

## 稳定剂对 ADN 和 NC 初期相互作用的影响

李吉祯<sup>1</sup>, 王 祎<sup>2</sup>, 刘芳莉<sup>1</sup>, 付小龙<sup>1</sup>, 樊学忠<sup>1</sup>, 张腊莹<sup>1</sup>, 王 琮<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 中船重工第七〇五研究所, 陕西 西安 710075)

**摘 要:**在研究二硝酰胺铵(ADN)的热行为特性及其与硝化纤维素(NC)相互作用的基础上,利用差示扫描量热法(DSC)研究了稳定剂 N-甲基对硝基苯胺(MNA)、二号中定剂(C<sub>2</sub>)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)、六次甲基四胺(HMT)及其复配体系(MNA/C<sub>2</sub>、MNA/2-NDPA、MNA/HMT)对 ADN 与 NC 之间初期相互作用的影响。结果表明,稳定剂 MNA 和 C<sub>2</sub> 可使 ADN 与 NC 之间的相互作用得到一定程度的减弱,MNA 与 C<sub>2</sub>、2-NDPA 和 HMT 的复配协同作用对 ADN 与 NC 之间的初期相互作用产生了较为明显的抑制作用,与 NC/ADN 二元混合体系相比,NC/(ADN/稳定剂)体系的 DSC 峰温提前量可由 19.2℃ 缩减至 11.9℃。

**关键词:**物理化学;稳定剂;ADN;NC;N-甲基对硝基苯胺;二号中定剂

中图分类号:TJ55; O64

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)02-0061-04

### Influences of Stabilizers on the Nascent Interaction between ADN and NC

LI Ji-zhen<sup>1</sup>, WANG Yi<sup>2</sup>, LIU Fang-li<sup>1</sup>, FU Xiao-long<sup>1</sup>, FAN Xue-zhong<sup>1</sup>, ZHANG La-ying<sup>1</sup>, WANG Qiong<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. The 705 Research Institute of China Shipbuilding Industry Corporation, Xi'an 710075, China)

**Abstract:** On the basis of the study of thermal behavior of ammonium dinitramide (ADN) and the interaction between ADN and NC, the influences of stabilizers, such as N-methyl-p-nitroaniline(MNA), 1,3-dimethyl-1,3-diphenylurea(C<sub>2</sub>), 2-nitrodianiline(2-NDPA), hexamethylenetetramine(HMT) and its complex MNA/C<sub>2</sub>, MNA/2-NDPA and MNA/HMT, on the nascent interactions between ADN and NC were investigated by using the method of DSC. The results show that the interaction between ADN and NC can be decreased to a certain extent by mixing MNA and C<sub>2</sub>, and the nascent interaction between ADN and NC can be inhibited obviously by mixing the complex of MNA/C<sub>2</sub>, MNA/2-NDPA and MNA/HMT. Comparing the binary system of ADN/NC, the value of  $\Delta T_p$ , which is the DSC exothermic peak temperature different between ADN/stabilizer and NC, can be decreased from 19.2℃ to 11.9℃ by using the mixtures of stabilizers.

**Key words:** physical chemistry; stabilizer; ADN; NC; MNA; C<sub>2</sub>

## 引 言

二硝酰胺铵(ADN)分子中不含卤素,能量密度较高,可大幅度提高推进剂的能量水平,同时又能保证推进剂的低特征信号特性,因而被列为新一代推进剂的候选氧化剂之一,具有非常高的研究和应用价值。研究发现,ADN与改性双基推进剂的黏合剂体系(NC、NG)之间有明显的相互作用,表现为严重不相容<sup>[1-2]</sup>,限制了ADN在改性双基推进剂中的应用。目前,ADN的热行为、分解机理以及ADN与双基黏合剂NC、NG的相容性和相互作用等已经有一定的

研究<sup>[1-6]</sup>。针对ADN的安全性和热稳定性的特点,Chan M L等人<sup>[7]</sup>认为在球形化的ADN中加入一定量(质量分数0.3%~0.5%)的N-甲基对硝基苯胺、六次甲基四胺以及其他稳定剂,均可改善其熔融过程中的安全性和热稳定性,延长ADN基推进剂的贮存期。但目前尚未见关于ADN与NC相互作用抑制方法等相关研究报道。

本研究将固体推进剂体系中常用的化学安定剂N-甲基对硝基苯胺(MNA)、二号中定剂(二甲基二苯胺,C<sub>2</sub>)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)和稳定剂六次甲基四胺(HMT)及其复配体系(MNA/C<sub>2</sub>、MNA/2-NDPA、MNA/HMT)与ADN以共晶法混

收稿日期:2010-10-17; 修回日期:2010-12-12

作者简介:李吉祯(1980-),男,博士,从事含能材料及固体推进剂研究。

合,形成 ADN/稳定剂体系,用差示扫描量热法(DSC)研究了 MNA、C<sub>2</sub>、2-NDPA、HMT 及其复配体系(MNA/C<sub>2</sub>、MNA/2-NDPA、MNA/HMT)对 ADN 与 NC 之间初期相互作用的影响,探索了 ADN 与 NC 相互作用的抑制方法,以期为 ADN 在改性双基推进剂中的应用提供参考。

## 1 实 验

### 1.1 材 料

二硝酰胺铵(ADN),白色片状晶体,纯度 99.5%(液相色谱法),西安近代化学研究所;硝化纤维素(NC,氮质量分数 12.0%),工业品,四川川安化工厂;二号中定剂(C<sub>2</sub>),分析纯,重庆长风化工厂;N-甲基对硝基苯胺(MNA),分析纯,西安近代化学研究所;2-硝基二苯胺(2-NDPA),分析纯,阜新恒微化工有限公司;六次甲基四胺(HMT),分析纯,天津达润能化工有限公司。

### 1.2 仪 器

德国 Netzsch DSC 204 HP 型差示扫描量热仪,试样量 0.7~1.0 mg,铝质密封池,升温速率 10°C/min,动态氮气气氛,氮气流量为 50 mL/min。

美国 TA 2950 型热重-微商热重仪,试样量约 2 mg,升温速率 10°C/min,动态氮气气氛,氮气流量为 50 mL/min。

### 1.3 样品的制备

ADN/稳定剂共晶混合样品:ADN 分别与 MNA、C<sub>2</sub>、2-NDPA 和 HMT 以质量比 100:1 准确称量混合,ADN 分别与 MNA 和 C<sub>2</sub>、MNA 和 2-NDPA、MNA 和 HMT 均以质量比 100:0.5:0.5 准确称量混合,分别加入到丙酮/乙醇/乙酸乙酯(体积比 60:20:20)的混合溶剂中溶解并充分搅拌,室温(20°C)条件下使溶剂缓慢挥发,得到 ADN/稳定剂共晶混合样品。

NC/ADN、NC/(ADN/稳定剂)相互作用测试样品:NC、ADN(或 ADN/稳定剂)各 200 mg,于研钵中充分混合,得到 NC/ADN 或 NC/(ADN/稳定剂)质量比为 1:1 的相互作用测试样品。

## 2 结果和讨论

### 2.1 ADN 的热行为及其与 NC 的相互作用

NC、ADN、NC/ADN 在恒速升温条件下的热

分解过程见图 1,ADN 的 TG-DTG 曲线见图 2。

从图 1 和图 2 可看出,恒速升温条件下,ADN 于 85.4~94.1°C 吸热熔融,其熔点为 92.1°C;ADN 完全熔融后,92.5~165°C 可认为是液相 ADN 相对稳定的阶段,从 TG 曲线上几乎看不到质量损失现象;ADN 起始分解于 165.1°C,放热分解峰温为 190.5°C,分解放热焓为 1952 J/g,在其分解末期出现了一个峰形较小的吸热分解过程(吸热峰温为 220.4°C);DTG 曲线上则分别于 186.5°C 和 196.7°C 出现了明显的二次肩峰和多处峰形扰动。综合 DSC 和 TG-DTG 曲线可以看出,ADN 的分解过程同时包括放热和吸热过程,这与文献[8]的结论基本一致,分解初期的快速放热分解将吸热过程掩盖,DSC 曲线上表现为明显的放热峰,分解过程末期,放热分解所占比例相对缩小,放热和吸热两项相加反映为一个较小的吸热分解过程。这一点也可从 DSC 曲线和 TG 曲线的分解温度范围得到佐证,DSC 和 TG 曲线均显示 ADN 起始分解于 165°C 左右,TG 曲线上则显示分解结束于 238.0°C,而 DSC 曲线上显示分解结束于 227.7°C,在 227.7~238.0°C 曲线基本与基线重合,但仍稍有扰动(可认为是放热与吸热的加和效果)。上述热分解特点充分反映了 ADN 分解过程的复杂性和较强的分解活性。

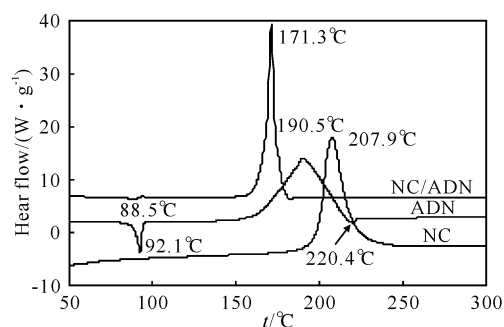


图 1 NC、ADN、NC/ADN 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of NC, ADN and NC/ADN

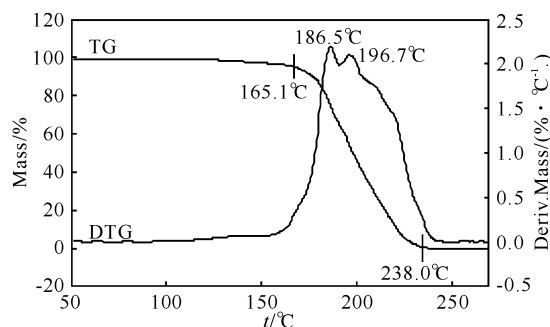


图 2 ADN 的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of ADN

在 DSC 曲线上 NC 仅出现一个快速放热分解过程,其分解峰温为 207.9°C。NC 与 ADN 混合

后, DSC 曲线上 ADN 的熔融过程和分解过程均有一定的前移, NC/ADN 混合体系中 ADN 于 88.5℃ 熔融; 在 DSC 曲线上没有观察到 NC/ADN 二元混合体系的吸热分解过程, 二元混合体系在 165.0~181.5℃ 快速放热分解, 分解峰温为 171.3℃, 比 ADN 的分解峰温提前 19.2℃、比 NC 的分解峰温则提前 36.6℃, 可以认为, 单质 ADN 与 NC 之间的

相互作用非常明显。

### 2.2 ADN/稳定剂与 NC 的相互作用

利用共晶技术将稳定剂 MNA、C<sub>2</sub>、2-NDPA 和 HMT 及其复配体系 (MNA/C<sub>2</sub>、MNA/2-NDPA、MNA/HMT) 与 ADN 均匀混合, 研究了 ADN/稳定剂体系与 NC 之间的相互作用, DSC 曲线见图 3, DSC 曲线放热峰温见表 1。

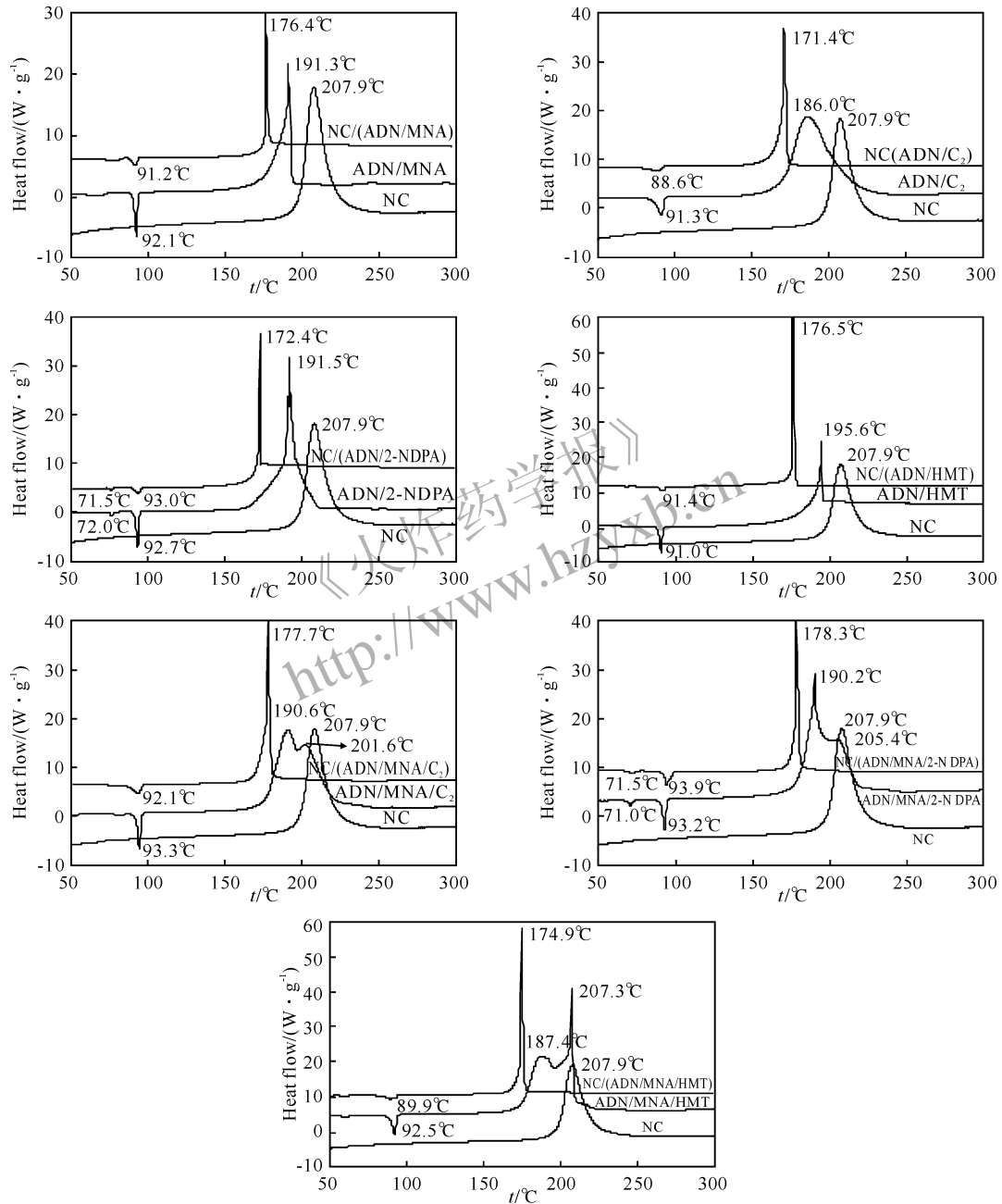


图 3 NC、ADN/稳定剂和 NC/ADN/稳定剂的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of NC, ADN/stabilizers and NC/ADN/stabilizers

由图 3 可看出, 常压(0.1 MPa)下, 可以清楚地区分 ADN 与体系中其他组分的分解特性, ADN 均在 91.0~94.0℃ 吸热熔融, 包含 2-NDPA 的混合体系均在 71.0~72.0℃ 呈现出 2-NDPA 的受热熔融

过程。

由图 3 和表 1 可看出, 单质稳定剂与 ADN 混合后, 其分解放热峰均为明显的单峰, 加入少量 C<sub>2</sub> 使 ADN 的放热峰温明显提前(提前 4.5℃), 加入

MNA、2-NDPA 和 HMT 使 ADN 的放热峰温有所拖后(分别为 191.3℃、191.5℃ 和 195.6℃),在 ADN/单质稳定剂二元混合体系的 DSC 曲线上均未发现明显的吸热分解现象;稳定剂复配体系与 ADN 混合加热过程中均出现明显的二次分解,这可能是由于稳定剂复配体系中不同组分对 ADN 受热分解的促进或延迟作用差异所致,也可能是由于稳定剂复配体系的加入打破了 ADN 分解过程放热与吸热的原有叠加状态所致。

表 1 ADN、ADN/稳定剂、NC/ADN/稳定剂的 DSC 分解峰温

Table 1 Decomposition temperatures of ADN, ADN/stabilizers and NC/ADN/stabilizers

System	$T_{p1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_p/^{\circ}\text{C}$
ADN	171.3	190.5	19.2
ADN/MNA	176.4	191.3	14.9
ADN/C <sub>2</sub>	171.4	186.0	14.6
ADN/2-NDPA	172.4	191.5	19.1
ADN/HMT	176.5	195.6	19.1
ADN/MNA/C <sub>2</sub>	177.7	190.6	12.9
ADN/MNA/2-NDPA	178.3	190.2	11.9
ADN/MNA/HMT	174.9	187.4	12.5

注:  $T_{p1}$  为 NC/ADN、NC/ADN/稳定剂体系的放热峰温;  $T_{p2}$  为 ADN、ADN/稳定剂的放热峰温;  $\Delta T_p = T_{p2} - T_{p1}$ 。

单质 ADN 与 NC 之间的相互作用非常明显, NC/ADN 混合体系的分解峰温比 ADN 的分解峰温提前 19.2℃; 加入稳定剂 MNA 和 C<sub>2</sub> 后, ADN 与 NC 之间的相互作用得到一定程度的减弱, 峰温提前幅度减小至 14.9℃ 和 14.6℃; 加入稳定剂 2-NDPA 和 HMT 后, ADN 和 NC/ADN 混合体系的分解过程均有一定程度的拖后, 但对 ADN 和 NC 之间的相互作用影响不大。稳定剂 MNA 与 C<sub>2</sub>、2-NDPA 和 HMT 的复配协同作用可使 ADN 与 NC 之间的相互作用进一步减弱, 使其峰温提前量 ( $\Delta T_p$ ) 分别降至 12.9、11.9 和 12.5℃, 与 NC/ADN 二元混合体系相比, NC/(ADN/稳定剂) 体系的 DSC 峰温提前量缩减幅度达 38% 以上。可以认为, 复配的稳定剂体系已对 ADN 与 NC 间的初期相互作用产生了一定的抑制作用。

由上述研究结果可看出, 所研究的稳定剂及其复配体系未实现 ADN 的本质安定化, 尚不能从根本上解决 ADN 与 NC 之间相互作用过大的难题, 这可能与 ADN、稳定剂的分解机理有关。一般认为, ADN 的初期分解为 NH<sub>3</sub> 的离解过程, 表现为明

显的吸热效应, 加之分解中间产物 AN 的吸热分解, 使 ADN 的受热分解过程表现出较为明显的吸热过程。而 C<sub>2</sub>、2-NDPA 和 MNA 主要被用作固体推进剂安定剂组分, 其主要作用均为吸收推进剂组分分解初期放出的氮氧化物、延长分解诱导期, 进而延长推进剂的贮存寿命。由于 ADN 的初期分解过程为 NH<sub>3</sub> 的离解平衡, 并不产生氮氧化物, 分解产物中含更多 NH<sub>3</sub> 或胺类物质的稳定剂 HMT 和 MNA 均可使 ADN 初期分解过程的离解平衡向逆方向移动, DSC 曲线中表现为 ADN 的初始分解峰温移向高温, 而产生较少胺类物质的 C<sub>2</sub> 和 2-NDPA 则不能使 ADN 的峰温移动。当稳定剂 C<sub>2</sub>、HMT、2-NDPA 和 MNA 进行后续分解步骤时, 产生的氮氧化物与 NH<sub>3</sub> 或胺类物质发生放热的氧化还原反应则加速了 ADN 的后期分解, 因此, 上述研究的所有稳定剂和复合稳定剂体系, 几乎都使 ADN 体系的放热分解峰变得更窄更尖锐。

### 3 结 论

(1) ADN 常压(0.1 MPa)下的受热分解同时包括放热和吸热过程。

(2) 单质 ADN 与 NC 之间的相互作用非常明显, NC/ADN 二元混合体系的分解峰温比单质 ADN 的分解峰温提前 19.2℃、比 NC 的分解峰温则提前 36.6℃。

(3) 稳定剂 MNA、C<sub>2</sub>、2-NDPA 和 HMT 对 ADN 的热分解过程均有一定的影响, 稳定剂 MNA 和 C<sub>2</sub> 可使 ADN 与 NC 之间的初期相互作用得到一定程度上的减弱, 而 2-NDPA 和 HMT 对 ADN 和 NC 之间的相互作用影响不大。

(4) 稳定剂 MNA 与 C<sub>2</sub>、2-NDPA 和 HMT 的复配协同作用对 ADN 与 NC 之间的初期相互作用产生了较为明显的抑制作用, 与 NC/ADN 二元混合体系相比, NC/(ADN/稳定剂) 体系的 DSC 峰温提前量可由 19.2℃ 缩减至 11.9℃。

#### 参考文献:

- [1] 翟进贤, 杨荣杰, 李晓东. 二硝酰胺铵的燃烧和热分解[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 83-86.  
ZHAI Jin-xian, YANG Rong-jie, LI Xiao-dong. Combustion and thermal decomposition of ammonium dinitramide[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(3): 83-86.

(下转第 76 页)

可能得到的结果。两者在结果上的差异主要归因于纳米纤维素的特殊结构和状态。纳米纤维素晶须的直径只有 15~30 nm, 相当于几个晶胞堆砌在一起的尺寸, 因此, 纤维素分子间氢键量少, 强度低, 而且大量的羟基暴露于晶须表面, 与硝酸的反应活性很强。同时, 纳米纤维素晶须以悬浮液的形式在硝酸中均匀分散, 硝化反应在近似均相的条件下进行。这些都使得其硝化反应的历程和动力学明显区别于微米级纤维素纤维的硝化。

### 3 结 论

(1) 将精制棉在冰浴中超声处理 15 min, 以质量分数为 64% 的  $H_2SO_4$  为催化剂, 液固比选择 17.5 mL/g, 在 45℃ 下恒温搅拌 1 h, 得到了平均直径在 15~30 nm, 平均长度在 150~250 nm 的纳米纤维素晶须, 得率在 90% 以上。

(2) 纳米纤维素具有尺寸小、比表面积大、在硝酸中分散均匀等特点, 其硝化速度快, 极限含氮量高, 在 5 min 时即实现了纤维素的完全硝化。

#### 参 考 文 献:

- [1] 汪恽翔, 张俐娜. 天然高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2008(7):66-76.  
WANG Yi-xiang, ZHANG Li-na. Recent developments of materials in natural polymers[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2008(7):66-76
- [2] Azizi S, Fannie A, Alain D. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2):612-626.
- [3] Page D H, EL Hosseiny F. The mechanical properties of single wood pulp fibres; Part VI. Fibril angle and the shape of the stress strain curve[J]. Pulp Pap, 1983, 9(4):99-100.
- [4] 李小芳, 丁恩勇, 黎国康. 一种棒状纳米微晶纤维素的物性研究[J]. 纤维素科学与技术, 2001, 6(2):29-36.  
LI Xiao-fang, DING En-yong, LI Guo-kang. Rod-like nano-crystalline cellulose: structure and thermal properties[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2001, 6(2):29-36.
- [5] 丁恩勇, 李小芳, 黎国康. 一种球形纳米微晶纤维素的制备方法:CN00117261.1[P]. 2002-02-06.
- [6] 石光, 孙林, 陈锦龙等. 天然纤维素纳米粒子的制备及性质[J]. 华南师范大学学报, 2008, 11(4):68-73.  
SHI Guang, SUN Lin, CHEN Jin-long, et al. Preparation and property of natural nanocellulose particles[J]. Journal of South China Normal University, 2008, 11(4):68-73.
- [7] Petersson L, Kvien I, Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(11/12):2535-2544.
- [8] Pu Yun-qiao, Zhang Jian-guo, Elder. Investigation into nanocelluloses versus acacia reinforced acrylic films [J]. Composites; Part B; Engineering, 2007, 38(3):360-366.
- [9] 唐爱民. 超声波作用下纤维素纤维结构与性质的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2000.
- [1] 汪恽翔, 张俐娜. 天然高分子材料研究进展[J]. 高分子通报, 2008(7):66-76.  
WANG Yi-xiang, ZHANG Li-na. Recent developments of materials in natural polymers[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2008(7):66-76
- [2] 刘剑洪, 田德余, 赵彦晖, 等. 二硝酰胺铵推进剂的能量特性[J]. 火炸药学报, 2000, 23(2):1-3.  
LIU Jian-hong, TIAN De-yu, ZHAO Yan-hui, et al. Energetic characteristic of ammonium dinitramide propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2000, 23(2):1-3.
- [3] 王伯周, 刘愆, 张志忠, 等. 氨基甲酸乙酯法合成 ADN[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3):49-51.  
WANG Bo-zhou, LIU Qian, ZHANG Zhi-zhong, et al. Synthesis of ammonium dinitramide from ethyl carbamate[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(3):49-51.
- [4] Lobbecke S, Krause H H, Pfeil A. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition[J]. Propell, Explo, Pyrote, 1997, 22:184-188.
- [5] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature [J]. Combustion and Flame, 1993, 92:178-186.
- [6] Pavlov A N, Grebennikov V N, Nazina L D, et al. Thermal decomposition of commonium dinitramide and mechanism so anomalous decay of dinitramide salts[J]. Russ Chem Bull, 1999, 48(1):50-54.
- [7] Chan M L, Tumer A, Merwin L, et al. ADN Propellant Technology [C]//Challenges in Propellants and Combustion - 100 Years after Nobel: The Forth International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion Stockholm. Sweden: Begell House, Inc. Publishers, 1996:27-31.
- [8] 刘子如. 含能材料的热分解[M]. 北京:国防工业出版社, 2008:166-173.

(上接第 64 页)