

文章编号: 1006-9941(2004)01-0036-02

# N-脒基脒二硝酰胺盐(FOX-12)的合成与表征

杨通辉, 何金选, 张海林

(中国航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 以二硝酰胺铵(ADN)和双氰胺为原材料经过一系列反应, 制备出新型有机二硝酰胺盐-N-脒基脒二硝酰胺盐(FOX-12), 并鉴定了其结构, 测定了其熔点、感度、吸湿性等性能。

**关键词:** 有机化学; 有机二硝酰胺盐; N-脒基脒; 双氰胺; N-脒基脒二硝酰胺盐(FOX-12)

**中图分类号:** O626

**文献标识码:** A

## 1 引言

二硝酰胺盐类是近年发展起来的含能材料, 但其中绝大多数二硝酰胺盐是水溶性的, 且高度吸潮, 这给它们在推进剂和燃气发生器中的应用带来了许多困难。因此, 近年来国外不断探索新的有机二硝酰胺盐的合成与应用。

据文献<sup>[1,2]</sup>报道, 胍及其衍生物的二硝酰胺盐是一类不吸湿、低感度、化学稳定性好、含氮量高的新型含能材料。可应用于燃气发生剂中, 稳定性好, 燃温低, 燃速高, 产生的气体无毒, 可替代毒性高、稳定性差的 $\text{NaN}_3$ 类气体发生剂; 也可作为低特征信号推进剂组分, 燃速与RDX相当, 感度低, 不产生有害的HCl气体, 可提高导弹的突防能力。

## 2 合成

有机二硝酰胺盐的合成可通过合适的有机化合物与二硝酰胺酸(DNA)直接中和制备; 也可以利用现成的二硝酰胺盐( $\text{Ag}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 等)与有机化合物通过复分解反应制备, 使产品与副反应物分别存在于不同的相中。本实验利用双氰胺水解制备硫酸脒基脒, 然后利用其与ADN反应, 产品在溶液中沉淀而分离出FOX-12。

### 2.1 试剂与仪器

硫酸, 工业级; 硝酸, 工业级; 双氰胺, 化学纯; IR由AVATAR 380 FT-IR红外光谱仪测定; DSC由PE-7差热分析仪测定; 紫外由UV-365紫外光谱仪测定; 熔

点由WRS-1A数字熔点仪测定; ADN为四十二所合成。

### 2.2 硫酸脒基脒的合成

参照文献[2]所述的方法, 将18 g双氰胺和40 ml水加入三口烧瓶中, 加热至沸腾, 待双氰胺完全溶解后, 滴加50%的硫酸25 g, 滴加过程中保持溶液沸腾, 滴加完毕后反应1.5 h, 室温冷却, 过滤、干燥得到产品二水合硫酸脒基脒。

白色固体, 产率85%, 熔点196 °C。双氰胺IR( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3 334.6(m, —NH), 2 207.6, 2 163.6(s, —C≡N), 1 661.5, 1 640.8(s, —C≡N); 硫酸脒基脒IR( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3 404.8(m, —NH), 1 734.4(s, —C≡N), 1 691.8(s, —C≡N), 因与—C≡N共轭而发生位移, 2 100~2 400无—C≡N特征峰。

从以上数据可以看出, 双氰胺有—C≡N特征峰(2 207.6, 2 163.6), 产品硫酸脒基脒中没有—C≡N特征峰, 但多出了—C≡N特征峰(1 734.4), 这表明双氰胺水解反应生成了硫酸脒基脒。

### 2.3 FOX-12的合成

参照文献[3]的所述的方法, 称取硫酸脒基脒9.6 g, 溶于100 ml水中, 加热至60 °C左右, 待硫酸脒基脒溶解完毕后, 加入ADN饱和溶液(含ADN 7.5 g), 反应1 h, 室温冷却, 过滤干燥即得产品FOX-12。

白色固体, 产率87.6%, 204 °C爆发分解; 密度1.750  $\text{g}/\text{cm}^3$ (文献<sup>[4]</sup>值: 1.755  $\text{g}/\text{cm}^3$ )。DSC热分解峰温213 °C(文献<sup>[4]</sup>值214.8 °C)。AND IR( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3 128.5(m, —N<sup>+</sup>H), 若为—NH则应大于3 200, 1 538.5, 1 384.5, 1 343.0(s, —C≡N); FOX-12 IR( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 3 438.8, 3 335.3(m, —NH), 1 734.4(s, —C≡N), 1 691.8(s, —C≡N),

收稿日期: 2003-05-29; 修回日期: 2003-07-10

作者简介: 杨通辉(1975-), 男, 工程师, 从事含能材料研究。

e-mail: ibreeze\_007@163.com

1 538.0, 1520.2, 1 327.5 (s,  $-\text{C}=\text{N}$ ); 元素分析(%):  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_5$  计算值 N 46.9, H 3.35, C 11.5; 实测值 N 46.0, H 3.22, C 11.5。

从谱图数据可以看出, FOX-12 的红外谱图中保留了脒基脲部分的特征峰和 ADN 中的二硝酰胺根离子的特征峰, 由红外分析、密度、元素、DSC 等数据表明, 实验合成的目标化合物为 FOX-12。

### 3 性能测试

#### 3.1 吸湿性

称取大约等量的各样品, 置于 30℃, 相对湿度 74.9% 的恒温恒湿环境中进行吸湿实验, 每间隔一定时间称量样品的吸湿增重, 由下式计算 ADN 及 FOX-12 的吸湿率:

$RH = (W_i - W_0) / W_0 \times 100\%$ , 其中  $W_0$  和  $W_i$  分别为样品吸湿前后的质量。实验结果见表 1。

表 1 ADN 和 FOX-12 的吸湿性对比  
Table 1 Comparison of hygroscopicity

化合物	吸湿率/%						
	0.5 h	1 h	1.5 h	6 h	48 h	72 h	一周
ADN	1.055	2.013	3.451	水溶液	-	-	-
FOX-12	-	-	-	-	0.06	0.06	0.06

注: 温度 30℃, 相对湿度 74.9%。

从表 1 可见, FOX-12 基本不吸湿, 在湿度 75% 的条件下, 放置一周增重不超过 0.06%, 而 ADN 在放置 6 h 后已吸湿成水溶液。

#### 3.2 感度测试

环境温度 12℃, 相对湿度 74% 的条件下, FOX-12

的摩擦感度, 测试压强: 4.0 MPa, 角度: 90°, 测试结果: 8%; 撞击感度, 锤重: 10 kg,  $H_{50} > 50$  cm (爆发 50% 的落高); ADN 的摩擦感度, 测试压强: 2.5 MPa, 角度: 66°, 测试结果: 72%; 撞击感度, 锤重: 10 kg,  $H_{50} > 9$  cm。

感度测试表明, FOX-12 的摩擦感度、撞击感度都很低, 明显优于 ADN, 可望应用于钝感推进剂中。

### 4 结论

(1) 用原材料双氰胺与 ADN 制备新型含能材料 FOX-12, 合成路线简单, 原材料易得, 成本低。

(2) FOX-12 撞击感度与摩擦感度都很低, 可应用于钝感推进剂中。

(3) FOX-12 完全不吸湿, 可以作为 ADN 的添加剂, 对 ADN 进行改性。

#### 参考文献:

- [1] Harold R Blomquist. Gas Generating Composition Comprising Guanlyurea Dinitramide[P]. USP 6117255, 1999.
- [2] George H Foster Stamford. Preparation of Guanly Urea [P]. USP 2277823, 1942.
- [3] Langlet, Abraham. New Chemical Compound, Explosive Containing the Compound and Compound in Gas Generators[P]. SWEDEN, PCT/SE98/00949.
- [4] Dr U Bemm. Fox-12, A New Energetic Material with Low Sensitivity for Propellants and Explosives Application [P]. SWEDEN, SE-172, 90 Stockholm.

## Synthesis and Characterization of FOX-12

YANG Tong-hui, HE Jin-xuan, ZHANG Hai-lin

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** FOX-12, (i. e. N-guanlyl urea-dinitramide), can be synthesized by amonium dinitramide (ADN) and dicyandiamide. Its structure was identified by IR, UV. Some properties such as friction sensibility, impact sensibility and hygroscopicity were determined.

**Key words:** organic chemistry; organic dinitramide salt; guanidine dinitramide; dicyandiamide; FOX-12