

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.03.010

N,N-二(三硝基乙基)硝胺(BTNNA)的合成工艺优化及热性能*

刘利钊^① 靳 昕^② 王鹏程^① 周新利^① 陆 明^①

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②中国石油化工股份有限公司炼油事业部(北京,100728)

[摘 要] 以硝仿(NF)和乌洛托品(HA)为主要原料,制备出了中间体 N,N-二(三硝基乙基)胺(BTNA),并由硝硫混酸硝化得到了目标物 N,N-二(三硝基乙基)硝胺(BTNNA),收率达 93.6%。采用 IR、NMR 等方法,对产品结构进行了表征。在 BTNA 用量相同的条件下,考察了硝硫混酸摩尔比、反应温度及反应时间等关键因素对结果的影响,获得了适宜的反应条件: $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{HNO}_3)=1.0:1.8$,反应温度 30℃,反应时间 20 min。采用差示扫描量热法(DSC)和热重-微商热重(TG-DTG)研究了 BTNNA 的热性能,其分解温度为 177.4℃,是一种性能较好的含能材料。

[关键词] 含能材料;硝化反应;N,N-二(三硝基乙基)硝胺(BTNNA);热分解

[分类号] TJ55

引言

硝胺类炸药具有高能量的特性^[1-3],是炸药领域研究的热点。含有 N-三硝基乙基基团的硝胺类炸药具有很好的爆炸性能^[4-5]。

熔铸炸药是指能以熔融态进行铸装的混合炸药,是当前应用最广泛的一类军用混合炸药^[6],而要使熔铸炸药的综合性能大幅度提升,必须首先解决载体炸药的问题^[7]。N,N-二(三硝基乙基)硝胺(BTNNA)的熔点为 92~94℃,晶体密度为 1.97 g/cm³,爆速为 8.657 km/s($\rho_0=1.925\text{ g/cm}^3$)^[8-10],撞击感度为 44%,故可作为熔铸炸药载体以提升其综合性能。

推进剂中氧化剂的主要作用是提供推进剂燃烧时所需要的氧,其本身具有有效氧含量高、生成焓高和密度大等特点。氧化剂在固体推进剂中占最大的分量,其性能直接关系着推进剂能量的大小。氧化剂对推进剂能量贡献主要取决于它与黏合剂及金属燃料氧化反应产生的热量和气体量的大小^[11-13]。而 BTNNA 具有正氧平衡(+16.5%)、密度大等特点,可作为推进剂的给氧组分;其次,BTNNA 还可作为混合炸药的给氧组分,以改善氧平衡、提高负氧炸药的能量^[14-16]。

综上所述,BTNNA 是一种高能、具有正氧平衡特点的炸药。本文以硝仿(NF)和六亚甲基四胺(乌洛托品,HA)为主要原料,合成出 N,N-二(三硝基乙基)胺(BTNA),最后经过硝化得到目标物 BTNNA,改进了 BTNNA 的合成工艺,获得了较高的收率。

1 试验与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:4,6-二羟基嘧啶,分析纯,上海紫一试剂厂;浓硫酸、二氯甲烷、四氯化碳,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;发烟硝酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水硫酸镁,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;HA,分析纯,郑州广耀化工原料有限公司。

仪器:Avance III 300 MH 核磁共振仪,德国 Bruker 公司;Ultra AM TSQ quantum 型高分辨质谱仪,美国 Finnigan 公司;Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪,德国赛默飞世尔公司;X-4 显微熔点仪,上海精松仪电产品有限公司。

1.2 试验过程

1.2.1 N,N-二(三硝基乙基)胺(BTNA)的制备

在冰水浴下,在装有机机械搅拌器和温度计的三口烧瓶中加入 160 mL 水,再加入 10 mL 含 10 g NF

* 收稿日期:2015-10-14

基金项目:国家自然科学基金资助(批准号:51374131)

作者简介:刘利钊(1989-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成的研究。E-mail:llz6797@126.com

通信作者:陆明(1963-),男,教授,主要从事含能材料的设计与合成研究。E-mail:luming@mail.njust.edu.cn

(66 mmol)的硝酸溶液,取 3.8 g HA(27 mmol)缓慢滴加至反应液中,温度始终控制在 16~18 ℃之间;滴加完毕以后,在 18 ℃下恒温反应 55 min,待反应完成之后,在常温下静置 15 min,抽滤,水洗,得到 BTNA 的粗制品。用四氯化碳重结晶,得到 BTNA,收率 91.9%, m. p. 91~93 ℃(文献值:94.3 ℃^[14])。¹H NMR(CDCl₃, 300 M) δ:4.33(—CH₂), δ:2.94(—NH)。

1.2.2 N,N-二(三硝基乙基)硝胺(BTNNA)的制备

冰水浴下,在装有机械搅拌器和温度计的三口烧瓶中加入 50 mL(1.1 mol)发烟硝酸,再缓慢滴加 30 mL(0.6 mol)浓硫酸,搅拌,温度不超过 10 ℃;将精制后的 10 g BTNA(29 mmol)加入到硝硫混酸中反应,在水浴锅中加热至 30 ℃,恒温反应 20 min,反应结束后,将反应液倒入冰水中,抽滤,水洗,干燥,得到 BTNNA 粗品。用四氯化碳重结晶,得到目标产物 BTNNA,收率 93.6%, m. p. 92~94 ℃(文献值 94.8 ℃^[14])。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 300 M) δ:6.01(—CH₂); ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 75 M) δ:56.12, 125.85; IR(KBr, *v*/cm⁻¹): 2 960, 1 570, 1 430, 1 400, 1 280, 1 140。

N,N-二(三硝基乙基)硝胺(BTNNA)的合成路线见图 1。

2 结果与讨论

2.1 反应机理探讨

反应首先是硝酸的酸性离子活化 HA 中的 N,使得与之相连的亚甲基碳带部分正电荷,在亲核反应中更加易于离去;随后 NF 的碳负离子进攻亚甲基碳,形成 N-三硝基乙基基团;循环此过程,最终生成 BTNA 和 NH₄NO₃。硝化反应属于亲电取代反应,硝酸在硫酸较强酸性和脱水作用下,首先发生质子化和脱水反应,生成活性中心硝酰正离子 NO₂⁺, NO₂⁺ 进攻富电的 N 原子,发生 N—H 键断裂,生成 N—NO₂ 键,最终形成 BTNNA。

2.2 硝化反应的影响因素

2.2.1 硝硫混酸摩尔比的影响

改变硝硫混酸的摩尔比,对 BTNNA 收率影响

较大,结果见表 1。由表 1 可以看出,当硫酸和硝酸摩尔比为 1.0:1.8 时,收率最高,达到 93.6%。继续增大硫酸和硝酸的比例,BTNNA 收率下降。分析认为,可能是由于发烟硝酸的量增大后,生成的产物在强酸作用下一小部分发生了分解。因此,硫酸与硝酸的摩尔比为 1.0:1.8 时最优。

表 1 硝硫混酸摩尔比对反应的影响

Tab. 1 Effect of the mole ratio of sulfuric and nitric acid on the yield

序号	<i>n</i> (H ₂ SO ₄): <i>n</i> (HNO ₃)	收率/%
1 [#]	1.0:1.1	87.4
2 [#]	1.0:1.4	90.0
3 [#]	1.0:1.8	93.6
4 [#]	1.0:2.2	92.7

2.2.2 反应温度的影响

改变反应温度,考察 BTNNA 的收率,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,30 ℃以下时,BTNNA 的收率随反应温度的升高而提高,30 ℃之后会有略微下降,30 ℃时为最大值。

表 2 反应温度对反应的影响

Tab. 2 Effect of reaction temperature on the yield

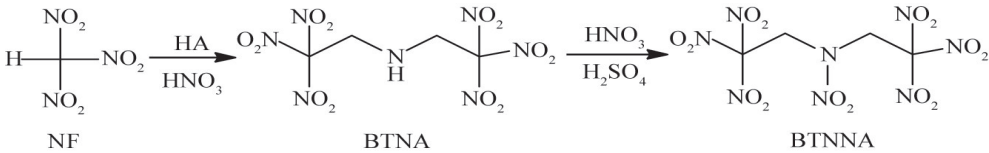
序号	<i>T</i> /℃	收率/%
1 [#]	20	85.6
2 [#]	25	89.1
3 [#]	30	93.6
4 [#]	35	92.7

分析认为 BTNNA 收率下降的原因可能有:

- 1) 升高温度加强了氧化和水解等作用,几种作用相互竞争必然影响 BTNNA 的收率;
- 2) 硝胺易挥发、受热容易分解,温度升高导致部分硝酸的流失,从而降低了 BTNNA 的收率。因此,适宜的反应温度为 30 ℃。

2.2.3 反应时间的影响

使用 5 mL 发烟硝酸和 3 mL 浓硫酸,在硝化温度为 30 ℃的条件下,考察硝化反应的时间对目标产物 BTNNA 收率的影响,结果见表 3。



由表3可知,随着反应时间的延长,前10 min, BTNNA 的收率增长较快,在20 min时达到最大,随后继续延长反应时间,BTNNA 的收率会略有下降。因此,硝硫混酸硝化 BTNA 制备 BTNNA 的最佳的反应时间为 20 min。

表 3 反应时间对反应的影响

Tab.3 Effect of reaction time on the yield		
序号	t/min	收率/%
1 [#]	10	85.6
2 [#]	15	89.1
3 [#]	20	93.6
4 [#]	25	92.7
5 [#]	30	92.9

3 BTNNA 的热性能

在 N₂ 气氛下,升温速率为 10 ℃/min,温度为 50 ~ 250 ℃ 条件下获得了 BTNNA 的 DSC 和 TG-DTG 曲线,如图 2 和图 3 所示。

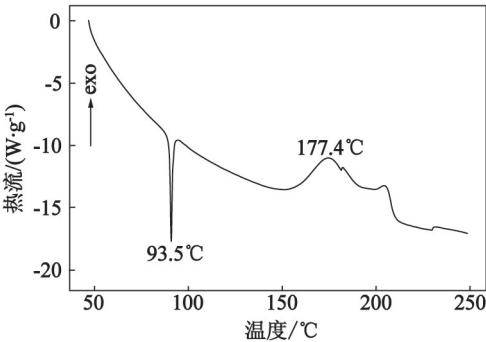


图 2 BTNNA 的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of BTNNA

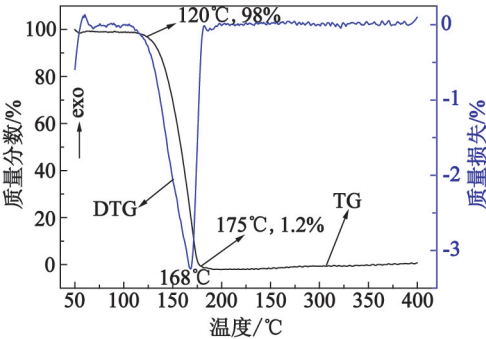


图 3 BTNNA 的 TG-DTG 曲线
Fig.3 TG-DTG curves of BTNNA

从图 2 可以看出,BTNNA 在 93.5 ℃ 有吸热峰,表明其熔点为 93.5 ℃,在 177.4 ℃ 有明显的放热峰,表明其分解温度为 177.4 ℃。从图 3 可以看出,当温度低于 120 ℃ 时失重较少,累积失重仅为 2% 左右;继续升温,最大的失重峰出现在 168 ℃;当温

度达到 175 ℃ 时,失重达 98.8% ,几乎完全失重,仅剩少量的残渣(1.2%)。

4 结论

1)以 NF 和 HA 为原料制备了中间体BTNA,经过硝化合成了目标产物 N,N-二(三硝基乙基)硝胺 (BTNNA),收率 93.6%,并探究了 BTNNA 的较佳合成条件: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{HNO}_3) = 1.0 : 1.8$,反应温度 30 ℃,反应时间 20 min。

2)采用 DSC 和 TG-DTG 研究了 BTNNA 的热分解性能,结果表明,其分解温度为 177.4 ℃,是一种性能较好的含能材料。

参 考 文 献

[1] 陈洪伟,吴晓青,吴艳光. 硝胺炸药颗粒包覆研究及其进展[J]. 天津化工,2009,23(3):9-12.

[2] 陆明,赵国政,聂福德,等. 含吡啶/氨基苯环硝胺炸药的理论设计与合成[J]. 含能材料,2013,21(2):194-199.

LU M,ZHAO G Z,NIE F D,et al. Designs and synthetic routes of nitramine explosives containing pyridine/amino-benzene ring[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013,21(2):194-199.

[3] 陆明,聂福德. 含吡啶环硝胺炸药设计与合成途径探索[J]. 含能材料,2010,18(6):618-622.

LU M, NIE F D. Designs and synthetic routes of nitramine explosives containing pyridine ring [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2010,18(6):618-622.

[4] HU R Z,ZHAO F Q,GAO H X,et al. Thermal safety of 2, 2, 2-trinitroethyl-*N*-nitromethyl amine [J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2013,29(10):2071-2078.

胡荣祖,赵凤起,高红旭,等. 2,2,2-三硝基乙基-*N*-硝基甲胺的热安全性[J]. 物理化学学报,2013,29(10):2071-2078.

[5] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京:科学出版社,1989.

[6] 曹端林,李雅津,杜耀,等. 熔铸炸药载体的研究评述[J]. 含能材料,2013,21(2):157-165.

CAO D L,LI Y J,DU Y,et al. Review on carriers for melt-cast explosives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2013,21(2):157-165.

[7] 王亲会. 熔铸混合炸药用载体炸药评述[J]. 火炸药学报,2011,34(5):25-28.

WANG Q H. Overview of carrier explosive for melt-cast composite explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants,2011,34(5):25-28.

[8] 蔡进华,毛少平,张孝桐. C₄H₄N₈O₁₄ 的晶体与分子结构[J]. 结构化学,1983,2(1):41-45.

CAI J H,MAO S P,ZHANG X T. The crystal structure of

- $C_4H_4N_8O_{14}$ [J]. The Journal of Structure Chemistry, 1983, 2(1): 41-45.
- [9] HU R Z, ZHAO F Q, GAO H X, et al. The thermal safety and a density functional theoretical study on bis(2,2,2-trinitroethyl)-nitramine (BTNNA) [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2013, 36(1): 9-16.
胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 二(2,2,2-三硝基乙基)硝胺的热安全性和密度泛函理论研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 9-16.
- [10] 孟繁义, 董海山, 田野, 等. 混合炸药的氧平衡与能量关系的初步探索[J]. 火炸药, 1983(5): 11-17.
- [11] 王恒生, 张国军, 程艳婷, 等. 固体推进剂中新型含能材料研究进展[J]. 化工科技, 2012, 20(1): 76-80.
WANG H S, ZHANG G J, CHENG Y T, et al. Advances in new energetic materials of solid propellants [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2012, 20(1): 76-80.
- [12] 张斌, 毛根旺, 王赫, 等. 高能复合固体推进剂的研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(4): 17-20.
ZHANG B, MAO G W, WANG H, et al. Research advances in high energy composite solid propellant [J]. Materials Review, 2009, 23(4): 17-20.
- [13] AAS B, KETTNER M A, KLAPÖTKE T M, et al. Asymmetric carbamate derivatives containing secondary nitramine, 2, 2, 2-trinitroethyl, and 2-fluoro-2, 2-dinitroethyl moieties [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 2013(35): 6028-6036.
- [14] 王乾道, 孟繁义, 田野. 用正交试验法由乙炔硝化液制备六号炸药的研究[J]. 火炸药, 1981(6): 21-23.
- [15] 陆明. 乳化炸药氧化剂选择的理论研究[J]. 爆破器材, 2006, 35(4): 4-7.
LU M. Theory study on the selection of oxidizer for emulsion explosive [J]. Explosive Materials, 2006, 35(4): 4-7.
- [16] 王学敏, 许华新, 刘海洲, 等. 混酸硝化法合成二硝酰胺铵及其机理探讨[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(1): 74-77.
WANG X M, XU H X, LIU H Z, et al. Synthesis of ammonium dinitramide by mixed acid nitration method and discussion on its mechanism [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2011, 9(1): 74-77.

Synthesis Improvement and Thermal Properties of Bis(2,2,2-Trinitroethyl)-Nitramine (BTNNA)

LIU Lizhao^①, JIN Xin^②, WANG Pengcheng^①, ZHOU Xinlin^①, LU Ming^①

^①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

^②Refinery Department, SINOPEC Group (Beijing, 100728)

[ABSTRACT] After the synthesis of intermediate product bis(2,2,2-trinitroethyl)-amine (BTNA) with nitroform (NF) and hexamethylenetetramine (HA) as substrates, target compound bis(2,2,2-trinitroethyl)-nitramine (BTNNA) was obtained through a nitration process. With mixed nitric and sulfuric acid as nitrating agent, the yield of BTNNA reached 93.6%. IR and NMR were utilized to characterize the structure of BTNNA. Besides, for the same amount of BTNA, key factors that affected the nitration process, including the mole ratio of mixed acid, reaction temperature, and reaction time, were investigated as well. Results show that the optimum reaction condition is when the mole ratio of concentrated sulfuric acid to fuming nitric acid of 1.0 : 1.8 at 30 °C for 20 min. Thermal properties of BTNNA were also studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry-differential thermogravimetric (TG-DTG). The decomposition temperature is determined to be 177.4 °C, indicating that BTNNA is an energetic explosive with good comprehensive performance.

[KEY WORDS] energetic materials; nitration; bis(2,2,2-trinitroethyl)-nitroamine (BTNNA); thermal decomposition