥器中; 将干燥器放置特定温度的烘箱中保温, 每隔 24 h 称量样品, 以样品质量随时间的增重率作为标准评价样品吸湿性。

2 结果与讨论

2.1 PMADN 材料的结构表征与理化性能分析

图 2 为 ADN、PADN、PMADN-1 和 PMADN-2 的实物图。由图 2 可以看出, 胺基化合物与 PADN 发生反应, 样品颜色由 PADN 的白色变为灰色的

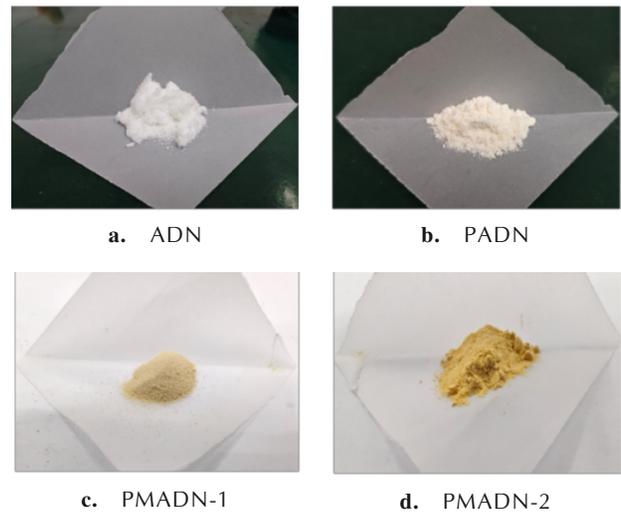


图 2 改性及球形化前后 ADN 的实物图片

Fig. 2 Photographs of ADN before and after modification and spheroidization

PMADN-1 和黄色的 PMADN-2。此外, 图 2 中 4 种样品均能观察到不同程度的团聚现象, 分析认为这是由于 ADN 颗粒间的静电效应及其高表面能导致的颗粒间的强范德华力, 促使颗粒自发聚集^[29]。

为了确定胺基化合物的加入对 ADN 化学结构的影响, 对 ADN、PADN、PMADN-1 和 PMADN-2 分别进行红外光谱测试, 结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 样品 PADN 及 PMADN-1、PMADN-2 的红外光谱图并未显示出与 ADN 原料的差异, 三条红外曲线基本一致, 其中 NH_4^+ 中 N-H 的伸缩振动峰 (3128 cm^{-1})、 $-\text{NO}_2$ 的对称和非对称伸缩振动峰 ($1541, 1388, 1209, 1178, 828, 732 \text{ cm}^{-1}$) 及 N-N-N 的伸缩振动峰 (1034 cm^{-1}), 这与文献报道的高纯 ADN 红外谱图位置一致^[30]。PMADN-1 未观察到位于 $1700 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 的碳碳双键的伸缩振动, PMADN-2 也未观察到位于 $1270 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 的芳香

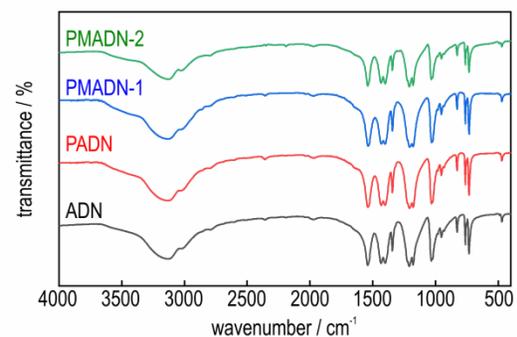


图 3 ADN、PADN、PMADN-1 和 PMADN-2 的 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2

族C—F键的伸缩振动,推测可能是由于胺基化合物的添加量较少(<2%)导致其红外特征峰被ADN所掩盖。可见,球形化及胺基化合物改性未对ADN的化学组成产生过多影响。

由于红外光谱分析难以确定胺基化合物是否成功改性球形ADN。为了进一步确定胺基化合物是否接枝成功,对ADN、PMADN-1和PMADN-2分别进行XPS测试,结果如图4所示。

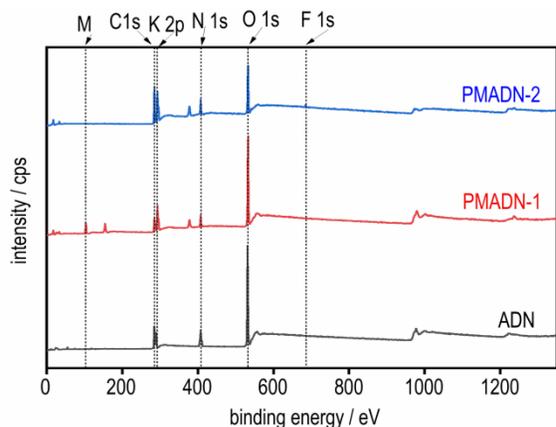


图4 ADN、PMADN-1和PMADN-2的XPS图谱

Fig.4 XPS spectra of ADN, PMADN-1 and PMADN-2

由图4可以看出,ADN、PMADN-1和PMADN-2均可检出O、N、C、K元素,其中,ADN的XPS全谱中C1s峰可以归因于空气暴露期间形成的样本普遍存在的碳污染^[31],3个全谱中均含有的K2p峰归因于ADN制备阶段的中间产物残留^[32],在PMADN-1和PMADN-2均检出的M元素归因于球形化阶段加入的分散剂M,而在PMADN-1全谱中的C1s峰和在PMADN-2全谱中出现的C1s、F1s峰,表明油胺和4-氟卞胺成功接枝。

为进一步分析球形化及改性是否对ADN晶型产生影响,对样品ADN、PADN、PMADN-1和PMADN-2进行XRD测试,结果如图5所示。

由图5可以看出,在球形化及改性前后,ADN晶体的特征峰位置未明显变化,强度发生变化;所有样品的XRD特征峰均能与ADN标准PDF卡片PDF#48-1188对应良好,表明球形化及改性工艺未改变ADN的晶型。Herrmann等^[33]研究表明ADN沿着(010)晶面平行于平面生长,形成层结构,且层内作用力强于层间作用力,意味着在层间插入添加剂,晶体结构应变将进一步引起特征峰的其他参数的改变。

研究同时采用SEM-EDS对4种样品的表面形貌及元素组成分别进行了表征,SEM及EDS结果分别如

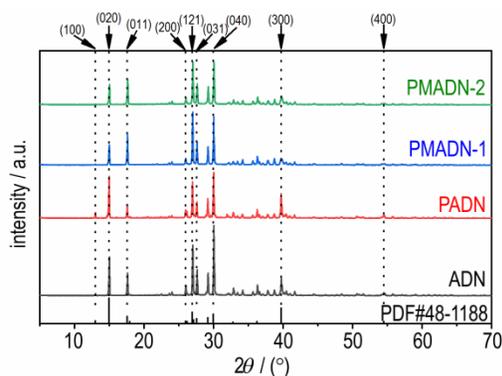


图5 ADN、PADN、PMADN-1和PMADN-2的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2

图6和图7所示。

由图6可以看出,ADN原料呈棒状或板片状,PADN样品为大小均匀球形颗粒、球形度高,粒径约为150 μm ,PMADN-1、PMADN-2样品为球形,与PADN样品的球形度保持一致,表明胺基化合物改性过程并未破坏PADN的球形结构。

由图7可知,ADN表面均匀分布着N、O元素。PADN样品主要元素组成为N、O元素,表面均匀分布着添加剂M元素,这是球形化过程中加入的分散剂M;PMADN-1中出现了C元素,这说明油胺成功作用于PADN的表面,PMADN-2中出现了C、F元素,这说明4-氟卞胺成功作用于PADN的表面。

为了确定改性前后ADN热性能是否发生变化,对4种样品进行了DTA-TG测试,结果如图8所示。

由图8可以看出,PADN、PMADN-1和PMADN-2样品均显示出对应于ADN熔融的吸热峰和对应于ADN分解的放热峰,整个分解过程呈一段式分解

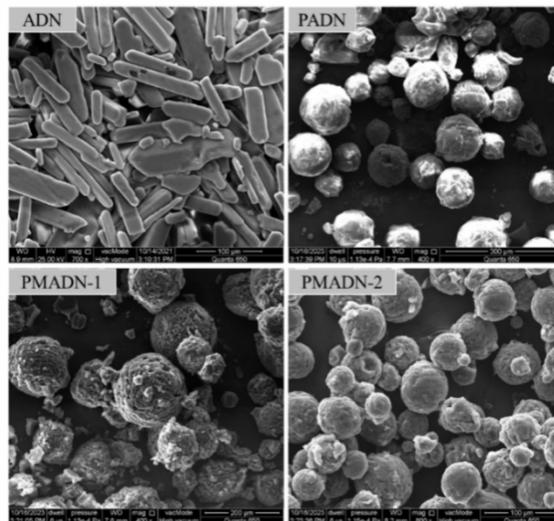


图6 ADN、PADN、PMADN-1和PMADN-2的SEM图像

Fig.6 SEM images of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2

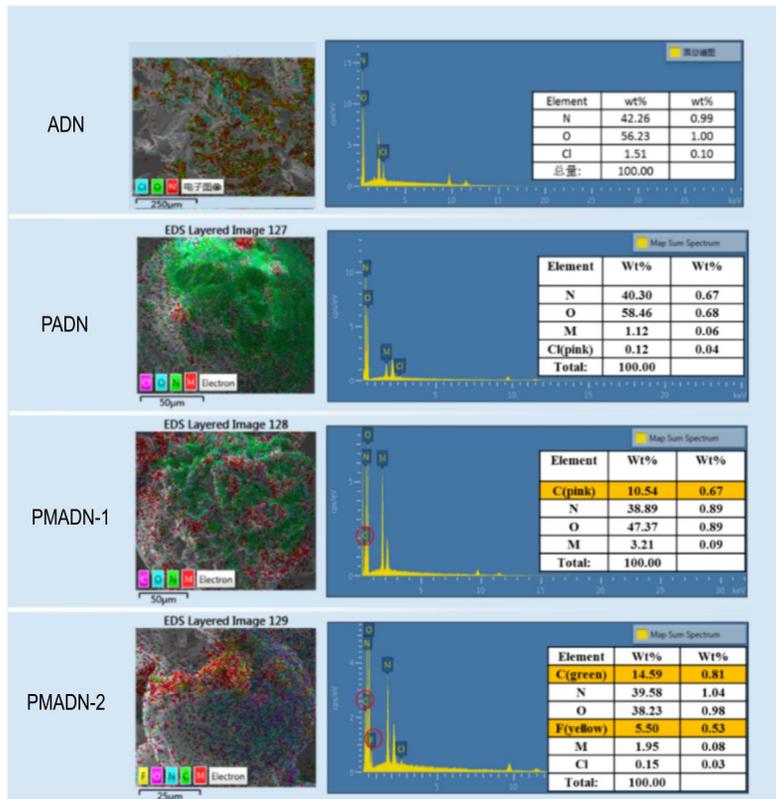


图7 ADN、PADN、PMADN-1 和 PMADN-2 的EDS图像及元素组成

Fig.7 EDS images and element contents of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2

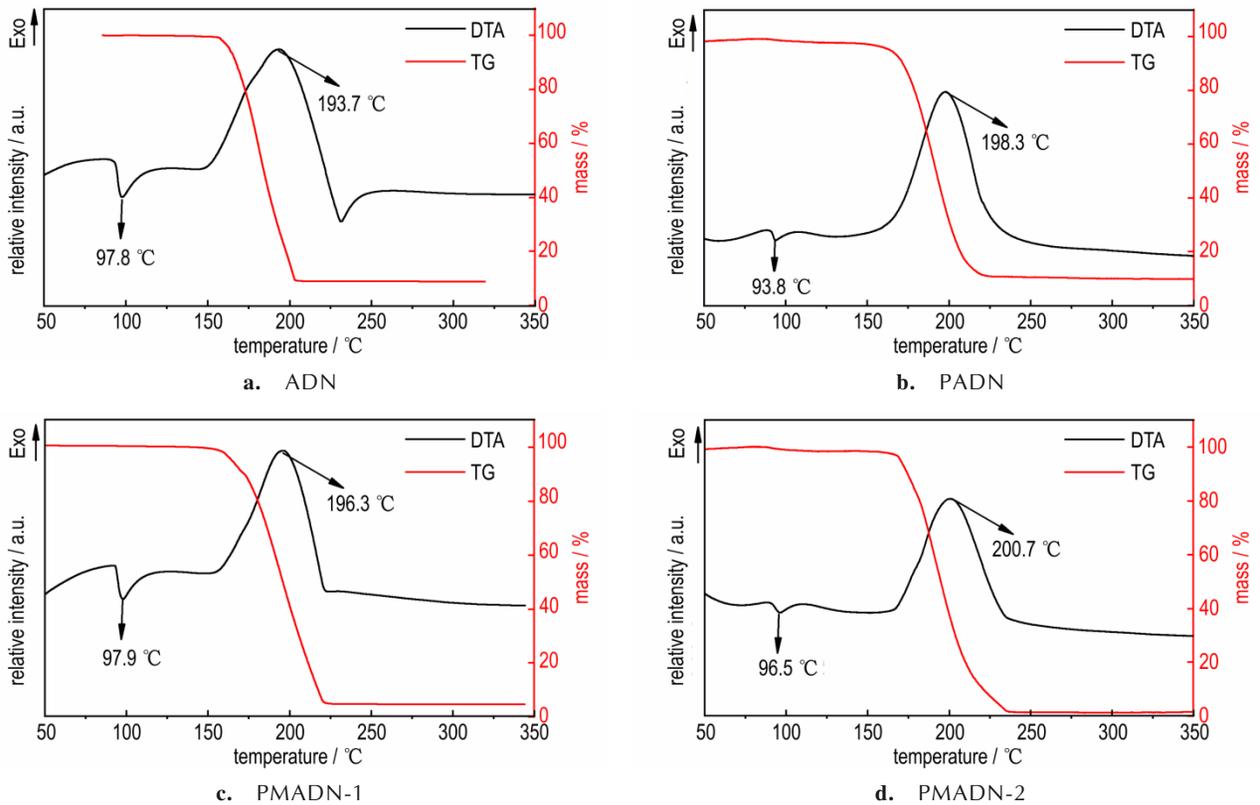


图8 ADN、PADN、PMADN-1 和 PMADN-2 的DTA-TG曲线

Fig.8 DTA-TG curves of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2

(图 8b~d)。球形化后, PADN 样品的热分解峰温从 ADN 原料的 193.7 °C 后移至 196.3 °C, 表明球形化提升了 ADN 的热稳定性, 与文献报道一致^[15]。图 8c~d 可以看出, PMADN-1 及 PMADN-2 的吸热峰提前, 但放热分解峰较 ADN 原料进一步推迟, 表明胺基化合物改性过程对 ADN 热稳定性能的提升有一定作用。

此外, 研究对 ADN, PADN, PMADN-1 和 PMADN-2 的元素含量进行了测试, 结果见表 1。从表 1 可以看出, ADN 原料的元素分析测试结果与其理论的元素占比(H%=3.22, N%=45.16)接近, 相差部分可以归因于仪器测试误差及球形化过程中附着在 ADN 表面的分散剂 M, C 元素占比为 0。PADN 样品的元素组成基本保持不变, C 元素占比为 0, 而在经过胺基化合物改性后, 元素分析测试结果中出现 C 元素, 这表明胺基化合物与 PADN 样品发生反应并成功附着在其表面。

表 1 ADN, PADN, PMADN-1 和 PMADN-2 元素分析结果

Table 1 Elemental analysis of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2

| sample | elemental content / % | | |
|---------|-----------------------|------|-------|
| | C | H | N |
| ADN | 0 | 3.44 | 42.62 |
| PADN | 0 | 3.47 | 42.64 |
| PMADN-1 | 1.34 | 3.40 | 42.81 |
| PMADN-2 | 0.86 | 3.37 | 43.12 |

2.2 PMADN 材料的安全性能分析

为了评价 ADN, PADN, PMADN-1 和 PMADN-2 的安全性能, 对其分别进行了 2 次摩擦、撞击及静电感度测试, 结果见表 2。

表 2 ADN, PADN, PMADN-1 和 PMADN-2 的感度结果

Table 2 Sensitivity results of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2

| sample | FS / % | | IS / J | | ES |
|---------|--------|----|--------|------|----------------------------|
| ADN | 72 | 76 | 18.1 | 17.8 | $E_{50} > 7000 \text{ mJ}$ |
| PADN | 84 | 80 | 21.7 | 21.1 | |
| PMADN-1 | 88 | 80 | 24.1 | 24.6 | |
| PMADN-2 | 92 | 84 | 28.4 | 29.2 | |

Note: FS is friction sensitivity, IS is impact sensitivity, ES is electrostatic sensitivity.

由表 2 可以看出, ADN 的摩擦感度激发概率为 72% 和 76%, 球形 PADN 样品的摩擦感度激发概率少量升高, 为 80% 和 84%, 改性的, PMADN-1 和 PMADN-2 样品的摩擦感度激发概率进一步升高, 分别为 80%、88% 和 84%、92%, 表明 ADN 的摩擦感度安全特性在球形化及改性后有了少许下降。而 ADN 的撞击感度激发阈值则在球形化后由 17.95 J 提升至 21.4 J, 改性的 PMADN-1 和 PMADN-2 样品撞击感度进一步升高至 24.35 J 和 28.8 J。含能材料爆炸需经历热点的形成与热点的传播过程, 而球形化过程有利于降低 ADN 的应力集中现象改善材料的流动性^[34], 接枝的胺基化合物可作为一种钝感剂阻止热量在 ADN 晶粒间的传播, 因此其撞击感度激发阈值在球形化及改性后提升。此外, 所有样品的静电感度均大于 7000 mJ, 表现出极好的静电感度安全特性。

2.3 PMADN 材料的防吸湿性能分析

为了评价 4 种样品的防吸湿性能, 对 25 °C、57%RH 环境下吸湿 48 h、144 h 的 ADN、PADN、PMADN-1、PMADN-2 样品进行了 SEM 及光学显微镜测试, 结果如图 9 所示。

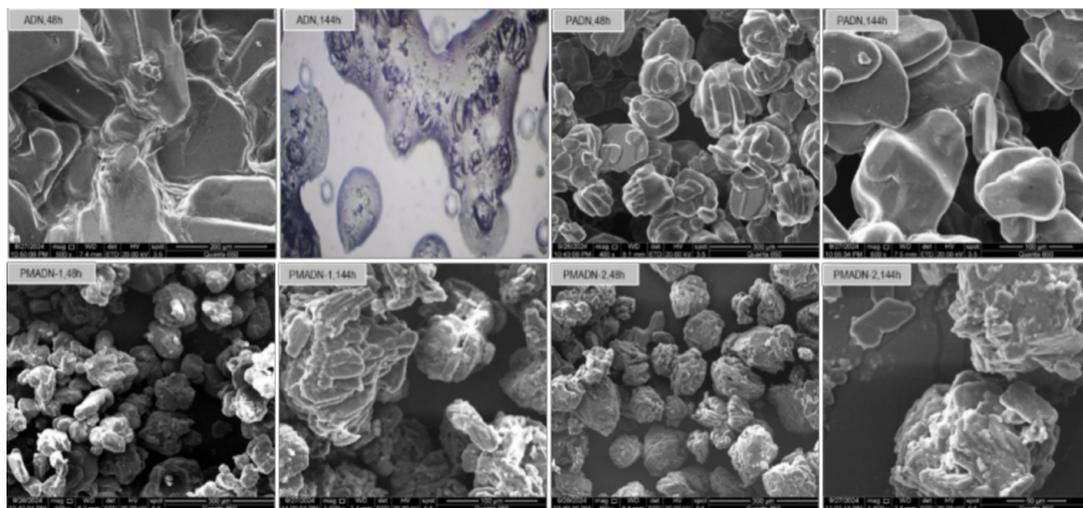


图 9 ADN, PADN, PMADN-1 和 PMADN-2 在 25 °C、57% RH 下吸湿 48 h、144 h 的图像

Fig.9 Images of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2 after moisture absorption for 48 h and 144 h under 25 °C and 57% RH

由图9可知,ADN原料在吸湿48 h后颗粒开始溶解,视野内颗粒无明显边界,吸湿144 h后基本溶解为液态水,因此仅能通过光学显微镜观察到ADN溶液内部存在少量固态颗粒。PADN在吸湿48 h后颗粒球形度变差,呈现出片状堆叠结构,但仍可分辨出颗粒边界,而吸湿144 h后开始溶解,球形形貌被破坏,颗粒边界模糊。而PMADN-1、PMADN-2在吸湿48 h后球形形貌及颗粒状态无明显变化,吸湿144 h后球形形貌变差,出现堆叠结构,但颗粒仍可清晰区分,表明胺基化合物改性的PMADN-1、PMADN-2样品防吸湿性能提升明显。

为了定量地表征4种样品防吸湿性能,参照国军标GJB 770B-2005《火炸药平衡器法》测试了其吸湿率,测试结果见图10。

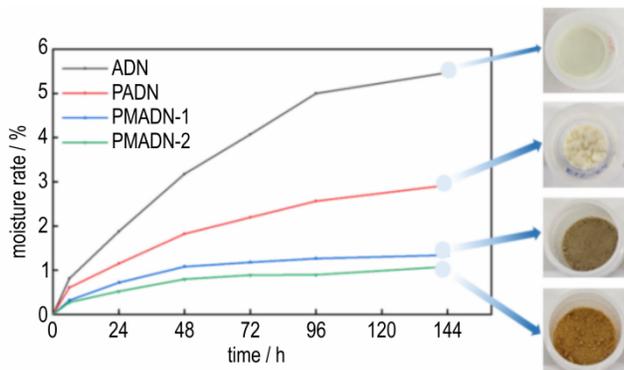


图10 ADN、PADN、PMADN-1和PMADN-2的吸湿率-时间曲线及吸湿后实物图

Fig. 10 Hygroscopicity-time curves and post-absorption physical images of ADN, PADN, PMADN-1 and PMADN-2

由图10可知,在25℃、57%RH下放置144 h后,ADN原料的吸湿率达到5.47%,在干燥器中放置144 h后变为水溶液。PADN在144 h的吸湿率为2.92%,较ADN降低46.6%,放置144 h后出现了团聚结块的现象,但表面未见明显液态水。PMADN-1、PMADN-2在144 h的吸湿率为1.37%、1.07%,分别较ADN原料降低74.95%和80.44%,显示出优异的防吸湿性,且二者在干燥器中放置144 h后仅颜色加深,并未出现明显的板结现象,表面亦无液态水存在。吸湿性测试结果表明球形化对降低ADN的吸湿性有一定作用,但采用油胺和4-氟卞胺改性的PMADN-1、PMADN-2吸湿性又有了明显改善,这可能是由于油胺的长链烷基和4-氟卞胺的F元素对水分的阻隔作用。该测试结果充分说明对球形ADN表面胺基化改性可以改善其吸湿性,也进一步证明该方法可在一定

程度上解决ADN的强吸湿性问题。

3 结论

基于ADN分子中丰富的活性官能团与胺基的高反应性,以ADN和油胺、4-氟卞胺为原料,采用乳液法和液相法制备了胺基化合物改性低吸湿性球形ADN材料,得到如下结论:

(1)改性前后样品的颜色变化、XPS测试、EDS图谱和元素分析结果充分证明了油胺、4-氟卞胺两种材料对PADN的成功改性,表明了乳液法和液相法对制备胺基化合物改性低吸湿性球形ADN材料的可行性。

(2)改性后PMADN材料的熔点降低、热稳定性提升,安全测试结果表明改性后撞击感度安全特性提升,静电感度安全特性在改性前后均表现优异。

(3)吸湿过程的SEM及光学显微镜测试表明PMADN的防吸湿性能提升明显,吸湿率测试结果球形化的PADN样品及改性的PMADN-1和PMADN-2样品在25℃、57%RH下放置144 h的吸湿率较ADN原料分别降低46.6%、74.95%和80.44%,且PMADN样品表面均无板结现象、无液态水出现,进一步证明该方法可在一定程度上解决ADN的强吸湿性问题。

参考文献:

- [1] 陆志猛, 郭翔, 李洪旭, 等. 固体推进剂装药工艺装备技术研究[J]. 新技术新工艺, 2022 (11).
LU Zhi-meng, GUO Xiang, LI Hong-xu, et al. Research on solid propellant charging technology and equipment[J]. *New Technology and New Technology*, 2022 (11).
- [2] 叶定友, 薛鹏飞, 闫大庆. 固体火箭推进技术发展的几点思考[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(4): 427-430
YE Ding-you, XUE Peng-fei, YAN Da-qing. Considerations on development of solid rocket propulsion technology[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(4): 427-430.
- [3] 周晓杨, 唐根, 庞爱民. ADN推进剂国外研究进展[J]. 飞航导弹, 2017, (02): 87-92.
ZHOU Xiao-yang, TANG Gen, PANG Ai-min. Foreign research progress of ADN propellants[J]. *Aerospace Missiles*, 2017, (02): 87-92.
- [4] 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, 2004, 12(z1): 137-142.
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.
- [5] 隋颖. 固体推进剂低特征信号评估方法研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2019.
SUI Ying. Study on low characteristic signal evaluation method for solid propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.

- [6] 范士峰,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.
- [7] 张正斌.固体推进剂用低特征信号氧化剂的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2013,11(2):18-24.
ZHANG Zheng-bin. Research progress in low signature oxidizers for solid propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(2):18-24.
- [8] 潘永飞,汪营磊,陈斌,等.二硝酰胺铵(ADN)球形化技术研究进展[J].爆破器材,2018,47(5):1-8.
PAN Yong-fei, WANG Ying-lei, CHEN Bin, et al. Research status of spheroidization of ammonium dinitramide (ADN)[J]. *Explosive Materials*, 2018, 47(5):1-8.
- [9] CHEN Fu-yao, XUAN Chun-lei, LU Qiang-qiang, et al. A review on the high energy oxidizer ammonium dinitramide: Its synthesis, thermal decomposition, hygroscopicity, and application in energetic materials[J]. *Defence Technology*, 2023, 19:163-195.
- [10] TEIPEL U, HEINTZ T, KRAUSE H H. Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(2):81-85.
- [11] HEINTZ T, PONTIUS H, ANIOL J, et al. Ammonium dinitramide (ADN)-prilling, coating, and characterization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(3):231-238.
- [12] 王伯周,张志忠,刘愆,等. ADN合成及应用研究进展[C]//ADN合成与应用研讨会论文集.北京,2006:11-33.
WANG Bo-zhou, ZHANG Zhi-zhong, LIU Qian, et al. ADN synthesis and application of research progress[C]//ADN Synthesis and Application Symposium Proceedings. Beijing, 2006:11-33.
- [13] 黄洪勇.高能氧化剂二硝酰胺铵研究进展[J].上海航天,2005(4):31-35.
HUANG Hong-yong. Study progress of ammonium dinitramide[J]. *Aerospace Shanghai*, 2005(4):31-35.
- [14] LI Jing-jing, GONG L, LAN Y, et al. Experimental and simulation study on hydrogen-bond-induced crystallization of spherical ammonium dinitramide[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2022, 55(3):471-478.
- [15] 马跃,张海林.二硝酰胺铵(ADN)球形化工艺研究[J].固体火箭技术,2002(02):59-62.
MA Yue, ZHANG Hai-lin. Study on prilling process of ammonium dinitramide (ADN)[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002(02):59-62.
- [16] XUE Zhi-hua, HUANG Bin-bin, LI Hong-zhen, et al. Nitramine-based energetic cocrystals with improved stability and controlled reactivity[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(12):8124-8147.
- [17] 王灏静,马媛,李洪珍,等. ADN/18C6共晶制备与表征[J].含能材料,2018,26(6):545-548.
WANG Hao-jing, MA Yuan, LI Hong-zhen. Preparation and Characterization of ADN/18C6 Cocrystal[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6):545-548.
- [18] 郭文建.共结晶法ADN吸湿改性探究[D].太原:中北大学,2015.
GUO Wen-jian. Study on ADN Hygroscopicity Modified by Co-crystallization[D]. Taiyuan:North University of China, 2015.
- [19] BELLAS M K, MATZGER A J. Achieving balanced energetics through cocrystallization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(48):17185-17188.
- [20] DE OLIVEIRA Silva J, CARDOSO K P, CAMPOS Silva J R, et al. ADN recrystallization and microencapsulation with HTPB by simple coacervation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(5):705-713.
- [21] 龚婷,秦利军,严蕊,等.原子层沉积技术合成氧化铝薄膜包覆二硝酰胺铵[J].无机材料学报,2014,29(8):869-874.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 胡冬冬,陈鑫健,汪营磊,等.二硝酰胺铵晶体表面结构与性质分析[J].火炸药学报,2022,45(2):193-199.
- [25] LUK'YANOV O A, AGEVNIN A R, LEICHENKO A A, et al. Dinitramide and its salts 6.*Dinitramide salts derived from ammonium bases[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1995, 44(1):108-112.
- [26] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-97: 炸药试验方法[S].北京:中国标准出版社,1997.
Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. GJB 772A-97: Test methods for explosives[S]. Beijing: China Standard Press, 1997.
- [27] 中国航天工业总公司. QJ 20019-2018: 复合固体推进剂安全性能试验方法[S].北京:中国标准出版社,2018.
China Aerospace Industry Corp. QJ20019-2018: Test method for safety performance of composite solid propellants[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [28] 国防科学技术工业委员会. GJB 770B-2005: 火药试验方法[S].北京:中国标准出版社,2005.
Commission of Science, Technology and Industry for National Defense. GJB 770B-2005: Test methods for gunpowder[S]. Beijing: China Standard Press, 2005.
- [29] 王伟.固体推进剂用氧化剂防吸湿、防结块技术研究[D].南京:南京理工大学,2008.
WANG Wei. Research on anti-hygroscopic and anti-caking technology of oxidants for solid propellants[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [30] 张皋.新型含能化合物数据手册[M].北京:化学工业出版社,2016.
ZHANG Gao. Data Book of Novel Energetic Compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [31] LI J J, TANG W, LIU Z, et al. Microsized aluminum/ammonium dinitramide core-shell particles to improve the combustion performance of aluminum powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 907:164349.
- [32] KIM W, KWON Y, HWANG S Y, et al. Comparative evaluation of purity of green energetic material (ammonium dinitramide) depending on refining method[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(6):1693-8.
- [33] HERRMANN M, FÖRTER-BARTH U, HEINTZ T. Melt crystalli-

zation of ammonium dinitramide (ADN) investigated by means of X-ray diffraction [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2021, 93(8): 1295-1299.

[34] HEINTZ T, HERRMANN M J. Properties and Structure of ADN-Prills [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(6): 679-686.

Preparation and Properties of Modified Spherical ADN Materials with Amine Compounds

QU Wei-chen^{1,2}, YAN Jia-wei^{1,2}, XIA Wen-tao^{1,2}, LI Lei^{1,2}, DU Fang^{1,2}, WU Peng¹, LIN Yu-hui¹, HE Jian-ming¹, TAO Bo-wen^{1,2}

(1. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 2. National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power, Xiangyang 441003, China)

Abstract: Ammonium dinitramide (ADN), as a high-energy green oxidizer, faces significant challenges in engineering applications within solid propellants due to its high surface polarity and strong hygroscopicity. To improve the hygroscopicity of ADN, both emulsion and liquid-phase methods were employed to graft hydrophobic amine compounds, oleylamine and 4-fluorobenzylamine, onto the surface of spherical ADN (PADN), thereby preparing the modified spherical ADN materials (PMADN). The structure and properties of the modified ADN materials were characterized using scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Additionally, hygroscopicity studies were conducted using the desiccator equilibrium method. The results confirmed both amine compounds were grafted successfully and the spherical morphology of the modified ADN materials was intact. The thermal decomposition temperature of the modified ADN materials increased from 196.3 °C (raw ADN) to 198.3 °C and 200.7 °C, and the impact sensitivity improved from 17.95 J to 24.35 J and 28.8 J, respectively. After 144 h under 25 °C and 57% relative humidity, the moisture rates of the two modified spherical ADN materials were 1.37% and 1.07%, decreasing 74.95% and 80.44% compared to that of the raw ADN. Additionally, no caking or liquid water was observed on the surface, indicating the modified ADN materials had excellent anti-hygroscopic properties.

Key words: ammonium dinitramide (ADN); solid propellants; amine compounds; oxidizer; hygroscopicity

CLC number: TJ55;O64

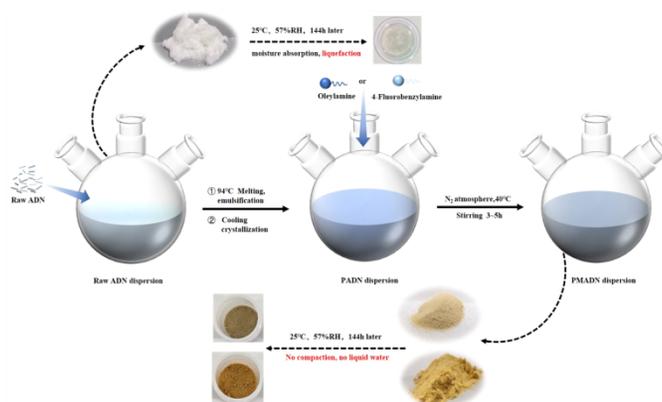
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024222

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22175059)

(责编:姜梅)

图文摘要:



Based on the high reactivity of ADN with amine groups, hydrophobic oleylamine and 4-fluorobenzylamine were grafted onto the surface of spherical ADN by chemical bonding to prepare the modified spherical ADN materials (PMADN). Compared with ADN raw material, there is no hardening phenomenon and no liquid water on the surface of PMADN samples, proving that this method has potential in solving the strong hygroscopicity problem of ADN.