

文章编号: 1006-9941(2000)04-0175-03

## ADN 的热分解性能研究

徐容, 聂福德, 刘春, 姜凯

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 用气相色谱-质谱联机技术研究了二硝酰胺铵(ADN)的热分解行为。结果表明,二硝酰胺铵在120℃以上即开始分解,主要分解产物为 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ ,在更高温度下 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 再分解为 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ ,并发生一些副反应生成 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 等。

**关键词:** 二硝酰胺铵; 热分解

**中图分类号:** O159; TQ560.71

**文献标识码:** A

### 1 引言

1971年,苏联的科学家合成了包括ADN在内的多种二硝酰胺盐<sup>[1,2]</sup>,二硝酰胺盐含有 $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ 基团,氧和氮的含量较高,是一种新型的炸药和含能氧化剂<sup>[3]</sup>。由于ADN不含有卤素原子,使用ADN代替高氯酸铵(AP)作固体火箭推进剂和混合炸药中的氧化剂有广泛的应用前景。ADN是一种新的硝化剂<sup>[4]</sup>,用它作硝化剂时不会破坏环境,有“绿色硝化剂”之称,研究ADN的热分解性质对其应用具有十分重要的意义<sup>[5]</sup>。Stefan Løbbecke<sup>[6]</sup>用质谱和红外光谱等方法对ADN热分解进行了研究。本实验用气-质联机技术研究了ADN的分解反应过程,鉴定了分解产物,探讨了ADN的热分解机理。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料

实验所用试剂均为分析纯,ADN由本实验室自制并纯化,蒸馏水自制。

#### 2.2 检测条件

热重(TG): 杜邦TG951型,样品量2mg,升温速率0.5K/min; 质谱(MS): Finnigan MAT 95S型,温度150℃,检测方式为电子电离(EI); 气相色谱(GC): HEWEETT PACKARD 6890 series,载气为氮气,柱温

150℃; 差式扫描量热仪(DSC-Ⅱ型): 样品量5mg,升温速率0.5K/min。

### 3 结果与讨论

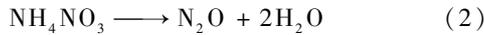
将纯ADN在150℃下作质谱分析,因ADN( $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ )主要裂解为 $\text{NH}_3\text{N}(\text{NO}_2)_2^+$ 、 $\text{N}-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 等碎片,ADN的质谱谱线图(图1a)中应只有上述特有的特征谱线( $m/z$ 为123、60、46、17等),但ADN质谱谱线图上还有几条较强的特征谱线(如 $m/z$ 为44、30等)存在,从ADN的RCI(总离子流图)图上也可以看出,其主体虽为一物质峰(图1b),但在其主峰上,有一些小峰分离出来,这些都说明用EI质谱分析时,质谱内温度较高,ADN可能发生了分解。

为了将ADN的分解产物分离并进行分析,用乙腈作溶剂溶解ADN,用气-质联机(柱温为150℃)对ADN溶液进行分离鉴定,从气相色谱图(图2)上可以看出,ADN经分离后,形成了多个物质峰,经质谱鉴定,峰1,3为 $\text{N}_2\text{O}$ ,峰2为 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,峰4为 $\text{H}_2\text{O}$ 。这表明在高温下,ADN发生了分解,生成了 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 及其它物质。从热重图(图3)上可以看出,ADN从120℃开始分解,其分解分两步进行,第一步分解了总质量的30%,剩下的70%在第二步完全分解。根据反应: $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}$ ,可以算出 $\text{N}_2\text{O}$ 的理论分解值为35%,与热重测得的30%的分解量相近,这说明ADN的第一步主要分解产物为 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 。然而 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 不稳定,在较高温度下易发生分解反应生成 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 及其它副产物。由此可推出ADN分解的简化步骤为:

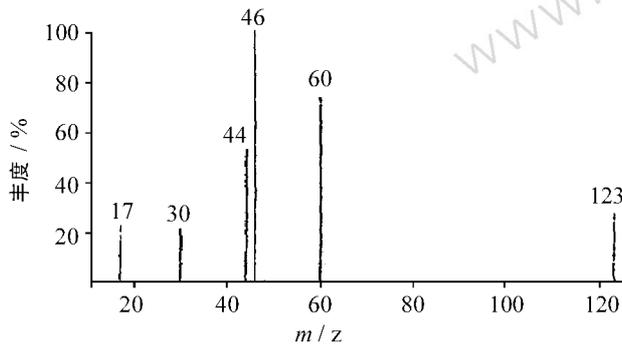
收稿日期: 1999-11-12; 修回日期: 2000-06-20

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目(970576)

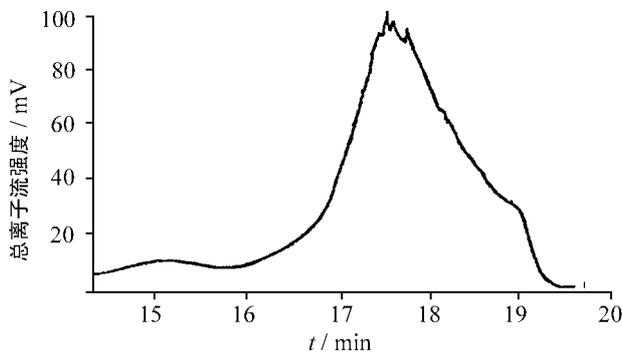
作者简介: 徐容(1971-),女,硕士,助理研究员,从事火炸药合成研究工作。



从 ADN 的气相色谱图(图 2)上两次出现  $\text{N}_2\text{O}$  峰及由 ADN 的 DSC 曲线(图 4)上看到 ADN 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  开始分解及  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  在约  $200\text{ }^\circ\text{C}$  开始吸热分解的两个过程,也证明了 ADN 的分解反应是分两步进行的。从图 3 中还可以看出 ADN 的分解生成了几种副产物,经质谱检定,分解产物分别为  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  等。



(a) ADN 的 EI 质谱



(b) ADN 的 RCI 图

图 1 ADN 的质谱图

Fig.1 Mass spectrum of ADN

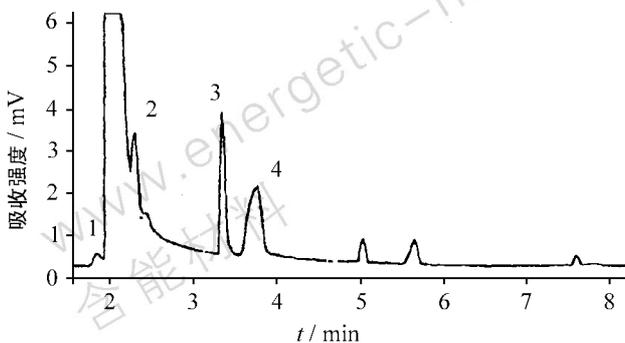


图 2 ADN 热分解产物的气相色谱图

Fig.2 Gas chromatomap during thermal decomposition of ADN

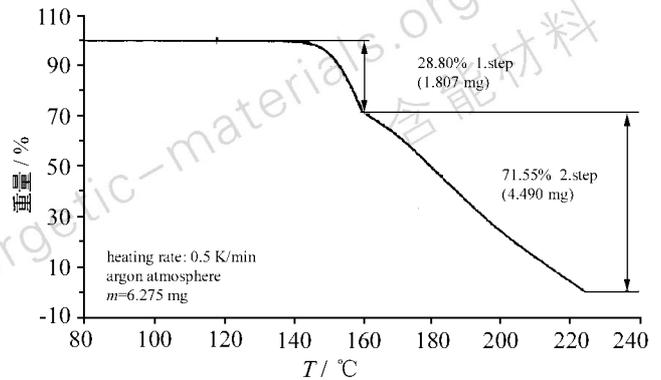


图 3 ADN 的热重图

Fig.3 TG measurement of ADN

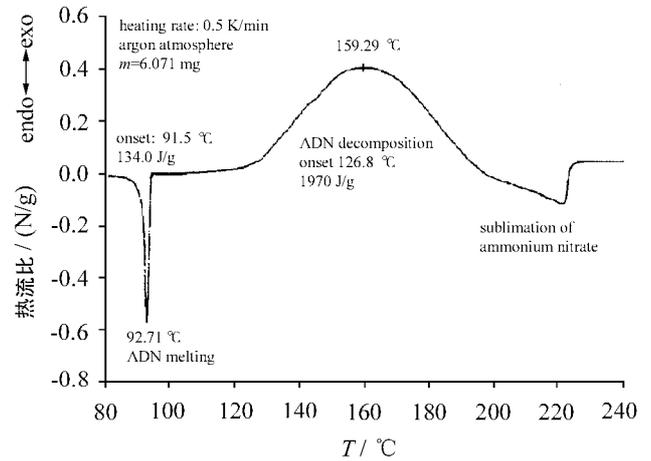


图 4 ADN 的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of ADN

由以上分析认为,ADN 最初分解成  $\text{NH}_3$  和二硝酰胺( $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ ),后者立即分解成  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{HNO}_3$ , $\text{HNO}_3$  又与  $\text{NH}_3$  反应生成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,因此,用气相色谱和质谱都检测不到  $\text{NH}_3$  和  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  的存在,而只能检测到  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,在更高温度下, $\text{NH}_4\text{NO}_3$  分解生成  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,除此之外还会发生一些副反应,生成  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  等产物。

## 4 结论

二硝酰胺铵在常温较稳定,加热易分解, $120\text{ }^\circ\text{C}$  开始分解,分解分两步进行,第一步 ADN 分解生成  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,在更高温度下, $\text{NH}_4\text{NO}_3$  进一步分解生成  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,除此之外,ADN 还会发生少量副反应分

解生成  $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  等。

参考文献:

- [1] V A Tarakovsky, Lukyanov Oley A. Synthesis of dinitroamide salts[A]. 25th ICT[C], 1994.
- [2] O A Luk'yanov, V P Gorelik, Tartakovsky V A. Dinitramide and its salts by decyanoethylation reaction of N,N-dinitro- $\beta$ -aminopropionitrile [J]. IZV. Akad. Nauk. Ser, Khim., 1994, 1: 94 - 97.
- [3] Schmitt Robert J. The development of new protecting/leaving groups and application to the synthesis of cage nitramines[R], AD - A261,496, 1992.
- [4] 赵克熙. 一种新型氧化剂简介[J]. 固体火箭技术, 1991(2): 82 - 85.
- [5] 王伯周, 张志忠, 朱春华等. AND 的合成及性能研究(I)[J]. 含能材料, 1999(4): 145 - 147.
- [6] Stefan Løbbecke and Krause H H. Thermal analysis of ammonium dinitramide decomposition[J]. Propellents, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22: 184 - 188.

## Research of Ammonium Dinitramide Decomposition

XU Rong, NIE Fu-de, LIU Chun, JANG Kai

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The energetic material, ammonium dinitramide (ADN)  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ , has been investigated with regard to its thermal decomposition behavior by the technology of GC/MS. Thermal decomposition of ADN is observed at 120 °C. The main pathway is based on the formation of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , and the thermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  to  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  at higher temperatures. Side reactions form  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$ .

**Key words:** ammonium dinitramide; thermal decomposition

### 启 事

为加强与广大读者的联系,本刊设立了电子信箱(e-mail: HNCL01@caep.ac.cn),欢迎广大读者通过电子信箱咨询、投稿,投稿时请以\*.tif格式附上稿件中图片文件,其它投稿要求详见征稿启事。