

分类号\_\_\_\_\_

UDC <sup>注1</sup>\_\_\_\_\_

# 学 位 论 文

## 二硝酰胺铵的催化及表面改性研究

(题名和副题名)

孔令瑞

(作者姓名)

指导教师姓名\_\_\_\_\_刘宏英 研究员

申请学位级别\_\_\_\_\_硕 士 专业名称\_\_\_\_\_材料加工工程

论文提交日期\_\_\_\_\_2007.06 论文答辩日期\_\_\_\_\_

学位授予单位和日期\_\_\_\_\_南京理工大学

答辩委员会主席\_\_\_\_\_

评阅人\_\_\_\_\_

年 月 日

注 1：注明《国际十进分类法 UDC》的类号。

## 声 明

本学位论文是我在导师的指导下取得的研究成果，尽我所知，在本学位论文中，除了加以标注和致谢的部分外，不包含其他人已经发表或公布过的研究成果，也不包含我为获得任何教育机构的学位或学历而使用过的材料。与我一同工作的同事对本学位论文做出的贡献均已在论文中作了明确的说明。

研究生签名： 孔令瑞

2007年7月8日

## 学位论文使用授权声明

南京理工大学有权保存本学位论文的电子和纸质文档，可以借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容，可以向有关部门或机构送交并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容。对于保密论文，按保密的有关规定和程序处理。

研究生签名： 孔令瑞

2007年7月8日

## 摘 要

二硝酰胺铵(ADN)由于其能量高和燃烧产物中不含氯,可用来取代固体推进剂中的高氯酸铵(AP)作为环境友好的一种新型氧化剂。因此 ADN 在推进剂领域得到了广泛的重视。

本文主要对 ADN 的催化分解和表面改性进行了实验研究。首先采用液相化学还原、溶液燃烧合成、室温固相等方法合成了粒度较小的催化剂,再根据催化剂的性质,分别研究了金属氧化物、二元复合金属氧化物、金属粉和盐类催化剂等对 ADN 催化性能的影响,并简要分析了其催化机理。其次,采用高分子聚合物、偶联剂、表面活性剂等对 ADN 进行了表面化学包覆,并研究了包覆处理后对吸湿率和热分解性能的影响。

实验结果表明,含过渡金属 Co、Cu 的催化剂对 ADN 的分解有很好的催化效果,特别是金属 Cu 和 Co 粉催化效果更好;由于表面改性剂的加入,在 ADN 表面包覆了一层疏水性的薄膜,改善了 ADN 的表面结构,使得 ADN 的强极性降低,从而降低了 ADN 的吸湿性;同时这层薄膜的形成也使得 ADN 的放热分解峰温向后推移。

**关键词:** 二硝酰胺铵, 催化, 热分解, 表面改性, 吸湿率

## Abstract

The new oxidizer ammonium dinitramide(ADN) is considered to be an ecologically preferable alternative to ammonium perchlorate(AP) in solid propellants because of its high energy and chlorine-free products. Hence, ammonium dinitramide has attracted substantial attention in the energetic materials community.

In this paper, the catalysis decomposition and surface modification of ammonium dinitramide was investigated experimentally. Firstly, catalyzer with small particle size was prepared by liquid chemical reduction, solution combustion synthesis and solid state reaction at room temperature. And then, based on the different properties of the catalysts prepared, the effect of catalytic characteristics on ammonium dinitramide of the metal powder, metal oxidizer, composite metal oxidizer with double phase and other catalysts was investigated, and the catalytic mechanism was briefly analyzed. Secondly, the surface chemical modification process was adopted to modify ammonium dinitramide with macromolecule polymers, coupling agents and surfactants, and the effect of the surface treatment on the moisture rate and thermal decomposition characteristics.

The experimental result shows that, the catalysts which contain transitional metals of copper and cobalt have good effect of catalytic characteristics on ammonium dinitramide, especially nanometer copper and cobalt. A hydrophobic thin-film is coated at the surface of ammonium dinitramide by the addition of surface modifiers, this film improves its surface structure and decline its strong polarities. Meanwhile, the formulation of this film delays the decomposition temperature.

**Key Words:** ammonium dinitramide, catalysis, thermal decomposition, surface modification, moisture rate

目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	II
1 前言 .....	1
1.1 ADN 技术研究概况 .....	1
1.1.1 ADN 的合成工艺 .....	2
1.1.2 ADN 的催化热分解与燃烧 .....	3
1.1.3 ADN 的吸湿性 .....	5
1.1.4 ADN 的安定性 .....	7
1.1.5 应用领域 .....	7
1.2 ADN 研究中存在的问题 .....	8
1.3 本课题拟开展的研究内容 .....	8
2 催化剂的制备及其对 ADN 的催化分解性能研究 .....	10
2.1 催化剂的制备 .....	10
2.1.1 实验药品及仪器 .....	10
2.1.2 催化剂的制备 .....	12
2.2 ADN 及其复合粒子的热分析 .....	15
2.2.1 催化剂与 ADN 复合粒子的制备 .....	15
2.2.2 热分析条件 .....	16
2.3 催化剂对 ADN 热分解的催化性能研究 .....	16
2.3.1 ADN 的热分解性能 .....	16
2.3.2 金属氧化物对 ADN 热分解的催化性能研究 .....	17
2.3.3 二元金属氧化物对 ADN 热分解的催化性能研究 .....	19
2.3.4 金属粉对 ADN 热分解的催化性能研究 .....	21
2.3.5 其他催化剂催化 ADN 的热分解 .....	23
2.3.6 ADN 催化热分解的机理分析 .....	24
2.4 小结 .....	25
3 ADN 的表面改性研究 .....	27
3.1 引言 .....	27
3.1.1 ADN 的吸湿原因研究 .....	27
3.1.2 粉体表面改性常用的改性剂 .....	28
3.1.3 粉体表面处理的常见方法 .....	28
3.2 实验部分 .....	30
3.2.1 实验药品及仪器 .....	30

3.2.2 实验装置与方法 ..... 30

3.2.3 实验方法 ..... 31

3.3 结果与讨论 ..... 35

3.3.1 高分子聚合物包覆 ADN 的吸湿率 ..... 35

3.3.2 偶联剂包覆 ADN 的吸湿率 ..... 36

3.3.3 其他表面改性剂包覆 ADN 的吸湿率 ..... 38

3.3.4 包覆处理后 ADN 的热分解性能 ..... 39

3.4 小结 ..... 41

4 结论与未来工作建议 ..... 43

4.1 结论 ..... 43

4.2 未来工作建议 ..... 44

致 谢 ..... 45

参考文献 ..... 46



1 前言

回顾固体推进剂的发展历史，一种性能良好的新材料的出现，往往将固体推进剂的性能推上一个新的台阶。自高氯酸铵（AP）问世以来，由于其制备工艺简单、较为钝感、不含重金属离子以及爆炸产物的毒性小等方面引起了人们的重视，长期以来，一直作为固体推进剂、爆破炸药、烟火药等含能材料的氧化剂使用。随着导弹等武器制导和提高生存能力的要求，低特征信号推进剂已成为 21 世纪推进剂的主要发展方向之一。但含 AP 的推进剂燃烧后会产生含有氯离子的可见白色烟雾，降低了导弹的自身隐蔽能力、腐蚀设备、削弱导弹命中精度、引发破坏大气臭氧层的化学反应和生成酸雨使土壤酸化，对生态环境造成极大的危害。因此，为了研制低特征信号、低污染推进剂，人们开始关注取代 AP 的新型氧化剂的研究和开发<sup>[1-3]</sup>。二硝酰胺铵（下面均以 ADN 表示）就是在这种情况下发展起来的。

ADN 分子中同时含氧化剂和燃料成分，是一种新型氧化剂，可在复合推进剂中取代 AP 作为氧化剂，也是一种水下炸药用的候选氧化剂。另外，还有潜力作为低易损性（LOVA）推进剂的一种组分和高能炸药中的一种熔铸基质。ADN 晶体为白色蓬松的片状或针状，熔点 90~92℃，密度 1.8g/cm<sup>3</sup>。按照制备方式的不同而有两种结构：一种是酸结构 H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；一种是二硝基胺结构 H<sub>4</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>，由阳离子 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和阴离子 N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>组成，分子式为 NH<sub>4</sub>N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>。作为新型氧化剂与 AP、AN 等相比，具有许多优点：①分子中不含卤素元素，可以减少推进剂排气的特征信号和对大气环境的污染，特别适用于需隐蔽性好的地空战术导弹、低污染的航天飞机助推器及空间运输动力系统；②含氧和含氮量高，能量密度高，能大幅度提高推进剂的能量；③热稳定性和化学稳定性较好，安全性好；ADN 在一定程度上克服了 AP 的不足，也弥补了 AN 的缺点，用其取代 AP、AN 能大幅度提高推进剂的能量，降低特征信号，减少环境污染，是一种很有前途的氧化剂<sup>[4,5]</sup>。这些优点已引起了人们的高度关注和兴趣，成为开发新型高能、不敏感、低特征信号、环保型火炸药产品的重要资源，并成为近年固体推进剂领域的研究热点之一。

1.1 ADN 技术研究概况

含 ADN 推进剂是在 AP 推进剂基础上发展起来的，是近年来推进剂研究的一个热点。20 世纪 70 年代中期，前苏联泽林斯基有机化学所首次合成出 ADN 分子，并对其做了大量的研究工作，证明 ADN 具有巨大的发展潜能，此后俄罗斯一直致力于 ADN 的研制与使用，如今俄罗斯已有年产达千吨规模的 ADN 生产工厂，研制的 ADN 推进剂已用于米格-29、苏-27 战斗机所携带的部分空空导弹以及 SS-24、

SS-20 和新型 SS-27 白杨-M 机动型洲际导弹第三级等型号<sup>[6]</sup>。90 年代初,美国也大力开展 ADN 的合成与应用研究工作,声称合成出了这类新型氧化剂,迄今为止已经申请了数项 ADN 合成方面的专利,目前仍在执行名为“ADN-MANTECH”的计划<sup>[7]</sup>。瑞典、日本等国也十分重视 ADN 的研究工作,并在 ADN 的制备方法,燃烧性质及产物,热分解机理等方面已经取得了一定的成果,现在主要进行工艺优化、提高收率、降低成本、解决吸湿及球形化方面的研究。

我国 806 所、42 所、204 所、黎明化工研究院等研究院所也先后进行了 ADN 合成、表面改性、性能表征等方面的研究工作,并取得了一定的进展。由于在 ADN 的研究中存在相当多的困难,如:ADN 的吸湿性能、安全性能、与推进剂其他成分的相容性及制成推进剂后的储存稳定性,还有待进行深入研究。因此我国 ADN 技术尚未得到推广,含 ADN 的推进剂配方和应用方面的报道较少。

### 1.1.1 ADN 的合成工艺<sup>[8-16]</sup>

20 世纪 70 年代,前苏联已经进行了 ADN 合成及性能方面的研究,此后前苏联对 ADN 的合成及其在推进剂中的应用进行了广泛、深入的研究。80 年代 ADN 作为氧化剂在前苏联的某些导弹型号中应用。但文献只报导了实验室合成 ADN 方法中的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见公开报导。80 年代后期,美国、法国、日本、瑞典、中国等相继进行了 ADN 的合成研究。

目前俄罗斯已经具有大规模生产的能力,有文献称已达到年产千吨级,生产成本只有 AP 的 2~3 倍,同时配套有 ADN 改性工厂。瑞典用一种新型、简便的方法合成了 ADN,但由于涉及军事机密,没有该方法的具体介绍;另外采用混酸法也可以进行较大规模的生产<sup>[8]</sup>。我国 204 所、806 所、42 所等研究机构自行设计合成路线,也制备出了 ADN 样品,现已建成公斤级生产线。

现有的 ADN 的合成方法有很多,按照原料性质大致可以分为两大类:有机法和无机法。有机法指的是利用有机原料合成 ADN 的方法,如氨基甲酸乙酯法等;无机法指的是利用无机原料,如氨及氨的简单衍生物直接硝化的方法。其主要有下面几种:硝基脲法、氨基磺酸法、氨基甲酸酯法、氨基丙腈法等。

(1) 硝基脲法是从尿素出发合成 ADN,优点是原材料便宜,合成步骤较少;缺点是产品收率低(20%-45%),二次硝化要求在低温、无水下进行,反应过程较难控制<sup>[9]</sup>。

(2) 氨基磺酸法是一种无机法,以氨基磺酸盐为原料, $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 或  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{N}_2\text{O}_5$  为硝化剂合成 ADN。这种方法存在一系列优点:原料易得,反应步骤少,反应条件较温和,且产品得率也较高;但是采用  $\text{N}_2\text{O}_5$  为硝化剂,而  $\text{N}_2\text{O}_5$  的工业化



生产和储藏问题需要进一步研究；分离 ADN 中的副产物比较复杂，已采用的分离技术有活性炭吸附法，因此相对成本较高<sup>[10]</sup>。

(3) 氨基甲酸酯法以氨基甲酸酯出发合成 ADN，这种方法原料来源广泛，成本低廉，工艺简便。合成 N-硝基氨基甲酸乙酯铵盐的得率可高达 90%，但是二次硝化较难控制，需要采用  $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$  或  $\text{N}_2\text{O}_5$  为硝化剂，产品得率较低（40~60%），ADN 的粗品熔点为 75~80℃<sup>[10~12]</sup>。

(4) 氨基丙氰法以氨基丙氰为原料出发合成 ADN。该方法大大提高了 ADN 的得率，简化了反应条件，降低了合成成本，具有工业化前景。但是二次硝化较难控制<sup>[10,11,13]</sup>。经 204 所改进得二丙氰胺法，采用二丙氰胺为起始原料，合成步骤较少，操作简单，收率有所提高<sup>[14]</sup>。

### 1.1.2 ADN 的催化热分解与燃烧

国外研究发现，将熔融的 ADN 在 100℃ 条件下储存 24h 会有 4% 的质量损失；法国 SNPE 公司研究表明，ADN 在遇光和吸湿后几周内可能部分分解，因此在应用前首先要解决 ADN 的稳定性问题<sup>[17,18]</sup>。现有的研究表明，在 ADN 的分解机理中，酸催化的自动加速分解机理对于改善 ADN 的稳定性最为有效，且有机及无机碱类也可以用来提高 ADN 的稳定性<sup>[19]</sup>。

#### (1) ADN 的热分解与催化热分解

德国 Lobbecke 等人<sup>[20]</sup>用 DSC 研究表明，ADN 的熔点是 91.5℃，热分解起始温度为 127℃，约 200℃ 时完全分解；通过 TG 和液质联用研究认为 ADN 的热分解起始于生成  $\text{NH}_3$  和  $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  的反应，通过酸催化， $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$  立即分解并形成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，然后  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  在高温下继续分解成  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。Mebel<sup>[21]</sup>等理论计算了 ADN 分子中脱去  $\text{NO}_2$  的活化能为 40kcal/mol。Sergey 测定了 ADN 的活化能为  $175\pm 25\text{kJ/mol}$ <sup>[22]</sup>。俄罗斯 Korobeinichev 等人利用飞行时间质谱研究了在绝热和非绝热条件下，ADN 在 100~300℃ 范围内的热分解，确定 ADN 的热分解为一级反应，反应速率常数  $k=3.5\times 10^{15}\exp(-32000/RT)\text{s}^{-1}$ <sup>[23]</sup>。其他一些学者也确定 ADN 在非催化(自催化)液相分解时为一级反应，反应速率常数  $k=10^{14.4}\exp(-35500/RT)\text{s}^{-1}$ ，并给出分解深度  $\eta=0.1\%$  时所需时间  $\tau_{0.1\%}$ （单位为 min）与温度  $T$  的关系为： $\lg\tau_{0.1\%}=-19.076+7692/T$ <sup>[24]</sup>。Tompas<sup>[25]</sup>研究认为 ADN 热分解生成的气体具有自催化作用。Brill 等人<sup>[26]</sup>利用温度跃迁/FT-IR 光谱研究了 ADN 的热分解，发现热分解反应初期 ADN 的快速分解是很强的放热过程。与此同时，热分解初期易形成  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_2$ ，据此，他们认为  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_2$  的放热反应是 ADN 高温热分解放热的主要来源。国内也对 ADN 的热分解进行了一定的研究，李晓东，翟进贤等<sup>[27~29]</sup>通过 DSC 和 TG 技术研究了 OME、 $\text{PbCO}_3$ 、CNTs 等对 ADN 热分解的影响，结果认为三种催化剂均

降低了 ADN 的热分解温度,尤其是起始放热温度降低较大,添加 1% OME 的 ADN 的活化能降低 30% 左右。万代红等<sup>[30]</sup>研究表明随着转化率的增加热分解活化能减小,AN 的生成降低了 ADN 的分解前期活化能,提高了后期活化能;并研究了 Cu、Fe 系催化剂对 ADN 的热分解作用,认为除了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  外,均降低了 ADN 的分解峰温,加速了 ADN 的失重速率;而铵盐、Ca 盐等催化剂,抑制了 ADN 的质子转移或生成了稳定性高的 Ca 盐,提高了 ADN 的分解峰温和活化能,对 ADN 的热分解起到抑制作用<sup>[31]</sup>。徐容等<sup>[32]</sup>研究认为 ADN 在常温较稳定,加热易分解,120℃ 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。

一般认为:二硝酰胺铵在常温下较稳定,加热易分解,120℃ 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。在常压及低于 160℃ 的条件下,通常认为 ADN 的热分解为气相分解,即通过重排 ADN 分子产生  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}$ 。按此机理,ADN 的分解受酸度的影响较大,是一种酸催化的自动加速分解过程。有关研究结果也证明,当体系中的 HDN 摩尔分数大于 1.5% 时,ADN 就会加速分解。而体系中硝酸含量的积累则是引起自动加速分解的主要原因,其主要分解产物为  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,进一步的分解产物为  $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$ , $\text{NH}_3$  和  $\text{N}_2$ 。在 160~200℃ 时,酸和碱都不影响 ADN 的分解速率。因此在此温度范围内,ADN 的分解主要表现为自由基反应,即 N—N 键断裂而形成  $\text{NO}_2$ 。在更低的温度或更高的压力下,ADN 按凝聚相分解机理进行分解<sup>[33]</sup>。

## (2) ADN 的燃烧机理及催化燃烧

ADN 的燃烧机理基本上接近于铵盐和胍盐氧化剂的燃烧,其特点是:高燃速、低的燃烧表面温度、存在不稳定燃烧区等<sup>[19]</sup>。对 ADN 的燃烧机理的研究基本上有两种观点:一是 Fogelzang 等<sup>[34]</sup>提出的 ADN 凝聚相反应生成 AN,AN 后续竭力生成  $\text{NH}_3$  和  $\text{HNO}_3$ ,这一机理控制了 ADN 燃烧表面温度及燃烧速度。二是 Korobeinichev 等提出的近表面区 ADN 首先汽化,然后解离成  $\text{NH}_3$  和 HDN,同样也认为 ADN 的燃烧是凝聚相反应控制的<sup>[35]</sup>。

催化剂的加入对 ADN 的燃烧有一定的影响,Korobeinichev 等<sup>[36]</sup>发现加入 2% CuO 后不但可以抑制 ADN 的不稳定燃烧,而且可以使 4~8MPa 间的压力指数为负数。Atwood 等<sup>[37]</sup>研究了温度对 ADN 燃速的影响,认为 ADN 燃烧的温度敏感性随压力的增加而减小。Price 等<sup>[38]</sup>研究认为超细  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  对 ADN 的燃速没有影响,加入 Al 提高燃速。翟进贤、李晓东等<sup>[27~29]</sup>通过燃速测定研究了 OME、 $\text{PbCO}_3$ 、CNTs

等对 ADN 单元推进剂燃烧特性,认为三种催化剂均可在一定压力范围内提高燃速,加入 CNTs 不仅提高了燃速,而且降低了压力指数。张志忠等<sup>[39]</sup>认为在推进剂中加入 0.1 $\mu\text{m}$  的铝粉和 CuO 可以提高推进剂的燃速、降低压力指数、燃烧更完全。杨荣杰<sup>[40]</sup>认为: ADN 粒度增加,推进剂的燃速减小,且与 ADN 晶粒破碎有关。

### 1.1.3 ADN 的吸湿性

ADN 具有很强的吸湿性,其吸湿原因主要有以下几个方面:一方面是由于 ADN 本身是一种极易溶于水的无机盐,具有很强的极性,其固体表面与空气中的水分子之间存在着较强的静电作用,因而易吸附水分子;同时 ADN 分子中的  $\text{NH}_4^+$  及  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  极易以氢键的方式与水分子相结合;另一方面,由于 ADN 遇光和吸湿后几周内可能分解,吸湿性极强的分解产物硝酸铵覆盖在粒子的表面,不断的从环境大气中吸收水分,进一步加大了其吸湿性<sup>[16]</sup>。

而 ADN 的吸湿过程是: ADN 晶体表面通过静电吸引作用和氢键与水分子相结合,当吸附的水份达到一定程度后,晶体表面溶化并形成一层饱和溶液膜,然后,饱和溶液膜向晶体内部扩散,由于 ADN 的可溶性,最终形成 ADN 饱和水溶液<sup>[16]</sup>。

#### (1) ADN 吸湿性研究概况

日本等国<sup>[6]</sup>曾报道 ADN 的吸湿性比硝酸铵强,并推荐在 50% 的相对湿度下使用,但也有报导称室温高于 20 $^{\circ}\text{C}$  时, ADN 在 40~50% 相对湿度下仍然有较强的吸湿性。国内科技人员对 ADN 的吸湿性也进行了大量的研究。王永寿<sup>[9]</sup>认为 ADN 的吸湿性比 AN 强,并建议在相对湿度 50% 下对 ADN 进行处理。航天 806 所<sup>[41]</sup>参照 GJB770A-97 测定了 ADN 不同温度、湿度、不同吸湿时间下的吸湿率。聂海英,马新刚<sup>[42]</sup>参照 GJB-617A-2003、Q/Gt247-2004 测定了样品的含水量和纯度,认为 ADN 的吸湿性受环境相对湿度、环境温度、吸湿时间以及样品纯度、初始含水量等条件的影响,提出以吸湿点、吸湿率等作为 ADN 吸湿性表征参数,且将 ADN 的吸湿分为吸附水和吸收水两个过程。实验结果表明,当相对湿度大于 50% 时, ADN 晶体在 10h 内就会发生潮解。含水的 ADN 出现“反常分解”现象,即在一定水份范围内,水量越多,分解越慢;温度越高,分解越慢。虽然对 ADN 吸湿性进行了大量研究,但为了拓宽 ADN 在固体推进剂中的应用,真正解决其吸湿性能就显得十分重要。

#### (2) 国内外 ADN 防吸湿研究概况

由于 ADN 较强的吸湿性,在很大程度上影响了 ADN 在火箭推进剂及气体发生器中的应用,解决 ADN 的吸湿性成为 ADN 应用研究的关键。文献中报道改善吸湿性的方法主要有三种:一是采用球形化技术,改变 ADN 的形貌;二是采用微胶囊技术对 ADN 进行包覆;三是先在隔绝湿气的条件下在 ADN 颗粒表面包覆一薄层蜡状物,然后再用氨基树脂进行包覆。国外的 ADN 球形化研究起步较早,已形成一些较成熟的

生产工艺。俄、美等国已基本解决了球形ADN的生产工艺问题,美国Thiokol公司采用硝酸铵造粒工艺开发的ADN造粒工艺已取得了美国专利权,并实现了工艺条件和助剂的选择的最佳化<sup>[13]</sup>。美国联合工艺公司<sup>[43]</sup>采用新工艺,在较短的熔化加工时间内可以连续生产球形ADN,并已达到千克级。美国航空战争中心NAWC化学分部发展的用热矿物油使ADN熔化经搅拌形成乳状液,再快速冷却成300 $\mu\text{m}$ 的ADN球<sup>[44]</sup>。聚硫公司<sup>[45]</sup>采用喷雾弥散法生产出了成球率高均匀性好的100~200 $\mu\text{m}$ 的球形ADN,加入0.2% Carposil以防止吸湿;这些方法的运用均改善了ADN的吸湿性。另有一项研究表明在成球过程中加入少量气相二氧化硅可以很好的改善其吸湿性。瑞典一家公司也采用了喷雾弥散法进行了ADN的球形化研究,同时报导了另外两种液相凝聚成球方案,直接将球形产品应用于配方研究,并制备了平均粒径小于40 $\mu\text{m}$ 的球形ADN<sup>[46]</sup>。德国U.Teipel等采用乙酸丁酸纤维素对ADN进行微胶囊包覆,提高了产品的稳定性等,另外通过现在颗粒表面包覆一层蜡状物然后用氨基树脂包覆,吸湿性得到了一定的改善<sup>[47]</sup>。

国内也进行了ADN防吸湿方面的研究,主要是包覆和球形化处理,在一定程度上改善了吸湿性。马跃,张海林<sup>[13,48]</sup>用液相凝聚法制备了粒度分布比较均匀的球形ADN,并对片状与球形ADN进行了吸湿性等的对照研究,研究表明,ADN球形化后吸湿性和感度都得到了明显的改善;王伯周等<sup>[10]</sup>开展了ADN液相法球形造粒研究,制备了 $D_{50}$ 为177 $\mu\text{m}$ 、表面光滑的球形粒子;黄洪勇等<sup>[19]</sup>采用溶液成球法制得了粒径范围200-800 $\mu\text{m}$ 的粒子,采用沉降塔法制得了60-200 $\mu\text{m}$ 的粒子;何金选,陶永杰<sup>[16]</sup>在ADN防吸湿方面先后开展了表面活性剂包覆技术研究、聚合物包覆技术研究以及表面化学反应包覆技术研究,其中采用高氮化合物-有机胺表面化学反应包覆降低了ADN的吸湿性,且不会降低ADN推进剂的能量。翟进贤,杨荣杰等<sup>[49]</sup>合成了二硝酰胺十八铵,并以其作为包覆剂对ADN进行包覆研究,结果发现包覆后的ADN吸湿率下降不明显。陈金中等<sup>[50]</sup>采用表面改性剂对造粒后的ADN进行包覆改性处理,得出了几种对ADN改性效果较好的表面改性剂,分析了表面改性剂的作用机理,并制成了推进剂样品。李燕月,孟宪赫<sup>[7]</sup>认为添加胺盐、阳离子表面活性剂可以有效的防止和控制吸湿。杨通辉等<sup>[51]</sup>合成了完全不吸湿的FOX-12,并将其作为添加剂来改善ADN的吸湿性。刘愆等<sup>[52]</sup>合成了不吸湿、热稳定性好的GUDN对ADN进行包覆处理,改善其吸湿性。

总的来说,ADN防吸湿难度较大,国内外在这方面的研究取得了一定的进展,但距实际应用还存在较大的差距。此外,目前ADN在生产、储存和应用过程中均须对环境的温度和湿度进行严格控制。因此ADN防吸湿是今后研究工作的重点,一旦研究取得突破,将会大大简化ADN的生产、储存和应用条件。

### 1.1.4 ADN 的安定性

安定性是ADN推进剂应用首要考察的性质。虽然有文献报道认为ADN的感度小,达到安全应用要求<sup>[8]</sup>,但也有资料报道俄罗斯在ADN在贮存和应用中曾出现过重大安全事故,国内在ADN合成过程中也发生过安全事故,确保ADN应用研究试验的安全和贮存使用过程中安全性能已成为含ADN推进剂研究的重点之一。

#### (1) ADN安定性

研究发现,将熔融的ADN在100℃下储存24h即有4%的质量损失,在遇光、吸湿几周内可能发生分解。另外与AP相比,ADN热安定性较差,同时产生自动催化分解。由于ADN通常是长针状或片状,感度相当大,不能直接用于固体推进剂配方中,必须对其进行钝化处理。现在一般采用的也是球形化工艺改善其安定性。

#### (2) ADN安定性的研究进展

由于ADN受热容易分解,必须添加稳定剂抑制ADN的热分解。根据ADN的热分解机理,抑制ADN热分解的热稳定剂应是能够捕捉氮氧化物的物质。ADN的球形化可以最大限度的提高ADN的密度,降低感度,增加使用安全性。Lobbecke等<sup>[17,20]</sup>研究了五种不同类型的有机或无机碱性物质对ADN热分解的影响,结果表明:MgO和NaBO<sub>2</sub>对ADN热分解行为没有大的影响,而乌洛托品、2-硝基二苯胺和甲基二苯脲则使ADN热分解的起始温度提高,使达到10%质量损失的时间延长,因此这三种物质可以作为安定剂来提高ADN的热安定性。聚硫公司<sup>[45]</sup>采用喷雾弥散法生产出了成球率高均匀性好的球形ADN,加入0.5%的尿素或乌洛托品作为安定剂,也提高了球形ADN的热安定性。美国开发的名为“PPR”的稳定剂提高了ADN的热稳定性和耐紫外分解性能。何金选,陶永杰<sup>[16]</sup>采用乳化-结晶法,以乌洛托品或尿素为热稳定剂,液体石蜡为惰性溶剂制备了800μm以内正态分布的球形ADN,使其感度降低很多,且热分解起始温度升高。周明川,邓剑如<sup>[53]</sup>研究认为单质ADN安定性比RDX差。张海燕,陈红<sup>[54]</sup>采用DSC-TG测定了ADN的热安定性,进行了酸碱安定性试验测出了ADN稳定时的PH范围。黄洪勇等<sup>[19]</sup>采用升温热分解和恒温热分解选出的稳定剂可使80℃恒温分解3%的时间延长近半年。

### 1.1.5 应用领域

新型氧化剂ADN由于含氧量高,生成热大,既可作为炸药,又能作为固体推进剂的氧化剂。与AP不同,分子结构中不含氯,燃烧产物无烟,可增加导弹发射的隐蔽性和减少环境污染。用ADN取代AP,航天助推器的推力可增加14%,每次发射载荷可增加4t;ADN用于低特征信号推进剂,比冲可提高7%,用于含铝推进剂,比冲可提高10%,用于ADN基单元推进剂LMP-101,点火快、能量高、无毒、燃烧完全且排气清洁、不污染环境;用于GAP/RDX/ADN的无烟推进剂中,最

高比冲可达  $2630\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ , 在 HTPB, Al 和 AP 推进剂配方中使用 ADN, 比冲可提高  $98\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$  左右。因此作为新型氧化剂, ADN 不仅能用于小型地空导弹, 而且可用于洲际导弹的助推器, 是未来战术、战略导弹最有发展前途的一种高能组分之一<sup>[7]</sup>。

## 1.2 ADN 研究中存在的问题

ADN 具有 AP、AN 等诸多氧化剂无法比拟的优点, 有望成为下一代不敏感弹药和低特征信号推进剂的氧化剂。但无论国内还是国外, ADN 推进剂应用技术仍处于发展阶段, 不能满足实际需求, 面临的困难主要有以下几个方面:

(1) ADN 热分解及燃烧机理研究还不够深入, AND 推进剂配方燃烧性能研究较少。

(2) ADN 的吸湿性强, 在很大程度上制约了 ADN 的应用, 解决 ADN 的吸湿性问题已经成为 ADN 合成及应用研究的关键。

(3) ADN 在环境温度下与固体推进剂的某些常用组分有一定的反应性。因此在 ADN 应用于实际推进剂配方之前, 必须进行推进剂配方组分与 ADN 的相容性研究, 找出能与 ADN 相容的常用推进剂组分, 进而开展 ADN 推进剂的燃烧性能、发动机试验等方面的研究。

(4) ADN 与 AP 相比, 热安定性较低, 感度大, 同时易产生自动催化分解, 直接影响了 ADN 在应用中的安全性问题;

基于以上分析, 可知这些问题在应用时必须得到解决, 而这些问题的解决难度均比较大, 目前还没有切实有效的解决方案, 因此还需要进行大量的实验研究。

## 1.3 本课题拟开展的研究内容

本文的研究主要有三个方面的内容, 催化剂的制备、催化剂对 ADN 的热分解的影响以及 ADN 的防吸湿性表面处理等。本文主要的研究内容为:

第一、催化剂的制备。根据实验室条件, 采用不同方法制备一些粒径较小、分散均匀的催化剂;

第二、研究所制备的催化剂对 ADN 的催化分解性能。通过 DSC-TG 测试, 选出对 ADN 分解有较强催化作用的催化剂, 并对催化分解的反应动力学进行分析, 研究催化剂在其分解过程中的作用;

第三、研究 ADN 的防吸湿性表面处理技术, 主要分为两个方面的内容:

(1) 首先采用高分子聚合物、表面活性剂、偶联剂等表面改性剂在 ADN 表面吸附或者化学应对颗粒表面进行包覆;

(2) 参照 GJB770A-97 或 GJB770B-2005K, 在一定相对湿度下, 表征改性后 ADN 的吸湿性变化情况, 并对改性后的 ADN 进行 DSC-TG 测试, 研究、判别表面

改性剂的添加对 ADN 热分解性能的影响。





氢氧化钠 (NaOH)	AR	广东汕头市西陇化工厂
硼氢化钾 (KBH <sub>4</sub> )	AR	上海久億化学试剂有限公司
EDTA	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	AR	上海久亿化学试剂有限公司
硝酸钴 (Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	AR	国药集团化学试剂有限公司
乙二醇	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
氯化钠 (NaCl)	AR	南京化学试剂有限公司
硝酸铋 (Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铅 (Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铜 (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	AR	上海试四赫维化工有限公司
硝酸铁 (Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	AR	广东汕头市西陇化工厂
重铬酸钾	CP	淄博化学试剂厂有限公司
氨水	AR	上海实意化学试剂有限公司
硫酸铜 (CuSO <sub>4</sub> )	AR	南京化学试剂有限公司
甲苯	AR	胶州市富田化工有限公司
Span80	CP	上海申宗医药化工有限公司
Tween 80	CP	国药集团化学试剂有限公司
十二烷基二甲基氧化胺 (OB-2)	CP	上海经纬化工有限公司
丙酮	AR	南京化学试剂有限公司

2.1.1.2 实验仪器

DZF-6050 型真空干燥箱  
DTL-40B 型低速离心机  
KQ2200B 型超声波清洗器  
SX<sub>2</sub>-5-12 型高温箱型电炉 (马弗炉)  
YG-1000 型圆筒式不锈钢过滤器压滤机  
梅特勒-托利多仪器公司电子分析天平  
美国 TA 公司 SDT Q600 型同步热分析仪  
英国 Malvern 公司 HSA3000 激光纳米粒度测试仪

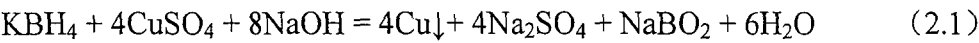
实验中所采用的 Co、CeO<sub>2</sub> 由实验室其他课题组提供, PbCO<sub>3</sub>、卡托辛 (KTX)、苯磺酸铜 (Φ-Cu)、亚铁氰化铅、Al 等由兵总 245 厂提供, 其他的自制。根据实验室条件, 催化剂制备主要采用液相化学还原法、燃烧合成法、室温固相法等合成。

2.1.2 催化剂的制备

2.1.2.1 Cu 的制备

采用液相化学还原法制备 Cu 粉。按一定比例称取 CuCl<sub>2</sub>: KBH<sub>4</sub>: NaOH: EDTA = 0.1mol: 0.05mol: 0.4mol: 8g。KBH<sub>4</sub> 的 NaOH 溶液记为 A，添加 EDTA 的 CuCl<sub>2</sub> 溶液记为 B。将溶液 A 加入 500ml 三口烧瓶中置于 20℃ 的恒温水浴中，用恒压漏斗将 B 液缓慢滴加到 A 液中，同时搅拌使溶液 A 与 B 快速混合均匀从而保证反应的均一性。当加入溶液 B 后，蓝色透明的溶液 A 中很快生成了紫红色沉淀物，随反应的进行沉淀数量逐渐增多，同时有气体放出。在恒温下搅拌 2h 确保反应充分进行，待反应完毕，将所得沉淀高速离心分离，用蒸馏水和乙醇洗涤数次，真空干燥得到深红色粉末，即为铜粉。

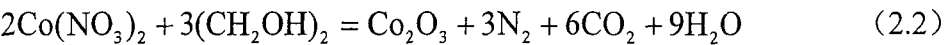
反应方程式如式 2.1 所示：



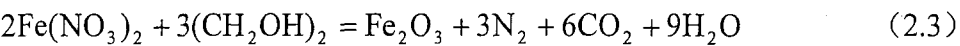
2.1.2.2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的燃烧法制备

催化剂 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 采用燃烧合成法制备。根据燃烧原理<sup>[63]</sup>，计算实验所需药品的配比。按计算结果称取一定量的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、乙二醇，加入 500ml 大烧杯中，加少量水、搅拌至 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 完全溶解，将所得溶液置于电炉上高温加热，溶液蒸发减少，体系温度升高，当体系温度达到临界点时开始蔓延燃烧，燃烧反应快速进行。待反应结束收集烧杯内粉末状的燃烧产物，用蒸馏水和乙醇洗涤数次，然后在马弗炉中 500℃ 下煅烧 2h，即得到 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（黑色粉末）。

反应方程式如式 2.2 所示：



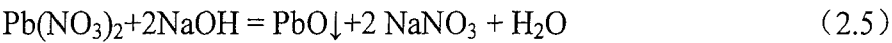
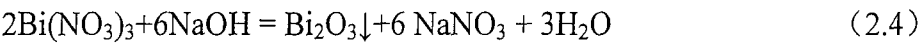
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备与 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备相似，同样将一定量的 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、乙二醇加少量水至完全溶解，采用电炉上高温加热，当体系温度达到临界点时，体系开始蔓延燃烧，待燃烧结束，收集烧杯内的粉末，用蒸馏水和乙醇洗涤数次，然后在 500℃ 下，煅烧所得即为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（红褐色粉末）。



2.1.2.3 金属氧化物催化剂的室温固相法制备

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO 采用室温固相法合成。制备过程是：将 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 NaOH 按照 1: 3（将 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和 NaOH 按照 1: 2mol）的摩尔比置于玛瑙研钵中混合，在室温下充分研磨 30min，使固相反应充分。在所得混合物中加入一定量的蒸馏水，超声洗涤 3 次，然后用乙醇洗涤数次、抽滤，然后置于 60℃ 鼓风烘箱干燥几小时，最后在 500℃ 下，马弗炉中煅烧 2h，即可得到 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(PbO)浅黄色（红棕色）粉末。

反应方程式如式 2.4、2.5 所示：



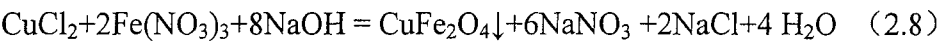
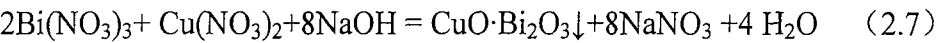
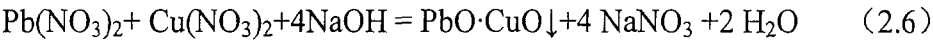
2.1.2.4 复合催化剂剂的室温固相法制备

为了研究多种金属氧化物对 ADN 热分解的共同影响，采用室温固相法制备了一系列的二元金属复合氧化物作为催化剂在试验中使用。主要制备的催化剂有： $\text{PbO}\cdot\text{CuO}$ 、 $\text{CuO}\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、铁酸铜。

室温固相法制备二元金属氧化物时，首先在室温条件下将两种金属盐与 NaOH 按照一定比例在玛瑙研钵中混合，研磨使反应充分进行，然后将得到充分反应的混合物用去离子水和乙醇多次洗涤，在一定的温度下烘干后，在马弗炉 500℃焙烧 2h，即得到所需产物。不同的二元金属氧化物制备采用的原料配比不同： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ：NaOH=1：1：4mol； $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ：NaOH=1：1：4mol； $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ：NaOH=1：2：4，并加入适量的 Tween80 作分散剂。

以室温固相法制备  $\text{PbO}\cdot\text{CuO}$  二元金属氧化物为例。制备过程为：将  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、NaOH 照 1：1：4mol 比置于玛瑙研钵中混合，在室温下充分研磨 30min，使固相反应充分，观察反应体系颜色变化，将混合物用蒸馏水加超声充分洗涤 3 次，然后用乙醇洗涤数次，抽干，然后置于 60℃鼓风烘箱干燥几小时，然后在 500℃下，马弗炉中煅烧 2h，即可得到分散性较好的复合金属氧化物  $\text{PbO}\cdot\text{CuO}$  粉末（褐色）。

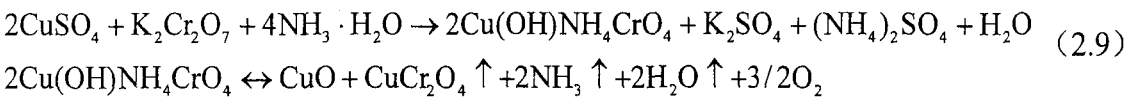
室温固相法制备三种催化剂的反应方程式如式 2.6~2.8 所示：



2.1.2.5 亚铬酸铜(C.C)的微乳液法合成

以甲苯作为微乳液的油相，硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液作为水相，乳化剂为加入阳离子表面活性剂 span80 与 Tween80 的混合物，采用 OB-2 为分散剂。混合表面活性剂各组分的比例均经预先的实验调节到水/甲苯体系的最佳 HLB 值。将甲苯、水和乳化剂混合，在室温下于超声波清洗器中超声乳化 10min，将硫酸铜溶液和重铬酸钾的氨溶液分别以一定速率滴加到微乳液中，生成胶状沉淀，乳状液在反应温度下仍保持不分层，反应完毕后，将甲苯、水蒸发，蒸发残余物分别用无水乙醇和水洗涤，除去乳化剂和未反应的反应物，最后用丙酮洗涤，在 60℃下干燥，得到土黄色粉末。再于 500℃下煅烧 2h，制得分散性良好的亚铬酸铜。

反应方程式如式 2.9 所示：



2.1.2.6 所制备催化剂的粒度表征

采用英国 Malvern 公司的 HSA3000 激光纳米粒度测试仪对所制备的催化剂进行表征。粒度分布曲线分别列于图 2.1.1~2.1.9。

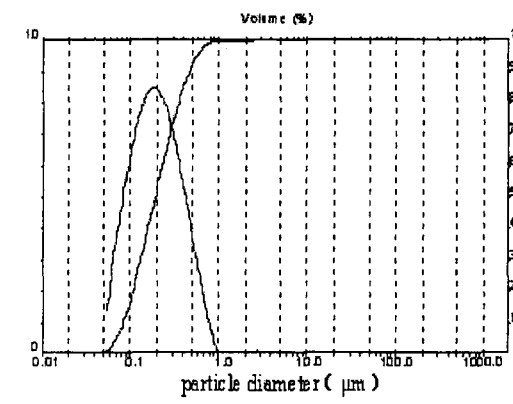


图 2.1.1 Cu 的粒度分布

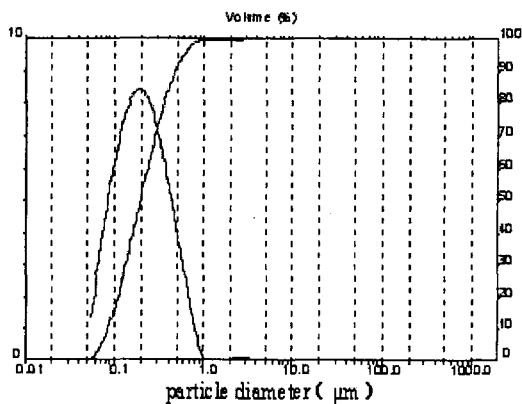


图 2.1.2 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的粒度分布

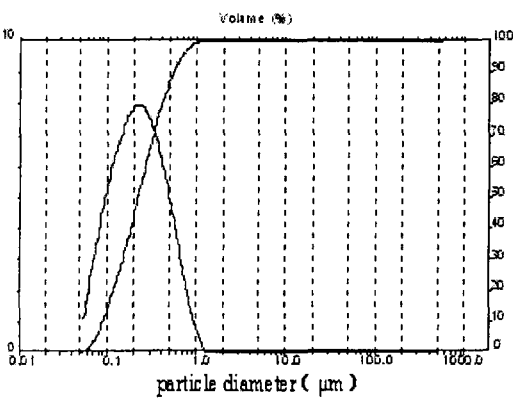


图 2.1.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的粒度分布

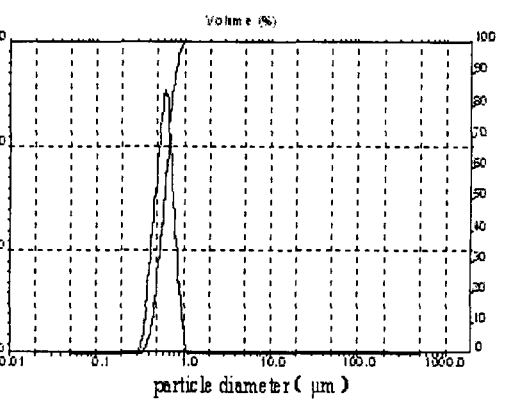


图 2.1.4 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的粒度分布

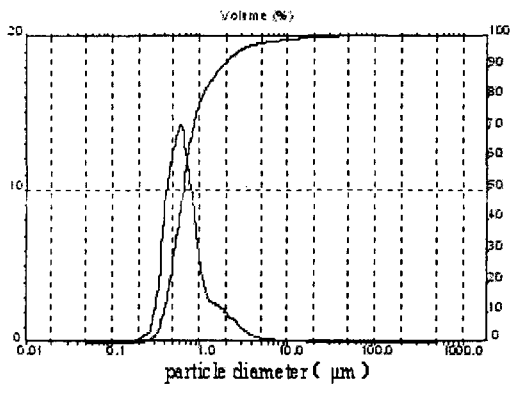


图 2.1.5 PbO 的粒度分布

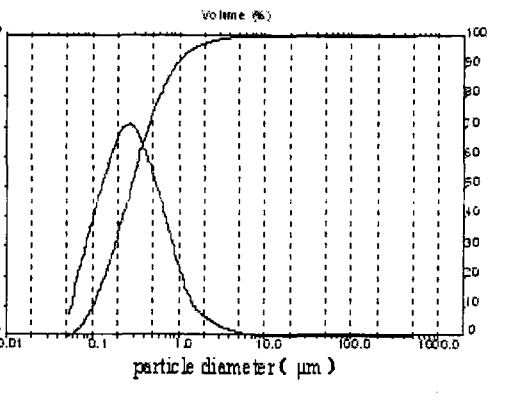


图 2.1.6 PbO-CuO 的粒度分布

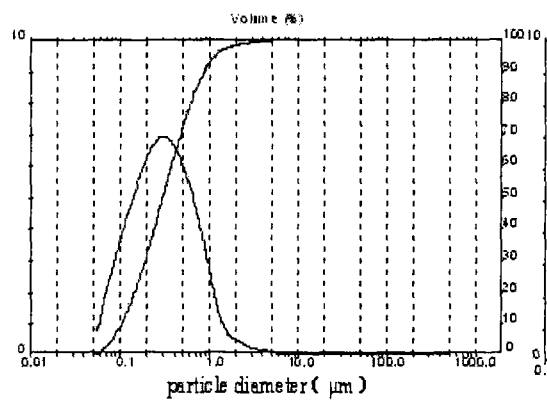


图 2.1.7 CuO·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的粒度分布

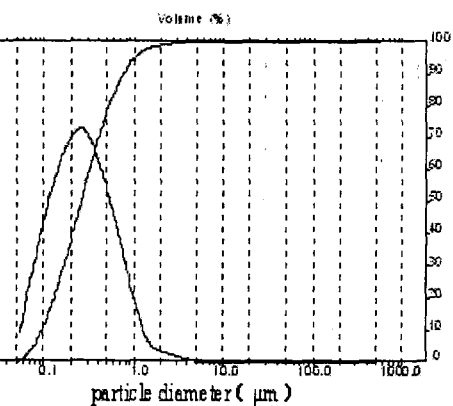


图 2.1.8 铁酸铜的粒度分布

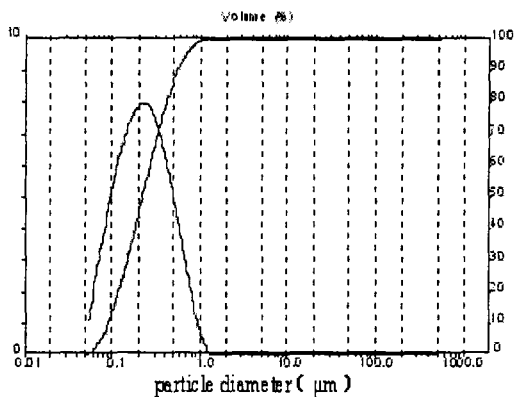


图 2.1.9 C.C 的粒度分布

由图 2.1.1~2.1.9 可得各种催化剂的粒度，结果列于表 2.1.1 中。

表 2.1.1 催化剂粒度

催化剂名称	Cu	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	PbO·CuO	CuO·Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	铁酸铜	C.C
<i>d</i> <sub>50</sub> /nm	190	200	220	600	650	280	300	260	270

由表 2.1.1 可知，所制备的几种催化剂的粒径分布较窄，且粒度 *d*<sub>50</sub> 均在 190~650nm 之间，催化剂粒度较小。

2.2 ADN 及其复合粒子的热分析

2.2.1 催化剂与 ADN 复合粒子的制备

催化剂与火炸药或火箭推进剂的混合均匀程度是影响催化剂的催化性能和爆轰或燃烧稳定性的重要因素之一。因此，获得催化剂与含能材料均匀混合的复合粒子就成了提高含能材料性能的一个关键因素，对那些组分混合不均匀的复合粒子，不但不能充分体现纳米粒子优异的催化特性，还有可能会出现比未加入催化粒子更差的结果，甚至可能使含能材料在实际的应用过程中因局部的剧烈催化反应而引起不稳定燃烧或爆轰，导致重大事故的发生。

在本文研究中，选择添加催化剂的含量为 10%，来分析催化剂的加入对 ADN

热分解性能的影响，并采用研磨复合法制备催化剂与 ADN 的复合粒子，以提高催化剂与 ADN 混合均匀程度。

复合粒子的制备过程为：将催化剂和 ADN 按 1: 9 的质量比置于玛瑙研钵中混合，在室温下充分研磨 30min，然后放入真空烘箱中真空干燥，待完全干燥后，继续研磨 10min，即得到催化剂与 ADN 的复合粒子。

2.2.2 热分析条件

采用 SDT Q600DSC-TG 联用热分析仪（美国 TA 公司）进行热分解、热失重实验，试样用量小于 2.00mg，升温速率为 20℃/min(或 10℃/min)，敞口陶瓷坩锅，氮气气氛，气流速度为 100ml/min。

在本文的实验中，分别测定了 ADN、催化剂与 ADN 复合粒子样品的热分解曲线（DSC 曲线）和热失重(TG 曲线)。根据 DSC 放热峰温度的变化以及 TG 热失重量的变化来分析催化剂对 ADN 热分解的催化活性大小。

2.3 催化剂对 ADN 热分解的催化性能研究

2.3.1 ADN 的热分解性能

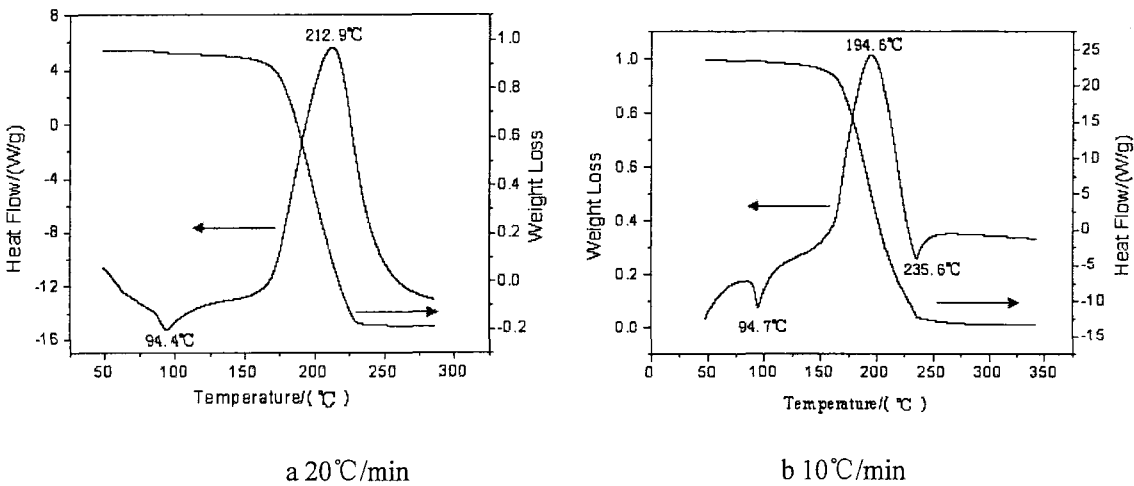


图 2.3.1 纯 ADN 在不同升温速率下的 DSC-TG 曲线

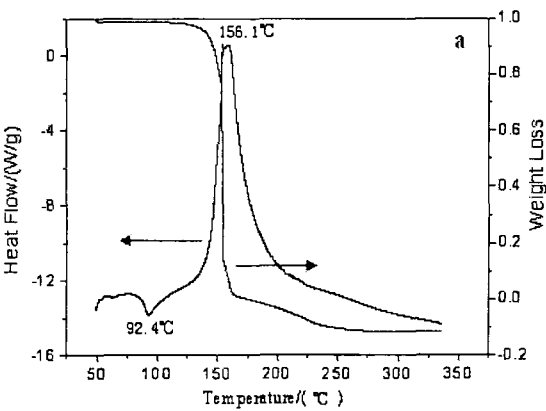
图 2.3.1 中 a、b 分别为纯 ADN 在 20℃/min、10℃/min 下的 DSC-TG 曲线。由图 2.3.1a 可知，ADN 的热分解过程可分为两个阶段，其 DSC 曲线在 94℃左右有一吸热峰出现，这是由于 ADN 晶型转化引起的；而在 212.9℃处出现一大的放热峰，同时在 TG 曲线上伴随着快速的失重。降低升温速率后（如图 2.3.1a），ADN 热分解的 DSC-TG 曲线发生了一些变化，首先，ADN 的起始失重温度由 166.8℃下降到 151.9℃，DSC 曲线上分解峰温也由 212.9℃下降到 194.6℃；而在 ADN 的分解后期 235.6℃有一个小的吸热峰，这与图 a 明显不同。这些变化可能是由于升温速率变慢引起的，但 ADN 的分解并没有发生本质上的改变。升温速率下降使 ADN 具有更长

的加热和热量积累时间，从而造成失重起始温度和分解峰温降低。同时升温速率的降低也使整个分解时间延长，使 ADN 的两步分解过程变的明显（在 2.1a 中由于高的升温速率，使 ADN 两步分解重合而表现为一个放热和失重过程），235.6℃ 的小的吸热峰，由于 ADN 热分解生成的 AN 在此处气化吸热造成的，二次吸热可导致 ADN 在分解期间生成水及蒸汽，Lobbecke, Oxley 等人<sup>[64,65]</sup>有过类似的研究报道。但 ADN 的热分析结果与文献报道的熔点有小的差距，这可能由于分析条件和 ADN 样品的纯度、制备方式引起的。

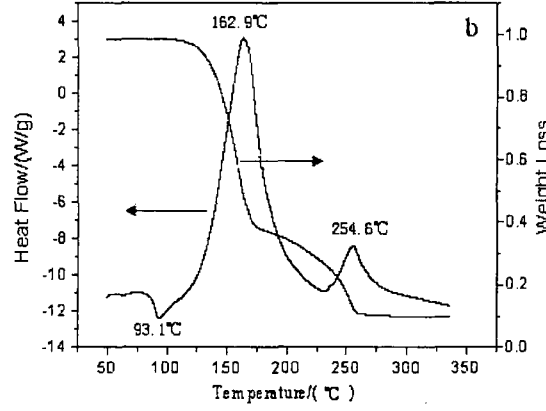
对 ADN 催化热分解的研究均以 a 图或者 b 图为参照进行。

2.3.2 金属氧化物对 ADN 热分解的催化性能研究

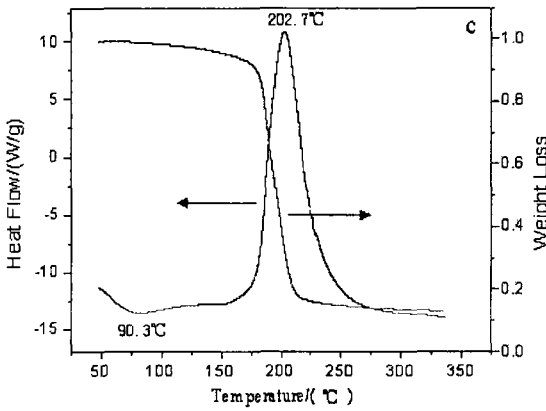
为了研究金属氧化物对 ADN 热分解的影响，对添加了不同种类金属氧化物的 ADN 复合粉进行了热分析试验（升温速率为 20℃/min），具体如图 2.3.2 和表 2.3.1 所示。



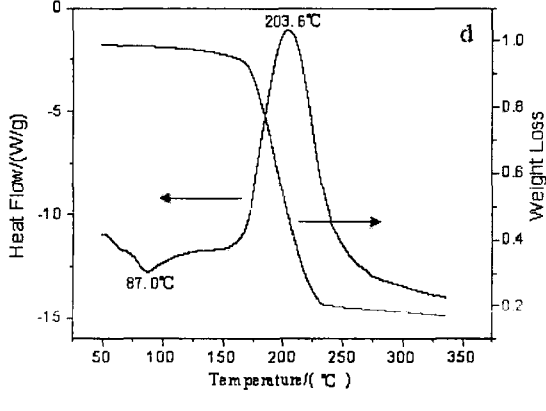
ADN/C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉的 DSC-TG 曲线



ADN/CuO 复合粉的 DSC-TG 曲线



ADN/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉的 DSC-TG 曲线



ADN/PbO 复合粉的 DSC-TG 曲线

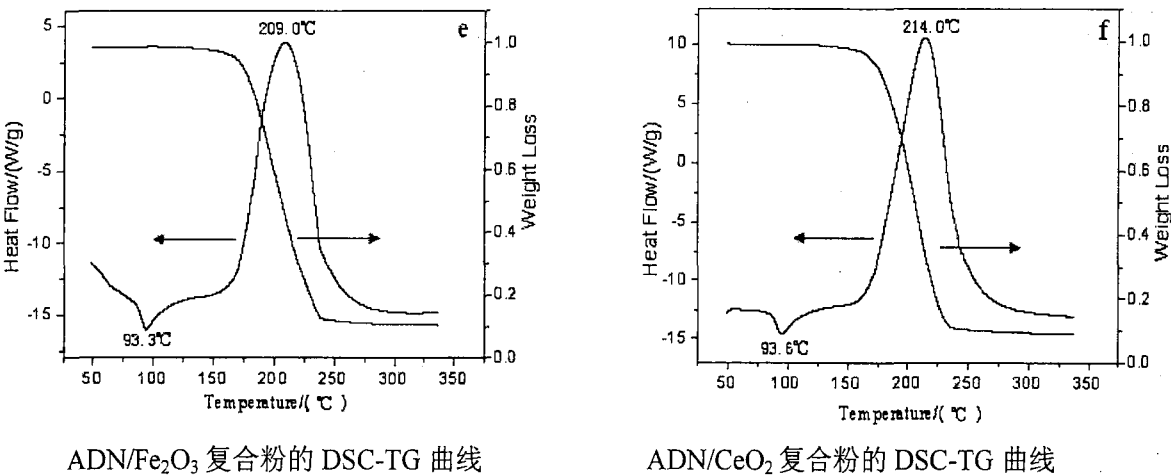


图 2.3.2 金属氧化物与 ADN 复合粉的热分析曲线图

表 2.3.1 金属氧化物与 ADN 复合粉的热分析数据

金属氧化物	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$T_2$	$T_3(^{\circ}\text{C})$
—	166.8	94.4	212.9		—
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	141.4	92.4	156.1		
CuO	116.1	93.1	162.9	230.9	253.6
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165.7	90.3	202.7		
PbO	166.0	87.0	203.6		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	164.5	93.3	209.0		
CeO <sub>2</sub>	163.8	93.6	214.0		

注： $T_g$ ：起始失重温度； $T_m$ ：ADN 熔化吸热温度； $T_1$ ：ADN 第一步分解放热峰； $T_2$ ：第二吸热峰； $T_3$ ：第二放热峰。

图 2.3.2 中 a、b、c、d、e、f 分别为添加了 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 的热分析曲线。由图 2.3.2 和表 2.3.1 可知，添加金属氧化物后，对 ADN 熔点的影响不大，但都可以使 ADN 的起始失重温度和放热峰温（对添加了 CuO 的 ADN 为第一放热峰温）有所提前。因此，这些金属氧化物对 ADN 的热分解均有一定的正催化效应，尤其是 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO，其中 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以使 ADN 的失重起始温度和放热峰温下降到 141.4℃和 156.1℃，分别下降了 25.4℃和 56.8℃；同时 CuO 也使 ADN 的失重起始温度和放热峰温下降到 116.1℃和 162.9℃，分别下降了 50.7℃和 50℃。其他金属金属氧化物对 ADN 热分解的影响不大，对 ADN 的热分解不具有很好的催化效果。

添加 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 的 ADN 复合粉的 DSC 和 TG 曲线与相同升温速率下纯 ADN 的热分解曲线相比变化不大，均为一大的放热峰对应一较快速的失重过程（不考虑 ADN 熔化吸热峰）。

对添加 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 ADN 的复合粉，其 TG 曲线呈现出明显的两个吸热过程，同时 ADN 的放热分解峰变窄，这是由于 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在使 ADN 的第一步分解加快迅速完成，生成 AN，而第一步分解释放出大量的热促进了 AN 分解和气化。ADN 第

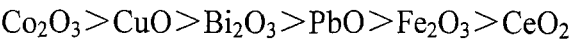


一步分解与 AN 分解和气化过程均快速完成，因此在 DSC 曲线中表现为一个大的、窄化了的放热峰；TG 曲线表现出的两个失重过程分别由于 ADN 的第一步分解和 AN 的分解与气化不同步而形成，但 ADN 分解的同时可能造成 AN 的部分气化，从而使第一失重过程的失重量增多，在 154.87℃ 时，失重比率达到 87%，大大高于理论值。

添加 CuO 后，ADN 分解的 DSC 和 TG 曲线都出现了明显的变化。DSC 曲线中在大放热峰后于 230.9℃ 和 253.6℃ 分别出现了一吸热峰和放热峰，而 TG 曲线则表现为两个失重过程。CuO 的加入促进了 ADN 的第一步分解，使其分解峰温提前，同时生成了一定量的 AN，AN 的进一步分解和气化就形成了 230.9℃ 的吸热峰。与 DSC 曲线对应，TG 曲线上 230.9℃ 附近出现一失重过程。另外含 10% CuO 的 ADN 的曲线中在 254.6℃ 时出现一个小的放热峰，与后面图 2.3.4 中 Cu 的 253.6℃ 放热峰温基本吻合，分析认为可能为 CuO 的晶型转变放热峰。与添加 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比，添加 CuO 后 ADN 的两个分解过程表现的更为明显，DSC 曲线中出现了 AN 气化的吸热峰，同时 ADN 第一步分解的失重量也有所减少，在 170℃ 时，失重比率达到 60%，这是由于 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以使 ADN 的第一步热分解更快的完成，使放热量更加集中，也就更有效的带动了 AN 的分解或气化。对图 2.3.2a 和 b 中 TG 曲线的第二个失重过程均比较缓慢，而对应的 DSC 上也没有出现强的吸热峰，可以认为两种氧化物对 ADN 的一次分解产物 AN 没有明显的催化效果。

因此可以认为，在试验采用的几种氧化物中，Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 ADN 的第一步热分解过程具有最佳的催化效果，其次为 CuO，但二者对 AN 均没有较好的催化效果。

综上所述，几种金属氧化物对 ADN 热分解的催化效果顺序为：



2.3.3 二元金属氧化物对 ADN 热分解的催化性能研究

由添加金属氧化物的 ADN 催化分解热分析结果可知，CuO 具有较好的催化效果，因此对于 Cu 与其它金属复合的二元金属氧化物对 ADN 热分解的催化效果进行了研究，主要是对添加二元金属氧化物（CuO·PbO、C.C、CuO·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和铁酸铜）的 ADN 进行热分析（升温速率为 20℃/min），如图 2.3.3 所示。

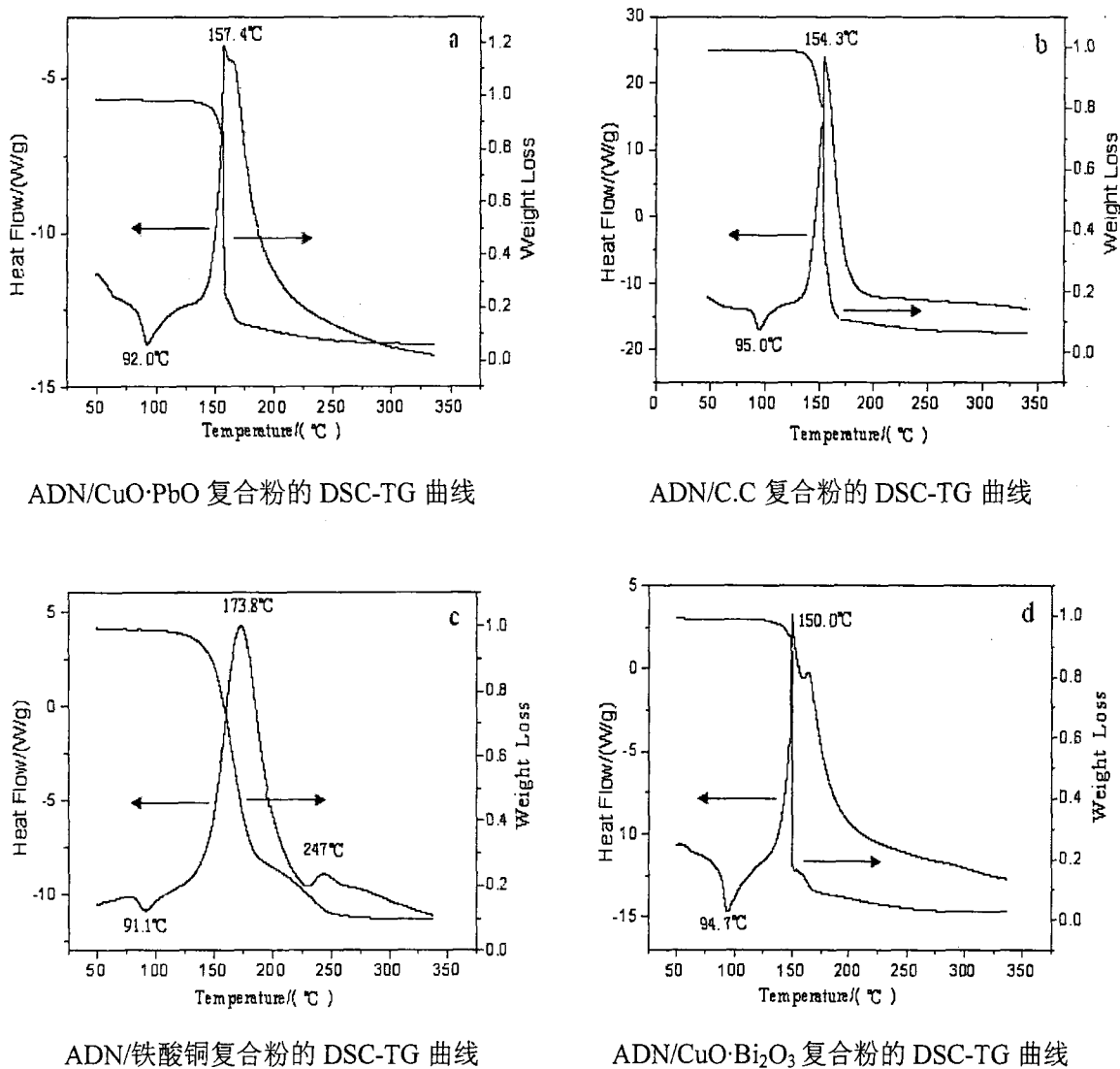


图 2.3 .3ADN 与二元金属氧化物复合粉 DSC-TG 曲线

表 2.3.2 ADN 与二元金属氧化物复合粉热分析

样品	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$w_g$	$T_1(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
CuO/ADN	116.1	60%	162.9	—
CuO·PbO/ADN	144.0	85%	157.4	5.5
C.C/ADN	140.7	87.3%	154.3	8.6
铁酸铜/ADN	139.7	87.7%	173.8	—10.9
CuO·Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ADN	147	90.1%	150	12.9

注： $T_g$ ：起始失重温度； $w_g$ ：第一步失重量； $T_1$ ：分解峰温； $\Delta T$ ：与 CuO 相比提前温度。

由图 2.3.3 和表 2.3.2 可知，二元金属氧化物对 ADN 均有较强的催化作用，均能使 ADN 的分解峰温大幅降低，四种氧化物分别使 ADN 的分解峰温提前至 157.4℃、154.3℃、173.8℃和 150℃。由于 Cu 的存在，ADN 的分解都表现为两步分解，其中添加了铁酸铜催化剂的 DSC 曲线中还出现了 CuO 的晶型转变放热峰（247℃），而添加 C.C 催化剂后由于 ADN 的放热集中，其两步分解表象不明显（与

Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相似)。与 CuO 相比,添加含 Cu 复合氧化物中 CuO·PbO、C.C、CuO·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后 ADN 的分解峰温进一步降低,第一步失重过程失重量增加,在其 DSC-TG 曲线图上表现为:(1) 分解峰温提前;(2) 分解峰窄化,放热集中;(3) 第一步分解失重量增大,失重速度加快。因此二元金属氧化物 CuO·PbO、C.C、CuO·Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 ADN 的热分解具有一定协同催化效应,进一步提高了催化效果。

与 CuO 相同,二元金属氧化物仅对 ADN 的进一步分解具有强的催化作用,可以使分解峰温提前,失重加速且使失重量增加。对于 ADN 一步分解产物 AN 的进一步分解催化有一定的作用,但不明显,在 TG 曲线上表现为其失重速率减慢,但失重过程均在 200℃ 以下完成,与 CuO 相比有较大提高。

综合考虑几种复合金属氧化物对 ADN 热分解的催化效果顺序为:

$$\text{CuO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{C.C} > \text{CuO} \cdot \text{PbO} > \text{铁酸铜}$$

2.3.4 金属粉对 ADN 热分解的催化性能研究

2.3.4.1 Cu 催化 ADN 的热分解

添加 Cu 粉的 ADN 复合粉的热分析 DSC-TG 曲线如图 2.3.4 所示,由图可知,Cu 粉与 ADN 复合粒子的 DSC-TG 曲线(升温速率为 20℃/min),与纯 ADN 的 DSC-TG 曲线相比有很大变化。

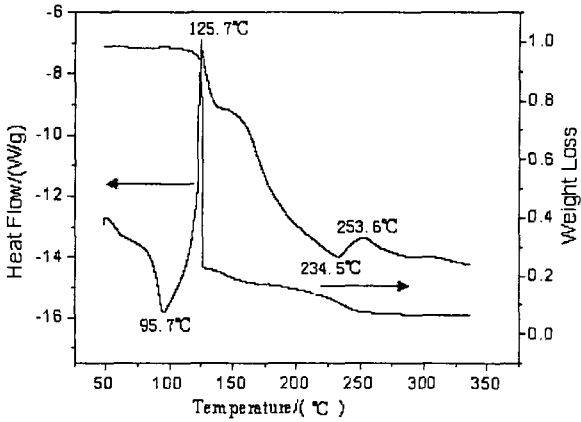


图 2.3.4 ADN/Cu 的 DSC-TG 曲线

由图 2.3.4 中 TG 曲线可知对应的起始失重温度为 123.6℃,起始失重温度降低了 43.2℃;126℃时,失重比率达到 73%,说明 Cu 的催化效果较强,在 ADN 的起始分解阶段起到了催化作用,在 ADN 的分解后期,失重速度变慢。第一失重过程失重量为 82% (167.7℃)。在整个分解过程中,由于 ADN 及其中间产物快速分解产生的大量气体带出了部分铜,造成了总失重大于理论值。

从 DSC 曲线可以看出,添加 Cu 粉对 ADN 的热分解过程产生了明显影响,整个过程出现了两个放热峰和两个吸热峰。含有 10%Cu 的熔化吸热峰温度升高了

1.3℃左右，在 234.5℃附近出现一个小的吸热峰，分析认为该吸热峰是由于 ADN 热分解生成的 AN 在此处气化吸热造成的，与纯 ADN 的分解基本一致；含 10%Cu 的 ADN 的起始放热温度为 116.6℃，降低了 54.4℃；对应的放热峰温为 125.7℃，降低了 87.2℃；另外含 10%Cu 的 ADN 的曲线中在 253.6℃时出现一个小的放热峰，放热峰温与 CuO 的晶型转变放热的温度相近，因此可能为 CuO 的晶型转变放热峰。Cu 粉加入后 ADN 的放热分解峰温大幅前移，明显降低了 ADN 的热分解温度。说明 Cu 粉对 ADN 的热分解反应产生了明显的催化作用。

2.3.4.2 Co 催化 ADN 的热分解

根据研磨复合法制备 Co 粉与 ADN 复合粒子，然后对复合粒子进行热分析试验，图 2.3.5 为 Co 粉与 ADN 复合粒子的热分解(DSC-TG)曲线(升温速率为 20℃/min)。由图可知，Co 粉与 ADN 复合粒子的 DSC-TG 曲线，与纯 ADN 的 DSC-TG 曲线相比有较大变化。

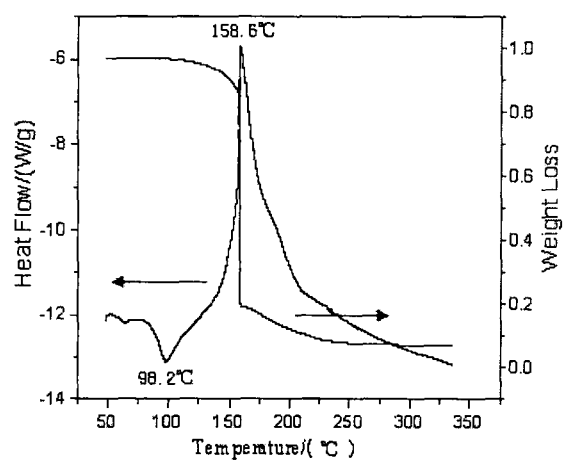


图 2.3.5 ADN/Co 复合粉的 DSC-TG 曲线

由 TG 曲线可知，含有 10%Co 的 ADN 对应的起始失重温度为 156.7℃，与纯 ADN 相比起始失重温度降低了 10.1℃；160℃时，失重比率达到 80.6%，说明 Co 在 ADN 的起始分解阶段起到了催化作用，在 ADN 的分解后期失重速度变慢。在整个分解过程中，由于 ADN 及其中间产物快速分解产生的大量气体带出了部分 Co，造成了总失重大于理论值。

从 DSC 曲线可以看出，含有 10%Co 的熔化吸热峰温度升高了 3.8℃左右；含 10%Co 的 ADN 的起始放热温度为 133.9℃，降低了 37.1℃；对应的放热峰温为 158.6℃，降低了 54.3℃。Co 粉加入后 ADN 的放热分解峰温大幅前移，明显降低了 ADN 的热分解温度。说明 Co 粉对 ADN 的热分解反应产生了明显的催化作用。

金属粉 (Co、Cu) 均使 ADN 的起始失重温度、分解峰温大幅提前，与其氧化物相比也有较大的提高，说明金属粉具有更强的催化效果。同时金属 Cu 与金属 Co 对比效果更明显，可能是由于 Cu 粉在体系中更容易被 ADN 氧化而促使其在更低的

温度下分解。

2.3.5 其他催化剂催化 ADN 的热分解

为了更全面的研究催化剂对 ADN 热分解的影响，本文还选用了部分推进剂中常用催化剂进行热分析试验，主要选取了卡托辛(KTX)、 $\Phi$ -Cu、亚铁氰化铅和  $\text{PbCO}_3$  四种，其 DSC-TG 曲线（升温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ）如图 2.3.6 所示。

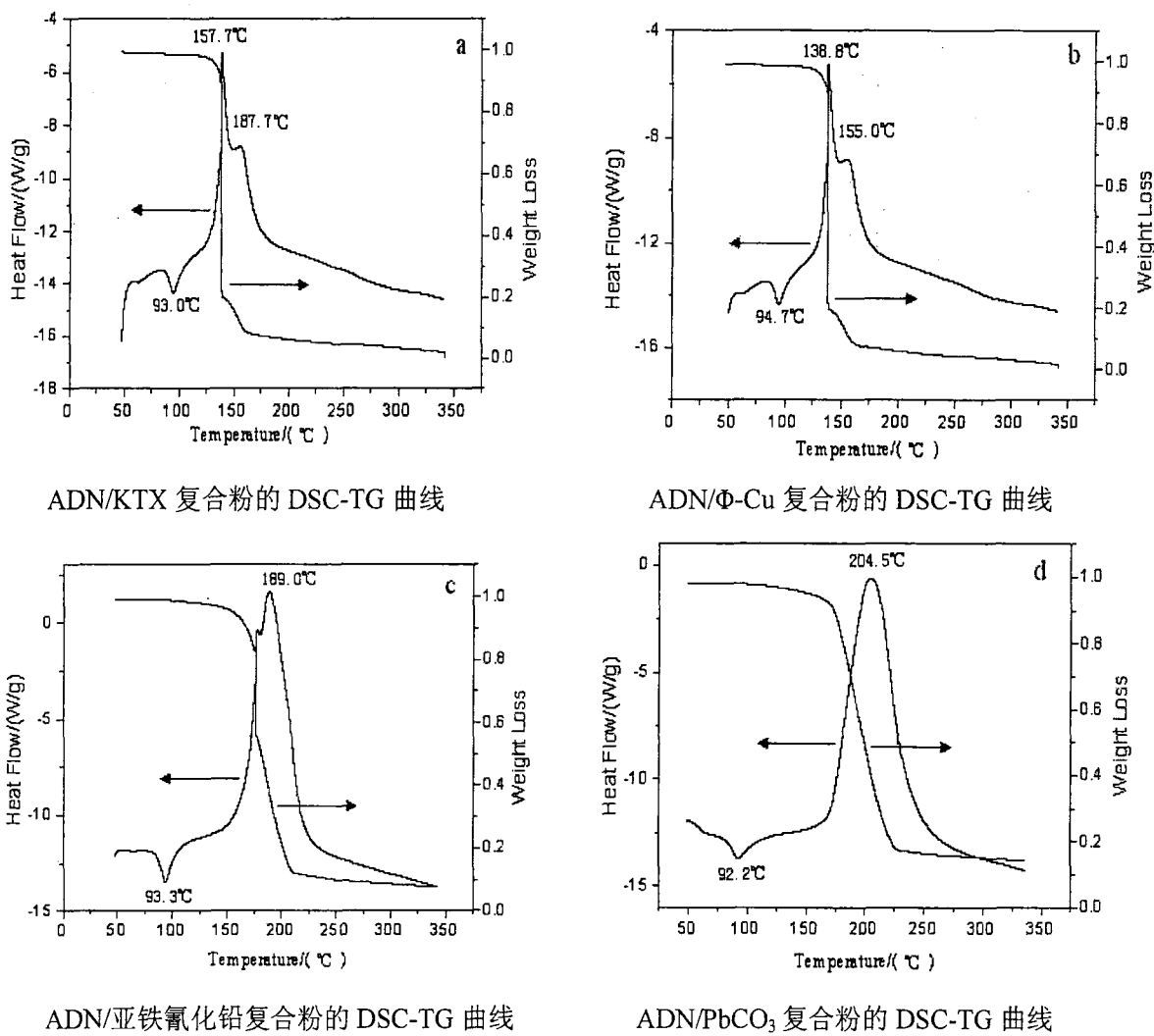


图 2.3.6 其它催化剂/ADN 复合粉的 DSC-TG 曲线

由图 2.3.6 可知，添加催化剂 KTX 和  $\Phi$ -Cu 后，ADN 热分解峰温下降到  $157.7^\circ\text{C}$  和  $138.8^\circ\text{C}$ ，与 ADN 相比分别下降了  $55.2^\circ\text{C}$ 、 $74.1$ ，具有较好催化效果。且放热峰均出现分裂，表现为一不对称尖峰，这可能与催化剂中有机成分的分解有关。

由图 2.3.6a 的 TG 曲线可知，含有 10%KTX 的 ADN 对应的起始失重温度为  $145.1^\circ\text{C}$ ，起始失重温度降低了  $6.8^\circ\text{C}$ ； $158.1^\circ\text{C}$ 时，失重比率达到 74.6%，开始缓慢失重说明 KTX 的催化效果较强，在 ADN 的起始分解阶段起到了很好的催化作用。在 ADN 的分解后期失重速度变慢，在  $186.2^\circ\text{C}$ 时失重比率达到 89.4%。含有 10% KTX 的最后残留量是由于该体系中含有的 KTX 的结果。从 DSC 图中可以看出，含

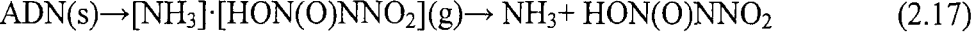
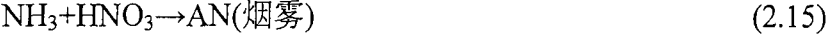
有 10%KTX 的 ADN 复合粉起始放热温度为 146.2℃，降低了 10.6℃；分解峰温分为两个部分，157.7℃和 187.7℃，分析认为是由于，受催化剂有机成分的影响，另外 KTX 对 ADN 的催化生成 AN 和 KTX 对生成的 AN 进行催化两个部分，分解峰温降低较多，说明 KTX 对 ADN 热分解的催化效果较好。

由图 2.3.6b 可知，Φ-Cu 对 ADN 热分的影响解与 KTX 相近。含有 10%Φ-Cu 的 ADN 对应的起始失重温度为 136.7℃，起始失重温度降低了 15.2℃；138.8℃时，失重比率达到 78.4%，在 159.1℃时失重比率达到 89.8%。从其 DSC 图中可以看出，含有 10%Φ-Cu 的 ADN 复合粉，其起始放热温度为 125.7℃，降低了 31.1℃；分解峰温分为两个部分，138.8℃和 155.0℃。因此，Φ-Cu 对 ADN 热分解的具有比 KTX 更佳的催化效果。

图 2.3.6c、d 分别为 ADN/亚铁氰化铅和 ADN/PbCO<sub>3</sub> 的 DSC-TG 曲线图。由图可知，加入亚铁氰化铅和 PbCO<sub>3</sub> 催化剂后 ADN 的分解峰温有了一定的降低，分别降低到 189.0℃和 204.5℃。可以认为两种催化剂对 ADN 的热分解也有一定的影响，但催化效果不佳。

2.3.6 ADN 催化热分解的机理分析

ADN 的热分解方程如式 2.10~2.17。



在ADN的分解过程中中间产物HDN不稳定，生成后快速分解，而反应中生成的HNO<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>能快速发生反应生成AN，因而反应2.12可以看作是反应2.10、2.11、2.13和2.15共同作用的结果。

加入催化剂（包括金属粉、金属氧化物、二元金属氧化物以及其它催化剂）后对ADN的热分解均能产生一定的影响，由于催化剂种类的不同，其催化现象和机理也不尽相同。

(1) 对金属氧化物，其在ADN的分解过程中均能产生一定金属离子，可以加速氧化剂ADN分解反应过程中的质子转移过程因而加速了ADN的凝聚相分解反应，从而在整体上加速了ADN的分解。而过渡金属Co、Cu表现出了优良的催化效果。

(2) 对二元金属氧化物, 在具有与单一金属氧化物催化剂催化性能的同时, 具有了一定协同效应, 因此比单一金属氧化物具有更好的催化效果。

(3) 用液相还原法制备的Cu、Co粉对ADN的热分解表现出较好的催化性能, 可能与Cu、Co的自身的特性有关加速了式2.10~2.15中的一个反应或者多个反应。①首先, 采用液相还原法制备的Cu、Co粉, 具有粒径小、比表面大、分散性好的特点, 因而易于在ADN中均匀分散, 使其充分发挥催化剂的催化作用。②一般认为在ADN的起始分解过程中, 存在反应2.11, 2.12, 并有 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NH}_4^+$ 产生, 有利于ADN的分解, 因而使得ADN的分解峰温降低, 分解速度加快。而催化剂Cu、Co的加入, 加速了氧化剂ADN热分解反应过程中质子转移过程, 减少了生成物的浓度, 加速了ADN的起始分解速度, 使其在极短的时间内完成。③催化剂Cu、Co活性较高, 特别是具有较强的还原性, 因此Cu、Co在催化ADN热分解时能在更低的温度下起催化作用。Cu、Co可以与具有较强氧化性的ADN和ADN的分解产物在较低温度下反应。这一过程可以减少ADN分解产物的浓度, 加速其热分解; 同时这一过程生成了大量的活性Cu、Co离子, 其产生温度与ADN热分。④金属粉氧化生成的氧化物同样也是一种优良的催化剂。因此在试验采用所有的催化剂中金属Co、Cu具有最优的催化效果。

(4) 有机催化剂KTX及 $\Phi$ -Cu可以快速分解, 新生成的金属离子具有好的催化活性, 因此也表现出了一定的催化效果。

(5) 对于其它一些催化剂如 $\text{PbCO}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 等, 由于在ADN分解过程中不能有效的进行质子传递, 因此催化效果不佳。

## 2.4 小结

本章采用了液相化学还原法、燃烧合成法、室温固相等制备了一系列催化剂, 并采用DSC-TG分析了其对ADN的催化性能的影响。主要结论如下:

(1) 采用液相化学还原法、燃烧合成法、室温固相等合成了Cu、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、C.C、铁酸铜、 $\text{CuO}\cdot\text{PbO}$ 等催化剂, 并对所制备催化剂的粒度进行了表征, 结果表明几种催化剂的粒度分布较窄, 且粒度较小。

(2) 按照催化剂的性质不同, 分别研究了金属氧化物、二元复合金属氧化物、金属粉和其他催化剂等对ADN催化性能的影响, 并简要分析了催化机理。研究结果表明, ① $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 对ADN的催化效果较强, 可能与其凝聚相催化机理有关, 而 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 等对ADN热分解的影响较小。对ADN热分解的催化效果顺序:  $\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{PbO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$ 。②研究 $\text{CuO}\cdot\text{PbO}$ 、C.C、铁酸铜、 $\text{CuO}\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等二元金属氧化物催化剂催化ADN的结果表明, C.C、 $\text{CuO}\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ 两种催化剂对ADN的催化效果相当, 均使ADN的热分解峰温提前了 $58.55^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuO}\cdot\text{PbO}$ 使ADN的热分解峰温提前了 $55.48^\circ\text{C}$ , 铁酸铜对ADN的催化效果相对较

弱,使 ADN 的热分解峰温提前了  $39.13^{\circ}\text{C}$ ,四种催化剂对 ADN 的催化效果顺序为: $\text{CuO}\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3>\text{C.C}>\text{CuO}\cdot\text{PbO}>\text{铁酸铜}$ 。③Cu、Co 金属粉对 ADN 的催化效果均较好,两者相比,Cu 的催化效果强于 Co,并认为 Cu、Co 的催化与 ADN 的凝聚相催化机理有关。④分别研究了 KTX、 $\Phi\text{-Cu}$ 、亚铁氰化铅、 $\text{PbCO}_3$  等对 ADN 的催化效果。研究表明, $\Phi\text{-Cu}$ 、KTX 两种有机催化剂对 ADN 的催化效果较好并使 ADN 的放热分解峰出现了一定分化。

(3) 通过分析可知,含过渡金属 Co、Cu 催化剂对 ADN 的分解有很好的催化效果,特别是金属 Cu 和 Co 粉,因此在进一步研究或实际应用时可考虑采用不同的 Co、Cu 类催化剂。



3 ADN 的表面改性研究

3.1 引言

从第一章介绍可知，虽然 ADN 具有燃气清洁、能量密度高等优点，但由于 ADN 粒子的亲水性、易吸湿，严重影响了其使用性能，为此必须对其进行表面改性处理，解决或改善其吸湿性后方可广泛应用于推进剂中。

3.1.1 ADN 的吸湿原因研究

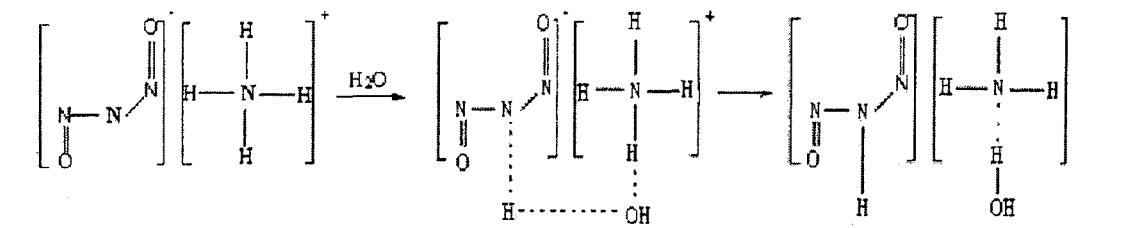
3.1.1.1 基本概念

吸湿性是指固体表面吸附水分的现象。将易吸湿粉体置于湿度较大的空气中，其吸湿现象能使粉体的流动性下降、团聚、润湿、液化等，甚至一些粉体还有可能发生化学反应而改变粉体的性能。ADN 的吸湿性指的是将 ADN 置于相对湿度较大的空气中，吸附水分，出现流动性降低或团块的现象。吸湿率是 ADN 抗潮性好坏的标志之一，它是指一定量的 ADN 在规定的温度、相对湿度条件下，增湿一定时间后，吸湿增重的百分数。

目前测量吸湿率的主要方法有测量安息角法、电阻法、重量法。电阻法使用的仪器是电阻式测湿仪，但是该仪器在测量吸湿率时存在一定的限制，对于测试样品也有一定的要求。重量法是目前最常用的方法，其中 GJB770A-2005《火药试验方法》中测量吸湿率即采用的重量法。

3.1.1.2 ADN 的吸湿原因

ADN 吸湿主要有两个方面的原因：一方面是由于 ADN 本身是一种极易溶于水的无机盐，具有很强的极性，其固体表面与空气中的水分子之间存在着较强的静电作用，因而易吸附水分子；另一方面，ADN 分子中阳离子  $\text{NH}_4^+$  容易与空气中的水分子水解使表面羟基化，且阴离子  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  也能同空气中的水分子发生作用，把水分子中的质子拉向自身，而使 H-O 键减弱甚至断裂。吸湿过程是：ADN 晶体表面通过静电吸引作用和氢键与水分子相结合，当吸附的水份达到一定程度后，晶体表面溶化并形成一层饱和溶液膜，然后，饱和溶液膜向晶体内部扩散，由于 ADN 的可溶性，最终形成 ADN 饱和水溶液。水解过程如下：



ADN 颗粒表面形成大量不同于其内部结构的表面羟基 (-OH)，而表面羟基具有很强的化学反应活性。由前面的分析可知，在大量的表面羟基作用下，ADN 颗粒之间发生一系列的物理化学反应，如图 3.1.1 其易团聚、结块。

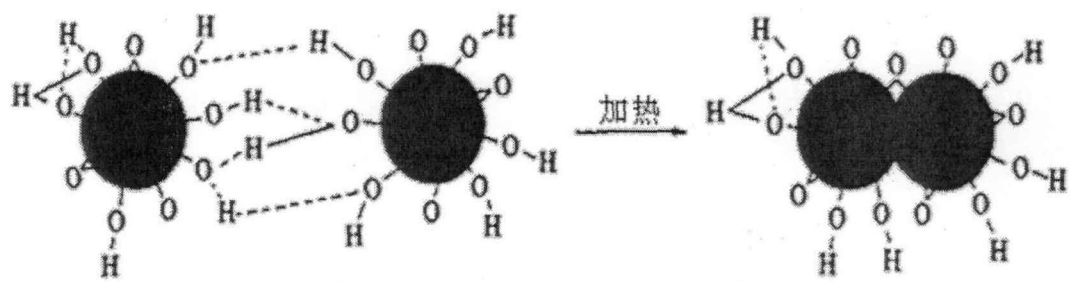


图3.1.1 ADN颗粒的团聚过程

3.1.2 粉体表面改性常用的改性剂

粉体的表面改性，主要是依靠表面改性剂（或处理剂）在粉体表面的吸附、反应、包覆和包膜来实现的。因此，表面改性剂是粉体表面改性技术的重要内容之一，对于粉体的表面改性或表面处理具有决定性的作用<sup>[66~70]</sup>。

表面化学包覆改性所用的表面改性剂种类很多：如硅烷、钛酸酯、铝酸酯、锆铝酸盐、有机铬等各种偶联剂；高级脂肪酸及其盐、有机胺盐及其他各种类型表面活性剂；磷酸酯、不饱和有机酸、水溶性有机高聚物等。因此选择的范围较宽，具体选用时要考虑无机粉体的表面性质，改性后产品的质量要求和用途，表面改性工艺以及表面改性剂的成本等因素。

3.1.3 粉体表面处理的常见方法<sup>[71,72]</sup>

粉体的表面改性方法很多，分类也各不相同，最主要的有：包覆改性法、表面化学改性法、机械化学改性法、沉积表面改性法以及新近发展的微胶囊改性法。

3.1.3.1 表面化学改性

表面化学改性方法，是利用有机物分子中的官能团在无机颗粒（如无机填料或颜料）表面的吸附或化学反应对颗粒表面进行局部包覆，使颗粒表面有机化而达到表面改性的方法。这是目前无机填料或颜料所采用的主要的表面改性方法。除利用表面官能团改性外，这种方法还包括利用游离基反应、螯合反应、溶胶吸附以及偶联剂处理等进行表面改性处理。目前表面化学改性工艺主要包括干法、湿法、粉碎与表面改性合二为一、干燥与表面改性合二为一等工艺。表面化学改性的影响因素很多，其中包括：（1）颗粒表面的性质影响，即是指无机粉体表面官能团的类型、表面酸碱性、水分含量、比表面积等对表面改性效果产生的影响；（2）改性剂的种类、用量及使用方法的影响；（3）工艺设备及操作条件的影响,即是指设备性能、物料的运动状态或机械对物料的作用方式、反应温度和反应时间等的影响。

### 3.1.3.2 包覆改性

包覆改性是一种较早使用的传统表面改性方法，它是利用偶联剂、高聚物或树脂等对粉体表面进行了“包覆”而达到表面改性的方法。如利用酚醛树脂或呋喃树脂等包覆石英砂以提高精细铸造速度和质量，又保证模具和模芯生产中得到高抗卷壳和抗开裂性能；用呋喃树脂包覆的石英砂用于油井钻探可提高油井产量。

### 3.1.3.3 沉积（淀）改性

该法在二氧化钛及其它无机粉体的表面改性中较常采用，它是利用化学反应并将其生成物沉积在被改性粉体的表面，使形成一层极薄的包膜改性层，以改变超细粉体的表面特性，使其达到所需的使用要求。

### 3.1.3.4 微胶囊改性

微胶囊改性是在现代医药领域最先采用的一种新技术，其目的在于使药物超细粉的药效实现缓释效应。该方法是在超细颗粒的表面包覆一层均匀并具有一定厚度的薄膜层。微胶囊中通常将被包覆的粉体（或微液滴）称为芯物质或核心物质，外表的包膜为膜物质。膜的作用在于调节芯物的溶解、释放、挥发、变色、成分迁移、混合或与其它物质的反应速度及时间，起到“阀门”的隔离控制调节作用，以备按所需的要求保存备用，也可对有毒有害物质起到隐蔽作用。据资料报道，微胶囊的直径大多在  $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 。微胶囊的制备方法有化学法、物理法和物理化学法。

### 3.1.3.5 机械化学改性

机械化学法对超细粉体进行表面改性是目前广泛使用的一种改性方法，它主要是通过采用机械作用激活超细粉体和表面改性剂（或更细的另一种用于包覆或复合的超细粉体），使其界面间发生化学作用，以达到化学改性的效果，进而增加表面改性剂与被改性超细粉体间的结合力。该方法实质上是将在常温下相互无粘性，也不发生化学反应的两种或两种以上超细粉体，通过外加的机械作用力，使一种较细的超细粒子均匀地分布于另一种较粗的超细粒子表面，并使粒子间发生化学作用，增加结合力，即将机械能转变成了化学能，因而称之为机械化学改性。它可通过对被改性的超细粉体及改性剂、混合物进行高速机械搅拌、冲击、研磨或球磨等方法来实现。其改性效果与机械搅拌、冲击、研磨或球磨的强度、作用的时间及改性时的温度等因素有关。

### 3.1.3.6 高能表面改性

高能表面改性是指利用紫外线、红外线、电晕放电、等离子体照射和电子束辐射等方法对粉体进行表面改性的方法。

3.1.3.7 复合处理

在粉体表面处理中，为了满足应用的需要或优化性能，有时需要对其进行复合处理。所谓复合处理就是采用两种或两种以上的表面处理方法同时或同步对粉体进行表面处理。目前常用的复合处理方法有：机械力化学与化学包覆复合法及沉淀反应与化学包覆复合法。

本文实验过程中，主要采用较常用的表面化学改性和表面包覆改性两种方法对 ADN 进行防吸湿改性处理，采用 GJB770A-2005《火药试验方法》中干燥器平衡法测量 ADN 及其改性处理后 ADN 的吸湿率。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品及仪器

实验药品：

ADN	片晶	航天 806 研究所提供
ADN	球形	航天 806 研究所提供
三氯甲烷	AR	南京化学试剂有限公司
二氯甲烷	AR	南京化学试剂有限公司
聚乙烯醇缩丁醛（PVB）	AR	国药集团化学试剂有限公司
聚乙二醇（PEG10000）	进口分装	国药集团化学试剂有限公司
硅烷偶联剂 KH550	AR	南京曙光化总工厂
钛酸酯偶联剂 NDZ-311	AR	南京曙光化总工厂
十八烷基胺	CR	常州市新华活性材料研究所
十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
液体石蜡	CP	南京化学试剂有限公司
六次甲基四胺	CP	无锡化学试剂厂
环己烷	AR	南京化学试剂有限公司
端羟基聚丁二烯（HTPB）		806 所

主要仪器：

- 801 型电热液浴恒温箱
- DZF-6050 型真空干燥箱
- 梅特勒—托利多仪器公司电子分析天平

3.2.2 实验装置与方法

实验装置具体见图 3.2.1。

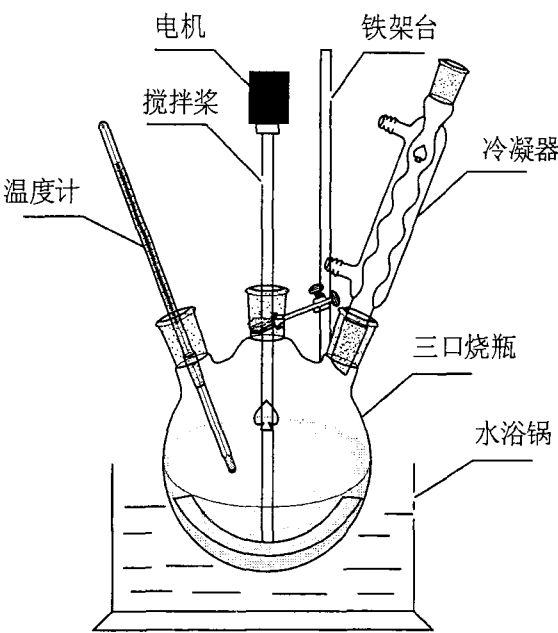


图 3.2.1 实验装置

实验装置由带有温度计、搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶、水浴锅和铁架台等组成。

3.2.3 实验方法

3.2.3.1 高分子聚合物改性 ADN 样品的制备

由于高分子聚合物的分子链长，成膜性好，所得的膜较为致密，并具有一定的弹性和韧性，用高分子疏水材料在吸水物质外物理包覆一层高分子膜，可以达到防吸湿的目的。从分子的极性来看，水分子是极性分子；而大多数高分子聚合物则是非极性分子。根据相似相溶原理，包覆在固体颗粒外的高分子物质不容易被水溶解掉。同时，由于高分子在外层成膜，所以也不容易有水从膜外进入。根据 ADN 分子特点及吸湿原因，可用于包覆 ADN 的高分子聚合物其分子应具有一定的极性、不溶于水、吸湿性小、易成膜，如聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）、聚乙烯醇缩丁醛 PVB 等。由于 PVB、PEG 分子中含有羟基和羰基极性基团，易吸附在 ADN 颗粒的表面，具有良好的成膜性，改性效果显著。另外基于推进剂组分与 ADN 的相容性问题，选择复合推进剂常用组分黏结剂 HTPB 对 ADN 进行包覆。

因此本文实验中高分子聚合物主要选用 PVB、PEG 作为包覆材料对 ADN 进行包覆改性，而 ADN 包覆改性实验中包覆体系的选择对包覆工艺和包覆质量影响较大。

（1） 包覆体系的选择

a 溶剂的选择

包覆体系中的溶剂，应该可以溶解所选用的高分子聚合物等，但不能溶解被包

覆物质—ADN；有一定的稳定性、挥发性，以便于包覆完毕后易于与 ADN 分离；来源广泛，价格便宜。

本实验选用三氯甲烷作溶剂，因为三氯甲烷是 PVB、PEG、HTPB 的溶剂，是 ADN 的非溶剂，且沸点低。

#### b 沉淀剂的选择

包覆体系中的沉淀剂，首先要与溶剂相互匹配，具有良好的互溶性，但同时又不能溶解高分子聚合物和被包覆物质—ADN，有一定的稳定性、挥发性，以便于包覆完毕后易于与 ADN 分离；来源广泛，价格便宜。

本实验选用正己烷作为沉淀剂，因为它是 PVB、PEG、HTPB 和 ADN 的非溶剂，沸点低，毒性小。

#### c 温度的选择

包覆过程中包覆体系的温度太高，溶剂易汽化，而包覆温度太低，溶解度又降低。根据三氯甲烷的性质，实验中选择 50℃ 为包覆温度。

#### d 沉淀剂加入量的选择

将包覆后的体系静止，取上层的清液加少许水后观察。由于水与 PVB（PEG，HTPB）的不相容，当加入大量的水时，若有沉淀出现，说明在包覆 ADN 过程中加入的沉淀剂量不够。经过多次实验发现，在包覆过程中加入沉淀剂的量与溶剂的量之比约为 1:1 时效果较好。

### （2）包覆时间与搅拌速度的选择

高分子聚合物在 ADN 颗粒表面沉淀、吸附有一个平衡过程，而影响沉淀吸附平衡过程的工艺因素有包覆时间和搅拌速度。包覆时间短易造成包覆不完全；包覆时间长虽然易使包覆剂对 ADN 包覆完全，但造成实验周期加长。根据多次实验结果，我们确定包覆时间不小于 1h。搅拌速度太快对吸附不利，使包覆效果变差；太慢，使液体中的颗粒不能完全处于分散状态，同样达不到理想的包覆效果。所以本实验所选用的搅拌速度以使液体中的颗粒完全处于分散状态为准，即 150r/min。

### （3）高分子聚合物包覆 ADN 样品的制备

于 100ml 的三口烧瓶中加入一定量（占 ADN 质量的 0.2%）的高分子聚合物粉末，再加入 50ml 的三氯甲烷溶剂，加热、搅拌使高分子聚合物全部溶解后，再加入 5g 干燥的 ADN，在包覆温度为 50℃、搅拌速度为 150r/min 条件下搅拌 1h，冷却后，干燥即制得 ADN 包覆样品。采用 PVB，PEG，HTPB 包覆 ADN 的样品分别记为 3<sup>#</sup>，4<sup>#</sup>，5<sup>#</sup>，其中 1<sup>#</sup>为纯 ADN 样品，2<sup>#</sup>为球形 ADN 样品。

#### 3.2.3.2 偶联剂包覆 ADN 样品的制备

偶联剂是一种具有两性结构的化学物质。其分子中的一部分基团可与粉体表面

的官能团反应，形成强有力的化学键；另一部分基团可与有机高聚物基料发生化学反应和物理缠绕，从而将两种性质差异很大的材料牢固的结合起来，比如可使无机粉体与有机高聚物分子之间建立起具有特殊功能的分子桥。因此，采用偶联剂包覆 ADN 不仅可防止 ADN 吸湿，而且采用适当偶联剂包覆 ADN 后也可提高 ADN 推进剂中的力学性能等。本实验选用的偶联剂为 NDZ-311 和 KH550。

实验中包覆体系、温度以及包覆时间与搅拌速度的选择与前面基本相同。

样品的制备过程是：向装有 50ml 二氯甲烷的三口烧瓶中加入一定量的(占 ADN 质量的 0.2%) 偶联剂 (NDZ-311, KH550)，搅拌均匀后再加入 5g 干燥的 ADN 样品，然后升温至一定温度回流搅拌，反应完毕经过滤后，在设定好温度的烘箱中干燥数小时，再在干燥器中将其冷却至室温得到试样。采用偶联剂 NDZ-311 和 KH550 包覆 ADN 的样品分别记为 6<sup>#</sup>，7<sup>#</sup>。

3.2.3.3 表面活性剂改性 ADN 样品的制备

表面活性剂分子由性质不同的两部分组成：一部分是与油或有机物有亲和性的亲油基，另一部分是与水或无机物有亲和性的亲水基。表面活性剂分子的这种结构特点使它能够用于粉体表面的改性处理，即亲水基可与粉体表面发生物理、化学作用，吸附于颗粒表面，亲油基朝外，粉体表面由亲水性变为疏水性。

实验中包覆体系、温度以及包覆时间与搅拌速度的选择与前面基本相同。

样品的制备过程是：称取 5g 干燥的 ADN，装入到 250ml 的带有温度计、搅拌器、回流冷凝管的三口烧瓶中，加入 50ml 三氯甲烷（二氯甲烷）、表面活性剂（占 ADN 质量的 0.2%），在一定温度下搅拌 1h，结束后，缓慢降温至室温。过滤，除去残留溶剂，然后置于恒温干燥箱中烘干，并在干燥器中冷却至室温。采用表面活性剂十八烷基胺、CTAB、液体石蜡、六次甲基四胺包覆 ADN 分别得到样品 7<sup>#</sup>，8<sup>#</sup>，9<sup>#</sup>，10<sup>#</sup>。

3.2.3.4 改性后 ADN 吸湿率表征

(1) 原理

该方法原理是将样品在一定温度、一定湿度的环境下放置一定时间，根据前后质量变化计算出样品的吸湿率<sup>[73]</sup>。

(2) 测试条件

1) 仪器、设备、试剂

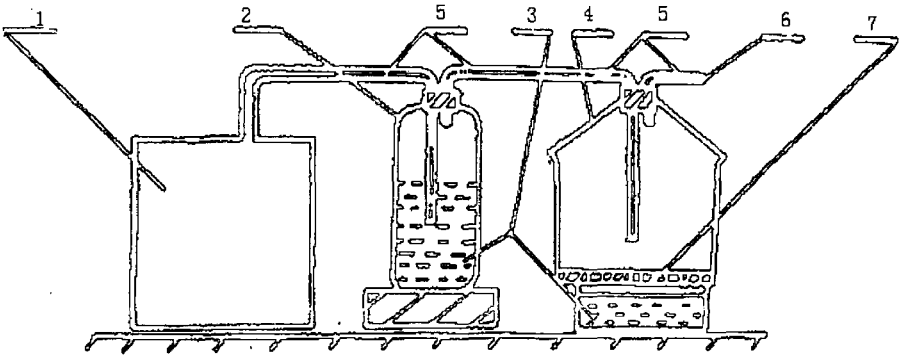
- a)氯化钠：AR
- b)电子天平：感量0.0002g
- c)称量瓶：Φ50mm×30mm，3只
- d)干燥器：Φ220 mm

2) 恒温恒湿系统。在实验中用恒温烘箱来保持恒定的温度，一定温度下的恒定湿度可通过配制不同种类盐的饱和溶液来获得，表 3.2.1 列出了不同种类的饱和盐溶液在不同温度下的相对湿度。

表 3.2.1 不同饱和盐溶液在不同温度下的相对湿度

温度 (°C)	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	5
氯化钠, %	76	76	76	76	75	75	75	75	75	75	76
硫酸铵, %	82	82	81	81	80	80	80	79	79	78	82
硫酸钾, %	98	98	97	97	97	96	96	96	96	96	98
硝酸钾, %	96	95	94	93	92	91	89	88	85	82	96
氯化钾, %	88	88	87	86	85	85	84	82	81	80	88
硝酸铵, %	—	73	69	65	62	59	55	53	47	42	—
重铬酸钠, %	59	58	56	55	54	52	51	50	47	—	59
硝酸镁, %	58	57	56	55	53	52	50	49	46	—	58
氯化镁, %	34	34	34	33	33	33	32	32	31	30	34
醋酸钾, %	—	21	21	22	22	22	21	20	—	—	—
氯化锂, %	14	14	13	12	12	12	12	11	11	11	14

从表 3.2.1 中可知，在 25~65℃下 NaCl 饱和盐溶液气氛湿度为 75%，在本实验中通过将存有饱和 NaCl 溶液的干燥器放入 (30±1) °C 的恒温水浴烘箱中，在上述的温度条件下，造成 75% 的环境湿度。其恒温增湿系统详见图 3.2.2。控制一定流量的空气先通过饱和氯化钠溶液，再进入增湿器，增湿器下部也装有饱和氯化钠溶液。



1—供气稳压缓冲装置；2—广口瓶；3—饱和氯化钠溶液；4—Φ220 mm 增湿器；5—内径 6mm 玻璃管；6—空气出口；7—增湿器孔板

图 3.2.2 饱和 NaCl 增湿系统

(3) 吸湿率测试实验步骤

A 取3个已经恒重的称量瓶，分别称取ADN粉末3.0000g左右,精确至0.0002g



B 然后将称量瓶(免盖)置于温度30℃±1℃，相对湿度75%的干燥器内一定时间。

C 取出称量瓶（加盖）置于干燥器中，静置15min后称量，精确至0.0002g。

D 吸湿率HR用质量百分数(%)表示，按下式计算

$$HR = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$
(3.1)

式中：m<sub>0</sub>—吸湿前ADN试样的质量，g

m<sub>1</sub>—吸湿后ADN试样的质量，g

取差值不超过 0.05%的三次实验结果的平均值作为测定结果。

比较相同条件下不同样品的吸湿率的值，即可看出 ADN 的吸湿率的变化情况。

3.2.3.5 改性后 ADN 热分解性能研究

采用 DSC-TG 热分解方法，研究、判别改性剂对 ADN 热分解性能影响。

3.3 结果与讨论

3.3.1 高分子聚合物包覆 ADN 的吸湿率

在温度为（30±1）℃、湿度为 75%条件下，不同存放时间下，采用(3.1)公式计算未改性的 ADN 与高分子聚合物表面包覆处理后的 ADN 吸湿率结果列于表 3.3.1，吸湿率随时间变化曲线分别示于图 3.3.1。

表 3.3.1 高分子聚合物处理后的 ADN 的吸湿率（%）

样品编号 时间/h	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
2	1.4742	0.8805	1.2547	1.2500	1.3221
4	2.3414	1.5586	1.7281	2.1767	2.1360
6	3.2786	2.2435	2.4598	3.1733	3.0063
9	4.5828	3.4850	4.2839	4.5300	4.2122
12	5.9135	4.7771	5.0785	6.0233	5.4712
24	11.4169	8.9774	10.5608	10.8767	11.2314
36	15.9229	12.2667	15.7651	14.3167	15.8356
48	20.8225	16.2477	19.9960	17.8167	19.7156
72	28.3270	23.2009	26.9282	26.3500	24.9343
96	34.4373	27.9882	33.5463	30.9533	30.0933
120	39.0801	31.9354	33.8906	36.9800	33.8205
144	43.5328	34.4745	34.1522	39.2067	35.2888

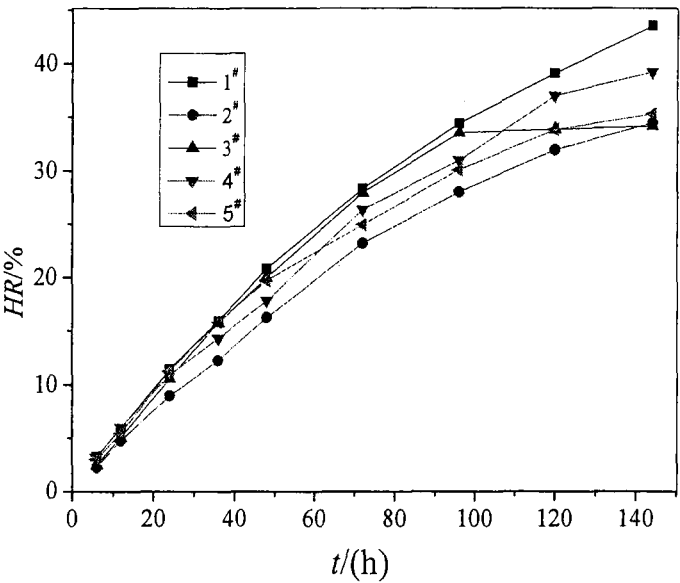


图 3.3.1 高分子聚合物处理后的 ADN 的吸湿性曲线

从表 3.3.1 可以看出，经过两种高分子聚合物改性处理后的 ADN 的吸湿率都有不同程度的降低，而且吸湿率与存放时间有关。存放 1 天后，球形 2<sup>#</sup>，用高分子聚合物 PVB 包覆 ADN 的 3<sup>#</sup>，PEG 包覆 ADN 的 4<sup>#</sup>，HTPB 包覆的 5<sup>#</sup>样品的吸湿率与未包覆的 ADN（1<sup>#</sup>样品）吸湿率相比分别降低了 2.44%、0.86%、0.54%、0.18%；存放 3 天后，2<sup>#</sup>，3<sup>#</sup>，4<sup>#</sup>，5<sup>#</sup>样品的吸湿率与 1<sup>#</sup>样品相比分别降低了 5.12%、1.40%、1.98%、2.40%；而 6 天后 2<sup>#</sup>，3<sup>#</sup>，4<sup>#</sup>，5<sup>#</sup>样品的吸湿率与 1<sup>#</sup>样品相比分别降低 9.04%、9.38%、4.23%、8.24%。这是由于 ADN 颗粒表面的有机物包覆层，能有效的防止 ADN 颗粒间的直接接触和“盐桥”的形成，使得 ADN 非极性成分含量增加，但极性分量减小的幅度大于非极性分量增加的幅度，结果 ADN 颗粒的表面自由能下降。表面自由能以及极性分量的降低，减弱了 ADN 颗粒表面与水分子的作用，从而提高了 ADN 颗粒表面的憎水性，使改性后的样品的吸湿率下降。

从图 3.3.1 可以明显的看出 2<sup>#</sup>，3<sup>#</sup>，4<sup>#</sup>，5<sup>#</sup>的吸湿率均小于 1<sup>#</sup>，其中球形 2<sup>#</sup>样品总体吸湿率较低；采用 PVB 包覆 ADN 的 3<sup>#</sup>样品 4 天后吸湿率曲线呈现“平台状”，基本不再吸湿；采用 PEG 包覆 ADN 的 4<sup>#</sup>样品吸湿率曲线没有出现“平台状”；采用 HTPB 包覆的 5<sup>#</sup>样品在 5 天后吸湿率曲线呈现平台状，吸湿率降低较多。因此，从 ADN 改性处理后吸湿率降低程度判断，PVB 包覆剂优于 PEG，HTPB 改性效果也较好。这可能是 PVB 分子中含有羟基和羰基极性基团，而 HTPB 分子中也含有羟基极性基团，使得聚合物分子容易吸附在 ADN 颗粒表面，具有良好的成膜性，因而改性效果显著。

3.3.2 偶联剂包覆 ADN 的吸湿率

在温度为 (30±1) °C、湿度为 75%条件下，不同存放时间下，比较未改性 ADN

与偶联剂表面包覆 ADN 的吸湿率实验数据及随时间变化曲线分别示于表 3.3.2 和图 3.3.2。

表 3.3.2 偶联剂处理后的 ADN 的吸湿率 (%)

样品编号 时间/h	1 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>
2	1.4742	1.2724	1.2997
4	2.3414	2.2367	2.1628
6	3.2786	3.0352	3.0360
9	4.5828	4.1254	4.5540
12	5.9135	5.0565	5.5145
24	11.4169	11.0408	10.9786
36	15.9229	15.6069	15.3614
48	20.8225	19.7000	20.4930
72	28.3270	26.9000	26.8505
96	34.4373	33.7288	32.7411
120	39.0801	37.8773	33.5438
144	43.5328	40.8065	33.8360

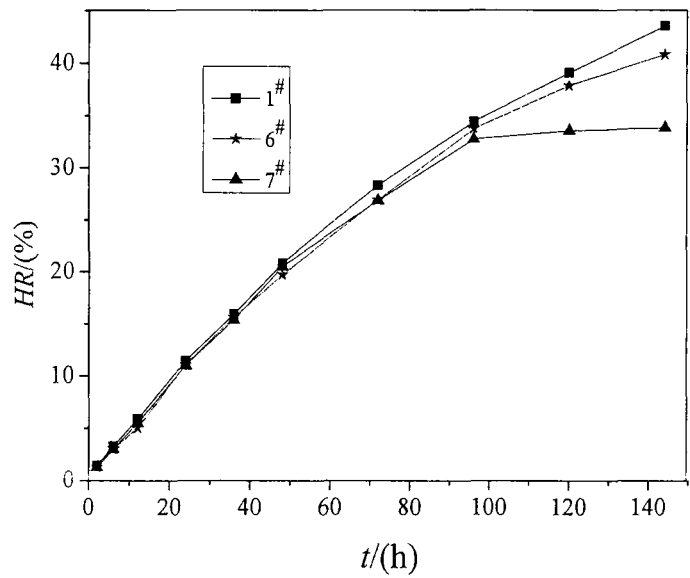


图 3.3.2 偶联剂处理后的 ADN 的吸湿性曲线

从表 3.3.2 可以看出，经偶联剂处理后的 ADN 的吸湿率也有不同程度的降低：存放 1 天后，用偶联剂 NDZ-311 包覆 ADN 后的 6<sup>#</sup>样品与用偶联剂 KH550 包覆 ADN 后的 7<sup>#</sup>样品的吸湿率，与未包覆处理的 ADN（1<sup>#</sup>样品）吸湿率分别降低 0.38%、0.44%；存放 3 天后，6<sup>#</sup>，7<sup>#</sup>样品的吸湿率与 1<sup>#</sup>样品相比分别降低 1.42%、1.47%，



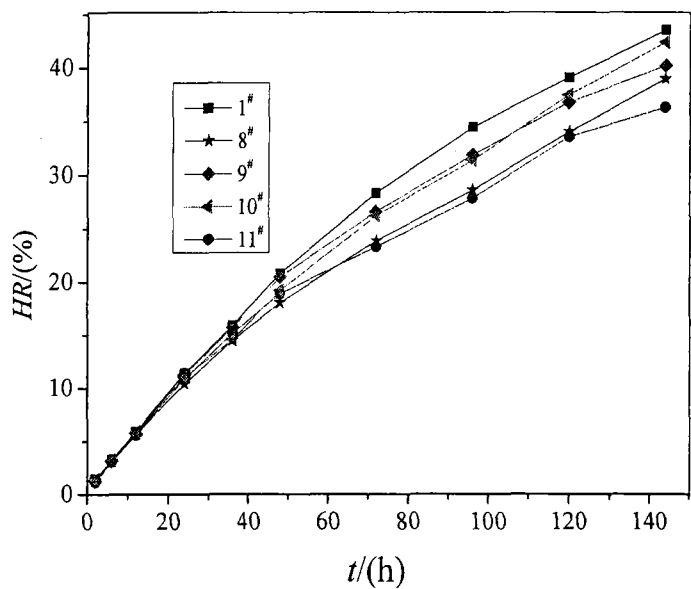


图 3.3.3 表面改性剂处理后的 ADN 的吸湿性曲线

从表 3.3.3 可以看出，经表面改性剂处理后的 ADN 的吸湿率也有不同程度的降低，对比四种表面活性剂包覆 ADN 吸湿率变化可知，在温度为 30℃、相对湿度为 75%条件下存放 1 天后，用液体石蜡包覆的 8<sup>#</sup>，六次甲基四胺包覆的 9<sup>#</sup>和十八烷基胺包覆的 10<sup>#</sup>，CTAB 包覆的 11<sup>#</sup>，样品的吸湿率与未包覆的 ADN 吸湿率相比，分别降低 1.12%、0.13%、0.34%、0.50%；存放 3 天后，8<sup>#</sup>，9<sup>#</sup>，10<sup>#</sup>，11<sup>#</sup>样品的吸湿率则分别降低了 4.43%、1.73%、2.10%、5.02%，而存放 6 天后 8<sup>#</sup>，9<sup>#</sup>，10<sup>#</sup>，11<sup>#</sup>样品的吸湿率分别降低 4.56%、3.34%、1.14%、8.24%。用表面活性剂十八烷基胺、CTAB 包覆 ADN 后吸湿率的降低是因为表面改性剂是一种含有两种不同化学性质基团的物质，其一端为可水解的基团，另一端为疏水性的有机长链，当用表面改性剂处理 ADN 时，其可水解的基团与 ADN 表面的水分子发生水解反应后，高温下分子之间彼此缩合脱水，聚合为大分子，从而导致 ADN 的吸湿性的下降；而采用液体石蜡、六次甲基四胺包覆 ADN 后吸湿率降低是因为在 ADN 表面包覆了一层石蜡或六次甲基四胺疏水性薄膜，这层薄膜改善了 ADN 的表面结构，使得 ADN 表面的强极性降低，从而吸湿率降低。

从图 3.3.3 可以直观的看出四种表面活性剂包覆 ADN 后吸湿率的变化，8<sup>#</sup>，9<sup>#</sup>，10<sup>#</sup>，11<sup>#</sup>的吸湿率均小于 1<sup>#</sup>，相对来说 8<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>样品吸湿率降低较多，说明液体石蜡、CTAB 包覆 ADN 对改善其吸湿性的效果较好。

3.3.4 包覆处理后 ADN 的热分解性能

利用测试DSC对ADN试样及ADN空白样品进行DSC-TG分析，根据DSC曲线的变化分析不同的表面改性剂的添加对ADN热分解性能的影响。升温速率为10℃/min。

3.3.4.1 高分子聚合物包覆 ADN

高分子聚合物包覆后的ADN和未包覆ADN的DSC曲线示于图3.3.5。

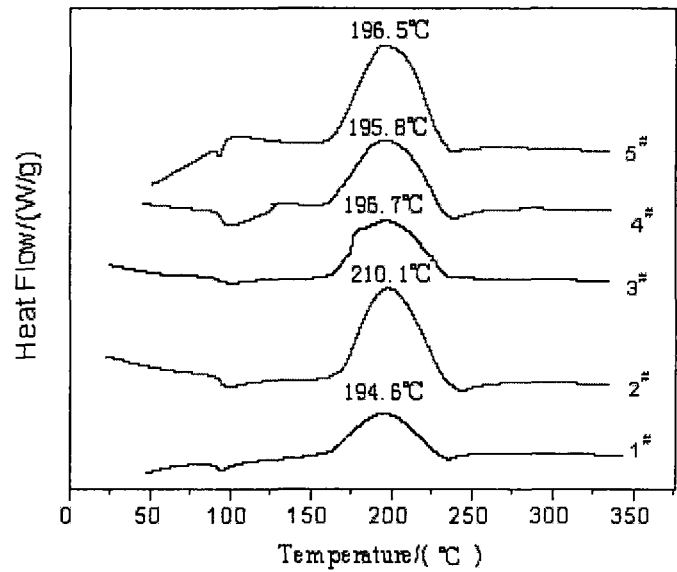


图3.3.4 高分子聚合物包覆ADN的DSC曲线

由图 3.3.4 可知，ADN 放热分解峰温为 194.6℃，球形 ADN 和 PVB、PEG、HTPB 包覆 ADN 后放热分解峰温分别为 210.1℃、196.7℃、195.8℃、196.5℃，放热分解峰温相对纯 ADN 的峰温分别提高了 15.5℃、2.1℃、1.2℃、1.9℃。说明 PVB、PEG、HTPB 表面改性剂的加入使 ADN 的放热分解峰温后移，但效果不明显，而球形 ADN 的放热分解峰温后移较多，效果比较明显。

3.3.4.2 偶联剂包覆 ADN

偶联剂包覆后的ADN的DSC曲线示于图3.3.5。

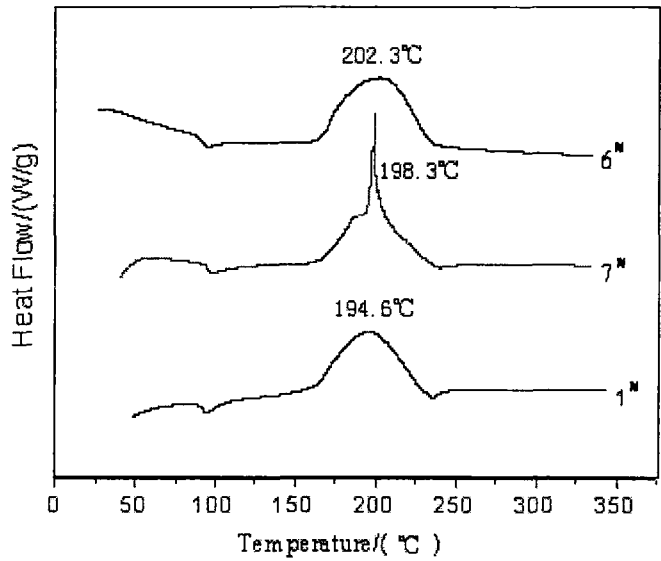


图3.3.5 偶联剂包覆ADN的DSC曲线

由图3.3.5可知,用NDZ-311和KH550包覆ADN后放热分解峰温分别为198.3℃和202.3℃,放热峰温相对纯ADN的峰温分别提高了3.7℃和7.7℃。说明NDZ-311和KH550表面改性剂的加入使ADN的放热分解峰温后移,且KH550使得ADN的放热分解峰温后移较多。

3.3.4.3 表面活性剂包覆ADN

表面改性剂包覆后的ADN的DSC曲线示于图3.3.6。

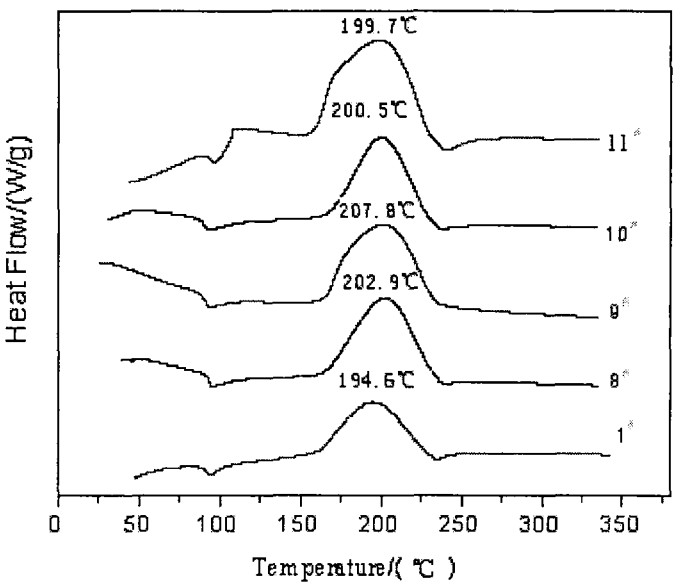


图3.3.6 表面活性剂包覆ADN的DSC曲线

由图3.3.6可知,用液体石蜡,六次甲基四胺,十八烷基胺和CTAB包覆ADN后放热分解峰温分别为202.9℃、207.8℃、200.5℃、199.7℃,放热分解峰温相对纯ADN分别提高了8.3℃、13.2℃、5.9℃、5.1℃。说明液体石蜡,六次甲基四胺,十八烷基胺和CTAB四种表面改性剂的加入使ADN的放热分解峰温后移,且液体石蜡,六次甲基四胺的加入使得ADN的放热分解峰温后移较多。

3.4 小结

本章分别采用高分子聚合物PVB、PEG和HTPB,偶联剂NDZ-311和KH550,表面活性剂液体石蜡、六次甲基四胺、十八烷基胺和CTAB对ADN进行了表面化学包覆改性处理,并对改性后的样品进行了吸湿性和DSC-TG热分解实验、分析。

主要结论如下:

(1) 由于表面包覆了一层疏水性的薄膜,这层疏水性薄膜改善了ADN的表面结构,使得ADN表面的强极性降低,从而吸湿率降低。添加表面添加剂后,ADN的吸湿率均有不同程度的降低,采用PVB、HTPB、KH550、CTAB包覆与球形化

样品的吸湿率与未包覆的 ADN 相比,降低比较明显,改性效果较好。

(2) 由于表面包覆了一层薄膜,使得 ADN 的热分解性能发生了一定的变化。添加表面改性剂后,ADN 的热分解峰温均有不同程度的提高,其中采用 PVB、PEG、HTPB、NDZ-311、CTAB、十八烷基胺等包覆对 ADN 的放热分解峰温有一定的后移,而 KH550、六次甲基四胺、液体石蜡包覆和球形化四个样品使得 ADN 的放热分解峰温后移较多,影响较大。



## 4 结论与未来工作建议

### 4.1 结论

本论文的工作主要分为两大部分：一是采用液相化学还原法、燃烧合成法、室温固相等合成了一系列催化剂，并采用 DSC-TG 分析了其对 ADN 的催化性能的影响；二是采用高分子聚合物、偶联剂、表面活性剂以及推进剂组分对 ADN 进行了改性处理，并对改性后的样品进行了吸湿性和热分解实验、分析。具体结论如下：

(1) 采用液相化学还原法、燃烧合成法、室温固相等合成了 Cu、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、CuO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、PbO、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、C.C、铁酸铜、CuO·PbO 等催化剂，并对所制备催化剂的粒度进行了表征，结果表明几种催化剂的粒度较小。

(2) 按照催化剂的性质不同，分别研究了金属氧化物、二元复合金属氧化物、金属粉和其他催化剂等对 ADN 催化性能的影响，并简要分析了其催化机理。研究表明，① $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、CuO 对 ADN 的催化效果较强，可能与其凝聚相催化机理有关，而  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、PbO、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  等对 ADN 热分解的影响较小。对 ADN 热分解的催化效果顺序： $\text{Co}_2\text{O}_3 > \text{CuO} > \text{Bi}_2\text{O}_3 > \text{PbO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$ 。②研究 CuO·PbO、C.C、铁酸铜、CuO· $\text{Bi}_2\text{O}_3$  等二元金属氧化物催化剂催化 ADN 的结果表明，C.C、CuO· $\text{Bi}_2\text{O}_3$  两种催化剂对 ADN 的催化效果相当，均使 ADN 的热分解峰温提前了  $58.55^\circ\text{C}$ ，CuO·PbO 使 ADN 的热分解峰温提前了  $55.48^\circ\text{C}$ ，铁酸铜对 ADN 的催化效果相对较弱，使 ADN 的热分解峰温提前了  $39.13^\circ\text{C}$ ，四种催化剂对 ADN 的催化效果顺序为：C.C=Cu·Bi>CuO·PbO>铁酸铜。③金属粉 Cu、Co 对 ADN 的催化效果均较好，两者相比，Cu 的催化效果强于 Co，并认为 Cu、Co 的催化与 ADN 的凝聚相催化机理有关。④分别研究了 KTX、 $\Phi$ -Cu、亚铁氰化铅、 $\text{PbCO}_3$  等对 ADN 的催化效果。研究表明， $\Phi$ -Cu、KTX 两种有机催化剂对 ADN 的催化效果较好并使 ADN 的放热分解峰出现了一定分化。通过分析可知，含过渡金属 Co、Cu 催化剂均对 ADN 的分解有很好的催化效果，特别是金属 Cu 和 Co 粉，因此在进一步研究或实际应用时可考虑采用不同的 Co、Cu 类催化剂。

(3) 由于表面包覆了一层疏水性的薄膜，这层疏水性薄膜改善了 ADN 的表面结构，使得 ADN 表面的强极性降低，从而吸湿率降低。添加表面添加剂后，ADN 的吸湿率均有不同程度的降低，采用 PVB、HTPB、KH550、CTAB 包覆与球形化样品的吸湿率与未包覆的 ADN 相比，降低比较明显，改性效果较好。

(4) 由于表面包覆了一层薄膜，使得 ADN 的热分解性能发生了一定的变化。添加表面改性剂后，ADN 的热分解峰温均有不同程度的后移，其中采用 PVB、PEG、HTPB、NDZ-311、CTAB、十八烷基胺等包覆对 ADN 的放热分解峰温有一定的后

移，而 KH550、六次甲基四胺、液体石蜡包覆和球形化四个样品使得 ADN 的放热分解峰温后移较多，影响较大。

## 4.2 未来工作建议

本文制备了一些催化剂，并就其对 ADN 热分解的催化性能进行了研究，采用表面改性工艺对 ADN 原样进行了改性处理，得到能够较好改善 ADN 吸湿性和提高 ADN 放热分解峰温的样品。但 ADN 的研究由实验室阶段到实际应用还存在一定距离，为了加速 ADN 在我国的研究进程，建议在以后的工作中对以下几个方面作进一步探讨：

（1）进一步系统的进行 ADN 的催化性能研究。

（2）进一步进行 ADN 的改性研究。可以针对本文选出的降低 ADN 的吸湿性和后移 ADN 放热分解峰温的表面改性剂，进行进一步的研究，分析不同的包覆时间、包覆剂含量等对改性效果的影响。

（3）制备 ADN 基推进剂，进行燃烧性能及燃烧机理研究。

（4）ADN 是未来高能低特征信号推进剂较可行的候选氧化剂，必须继续跟踪其国外进展，开展较深入的研究。

## 致 谢

本论文是在我的导师刘宏英研究员的悉心指导下完成的。两年来，刘老师在我的学习、科研和生活上给予了许多指导和帮助，使我能顺利完成学业。她严谨的治学态度、踏实的工作作风、活跃的科研思想和对工作的奉献精神使我受益匪浅，培养我养成了很好的工作习惯并掌握了许多行之有效的设计思想，对我以后的工作和学习都有莫大的帮助。

感谢李凤生教授、宋洪昌教授、杨毅副研究员、白华萍高工、邓国栋工程师、顾志明讲师、姜炜讲师等老师在工作和学习上的关心和大力支持。

另外，特别感谢郭效德博士、刘冠鹏博士、王恩军硕士在实验及论文完成过程中给予的大力支持和帮助。感谢张小娟博士、宋丹博士、李彩侠硕士、蔡熠硕士、刘洋硕士、刘艳洁硕士、徐艳峰硕士及教研室其他研究生在论文实验工作中的支持和协作，在他们的帮助下解决了许多实际困难。

最后，感谢多年来一直默默支持和鼓励我的亲人和朋友们！

在此，谨向关心、帮助过我的老师、同学和朋友们表示衷心的感谢！

## 参考文献

- 1 王文俊,张占权.21 世纪初固体推进剂技术展望[J].推进技术.2000,21(6):1-5
- 2 庞爱民,郑剑.高能固体推进剂技术未来发展展望[J].固体火箭技术.2004,27(4):289-293
- 3 李上文,赵凤起,袁潮等.国外固体推进剂研究与开发的趋势[J].固体火箭技术,2002,25(2):36-42
- 4 文战元.新的有希望的氧化剂—二硝酰胺铵(ADN)[J].推进技术.1997,4:13
- 5 王文俊.新型含能材料及其推进剂的研究进展[J].推进技术.2001,22 (40):269-275
- 6 周集义.新型氧化剂二硝酰胺盐[J].化学推进剂与高分子材料.1999,6:1-5
- 7 李燕月,孟宪赫.ADN 的吸湿性研究[C].ADN 合成与应用研讨会论文集.2006:145-147
- 8 何利明,肖忠良,经德齐等.ADN 氧化剂的合成及其在推进剂中的应用[J].含能材料.2003,11(3):170-173
- 9 王永寿译.高能氧化剂二硝酰胺铵的合成及理化特性[J].飞航导弹.1997,11:40-43
- 10 王伯周,张志忠,刘愆等.ADN 合成及应用研究进展[C].ADN 合成与应用研讨会论文集.2006:11-33
- 11 王伯周,张志忠,朱春华等.ADN 的合成及性能研究( I )[J].含能材料.1999,7 (4):145-148
- 12 王伯周,刘愆,张志忠等.氨基甲酸乙酯法合成 ADN[J].火炸药学报.2005,28 (3):49-51
- 13 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
- 14 张志忠,王伯周,朱春华等.ADN 的合成研究( II )[J].含能材料.2001,9(3):97-99
- 15 曹明宝,曹端林.新型氧化剂 ADN 的合成研究进展[J].安徽化工.2003,5:18-19
- 16 何金选,陶永杰.ADN 合成研究进展[C].ADN 合成与应用研讨会论文集.2006:53-58
- 17 S.Lobbecke, H.Krause, A.Pfeil.Thermal decomposition and stabilization of ammonium dinitramide[C].Karlsruhe,Germany:28<sup>th</sup> ICT,1997,1-8
- 18 李上文,赵凤起.国外含能材料的新进展[J].兵工学报.1997,(1):63-64
- 19 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
- 20 S Lobbecke, T Keicher, H Krause, et al.The new energetic material ammonium dinitramide and its thermal decomposition[J].Solid State Ionics.1997,101:945-951
- 21 A Mebel, M Lin, K Morokuma, et al.Theoretical Study of the gas-phase structure,

- thermochemistry, and decomposition mechanisms of  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ [J].J. Phys.Chem.1995,99:6842-6848
- 22 V Sergey, C Wight.Ammonium dinitramide: kinetics and mechanism of thermal decomposition [J]. J. Phys. Chem. 1997,101:5653-5658
- 23 O Korobeinichev, A Shmakov, A Paletsky. Thermal decomposition of ammonium dinitramide and ammonium nitrate[C]. Karlsruhe , Germany : 28<sup>th</sup> ICT , 1997,20-28
- 24 赵凤起,李上文,刘子如等.俄罗斯二硝酰胺铵(ADN)的热分解研究[J].飞航导弹. 1998,10:50-54
- 25 A Tompa.Thermal analysis of ammonium dinitramide (ADN)[J]. Thermachimica Acta. 2000,357-358:177-193
- 26 T Brill, P Brush, D Patil.Thermal decomposition of energetic materials 58: chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature[J]. Combustion and Flame. 1993,92:178-186
- 27 李晓东,翟进贤,杨荣杰.催化二硝酰胺铵(ADN)燃烧和热分解的研究[C].ADN 合成与应用研讨会论文集.2006:111-120
- 28 翟进贤,杨荣杰,李晓东.二硝酰胺铵的燃烧和热分解[J].火炸药学报.2002,28(3):83-86
- 29 翟进贤,杨荣杰,李建民等.碳酸铅催化二硝酰胺铵的燃烧特性和热分解行为研究[J].含能材料.2005,13(6):397-401
- 30 万代红,府勤,黄红勇.高能氧化剂二硝酰胺铵的热分解研究[J].推进技术. 2003,24(5):464-466,
- 31 万代红,府勤,黄红勇等.燃速催化剂对 ADN 的热分解作用[J].火炸药学报.2006,29(2):72-75
- 32 徐容,聂福德,刘春等.ADN 的热分解性能研究[J].含能材料.2000,8(4):175-177
- 33 R Yang,P Thakre,V Yang,et al.Thermal Decomposition and Combustion of Ammonium Dinitramide (Review)[J].Combustion,Explosion,and Shock Waves.2005, 6(41):657-679
- 34 A Fogelzang, V Stindiskii, V Egroshev,et al.Combustion behavior and flame structure of ammonium dinitramide[A]. the proceeding of 28<sup>th</sup> Int. Int. Annu, Conf. ICT[C].Karlsruhe, FRG, June 24-27,1997,99,1-14
- 35 O Korobenichev,A Paletsky. Flame structure of ADN /HTPB composite propellants[J]. Combustion and Flame. 2001,127:2059-2065
- 36 O Korobenichev,A Paletsky, A Tereschenko, et al. Study of combustion characteristics of ammonium dinitramide /Polycaprolactone propellants[J]. Journal of Propulsion and

- power. 2003, 19: 203-212
- 37 A Atwood,T Boggs,P Curran,et al.Burning rate of solid propellant ingredients.(Part 1 and Part 2)[J].Journal of Propulsion and Power. 1999,15:740-752
- 38 E Price, S Chakravathy, J Freeman, et al.Combustion of propellants with ammonium dinitramide[R]. AIAA 98-3387
- 39 张志忠,姬月萍,王伯周等.二硝酰胺铵在火炸药中的应用[J].火炸药学报. 2004,27(3):36-41
- 40 杨荣杰.二硝酰胺铵 ADN 的燃烧特性研究进展[J].推进技术.2003,24(2):97-102
- 41 黄洪勇.ADN 吸湿性实验研究[C].第二十四届学术会议论文集.2003:151-156
- 42 聂海英,马新刚.二硝酰胺铵吸湿性表征研究[J].ADN 合成与应用研讨会论文集.2006:133-138
- 43 J Guimont.Process for preparing spherical energetic compounds[P].USP: 5801453.
- 43 李上文,赵凤起,高红旭等.ADN 及其推进剂研制的进展[C].ADN 合成与应用研讨会论文集. 2006:1-10
- 45 T K Highsmith.Manufacture of thermally stabilized prilled ammonium dinitramide particles [P]. WO01408,1999
- 46 A Langlet,M Johnson.Method of producing prills of ammonium dinitramide(ADN) [P].WO21793,1999
- 47 U Teipel,T Heintz,H Krause.Crystallization of spherical ammonium dinitramide (ADN) particles[J].Propellants, Explosives, Pyrotechnics,2000,25:81-85
- 48 马跃,张海林.球形二硝酰胺铵研究[J].固体火箭技术. 2002,25(4):29-32,
- 49 翟进贤,杨荣杰.二硝酰胺十八铵合成及对二硝酰胺铵包覆研究[C].ADN 合成与应用研讨会论文集,2006:139-144
- 50 陈金中,王学敏,许华新等.二硝酰胺铵(ADN)表面改性研究[C].ADN 合成与应用研讨会论文集. 2006:129-132
- 51 杨通辉,何金选,张海林.N-脒基脲二硝酰胺盐(FOX-12) 的合成与表征[J].含能材料. 2004,12(1):36-37
- 52 刘愆,王伯周,张志忠等.N-脒基脲二硝酰胺盐的合成与性能[J]. 火炸药学报.2006,29(1):29-31
- 53 周明川,邓剑如.ADN 的性能及其在固体推进剂中的应用[J].化学推进剂与高分子材料.1999,5:13-15
- 54 张海燕,陈红.低特征信号氧化剂-二硝酰胺铵盐[J].飞航导弹.1999,7:35-38
- 55 D C Sayles. Method for the manufacture of oxidizers of very large surface area and their use in high burning rate propellants[P]. USP: 4698106,1987

- 56 李颖,宋武林,谢长生等.纳米铝粉在固体推进剂中的应用进展[J].兵工学报. 2005,26(1):121-125
- 57 R E Betts.High rate propellant[P].USP:4092189,1978
- 58 R W Lawrence.Method of increasing propellant burning rate by the use of high conductive wires[P].USP:3793097,1974
- 59 张淑慧,单建胜.纳米材料在固体发动机上的应用[J].宇航材料工艺, 2001(1):1-3
- 60 刘磊力,李凤生,谈玲华等.纳米Ni和Ni-B非晶合金的制备及对高氯酸铵热分解特性的影响[J].兵工学报,2004,25(4):428-430
- 61 杨毅,李凤生,谈玲华.纳米  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备及其催化高氯酸铵热分解[J].兵工学报,2004,25(1):82-85
- 62 张汝冰.新型无机纳米催化剂的研究[D].南京:南京理工大学,2000
- 63 S R Jain,K C Adiga, R P Vemeker. A new approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxidizer mixtures[J]. Combust. Flame, 1981,40(1):71-76
- 64 S Lobbecke, H Krause, A Pfeil. Thermal analysis of ammonium dinitramide(ADN) decomposition[J]. Propellant, Explosives, Pyrotechnics,1997,22:184-188
- 65 J.C.Oxley ,J.L Smith,W.Zheng,et al. Thermal decomposition studies on ammonium dinitramide(ADN)ADN <sup>15</sup>N ADN <sup>2</sup>H Isotopomers[J]. J.Phys, Chem, A1197,101,5646
- 66 沈钟.固体表面改性及其应用—第一讲固体表面改性基础知识[J].化工进展. 1993,2:41-47
- 67 沈钟.固体表面改性及其应用—第二讲表面改性方法和机理[J].化工进展. 1993,2:44-50
- 68 沈钟.固体表面改性及其应用—第三讲固体表面改性的应用[J].化工进展. 1993,3:44-45
- 69 近沪正敏.粉体的表面化学[J].粉体工业(日).1992(8): 29-37
- 70 刘瞻.表面活性剂的结构特点与应用[J].怀化学院学报. 2004, 10(5): 33-37
- 71 李凤生.超细粉体技术[M].北京:国防工业出版社,2000
- 72 宋健等.微胶囊化技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2001
- 73 吸湿性—干燥器平衡法.中华人民共和国国家军用标准.GJB770B-2005