

文章编号: 1006-9941(2014)04-0467-06

富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的制备、表征及热分解特性

陈百利¹, 金波¹, 彭汝芳¹, 赵凤起², 仪建华², 关会娟¹, 卜兴兵¹, 楚士晋¹

(1. 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以富勒烯乙二胺硝酸盐和二硝酰胺铵(ADN)为原料,通过离子交换反应制备了富勒烯乙二胺二硝酰胺盐,采用紫外-可见光谱(UV-Vis)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、元素分析和X射线光电子能谱(XPS)等对其结构进行了表征。结果表明,富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的分子式为 $H_{12}C_{60}(HNCH_2CH_2NH_2 \cdot HN(NO_2)_2)_{12}$ 。用差热分析(DTA)、差示扫描量热法(DSC)和热重-微分热重分析(TG-DTG)研究其热分解特性。DSC曲线表明富勒烯乙二胺二硝酰胺盐于150℃开始分解,热分解峰温为203℃,分解焓为 $1037.7 J \cdot g^{-1}$ 。TG曲线表明,100~800℃范围内,总失重率49.68%,主要是 $N(NO_2)_2$ 分解和部分支链分解。

关键词: 有机化学; 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐; 热分解特性; 结构表征; 二硝酰胺铵(ADN)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.008

1 引言

RDX-CMDB推进剂中添加一定量的富勒烯 C_{60} ,能使推进剂燃烧平台的压力范围变宽且向高压方向移动,降低压强指数^[1],提高推进剂燃速,同时降低推进剂中燃气 NO_x 的含量^[2],提高铅盐的催化效率^[3]。双基推进剂中添加一定量的 C_{60} ,能加速液相硝酸甘油酯(NG)、黑索今(RDX)和固相硝化棉(NC)的分解^[4];此外,推进剂燃烧, C_{60} 笼状结构破坏时,会释放出额外的张力能和结合能^[5]。李疏芬等^[1-2]认为, C_{60} 催化提高燃速的原因是 C_{60} 与新产生的铅通过配位键作用形成 $C_{60}-Pb_x$ 络合物,降低铅的粘连作用,提高了铅的分散度,加速含能材料分解,即燃面上 $C_{60}-Pb_x$ 活性催化中心催化机理。而单独加入 C_{60} 不能提高推进剂的燃速,只有与铅盐催化剂共同使用时催化作用才突显^[3]。铅盐、铜盐的加入会使推进剂的能量一定程

度地降低。设法在 C_{60} 表面上引入含能基团得到新型含能富勒烯衍生物,将其作为燃烧催化剂添加到推进剂中,将可能既提高铅盐的催化效率又能提供一定的能量,从而取代本身并不具有能量的传统燃烧催化剂碳黑。彭汝芳^[6]研究了0.3%的炭黑(CB)、0.3%的富勒烯 C_{60} 、0.3%的富勒烯烟炱(FS)和0.3%的含能硝基富勒烯吡咯烷衍生物对含铅盐的固体推进剂的燃烧性能影响。结果表明,含0.3%硝基富勒烯衍生物的推进剂平台燃速最高,平台最宽,与CB相比,能使燃烧催化效率提高69.2%。

目前,已有文献报道的含能富勒烯衍生物主要有硝基苯类三元环 C_{60} 衍生物^[7],硝基-羟基类 C_{60} 衍生物^[8],含硝基富勒烯吡咯烷衍生物^[9-14],多硝基富勒烯衍生物^[15]和叠氮类^[16-17]等。本研究采用间接法将含能基团二硝酰胺酸根引入 C_{60} ,得到一种尚未见文献报道的新型含能富勒烯衍生物——富勒烯乙二胺二硝酰胺盐,并采用紫外(UV-Vis)、红外光谱(FT-IR)、元素分析、X射线光电子能谱(XPS)等测试手段对产物结构进行表征,用差热分析(DTA)、热重-微分热重分析(TG-DTG)、热重红外联用(TG-IR)等技术对产物热分解特性进行研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: C_{60} ,自制,纯度>99%;98%浓硫酸、异丙

收稿日期: 2014-02-17; 修回日期: 2014-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助(51372211),国防科工局重点项目(A3120133002, A3120110005),碳纳米材料四川省青年科技创新研究团队(2011JTD0017)

作者简介: 陈百利(1987-),男,在读硕士,主要从事富勒烯应用研究。e-mail: 635642443@qq.com

通信联系人: 彭汝芳(1967-),女,教授,主要从事富勒烯化学和含能材料研究。e-mail: rfpeng2006@163.com; 金波(1982-),男,教授,主要从事富勒烯化学和含能材料研究。e-mail: 6070831@163.com

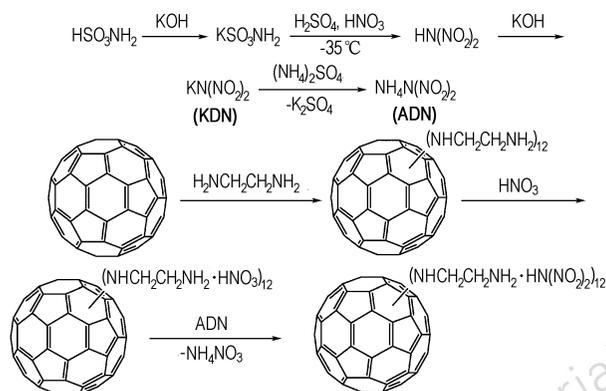
醇、石油醚、乙二胺、丙酮、硝酸、无水乙醇、氨基磺酸, 均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 95% 发烟硝酸, 市售工业级; 氢氧化钾, 分析纯, 天津致远化学试剂有限公司; 液氮, 绵阳市昌俊气体有限公司; 硝酸-硫酸混合液: 95% 发烟硝酸和 98% 浓硫酸按 3:1 体积混合。

仪器: UNICON UV-2102 PCS 型紫外可见分光光度计; 美国尼高力仪器公司 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外吸收光谱仪; 北京光学仪器厂 WCR-1B 微机差热仪; 美国 TA 仪器公司 SDTQ600 同步热分析仪; 德国元素分析系统公司 Vario EL CUBE 型元素分析仪; 英国 Kratos 公司 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪。

2.2 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的制备

2.2.1 合成路线

以氨基磺酸为起始原料, 经氢氧化钾中和得到氨基磺酸钾, 然后用硝硫酸低温硝化、氢氧化钾中和合成二硝酰胺钾 (KDN), KDN 与硫酸铵离子交换反应制备二硝酰胺铵 (ADN)^[18]; 乙二胺与富勒烯亲核加成反应制备富勒烯乙二胺^[19], 后者与稀硝酸中和制得其硝酸盐, 硝酸盐再与 ADN 离子交换反应制备富勒烯乙二胺二硝酰胺盐 (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis route of fullerene ethylenediamine dinitramide

2.2.2 二硝酰胺铵 (ADN) 的合成^[18]

2.2.2.1 氨基磺酸钾的合成

称取 71.0 g 氨基磺酸 ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$), 加入 50 mL 去离子水, 控温 5~25 °C, 磁力搅拌下, 慢慢加入 50 mL 浓度为 $15.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾溶液, 再搅拌反应 25 min 至溶液澄清。将该清液倒入 200 mL 无水乙醇中, 析出白色沉淀, 过滤, 用无水乙醇洗涤沉淀 3 次, 70 °C 真空干燥至恒重得 83.5 g 氨基磺酸钾。

2.2.2.2 二硝酰胺钾 (KDN) 的合成

机械搅拌下, 将 17 g 氨基磺酸钾 (研细) 加到含

60 mL 硝酸-硫酸混合液的 250 mL 烧瓶中, 硝硫酸体系用液氮和无水乙醇混合液控温在 -35~-45 °C。随着反应进行, 体系粘度显著增加, KHSO_4 白色沉淀析出, 反应 25 min, 将反应液倒入装有 300 g 碎冰和水的烧杯中, 剧烈搅拌并控温在 0 °C 以下, 然后加入 200 mL 浓度为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的冷冻 KOH 溶液, 当接近终点时溶液变成浅绿黄色, 继续中和至溶液 pH=8。中和液在 55 °C 下减压蒸馏去除溶剂, 剩余固体粉末用 150 mL 丙酮溶解, 过滤除去不溶杂质, 滤液浓缩后加入异丙醇, 析出 KDN 沉淀, 过滤, 70 °C 真空干燥得 9.3 g 白色 KDN, 产率为 53%。

2.2.2.3 二硝酰胺铵 (ADN) 制备

1.0 g 的 KDN 和 1.0 g 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分别溶在 2 mL 去离子水中, 将两份溶液混合, 白色 K_2SO_4 沉淀析出, 加入 20 mL 异丙醇, 白色沉淀增多, 过滤除去白色 K_2SO_4 沉淀, 在 50 °C 下, 滤液减压蒸馏去除溶剂, 剩余潮湿固体加入 25 mL 异丙醇将其溶解, 倒入石油醚中, ADN 析出, 过滤得到 0.79 g 浅黄色晶体, 熔点 91 °C, 产率 91%。

2.2.3 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的合成

2.2.3.1 富勒烯乙二胺的合成^[19]

称取 C_{60} 2.0 g, 量取新蒸乙二胺 1000 mL, 置于 2000 mL 三口烧瓶中, 氮气保护, 80 °C 油浴温度下反应 4 d。反应完毕后减压蒸馏除去过量乙二胺, 得棕色粘稠物, 先加入 60 mL 蒸馏水溶解粘稠物, 再加入 1000 mL 丙酮稀释结晶, 有棕黄色固体析出, 过滤, 真空干燥至恒重, 得 4.1 g 棕黄色富勒烯乙二胺。

富勒烯乙二胺是多加成混合物, 其结构式可表示 $\text{H}_n\text{C}_{60}(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n$, 其中 n 为平均值。通过酸碱滴定法测定。以溴甲酚绿-甲基红为指示剂, 用 HCl 标准溶液滴定衍生物中的氨基含量, 测得 $n=12$, 即富勒烯乙二胺结构式为 $\text{H}_{12}\text{C}_{60}(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{12}$ 。

2.2.3.2 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的合成

称取富勒烯乙二胺硝酸盐 1.48 g 加入 15 mL 去离子水加热条件下使其溶解达到饱和, 2.88 g 的 ADN 溶在 4 mL 去离子水中, 将富勒烯乙二胺硝酸盐缓慢滴加到 ADN 饱和溶液中, 出现棕黄色沉淀, 过滤, 冰水洗涤沉淀 3 次, 55 °C 下真空干燥至恒重。得到 1.54 g 棕色富勒烯乙二胺二硝酰胺盐 ($\text{H}_{12}\text{C}_{60}(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HN}(\text{NO}_2)_2)_{12}$), 产率 84%。

2.3 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的热分解实验

TG 曲线测试条件: 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐 2.2 mg, N_2 气氛, 气流 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率

10 °C · min⁻¹, 室温 ~800 °C; DSC 曲线测试条件: 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐 2.6 mg, N₂ 气氛, 气流 50 mL · min⁻¹, 升温速率 10 °C · min⁻¹, 室温 ~500 °C。DTA 曲线测试条件: 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐 4.8 mg, 空气气氛, 升温速率 10 °C · min⁻¹, 室温 ~800 °C。

3 结果与讨论

3.1 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的表征

采用紫外可见光谱、红外光谱、元素分析以及 X 射线光电子能谱(XPS)等现代测试手段对产物结构进行了表征。图 1 为富勒烯乙二胺二硝酰胺盐、富勒烯乙二胺、富勒烯乙二胺硝酸盐和 C₆₀ 的紫外光谱图。C₆₀ 与乙二胺反应后得到的富勒烯乙二胺及其硝酸盐的紫外吸收分别只在 215, 205 nm 处有吸收, 而 C₆₀ 在 284, 334, 405 nm^[20] 处的特征吸收峰消失。说明反应后, 富勒烯独特的超大 π 键体系结构被破坏。富勒烯乙二胺二硝酰胺盐在 214, 284 nm 有吸收, 为 N(NO₂)₂ 的紫外吸收。

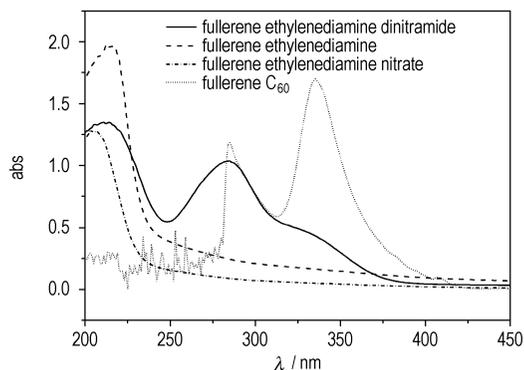


图 1 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐、富勒烯乙二胺、富勒烯乙二胺硝酸盐和富勒烯的紫外光谱

Fig. 1 UV-Vis of the fullerene ethylenediamine dinitramide, fullerene ethylenediamine, fullerene ethylenediamine nitrate and fullerene

图 2 为富勒烯乙二胺(a)与富勒烯乙二胺二硝酰胺盐(b)的红外谱图。从图 2 中可以看到富勒烯乙二胺二硝酰胺盐在 1536, 1385, 1433, 1032, 1344, 1180, 954, 828, 761, 732 cm⁻¹ 处有新的吸收峰出现。1536, 1385, 1433 cm⁻¹ 为 -NO₂ 反对称伸缩振动吸收峰, 1344, 1180 cm⁻¹ 为 -NO₂ 对称伸缩振动吸收峰, 1032 cm⁻¹ 为 N₃ 的反对称伸缩振动吸收峰, 954 cm⁻¹ 为 N₃ 的对称伸缩振动吸收峰, 828, 761 cm⁻¹ 为 -NO₂ 剪式弯曲振动吸收峰, 732 cm⁻¹ 为 -NO₂ 摇摆振动吸收峰。与文献[21]报道的 N(NO₂)₂ 红外吸收一致。表明富勒烯

乙二胺已接上二硝酰胺酸根(N(NO₂)₂)₂。紫外和红外光谱表明二硝酰胺酸根与富勒烯乙二胺成盐。

元素分析分析结果(%), C 36.09, N 30.87, H 3.98, n=12 时, 理论值(%), C 37.00, N 30.84, H 3.96, 测试值与理论值相符, 因此富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的结构式为 H₁₂C₆₀(HNCH₂CH₂NH₂ · HN(NO₂)₂)₁₂。

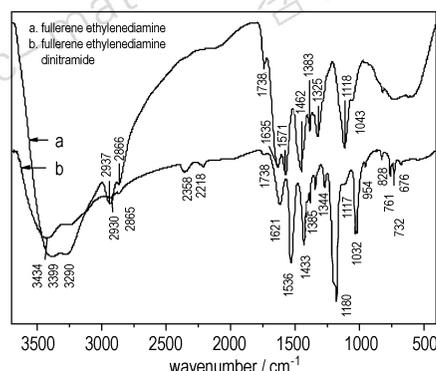


图 2 富勒烯乙二胺和富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of fullerene ethylenediamine dinitramide and fullerene ethylenediamine

为了进一步表征产物结构, 对目标产物富勒烯乙二胺二硝酰胺盐进行了 XPS 分析。图 3a 为富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的 XPS 全谱图。全谱图中有 C1s 峰、N1s 峰和 O1s 峰。

图 3b 为富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的 C1s XPS 谱。峰 1 为 284.60 eV 的 C₆₀ sp² 杂化 C 原子; 峰 2 为 285.22 eV 碳笼上 [6,6] 键上 sp² C 亲核加成反应后的 sp³ C 原子, sp³ C 原子的电子云密度比 sp² C 小, 峰 2 相对于峰 1 向高能端移动; 峰 3 为 285.70 eV 靠近 C₆₀ 的 C 原子 (C₆₀-NHCH₂-); 峰 4 为 286.52 eV 远离的 C 原子 (C₆₀-NHCH₂CH₂-), 峰 3 比峰 4 能量低是由于靠近碳笼的亚甲基 C 原子受 C₆₀ 大 π 键的电子效应, 其电子云密度比远离碳笼的亚甲基 C 原子高^[22-23]。

图 3c 为富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的 N1s 谱。峰 1 为 399.08 eV 靠近 C₆₀ 的 N 原子, 由于受 C₆₀ 大 π 键的电子效应其电子云密度较高, 出现在低能端; 峰 2 为 399.98 eV 的氨基 N^[22], 峰 3 为 401.28 eV 的 HN(NO₂)₂, 后者的 N 原子与两个硝基 N 原子和一个 H 原子相邻, 前者与一个 C 原子两个 H 原子, 硝基 N 的电负性比烷基 C 原子电负性大, 因此后者的电荷密度小, 出现在高能端; 峰 4 为 406.13 eV 的硝基 (-NO₂) N 原子, 由于 O 原子的电负性使 N 原子的电子云密度偏移, 峰 4 出现在高能端^[22]。

图 3d 为富勒烯乙二胺二硝酰胺盐 O1s 谱。

533.59 eV的峰1为硝基O原子。XPS结果表明,样品的组成为 $H_nC_{60}(HNCH_2CH_2NH_2 \cdot HN(NO_2)_2)_n$ 。

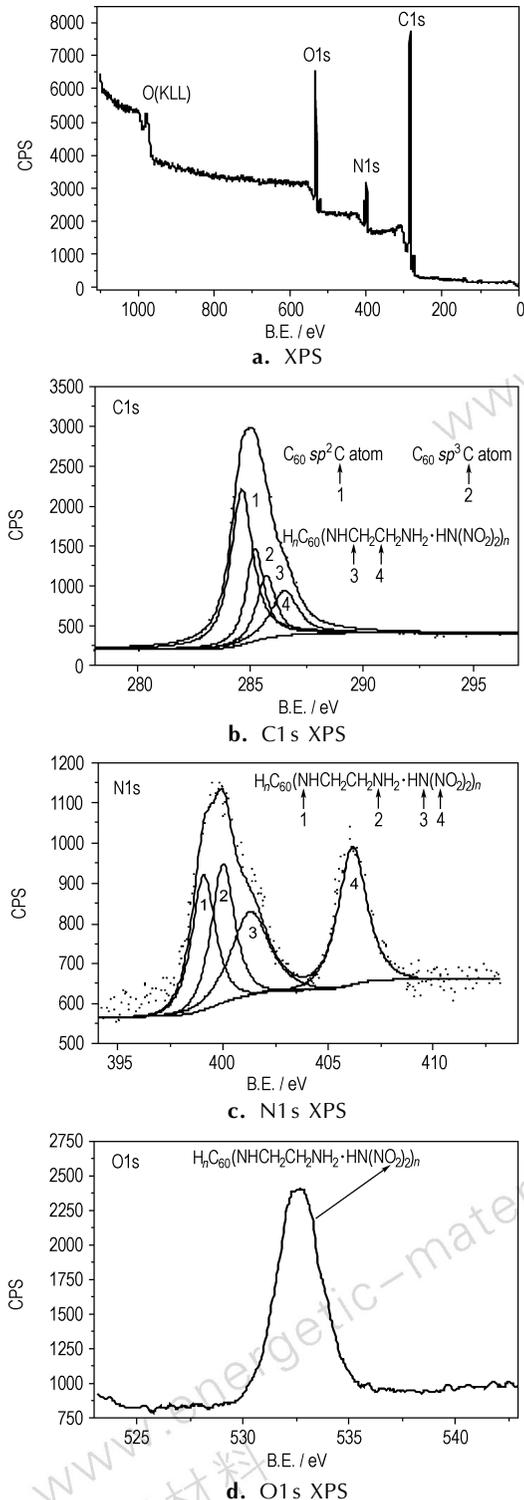


图3 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的XPS光谱、C1s XPS谱、N1s XPS和O1s XPS谱图

Fig. 3 XPS spectra of fullerene ethylenediamine dinitramide, C1s XPS, N1s XPS and O1s XPS spectra of fullerene ethylenediamine dinitramide

3.2 富勒烯乙二胺二硝酰胺盐热分解特性

图4为富勒烯乙二胺二硝酰胺盐的TG-DTG曲线和DSC曲线。从TG曲线可以看到,在100℃之前的质量损失,是样品干燥不充分,含有少量的水。100~800℃温度范围内的49.68%的质量损失可能是 $N(NO_2)_2$ 分解和部分支链分解,因为 $HN(NO_2)_2$ 完全分解的理论质量损失率为46.90%。从DSC曲线可以看出, N_2 氛围下,富勒烯乙二胺二硝酰胺盐在室温~500℃范围内,只有一个放热峰,在150.3℃开始分解,最大放热温度在202.9℃,分解热焓为 $1037.7 J \cdot g^{-1}$ 。富勒烯乙二胺二硝酰胺盐分解放热焓为 $1037.7 J \cdot g^{-1}$,分解放出的热量较大;常压下,硝化甘油的分解焓为 $358.8 J \cdot g^{-1}$ [24],TNT的分解焓为 $511.7 J \cdot g^{-1}$ [25],二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN)的分解焓为 $644 J \cdot g^{-1}$ [24]。而从其在空气氛围下的DTA曲线(图5)上可以看到,含能基团二硝酰胺酸根 $N(NO_2)_2$ 开始分解温度提前, $N(NO_2)_2$ 分解峰温度出现在205℃,600℃左右出现一个很强的放热峰,为碳笼骨架燃烧释放大量热。

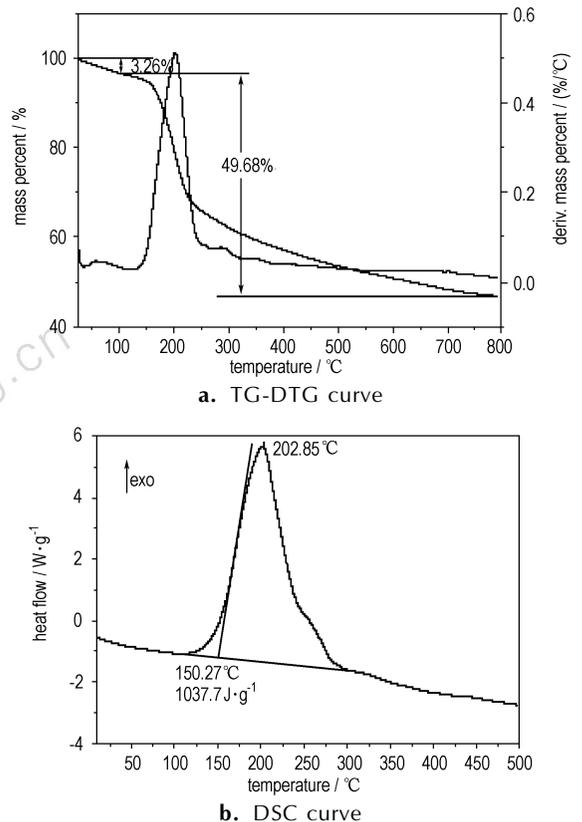


图4 氮气气氛下富勒烯乙二胺二硝酰胺盐TG-DTG和DSC曲线

Fig. 4 TG-DTG and DSC curves for fullerene ethylenediamine dinitramide in nitrogen atmosphere

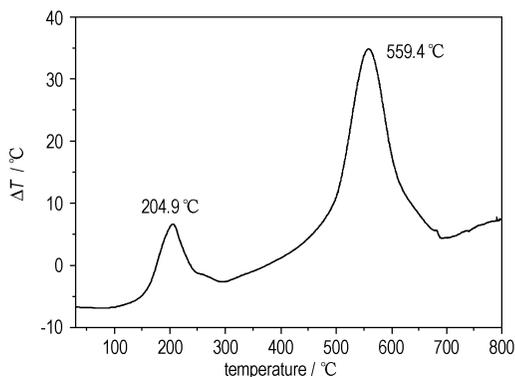


图5 空气气氛下的富勒烯乙二胺二硝酰胺盐 DTA 曲线

Fig.5 DTA curve for fullerene ethylenediamine dinitramide in air atmosphere

4 结论

(1) 以氨基磺酸为原料,用硝磺混酸硝化法制备了二硝酰胺钾,产率为 53%,二硝酰胺钾与硫酸铵反应制备 ADN,产率为 91%,ADN 与富勒烯乙二胺硝酸盐进行离子交换制备富勒烯乙二胺二硝酰胺盐。采用紫外、红外、元素分析和 XPS 对产物结构进行了表征,其分子式为 $H_{12}C_{60}(HNCH_2CH_2NH_2 \cdot HN(NO_2)_2)_{12}$ 。

(2) DSC 结果表明,产物在 150 °C 开始分解,热分解峰温度为 203 °C,分解热焓为 $1037.7 J \cdot g^{-1}$,放热量较大,如果添加到推进剂将会给推进剂提供一定的能量。TG 结果表明 100 ~ 800 °C 温度范围内,总失重率 49.68%, $N(NO_2)_2$ 剧烈分解和部分支链分解。

参考文献:

- [1] 李疏芬,何德球,单文刚,等. 含 C_{60} 的 RDX-CMDB 推进剂性能研究[J]. 推进技术, 1997, 18(6): 79-83.
LI Shu-fen, HE De-qiu, SHAN Wen-gang, et al. A study on comprehensive characteristics of RDX-CMDB propellants containing fullerene[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997, 18(6): 79-83.
- [2] 李疏芬,高帆,赵凤起,等. 富勒烯在 RDX-CMDB 推进剂中的催化机理[J]. 推进技术, 2000, 21(3): 75-78.
LI Shu-fen, GAO Fan, ZHAO Feng-qi, et al. Catalytic mechanism of fullerene in RDX-CMDB propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(3): 75-78.
- [3] 赵凤起,李上文,单文刚,等. 不同形态碳物质对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 推进技术, 2000, 21(2): 72-76.
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, SHAN Wen-gang, et al. Influence of C_{60} , fullerene-soot and carbon black on combustion properties of catalyzed RDX-CMDB propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(2): 72-76.
- [4] HAN X, WANG T, LIN Z K, et al. RDX/AP-CMDB propellants containing fullerenes and carbon black additives[J]. *Defence Science Journal*, 2009, 59(3): 284-293.
- [5] 王乃兴. Fullerene [60] 功能材料的潜在应用前景[J]. 新材料产业, 2003, 03: 23-25.
WANG Nai-xing. Potential application prospect of fullerene [60] function materials[J]. *Industrial forum of advanced materials*, 2003, 03: 23-25.
- [6] 彭汝芳. 硝基富勒烯衍生物的合成及应用研究[D]. 中国工程物理研究院, 2009.
PENG Ru-fang. Study on the synthesis and their applications of nitro-fullerene derivatives [D]. *China Academy of Engineering Physics*, 2009.
- [7] WANG Nai-xing, LI Ji-sheng, JI Gai-jiao. Synthesis of trinitrophenyl C_{60} derivative [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21: 317-318.
- [8] 张云怀,欧忠文,李兵,等. C_{60} 硝基-羟基化合物的合成研究[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 1998, 21(3): 129-132.
ZHANG Yun-huai, OU Zhong-wen, LI Bing, et al. Study on the synthesis of nitro-hydroxy fullerene C_{60} [J]. *Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)*, 1998, 21(3): 129-132.
- [9] 金波,彭汝芳,舒远杰,等. N-甲基-2-(3-硝基苯基)吡咯烷 [3', 4': 1, 2][60] 富勒烯的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 196-197.
JIN Bo, PENG Ru-fang, SHU Yuan-jie, et al. Study on the synthesis and properties of N-methyl-2-(3-nitrophenyl) fulleropyrrolidine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 196-197.
- [10] 彭汝芳,李玉钦,舒远杰,等. 含能 [60] 富勒烯衍生物含硝基的吡咯烷富勒烯衍生物 1 的合成[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 66-68.
PENG Ru-fang, JIN Bo, SHU Yuan-jie, et al. Synthesis of a fullerene derivative with energy-producing group [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (suppl.): 66-68.
- [11] 彭汝芳,金波,舒远杰,等. 新型硝基富勒烯衍生物的合成研究[J]. 现代化工, 2006, 26(02): 41-42.
PENG Ru-fang, JIN Bo, SHU Yuan-jie, et al. Study on synthesis of a new nitrofullerene derivative [J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(02): 41-42.
- [12] 彭汝芳,金波,曹葵,等. 含能富勒烯吡咯烷衍生物的合成及工艺研究[J]. 有机化学, 2007, 27(2): 276-278.
PENG Ru-fang, JIN Bo, CAO Kui, et al. Study on the synthetic technology of nitrofulleropyrrolidine [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(2): 276-278.
- [13] TAN Bi-Sheng, PENG Ru-fang, LI Hong-bo, et al. Theoretical investigation of an energetic fullerene derivative [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, 31(12): 2233-2237.
- [14] JIN Bo, PENG Ru-fang, TAN Bi-sheng, et al. Synthesis and characterization of nitro fulleropyrrolidine derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009 (03): 287-292.
- [15] Cataldo F, Ursini O, Angelini G. Synthesis and explosive decomposition of polynitro [60] fullerene [J]. *Carbon*, 2013, 62: 413-421.
- [16] Iehl J, Nierengarten J F. Sequential copper catalyzed alkyne-azide and thiol-ene click reactions for the multiple functionalization of fullerene hexaadducts [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2010, 46(23): 4160-4162.
- [17] Liang L, Astruc D. The copper (I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) "click" reaction and its applications. An overview [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 255

- (23-24): 2933-2945.
- [18] Nazeri G H, Mastour R, Fayaznia M, et al. Synthesis of ammonium dinitramide by nitration of potassium and ammonium sulfamate. The Effect of Sulfamate Conterion on ADN Purity [J]. *Iranlan Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 2008, 27 (1): 85-89.
- [19] 陈远荫, 方鹏飞, 朱绫, 等. C₆₀乙二胺衍生物铂配合物的合成及其催化硅氢化性能[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(7): 6-10. CHEN Yuan-Yin, FANG Peng-fei, ZHU Ling, et al. Synthesis of fullerene ethylenediamine derivative platinum complex and its catalytic behavior in the hydrodilylation of olefins [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1998, 19(7): 6-10.
- [20] Hare J P, Kroto H W, Taylor R. Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C₆₀ and C₇₀ [J]. *Chemical Physics Letters*, 1991, 177(4-5): 394-398.
- [21] Klapotke T M, Krumm B, Scherr M. First structural characterization of solvate-free silver dinitramide, Ag[N(NO₂)(2)]₂ [J]. *Dalton Transactions*, 2008(43): 5876-5878.
- [22] 王国建, 金吉琼. 聚乙烯/马来酸酐接枝聚合物修饰多壁碳纳米管[J]. 新型炭材料, 2012, 27(1): 19-25. WANG Guo-jian, JIN Ji-qiong. Chemical modification of multi-walled carbon nanotubes by polyethylene-grafted maleic anhydride [J]. *New Carbon Materials*, 2012, 27(1): 19-25.
- [23] 叶芸, 游玉香, 汤巧治, 等. 不同强酸氧化对碳纳米管场发射特性的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(09): 1529-1535. YE Yun, YOU Yu-xiang, TANG Qiao-zhi, et al. Effect of concentrated acid oxidation on field emission properties of carbon nanotubes [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41 (09): 1529-1535.
- [24] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. LIU Zi-ru. Thermal analyses for energetic materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 66.
- [25] 刘艳, 陈沛, 刘子如, 等. 压力对某些含能材料液态热行为的影响[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 111-116. LIU Ye, CHEN Pei, LIU Zi-ru, et al. Influence of different pressure on the thermal decomposition of energetic material at liquid state [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 111-116.

Synthesis, Characterization and Thermal Decomposition of Fullerene-ethylenediamine Dinitramide

CHEN Bai-li¹, JIN Bo¹, PENG Ru-fang¹, ZHAO Feng-qi², YI Jian-hua², GUAN Hui-juan¹, BU Xing-bing¹, CHU Shi-jin¹

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Fullerene ethylenediamine dinitramide was synthesized via ion exchange reaction of fullerene ethylenediamine nitrate and ammonium dinitramide (ADN). The structure of fullerene ethylenediamine dinitramide was characterized by UV-Vis, FT-IR, elemental analysis and XPS. Its thermal decomposition characteristics were investigated by thermogravimetric-differential thermogravimetry (TG-DTG), differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA). Results show that the molecular formula of fullerene ethylenediamine dinitramide is H₁₂C₆₀(HNCH₂CH₂NH₂ · HN(NO₂)₂)₁₂. DSC curve shows that fullerene ethylenediamine dinitramide starts to decompose at 150 °C with thermal decomposition peak temperature 203 °C and decomposition enthalpy 1037.7 J · g⁻¹. TG study indicates the total mass loss in the temperature range 100-800 °C is 49.68% with intense decomposing of N(NO₂)₂ and part of the branched chain decomposing.

Key words: organic chemistry; fullerene ethylenediamine dinitramide; thermal decomposition characteristics; structural characterization; ammonium dinitramide (ADN)

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.008