

# N-脒基脲二硝酰胺盐的合成与性能

刘 愆, 王伯周, 张志忠, 朱春华, 廉 鹏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 以盐酸脒基脲为原料, 通过水解、复分解反应, 合成了N-脒基脲二硝酰胺盐(GUDN), 总收率可达79%。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱等手段鉴定了其结构; 测试了GUDN的密度、摩擦感度和撞击感度, 并与ADN的性能进行比较。研究表明, GUDN不吸潮, 热稳定性好, 感度低, 相容性较好, 能与RDX, HMX等火炸药常用组分相容。应用试验表明, GUDN可用于改性双基推进剂。

**关键词:** 有机化学; N-脒基脲二硝酰胺盐(GUDN); 合成

**中图分类号:** TJ55; TQ564

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2006)01-0029-03

## Synthesis and Properties of N-guanylurea Dinitramide

L I U Q ian, W A N G B o-zhou, Z H A N G Z h i-zhong, Z H U C h u n-hua, L I A N P e n g

(Xi an M o d e r n C h e m i s t r y R e s e a r c h I n s t i t u t e, X i a n 7 1 0 0 6 5, C h i n a)

**Abstract** N-guanylurea dinitramide (GUDN) was synthesized with N-guanylurea hydrochloride as primary substance by hydrolysis and double decomposition reaction in turn and the overall yield of GUDN is 79%. The structure of GUDN was identified by elemental analysis, IR and UV. Some properties of GUDN were determined as: density, 1.755 g/cm<sup>3</sup>; friction sensitivity, 0 (2.45 MPa, 20 mg, 66 J);  $H_{50} > 197$  cm (2 kg) etc. And its properties were compared with properties of ADN. GUDN has low sensitivity, good thermal stability and unhygroscopicity. The results obtained by DSC show that GUDN is compatible with common energetic materials such as HMX and RDX. Application tests indicate that GUDN can be used in double base propellant.

**Key words:** organic chemistry; N-guanylurea dinitramide (GUDN); synthesis

## 引 言

20世纪70年代, 前苏联首次合成了二硝酰胺铵盐(ADN), 俄罗斯在ADN合成、生产方面取得了重大突破, ADN生产已达到年产千吨级规模, 并已将ADN用于白杨系列导弹中。目前, 二硝酰胺盐已成为世界各国竞相研究的热点<sup>[1-2]</sup>, 但大多数二硝酰胺盐是水溶性的, 吸湿性强, 给推进剂和燃气发生器中的应用带来了许多困难。

为进一步寻找性能优越的二硝酰胺盐类新型含能材料, 瑞典国防研究院FOA高能材料研究所于20世纪90年代首先合成了GUDN。由于其具有高能、低感、不溶于水、不吸潮、稳定性好的特点, 备受含能材料领域关注<sup>[3-5]</sup>。瑞典科学家认为它是一种有前途

的低感度推进剂组分, 同时正在研究将其用于不敏感弹药。此外, 由于GUDN富氮、富氧, 燃烧产生大量气体, 且无毒, 是一种性能优异的气体发生剂, 可用于救生气囊和带状限制器中<sup>[6]</sup>, 为汽车行业和空间技术服务。

本研究自行设计了GUDN的合成方法, 研究了GUDN与常用火炸药组分的相容性, 测试了物理化学和爆轰性能, 为GUDN的应用研究提供基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

双氰胺, 化学纯; 盐酸, 化学纯; ADN, 自制, 99.8%; 60SXR傅里叶变换红外光谱仪; PE-2400元素分析仪; 日本岛津DSC-60型差示扫描光谱仪;

收稿日期: 2005-03-16; 修回日期: 2005-07-19

基金项目: 兵器预研支撑基金项目(42001060302)

作者简介: 刘愆(1978-), 男, 助理工程师, 从事含能材料合成及性能研究。

UV-260 紫外可见分光光度仪。

## 1.2 合成反应路线

以双氰胺为原料,酸性条件下水解成中间体脒基脒盐酸盐,然后与ADN进行复分解反应得到目标化合物GUDN。反应路线如下:

### 1.2.1 盐酸脒基脒的合成

将21 g (0.25 mol) 双氰胺、60 mL 水和20 mL 浓盐酸加入三口烧瓶中,搅拌,升温至70。双氰胺完全溶解后,继续反应3 h,减压蒸馏,过滤,滤饼用无水乙醇洗涤,得盐酸脒基脒白色固体27.8 g,收率80.3%。熔点:136 (分解)。IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1741 (C=N), 1673 (C=O), 3407, 3365, 3266, 3184 (N-H)。

### 1.2.2 GUDN 的合成

将27.7 g (0.2 mol) 盐酸脒基脒溶于200 mL 水中,搅拌,滴加50 mL 二硝酸铵盐溶液,室温下反应1 h,有白色固体生成,过滤,洗涤,干燥,得GUDN 41.4 g,收率99.0%。m.p.: 214 (分解)。元素分析(%),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_7$ : 理论值, N 46.89, H 3.34, C 11.48; 实测值, N 46.99, H 3.34, C 12.14。IR (KBr),  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 1743 (C=N), 1688 (C=O), 1523, 1444 ( $-\text{NO}_2$ )。UV ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda_{\text{max}}$ , nm): 282.5, 212。

从表1可以看出,GUDN的撞击感度比ADN低得多,其晶体结构特征类似于TATB,是平面片状堆积,分子间、分子内存在大量氢键,这是感度低的重要原因。因此,GUDN在改性双基推进剂体系中可作为一种含能组分使用。

合成过程中发现,若ADN样品中含有硝酸铵,会生成脒基脒的硝酸盐,其反应式如下:

的溶解性相似,用重结晶方法难于将该杂质完全除去。因此,要求参与反应的ADN纯度足够高,才能保证GUDN的纯度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 GUDN 的物理化学性能和爆轰性能

GUDN和ADN的部分物理化学及爆轰性能如表1所示。

表1 GUDN与ADN性能比较

Table 1 The property comparison of GUDN with ADN

性能	ADN	GUDN
外观	白色固体	浅黄色固体
吸湿性	强吸湿	不吸湿
熔点/ $T_m$ (DSC)/	92~93 187.74	214 (dec) 218.41
$E_a$ /( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )		374.7
$\rho$ /( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.80	1.755
$Q$ /( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	518.9	1483.98
$\Delta H_f$ /( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-149.8	-87.51
$H_{50}$ /cm	33.9	>197
摩擦感度( $P$ )/%	20%	0
爆发点/ 单元比冲/s	160 204.4	192 213.1
$n$		0.73 (NC 0.9)
$\nu$ /( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )		8210
$T/K$		2680 (NC 2860)

注:文献值<sup>[7-8]</sup>; 2 kg, 30 m g; 66 °2.45 M Pa, 20 m g

由表1可以看出,GUDN具有不吸湿、热稳定性好、感度低等突出优点,是一种性能优异的高能低感含能材料。

### 2.2 GUDN 的相容性

用DSC研究GUDN和其他常用火炸药组份之间的化学安定性,根据温度变化确定其相容性<sup>[2]</sup>,结果如表2所示。其中, $T_1$ 、 $T_2$ 分别为吸热峰和放热峰峰温, $T_0$ 为起始分解峰峰温。

从表2可以看出,GUDN与RDX、HMX、NG+NC、NG+BTIN、 $\text{C}_2\text{AP}$ 的相容性较好,起始分解温度都大于190,因此,可将GUDN与RDX、HMX、NG+NC、NG+BTIN、 $\text{C}_2$ 及AP共同使用。

### 2.3 GUDN 应用研究

在改性双基推进剂(螺压工艺)配方中,用质量分数为26%的GUDN代替RDX后,工艺操作及成形性良好,其燃速及燃速压力指数等性能如表3所示。其中,催化剂的质量分数为3.5%。

该化合物不溶于冷水,易溶于热水,与GUDN

表2 GUDN 与炸药和接触材料的相容性

Table 2 The compatibilities of GUDN with explosive and contacted materials

样品	$T_1$	$T_0$	$T_2$
GUDN		215 20	218 41
RDX	205 16	209 20	241 56
GUDN/RDX (1 1)	196 10	203 52	225 66
HMX		280 56	285 04
GUDN/HMX (1 1)		210 10	213 78
		279 10	283 00
NG+NC		199 02	210 15
GUDN/NG+NC (1 1)		202 00	208 20
NG+BTTN	173 72	230 38	
GUDN/NG+BTTN (1 1)		190 90	200 82
PEG			62 14
GUDN/PEG	60 86		
C <sub>2</sub>	122 44		
C <sub>2</sub> /GUDN (1 1)	121 93		204 98
AP	242/37	308 06	354 32
GUDN/AP (1 1)	203 17		207 22
	238 50		381 24
			386 03

注: C<sub>2</sub> 为二甲基二苯脲, PEG 为聚乙二醇。

表3 GUDN 在推进剂配方中的应用结果

Table 3 The test results for GUDN in propellant

$T/$	$p/MPa$	$u/(mm \cdot s^{-1})$	$n$
0	2	4 60	
20	4	7 79	0 762
20	6	10 54	0 774
20	8	12 42	0 571
20	10	13 81	0 475
20	12	14 94	0 431
20	14	15 97	0 432
20	16	17 29	0 595
20	18	18 65	0 643
20	20	20 33	0 819
20	22	22 22	0 933

从表3看出,用GUDN代替RDX后,改性双基推进剂的压力指数和燃速符合使用要求。

### 3 结 论

(1) 以盐酸脘基脲为原料合成GUDN,工艺简单,总收率达79%。

(2) GUDN具有不吸潮、热稳定性好、感度低、相容性较好等优点,与RDX、HMX、NG+NC、NG+BTTN、C<sub>2</sub>、AP等火炸药常用组分相容。在改性双基推进剂配方中,具有潜在的应用前景,有望在火炸药配方中应用。

#### 参考文献:

- [1] Bottaro J C. Method of forming dinitramide salts: U.S., 5 198 204[P]. 1993.
- [2] Langlet A. Method of preparing dinitramidic acid and salts thereof: WO, 06 099[P]. 1997.
- [3] Harold R B. Gas generating composition comprising guanyleurea dinitramide: U.S., 6 117 255[P]. 1999.
- [4] Subbiah Venkatachalam, Gopalakrishnan Santhosh, Kovoov Ninan Ninan. An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide salts[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29(3): 178-187.
- [5] Patrick Goede, Niklas Wingborg, Helena Bergman, et al. Syntheses and analyses of N,N'-dinitrourea, propellants[J]. Explosives, Pyrotechnics, 2001, 26(1): 17-20.
- [6] Abraham Langlet, Stockholm. Guanyleurea dinitramide, an explosive, propellant, rocket motor charge and gas generator: U.S., 6 291 711[P]. 2001.
- [7] Zhao F Q, Chen P, Yuan H A. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of N'-guanyleurea dinitramide (GUDN) [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2004, 22(2): 136-141.
- [8] 赵克熙. 一种新型氧化剂简介[J]. 固体火箭技术, 1991(2): 82-85.