

文章编号: 1006-9941(1999)04-0145-04

ADN 的合成及性能研究 (I)

王伯周, 张志忠, 朱春华, 何江涛, 雷 鸣

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 自行设计二硝酰胺铵(ADN)的合成方法, 研究了合成 ADN 的关键步骤(缩合反应、二次硝化等), 在国内首次合成出 ADN。鉴定了 ADN 的结构, 测定了 ADN 的熔点、感度、燃烧热。

关键词: 二硝酰胺铵(ADN); 合成; 性能; 硝化

中图分类号: O623.738

文献标识码: A

1 引言

二硝酰胺铵(ADN)是一种新型氧化剂, 与固体推进剂常用氧化剂高氯酸铵(AP)相比, 具有无氯、特征信号低、生成焓较高等特点。用 ADN 代替 AP 能较大幅度(5%~10%)提高固体推进剂的能量, 减少烟雾, 保护环境。ADN 是研制低特征信号固体推进剂最有前途的高能材料之一, 开展 ADN 合成及应用技术研究, 可以使我国推进剂的研究提高到新的水平。

早在 70 年代前苏联就进行了 ADN 合成与性能的研究^[1], 并将其应用于大型固体推进剂中, 但文献只报导了氨基丙腈法的最后一步反应:

$(\text{NO}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \xrightarrow{\text{氨化}} \text{ADN}$, 其工业化合成方法至今仍未报导。80 年代后期, ADN 逐渐成为含能材料研究的热点之一, 美国、日本、瑞典也相继进行了 ADN 的研究, 陆续报导了有关方面的进展并申请了部分专利^[2-4]。1995 年我们自行设计了氨基丙腈法, 在国内首次合成出 ADN 样品, 经元素分析、红外、紫外鉴定了 ADN 的结构, 测定了 ADN 的熔点、燃烧热、感度等性能数据。

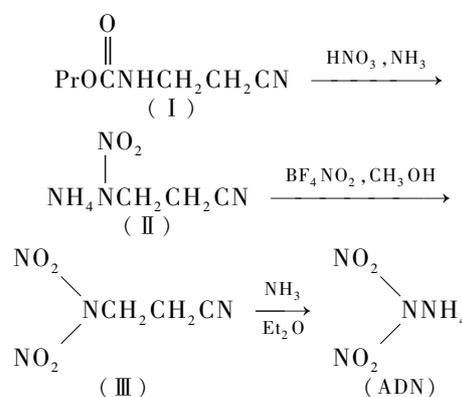
2 反应原理



收稿日期: 1999-09-27 修回日期: 1999-11-12

基金项目: 国防科工委预研基金(12.6.4.4)

作者简介: 王伯周(1967-), 男, 硕士, 从事含能材料合成及性能测试研究, 发表论文数篇。



3 实验部分

3.1 仪器与试剂

仪器: JNMC-90H 核磁共振仪, SP-100 红外分光光度仪, PE-2400 型元素分析仪, DSC-2C 型差示扫描量热仪, UV-260 紫外可见分光光度仪。

试剂: 硝酰四氟化硼, 可参照文献[6]制备, 其它试剂均为化学纯。

3.2 N-正丙酯基-β-氨基丙腈(I)的制备

将 24g(0.6mol) 氢氧化钠和 35g(0.5mol) β-氨基丙腈溶于 100ml 水中, 冷却至 5℃ 以下, 搅拌下滴加 62g(0.5mol) 氯甲酸丙酯, 温度不超过 10℃。滴加完毕后继续搅拌 1h, 过滤出固体, 水洗至中性, 干燥后得 71g 白色固体(I), 收率 91%, 熔点 37~38℃(温台法)。IR(KBr 压片): 2245(C≡N), 1702(C=O), 1284(C—O) cm⁻¹。

3.3 N-硝基-β-氨基丙腈铵(II)制备

将 70ml(1.7mol) 纯硝酸冷到 10℃ 以下, 搅拌下分批加入 33g(0.21mol) N-正丙酯基-β-氨基丙腈, 反应完

后,将硝化液倒入400g冰水中,用有机溶剂萃取,浓缩萃取液得淡黄色油状物。用氨气氨化,得白色固体(II)24g,收率81%。IR(KBr压片):2253($C\equiv N$),1580,1403($-NO_2$) cm^{-1} 。 1H NMR(D_2O ,DSS): δ 2.77(t,2H),3.59(t,2H)。

3.4 N,N-二硝基- β -氨基丙腈(III)的制备

将10ml无水乙腈冷至 $-10^\circ C$,搅拌下依次加入2.4g(0.018mol)硝酰四氟化硼和2.2g(0.016mol)N-硝基- β -氨基丙腈铵。加料完毕后,温度升至 $0^\circ C$,继续反应完后,将反应液倒入100g冰水中,用有机溶剂萃取,萃取液用冷水洗至中性后,用无水硫酸镁干燥,浓缩蒸干得2.1g淡黄色油状物(III),收率75.5%。IR(KBr压片):2250($C\equiv N$);1432,1309,1648($-NO_2$) cm^{-1} 。 1H NMR(氯仿- α ,TMS): δ 2.7(t,2H),4.1(t,2H)。

3.5 ADN的合成及性能测试

将5g(0.03mol)N,N-二硝基- β -氨基丙腈溶于10ml无水乙醚中,用冰-盐浴冷至 $-10^\circ C$ 以下,加入足够量的氨,继续反应30min,浓缩除去乙醚得油状物,冷却后析出淡黄色ADN固体3.2g,收率82.5%。粗品经正丁醇结晶两次后得白色结晶,精制收率70%,熔点 $90\sim 92^\circ C$ (温台法)。元素分析(%): $N_4H_4O_4$,计算值:N45.16,H3.25;实测值:N45.20,45.70,H3.23,

3.25。UV(H_2O , λ_{max}):220,282nm(见图1)。IR(KBr压片):3260~3150(NH_4^+);1529.7,1402.2($-NO_2$) cm^{-1} (见图2)。

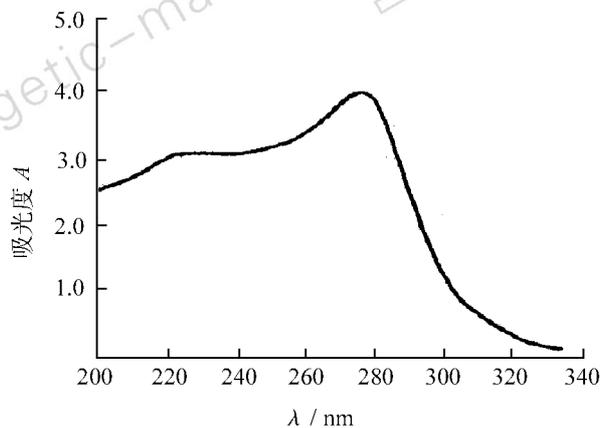


图1 ADN的紫外光谱图

Fig.1 UV spectrum of ADN

熔点 $90\sim 92^\circ C$ (温台法),密度 $1.80g\cdot cm^{-3}$,DSC(T_m) $190.4^\circ C$ (图3),燃烧热 $517kJ\cdot mol^{-1}$,生成焓 $-140kJ\cdot mol^{-1}$ (文献值)^[7],摩擦感度(66° , $2.45MPa$ 20mg)14%;撞击感度 \bar{H}_{50} (2kg,30mg)24cm。

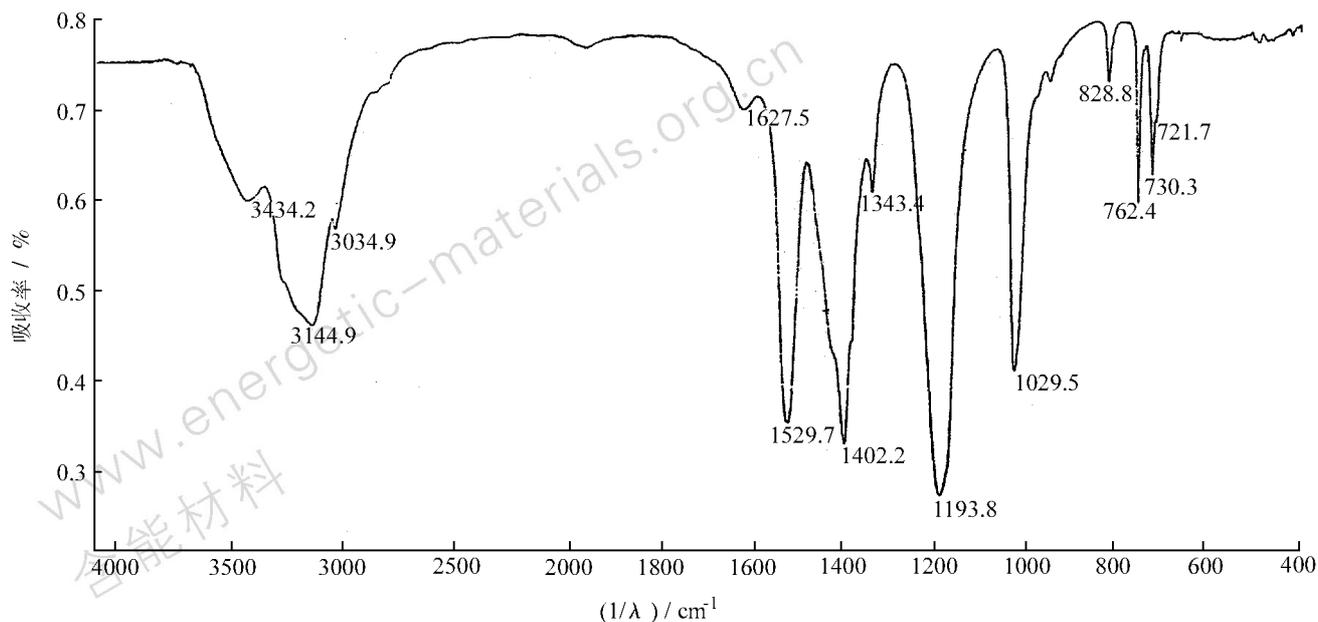


图2 ADN的红外光谱图

Fig.2 IR spectrum of ADN

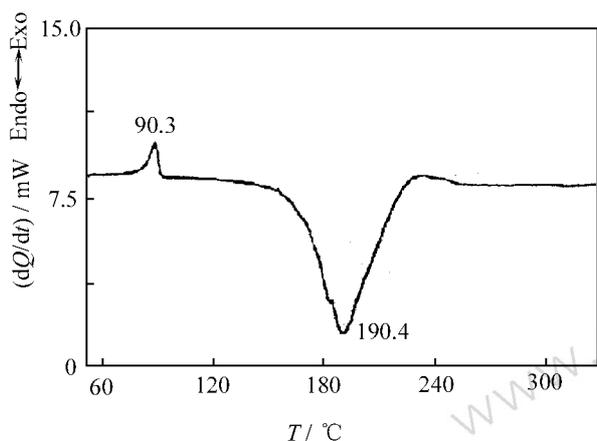


图3 ADN 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of ADN

4 结果与讨论

4.1 氯甲酸正丙酯和 β -氨基丙腈缩合反应

该反应是有机合成中常见的反应,一般方法是在有机溶剂中,加入三乙胺等有机碱,除去缩合过程中产生的氯化氢,然后过滤除去三乙胺盐酸盐,除去母液中溶剂后就可以得到缩合产物。水相法和有机溶剂法实验结果见表1。

表1 有机溶剂法、水相法缩合实验结果

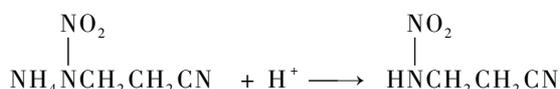
Table 1 ADN from condensation in organic solvent and aqueous medium, respectively

方法	反应介质	氯化氢	缩合	反应	产品	收率
		吸收剂				
水相法	水	氢氧化钠	10	1	37~38	91
溶剂法	无水乙醚	三乙胺	10	1.5	34~37	80

从表1可以看出:水相法较溶剂法不但具有反应时间短,产品纯度高,收率高的特点,而且用廉价水作为反应介质、氢氧化钠代替有机碱作氯化氢吸收剂,简化了反应条件,减少了环境污染,大大降低了合成成本,具有工业化前景。

4.2 N-硝基- β -氨基丙腈铵盐的二次硝化条件

由于在制备硝酰四氟化硼过程中,会带来少量 HNO_3 , BF_4NO_2 在存放过程中也会水解产生 HNO_3 和 HBF_4 ,所以硝化剂 BF_4NO_2 呈酸性。由于硝化剂中存在一定量的游离酸,因而,在 N-硝基- β -氨基丙腈铵盐的二次硝化过程首先进行的是中和反应:



中和产物 N-硝基- β -氨基丙腈可以分离出来,常温下为浅黄色液体。而后进行二次硝化:



用石油醚与乙酸乙酯体积比为 1:1 的混和溶剂作展开剂,进行薄层色谱(TLC)分析。N-硝基- β -氨基丙腈、N,N-二硝基- β -氨基丙腈的比移值 R_f 分别为:0.34 和 0.65。利用薄层色谱跟踪反应,如果薄层板上存在 R_f 值为 0.34、0.65 两个点,说明二次硝化不完全;如果薄层板上只有 R_f 为 0.65 的一个点,0.34 的点消失,说明二次硝化已经完全。二次硝化是合成 ADN 的关键步骤,反应介质、反应温度、反应时间、搅拌速度、料比等直接影响着反应的进行程度。

5 结论

(1) 自行设计了合成方法,在国内首次合成出 ADN,经元素分析、紫外、红外鉴定了 ADN 结构。

(2) 测试了 ADN 的熔点、密度、感度、相容性、燃烧热等性能数据,为 ADN 的应用提供了必要的依据。

(3) 研究了水相法缩合反应,简化了反应条件,降低了成本。

(4) 用薄层色谱跟踪了二次硝化过程,确定了反应终点。

参考文献:

- [1] Luk'yanov O A, Gorelik V P, Tartakovsky V A. Dinitramide and its salts: I. Synthesis of dinitramide salts by decyanoethylation reaction of N, N-dinitro- β -aminopropionitrile [J]. IZV. Akad. Nauk. Ser. Khim., 1994, 1: 94 ~ 97.
- [2] Bottaro J C. Method of forming dinitramide salts. Int. CI: CO1B21/20 [P]. U. S. Patent 5 198 204, 1993.
- [3] 波多野日出男. Ammonium dinitramide の新合成法とその物理化学的特性 [J]. 火药学会志. 1996, 57(4): 160 ~ 165.
- [4] Langlet. Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof. Int CI: CO1B21/082 [P]. WO 06099, 1997.
- [5] 张志忠. 新型含能材料 KDN 和 ADN 合成成功 [J]. 火炸药, 1997(1): 36.
- [6] George A O. Organic Synthesis, 1967, 47(56): 56 ~ 61.
- [7] 赵克熙. 一种新型氧化剂简介 [J]. 固体火箭技术, 1991(2): 82 ~ 85.

Studies on Synthesis and Properties of ADN (I)

WANG Bo-zhou, ZHANG Zhi-zhong, ZHU Chun-hua, HE Jiang-tao, LEI Ming

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new method was designed to synthesize ammonium dinitramide (ADN) from 3-aminopropionitrile. Its structure was identified and some properties were determined, such as melting point 90 ~ 92°C, decomposition point 252°C, density $1.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, impact sensitivity \bar{H}_{50} (2kg, 30mg) 24cm, friction sensitivity (66°, 2.45 MPa, 20mg) 14% and combustion heat $517 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The condensation and second nitration as the critical steps of ADN synthesis were studied.

Key words: ammonium dinitramide (ADN); synthesis; property; nitration

本刊加入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,我刊现已入网“万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的文章,将一律由编辑部统一纳入万方数据资源系统(ChinaInfo),进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群是国家“九五”重点科技攻关项目,截止1999年7月已有600种期刊全文上网(网址:<http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>),将在年内增至1000余种科技期刊。本刊全文内容按照统一格式制作编入万方数据资源系统(ChinaInfo),读者可上因特网进入万方数据资源系统(ChinaInfo)免费(一年后开始酌情收费)查询浏览本刊内容,也欢迎各界朋友通过万方数据资源系统(ChinaInfo)向我刊提出宝贵意见、建议或征订本刊。

《含能材料》编辑部

一九九九年十二月