

文章编号: 1006-9941(2024)07-0754-07

基于阳离子调控的ADN防吸湿技术

彭盼盼^{1,2}, 屈炜宸^{1,2}, 杜黎小松², 史淑婧², 赵新岩², 李磊^{1,2}, 杜芳^{1,2}, 陶博文^{1,2}, 李洪旭²

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

摘要: 二硝酸铵(ADN)作为一种极具应用前景的氧化剂,其阳离子 NH_4^+ 易与空气中的水分子形成氢键,因而存在强吸湿性缺点,无法实现大规模化工程应用。据此,研究提出一种阳离子调控策略,结合Schiff base反应和离子交换反应,以对苯二甲醛(TPA)、氨基胍盐酸盐(AGC)和ADN为原料,通过操作简单、安全高效的一锅法反应,成功合成出含二价阳离子的新型二硝酸铵类含能离子盐(DBDN)。采用元素分析、红外光谱和核磁共振等对其化学结构进行表征,同时结合热分析、机械感度测试和理论计算对其理化性能进行分析,并采用干燥器平衡法对ADN和DBDN进行吸湿性研究。结果显示,DBDN的撞击感度(IS)、摩擦感度(FS)和热分解温度(T_d)分别为 >40 J、16%和 225 °C,其安定性要远优于ADN(5 J、76%和 198 °C)。此外,在 25 °C、相对湿度(RH)分别为66%和75%的条件下,静置9 d后,ADN的吸湿率高达24.1%和39.5%,而DBDN仅为0.26%和0.48%,表现出不吸湿特性。

关键词: 二硝酸铵(ADN);吸湿性;阳离子调控策略;二价阳离子;新型二硝酸铵类含能离子盐(DBDN)

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024081

0 引言

二硝酸铵(ADN)是一种由阳离子 NH_4^+ 和阴离子 $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ 构成的含能离子盐,其综合性能较为优异,在火炸药和固体推进剂领域具有较大应用潜力^[1-2]。特别是用作固体推进剂氧化剂时,与当前使用最为广泛的高氯酸铵(AP)氧化剂相比,ADN的生成热更高、能量更强、产气量更大,且分子结构中不含Cl元素,毒性更弱,燃烧产物无“烟”,导弹发射时所带来的环境污染更小,特征信号也会更低,ADN的这些特点符合新一代高性能武器装备提出的高能量、低特征信号和绿色环保等要求^[3-7]。再者,理论计算结果显示在高能推进剂中使用ADN取代AP可大幅度提高航天飞机助推器的推力和单次发射载荷,而将其用于低特

征信号推进剂和含铝推进剂可明显提高比冲^[8-9]。因此,ADN作为新型氧化剂,在洲际导弹助推器和小尺寸地空导弹等方面具有重要应用前景。

然而,ADN在实现大规模应用之前也面临着工程化放大技术、相容性以及强吸湿性等问题,其中工程化放大技术和相容性问题已取得长足进展,而强吸湿性问题依旧是当前严重限制ADN大规模化工程应用的技术瓶颈,亟需解决。为了降低ADN的吸湿性,目前国内外主要采用球形化造粒技术^[10-11]、表面包覆技术^[11-15]和共晶技术三种方法^[16-19]。从已报道的文献来看,球形化造粒技术当前主要包括乳液球形化、喷雾球形化、喷射研磨球形化、超声波球形化、微反应球形化和膜乳化结晶等方法,由于该方法并没有改变ADN易与水分子形成氢键这一特性,因而只能延缓ADN的吸湿作用^[20];表面包覆技术大体可以分为三种,即微胶囊包覆、物理包覆和化学包覆,而所用到的包覆材料也主要包含三类即表面活性剂、聚合物材料和偶联剂,受限于最优包覆剂、最佳包覆工艺和包覆层致密性等因素,该方法也只能在一定程度上降低ADN的饱和吸湿率或削弱ADN的吸湿速率^[21];共晶技术虽然应用潜力巨大,但当前公开报道的三种共晶配体CL-20、

收稿日期: 2024-03-16; 修回日期: 2024-04-01

网络出版日期: 2024-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(22175059)

作者简介: 彭盼盼(1994-),男,工程师,主要从事含能材料的合成、改性和应用技术研究。e-mail: pengpanpan@casc42.cn

通信联系人: 李洪旭(1973-),男,研究员,主要从事固体推进剂技术研究。e-mail: lihongxu@casc42.cn

引用本文: 彭盼盼, 屈炜宸, 杜黎小松, 等. 基于阳离子调控的ADN防吸湿技术[J]. 含能材料, 2024, 32(7): 754-760.

PENG Pan-pan, QU Wei-chen, DU Li Xiao-song, et al. Anti-hygroscopic Technology for Ammonium Dinitramide (ADN) Based on Its Cationic Regulation Strategy [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(7): 754-760.

18-冠醚-6(18C6)和吡嗪-1,4-二氧化物(PDO),其对应的ADN基共晶目前也均未实现工程化应用^[15]。总之,发展一种操作简单、安全高效的ADN防吸湿方法至关重要。

为了从根源上解决ADN的吸湿性问题,大量研究人员对ADN的吸湿机理进行了探究,研究表明ADN的强吸湿性主要归因于阳离子 NH_4^+ 易与空气中的水分子形成氢键,与此同时静电作用、毛细作用和轨道相互作用则起到协同吸湿效果^[22-24]。据此,本研究尝试从阳离子的角度出发,以对苯二甲醛(TPA)、氨基胍盐酸盐(AGC)和ADN为原料,借助Schiff base反应和离子交换反应对阳离子进行定向设计,通过安全简单的一锅法反应合成出含二价阳离子的新型二硝酰胺类含能离子盐DBDN,并表征其化学结构和理化性能。同时,还进一步采用干燥器平衡法对其吸湿性进行探究,以验证ADN阳离子调控防吸湿技术的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TPA,纯度99%,北京百灵威科技有限公司;AGC,纯度 $\geq 98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;ADN,纯度 $\geq 98\%$,湖北航天化学技术研究所自制;无水乙醇,分析纯,陕西西陇化学试剂有限公司。

Vario EL III型元素分析仪,德国Elementar公司;Tensor 27型红外光谱仪,德国Bruker公司;AVANCE 600 MHz型核磁共振波谱仪,德国Bruker公司;Accupyc II 1345型全自动真密度分析仪,美国Micromeritics公司;WL-1型落锤撞击感度仪,湖北航天化学技术研究所自研;WM-1型摩擦感度仪,湖北航天化学技术研究所自研;DSC-209型差示扫描量热仪,德国Netzsch仪器公司。

1.2 含能离子盐DBDN的合成

将221 mg(2 mmol)AGC和248 mg(2 mmol)ADN溶解于40 mL无水乙醇中,搅拌并升温至65 °C,然后继续向该混合溶液中缓慢滴加10 mL溶有134 mg(1 mmol)TPA的无水乙醇溶液,滴加结束后恒温反应10 h,反应后冷却至室温,溶液中有固体析出,抽滤、洗涤、烘干得322 mg淡黄色固体产物,产率70%,纯度94%。DSC(10 °C·min⁻¹):225 °C(dec.);IR(KBr, ν/cm^{-1}):3454(s),1686(m),1627(s),1527(m),1201(s),1024(m);¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆,

25 °C) δ :129.3,136.0,146.8,158.0;¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ :7.67,7.94,8.17,11.52;Anal. Calcd for C₁₀H₁₄N₁₄O₈:C 26.09, H 3.50, N 42.60;found C 25.88, H 3.78, N 42.73。

1.3 结构表征和性能测试

为进一步明确DBDN的化学结构和理化特性,研究过程中还收集了TPA、AGC和ADN等原料备用,并在后续的特征测试过程中,根据研究需求选择性地对这三种原料开展部分表征测试,进行对比研究。

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 °C,还原反应温度为950 °C,所用气体为高纯氧气和氦气。

红外光谱测试:测试范围4000~400 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,采用KBr压片法。待测样品与KBr按质量比1:100混合研磨,压膜机压片,混合粉末用量为100 mg,压力为20 MPa,在室温下测试。

核磁共振光谱测试:进行氢谱(¹H NMR)和碳谱(¹³C NMR)测试,以四甲基硅烷(TMS)为内标,氘代二甲基亚砷(DMSO-*d*₆)为溶剂,待测样品均配制成溶液置于核磁管内,在室温下进行液体核磁测试,每支核磁管内氘代试剂用量为0.5 mL,待测样品的用量氢谱取10 mg,碳谱取30 mg。

真密度测试:测试方法为气体膨胀置换法,填充气体为氦气,温度为室温,压力约为0.5 bar,样品用量为500 mg,每个样品重复测量5次,取平均值作为最终密度。

感度测试:撞击感度(IS)测试执行航天行业标准QJ 3039-1998^[25],采用特性落高法测试样品50%爆发的特性落高和临界撞击能,测试条件为药量20 mg,锤重98 N;摩擦感度(FS)测试执行航天行业标准QJ 2913-1997^[26],测试条件为药量20 mg,摆角90°,压强3.92 MPa,测试25次,结果以爆发百分数表示。

热稳定性测试:采用差示扫描量热(DSC)法进行测试,测试温度范围为50~400 °C,样品用量约1~3 mg,采用N₂作为保护气和吹扫器,通气速率为60 mL·min⁻¹,选择带盖的氧化铝坩埚,升温速率为10 °C·min⁻¹,计算机自动采集温度和热流数据。

吸湿性测试:待测样品的吸湿率参照国军标GJB 770B-2005火炸试验方法^[27]进行测试,将干燥后的样品平铺于表面皿中,并将其完全暴露在温度为25 °C、相对湿度(RH)为66%的空气中,每隔24 h称量样品的质量,记录实验前后待测样品的状态,其中待

测样品的质量为 5 g, 吸湿率的计算方法^[28]为:

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ω 为吸湿率, %; m_1 为初始质量, g; m_2 为吸湿后质量, g。

2 结果与讨论

2.1 一锅法合成路线探索

为了简化制备工艺, 提高效率和安全性, 研究首先对 DBDN 合成路线进行优化, 基于前期对 Schiff base 反应和离子交换反应分布反应的多次探索, 提出如图 1 所示的一锅法合成路线, 产物只需一步反应即可获得。如图 1 所示, 将 134 mg (1 mmol) TPA、221 mg (2 mmol) AGC 和 248 mg (2 mmol) ADN 同时置于装有 50 mL 无水乙醇溶液的烧瓶中, 搅拌并升温至 65 °C 反应 7 h, 反应后冷却至室温, 溶液中有固体析出, 抽滤、洗涤和烘干处理后得 368 mg 淡黄色固体产物, 产率 80%。与优化前相比, 一锅法合成路线反应时间更短、反应产率更高、实验操作更简单、安全性也更好。

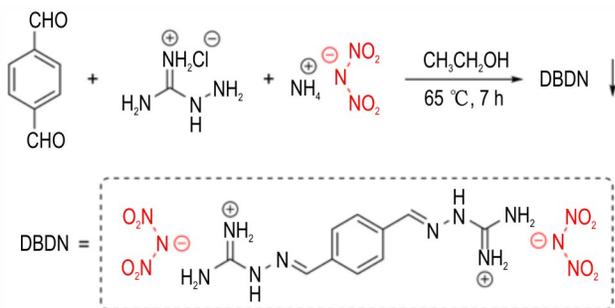


图 1 新型含能离子盐 DBDN 的一锅法合成路线

Fig. 1 One-pot synthesis of a novel energetic ionic salt DBDN

2.2 化学结构表征

对上述一锅法得到的淡黄色固体产物进行元素分析, 表征测试结果如表 1 所示, 对比 C、H、N 元素含量的测试值和理论值, 可发现两者基本一致, 误差在 0.3% 之内, 其细小差值处于仪器测试误差范围之内。

为了确认淡黄色固体产物的化学结构, 对淡黄色

表 1 一锅法得到的淡黄色固体产物元素分析测试结果

Table 1 Elemental analysis results of pale yellow solid product prepared by one-pot synthesis method %

item	tested values	calculated values	error
C	25.88	26.09	-0.21
H	3.78	3.50	0.28
N	42.73	42.60	0.13

固体和三种原料进行红外光谱测试, 结果如图 2 所示。对比图 2 中 AGC 和 ADN 的谱图可知, 淡黄色固体的谱图在 3454 cm^{-1} 和 1527 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰, 其分别对应 N—H 键和 N—NO₂ 基团吸收峰, 而在 1686, 1627, 1201 cm^{-1} 和 1024 cm^{-1} 处吸收峰则分别对应—C=N、C—N、N—N 和 C—H 键^[29]。红外谱图综合结果(图 2)显示, 淡黄色固体产物中含有 N—NO₂、C=N、N—N 和 C—H 等结构, 其与 DBDN 的化学结构相吻合。

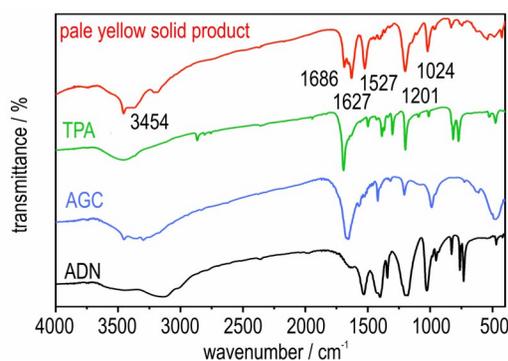


图 2 淡黄色固体产物、TPA、AGC 和 ADN 的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of pale yellow solid product, TPA, AGC and ADN

采用核磁共振光谱测试进一步对淡黄色固体产物的化学结构进行分析, ¹³C NMR 测试结果如图 3 所示, 图 3 显示在化学位移分别为 127.92, 135.21, 146.50 和 155.07 处出现四组信号峰, 具有对称结构的 DBDN 分子, 其 ¹³C NMR 谱图理论上也会出现 4 个不同的碳信号, 这与测试结果相吻合。同时, 通过 MPW1PW91/aug-cc-pVDZ 和 Gaussian0928 软件对 DBDN 进行理论计算^[29], 可以得到 C1、C2、C3 和 C4 的化学位移计算值分别为 129.3、136.0、146.8、和 158.0, 其与图 3 测试结果近似匹配, 而两者间存在轻微的偏差可能与仪器的测试精度有关。

继续对黄色固体产物进行 ¹H NMR 测试分析, 结果如图 4 所示, 图 4 在化学位移分别为 7.67、7.94、8.17 和 11.52 出现四组信号峰。由于 N(NO₂)₂⁻ 离子中不包含 H 原子, DBDN 分子的 H 原子都来源于具有对称结构的二价阳离子, ¹H NMR 谱图理论上会出现 5 个不同的氢信号, 且这五组峰的面积比为 1:1:1:2:2, 该结果与图 4 出现的 4 组峰不符。但对图 4 出现的四组信号峰进行积分后, 发现其面积比为 1:1:1:4, 表明在化学位移为 7.67 的宽峰是重叠峰, H 原子的数量和化学位移均与 DBDN 分子相符。因此, 上述元素分析、红外光谱和核磁共振光谱测试结果综合表明一锅

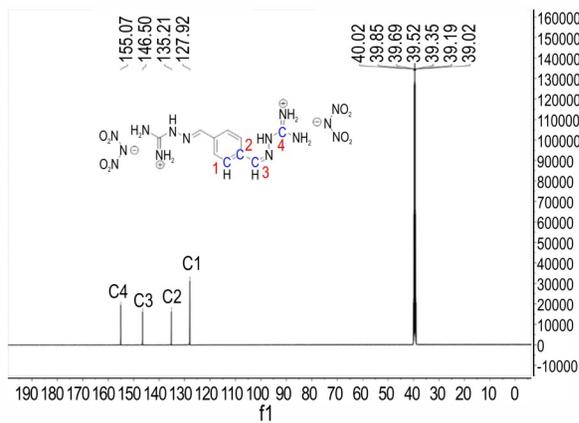


图3 淡黄色固体产物的¹³C NMR谱图
Fig.3 ¹³C NMR spectra of the pale yellow solid product

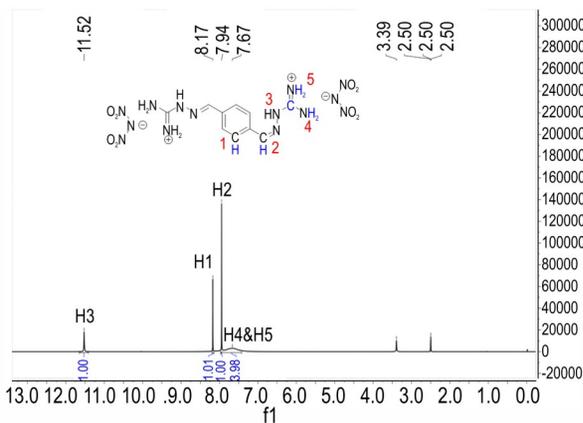


图4 淡黄色固体产物的¹H NMR谱图
Fig.4 ¹H NMR spectra of the pale yellow solid product

法得到的淡黄色固体产物即为 DBDN。

2.3 热稳定性分析

对上述一锅法制备的 DBDN 进行热稳定性测试,结果如图 5 所示,图 5 中 DBDN 的 DCS 曲线上不存在熔融峰,仅有一个明显的热分解峰,峰值温度为 225 °C。进一步对比合成过程中所用 ADN 原料的热稳定性,如图 5 所示,ADN 同时存在熔融峰和分解峰,其峰值温度分别为 94 °C 和 198 °C。相比之下,DBDN 的热分解温度比 ADN 高 27 °C,热稳定性提升明显。

2.4 理化性能表征

对一锅法得到的 DBDN 产物与原料 ADN 进行理化性能表征,结果如表 2 所示,最终得到 DBDN 的实测密度 (ρ) 为 1.6493 g·cm⁻³,比 ADN 的实测密度 1.8112 g·cm⁻³ 要更低,其主要原因可能是苯环上长支链的存在带来了较大的空间位阻,导致分子堆积不够紧密。

感度是评价含能材料安全性和实用性的重要指标,其中 IS 和 FS 是评价含能化合物机械感度水平优劣

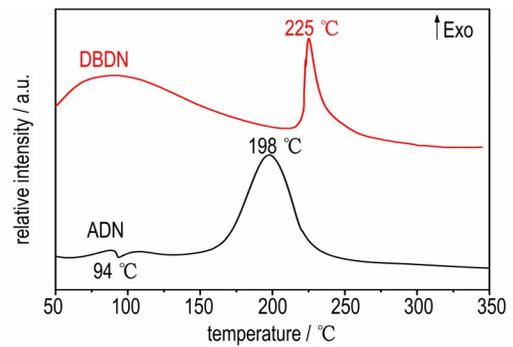


图5 ADN 和 DBDN 的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of ADN and DBDN

表2 ADN 和 DBDN 的理化性能测试结果对比

Table 2 Physical and chemical performances of ADN and DBDN.

parameter	ρ / g·cm ⁻³	T_m / °C	T_d / °C	$\Delta_f H$ / kJ·mol ⁻¹	D / m·s ⁻¹	p / GPa	IS / J	FS / %
ADN	1.8112	94	198	-149.63	8070	23.72	5	76
DBDN	1.6493	—	225	1074.65	7476	19.50	>40	16

Note: ρ is powder density measured from gas pycnometer. T_m is peak melting temperature. T_d is peak decomposition temperature. $\Delta_f H$ is calculated enthalpy of formation. D is predicted detonation velocity with EXPLO5 v6.01. p is predicted detonation pressure with EXPLO5 v6.01. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

的重要安全参数。如表 2 所示,DBDN 的 IS 和 FS 分别为 >40 J 和 16%,ADN 为 5 J 和 76%,相比之下 DBDN 具有更低的机械感度,有利于在使用和存储过程中承受更大的外界能量刺激,安全性更高。

对 DBDN 和 ADN 的爆轰性能参数进行理论计算,使用 Gaussian 09(Revision D.01) 软件进行生成焓计算^[30],根据 Born-Haber 能量循环公式得到 DBDN 的生成焓为 1074.65 kJ·mol⁻¹,高于 ADN 的 -149.63 kJ·mol⁻¹。通过计算得到的生成热,继续借助 EXPLO5 v6.01 软件进行计算^[30],得到 DBDN 的理论爆速为 7476 m·s⁻¹,理论爆压为 19.50 GPa,其均要低于 ADN 的 8070 m·s⁻¹ 和 23.72 GPa。

综合 ADN 和 DBDN 的热稳定性和理化性能测试分析结果可知,虽然二价阳离子的引入在一定程度上会使密度有所降低,但同时也会大幅度提升热稳定性和机械感度。同时,计算结果显示,二价阳离子的引入会提高生成焓,这与二价阳离子中引入了高氮含量的 AGC 有关,而爆速、爆压等爆轰性能的削弱,一方面归因于二价阳离子中引入了含能性能低于 ADN 的 AGC 组分和非含能的 TPA 组分,另一方面可能与苯环上高分子量的长支链有关,该支链的存在造成巨大空间位阻效应,使得 DBDN 的分子间堆积密度大幅下降。

2.5 吸湿性研究

为定量表征 DBDN 的吸湿性, 参照国军标 GJB 770A-1997 火炸药平衡器法进行测试, 以纯 ADN 作为对照样, 采用增重法直观测试 ADN 和 DBDN 的吸湿性能。图 6 为 ADN 和 DBDN 在不同条件下的吸湿率曲线。由图 6 可知在 25 °C、RH 66% 条件下, 静置 9 d 后, ADN 的吸湿率高达 24.1%, 而 DBDN 的吸湿率则为 0.26%; 进一步改变测试条件, 在 25 °C、RH 75% 条件下, 静置 9 d 后, ADN 的吸湿率更是达到 39.5%, 而 DBDN 的吸湿率仅为 0.48%。值得注意的是, 在上述两种条件下, ADN 的吸湿率曲线随时间增长仍有进一步上升趋势, 而 DBDN 在 12 h 均已达到饱和吸湿状态, 其吸湿率均维持不变。此外, 对比研究了 ADN 和 DBDN 在 25 °C、RH 66% 条件下吸湿 9 d 前后的状态, 如图 7 所示, 在此条件下, ADN 吸湿溶解处于液态, 而

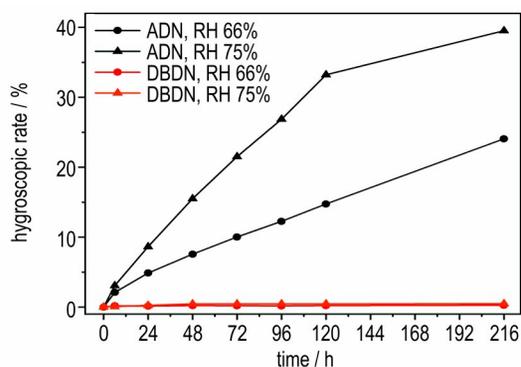


图 6 ADN 和 DBDN 在不同外界条件下的吸湿率曲线

Fig. 6 Hygroscopic rate curves for ADN and DBDN under different external conditions

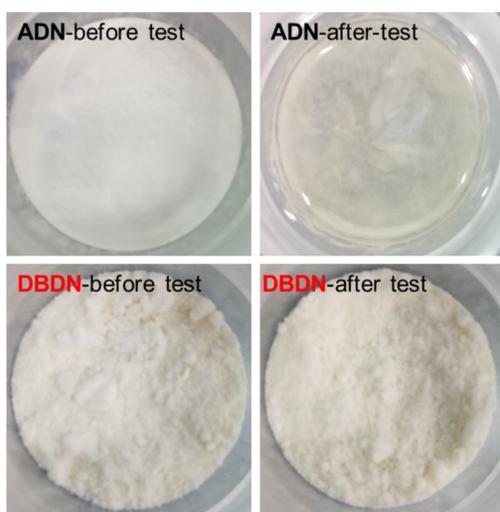


图 7 ADN 和 DBDN 在 25 °C、RH 66% 条件下吸湿 9 d 前后状态对比

Fig. 7 Status comparison of ADN and DBDN before and after hygroscopic test under 25 °C, RH 66%, 9 d

DBDN 未发生结块和溶解现象, 仍能保持初始状态, 表现出不吸湿特性。该结果充分表明了将 ADN 的 NH_4^+ 阳离子替换为 DBDN 的新型二价阳离子可以彻底改变其强吸湿特性, 也进一步证明了阳离子调控策略在解决 ADN 的强吸湿性问题上潜力巨大。

本研究提出了一种构建新型二价阳离子的调控策略, 显著改善了 ADN 的强吸湿性。为进一步强化基于阳离子调控的 ADN 防吸湿技术, 在后续研究中需深入开展 DBDN 的吸湿动力学研究, 同时针对性解决 DBDN 存在的爆轰性能削弱问题, 借助 ADN 的表面阳离子调控方法, 通过化学反应在 ADN 的外层构筑一层 DBDN 疏水隔离层, 保证在最小幅度削弱 ADN 自身高密度和高能量的前提下, 以期解决 ADN 的吸湿性难题。

3 结论

研究提出一种阳离子调控策略, 以 TPA、AGC 和 ADN 为原料, 结合 Schiff base 反应和离子交换反应机理, 通过优化合成路线, 成功探索出一种 DBDN 的一锅法合成方法, 得到如下结论:

(1) DBDN 的一锅法合成法产率为 80%, 其反应效率、操作性和安全性相较于优化前均得到显著提升。

(2) 元素分析、红外光谱和核磁共振光谱等化学结构表征测试充分证明了一锅法制备得到的淡黄色固体产物含有新型二价阳离子, 且所有表征结果均与 DBDN 相吻合, 即淡黄色固体产物为含能离子盐 DBDN, 证明了上述一锅法的可行性。

(3) DBDN 的实测密度、撞击感度、摩擦感度 (90° , 3.92 MPa) 和热分解峰温分别为 $1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $>40 \text{ J}$ 、16% 和 $225 \text{ }^\circ\text{C}$, 相比于 ADN, 其密度在一定程度上有所下降, 但机械感度和热稳定性提升明显。此外, DBDN 的生成焓、理论爆速和爆压分别为 $1074.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $7476 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 19.5 GPa, 相比于 ADN, 其生成焓得到显著提高, 但爆轰性能在一定程度上被削弱, 这主要归因于二价阳离子中高氮含量的 AGC 以及非含能的 TPA 组分的引入。

(4) 吸湿性研究显示, 在 25 °C、RH 66% 和 RH 75% 条件下, DBDN 的饱和吸湿率分别为 0.26% 和 0.48%, 相比于 ADN (24.1% 和 39.5%), 其表现出明显的不吸湿特性, 进一步证明了阳离子调控策略在解决 ADN 的强吸湿性问题上潜力巨大。

参考文献:

- [1] KUMAR P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion behavior of ADN and ADN based solid propellants[J]. *Defence Technology*, 2018, 14(6): 661-673.
- [2] ZGENG S, WANG Y L, HU D D, et al. Modulation of ADN crystal surface properties by additives[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(8): 3514-3524.
- [3] GILARDI R, ANDERSON J F, GEORGE C, et al. A new class of flexible energetic salts: The crystal structures of the ammonium, lithium, potassium, and cesium salts of dinitramide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(40): 9411-9416.
- [4] 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.
- [5] 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(A01): 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(A01): 137-142.
- [6] 王业腾, 任晓婷, 何金选. 二硝酰胺铵的合成及晶形控制研究[J]. 火工品, 2018, 2: 56-60.
WANG Ye-teng, REN Xiao-ting, HE Jin-xuan. Synthesis and crystal morphology control of ammonium dinitramide[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2018, 2: 56-60.
- [7] 张伟, 谢五喜, 樊学忠, 等. 含ADN推进剂的能量特性及综合性能[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 81-85.
ZHANG Wei, XIE Wu-xi, FAN Xue-zhong, et al. Energetic characteristics and comprehensive properties of propellants containing ADN[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(2): 81-85.
- [8] DENDAGE P S, SARWADE D B, ASTHANA S N, et al. Hydrazinium nitroformate (HNF) and HNF based propellants: A review[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19(1): 41-78.
- [9] SCHMITT R J, BOTTARO J C, PENWELL P E. The development of new protecting/leaving groups and application to the synthesis of cage nitramines[R]. ADA-261496. US. Department of Commerce Technology Administration.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] YAN N, BIAN C, LI H Y, et al. Pickering emulsion-templated encapsulation of ammonium dinitramide by graphene sheets for hygroscopic inhibition[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147994.
- [13] 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.
- [14] LI J J, YANG R J, CUI Y L, et al. Construction of ammonium dinitramide@monoaminopropyl heptaphenylsilsequioxane core-shell energetic microspheres with enhanced hygroscopicity inhibition and thermal decomposition properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 303: 127822.
- [15] 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.
- [16] 李纲, 王健, 任晓婷, 等. 固体推进剂氧化剂的共晶改性研究进展[J]. 固体火箭技术, 2020, 44(5): 622-629.
LI Gang, WANG Jian, REN Xiao-ting, et al. Research progress of co-crystal modification of solid propellant oxidants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 44(5): 622-629.
- [17] XIE H, GOU R J, ZHANG S H. Theoretical study on the effect of solvent behavior on ammonium dinitramide (ADN)/1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane (18-Crown-6) cocrystal growth morphology at different temperatures[J]. *Crystal Research and Technology*, 2021, 56(4): 2000203.
- [18] 姚二岗, 仪建华, 董平, 等. 18-冠-6/ADN含能共晶氧化剂对BAMO-THF推进剂能量特性的影响[J]. 火炸药学报, 2018, 41(3): 267-272.
YAO Er-gang, YI Jian-hua, DONG Ping, et al. Effect of energetic cocrystal oxidizer 18-Crown-6/ADN on energy characteristics of BAMO-THF propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(3): 267-272.
- [19] BELLAS M K, MATZGER A J. Achieving balanced energetics through cocrystallization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(48): 17185-17188.
- [20] 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, 25(2): 59-62.
MA Yue, ZHANG Hai-lin. Study on prilling process of ammonium dinitramide (ADN)[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 59-62.
- [21] ELZAKI B I, ZHANG Y J. Coating methods for surface modification of ammonium nitrate: a mini-review[J]. *Materials*, 2016, 9(7): 502.
- [22] 刘波, 刘少武, 于慧芳, 等. 二硝酰胺铵防吸湿技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(6): 57-60.
LIU Bo, LIU Shao-wu, YU Hui-fang, et al. Research progress in anti-hygroscopicity of ammonium dinitramide[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(6): 57-60.
- [23] 王婧娜, 张皋, 严蕊, 等. 动态法研究ADN的吸湿性能[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 86-89.
WANG Jing-na, ZHANG Gao, YAN Rui, et al. Hygroscopicity of ADN with dynamic method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 86-89.
- [24] WANG F, LIU H, GONG X D. A theoretical study on the structure and hygroscopicity of ammonium dinitramide[J]. *Structural Chemistry*, 2013, 24: 1537-1543.
- [25] 中国航天工业总公司. QJ 3039-1998: 复合固体推进剂落锤撞击感度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
China Aerospace Industry Corp. QJ 3039-1998: Test method for drop weight impact sensitivity of composite solid propellants[S]. Beijing: China Standard Press, 1998.
- [26] 中国航天工业总公司. QJ 2913-1997: 复合固体推进剂摩擦感度测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
China Aerospace Industry Corp. QJ 2913-1997: Test method

- for friction sensitivity of composite solid propellants [S]. Beijing: China Standard Press, 1997.
- [27] 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.
- [28] 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, et al. Preparation and characterization of ADN/18C6 cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 545-548.
- [29] PENG P P, HU B P, LU F P, et al. Synthesis of energetic salts containing three heterocyclic anions by a one-pot condensation reaction [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(48): 19069-19074.
- [30] PENG P P, DING N, ZHAO C F, et al. Improving the stability of all-carbon-nitrated azoles through cocrystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(4): 2158-2167.

Anti-hygroscopic Technology for Ammonium Dinitramide (ADN) Based on Its Cationic Regulation Strategy

PENG Pan-pan^{1,2}, QU Wei-chen^{1,2}, DU LI Xiao-song², SHI Shu-jing², ZHAO Xin-yan², LI Lei^{1,2}, DU Fang^{1,2}, TAO Bo-wen^{1,2}, LI Hong-xu²

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

Abstract: Ammonium dinitramide (ADN), as a highly promising new oxidant, is still difficult to achieve large-scale applications due to its strong hygroscopicity. Numerous studies show that the strong hygroscopicity of ADN is mainly attributed to the formation of hydrogen bonds between NH_4^+ cations and water molecules in air. In this work, a novel dinitramide energetic ionic salt (DBDN) containing divalent cation was synthesized by a simple, safe and efficient one-pot reaction using terephthalaldehyde (TPA), aminoguanidine hydrochloride (AGC) and ADN as raw materials through Schiff base reaction and ion exchange reaction. The product was characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, and nuclear magnetic spectroscopy. Its physical and chemical properties were tested by thermal analysis, mechanical sensitivity testing, and theoretical calculations. In addition, the hygroscopicity of ADN and DBDN was studied by using the desiccator equilibrium method. The impact sensitivity (IS), friction sensitivity (FS) and thermal decomposition temperature (T_d) of DBDN are >40 J, 16% and 225 °C, respectively. The stability of DBDN is much better than that of ADN (5 J, 76% and 198 °C). Under the conditions of 25 °C and relative humidity (RH) of 66% and 75%, after 9 days, the hygroscopic rates of the ADN are as high as 24.1% and 39.5%, respectively, while those of DBDN are only 0.26% and 0.48%, showing non-hygroscopic properties of DBDN.

Key words: ammonium dinitramide (ADN); hygroscopicity; cationic regulation strategy; divalent cations; dinitramide energetic ionic salts (DBDN)

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024081

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

(责编: 卢学敏)