

文章编号: 1006-9941 (2014)04-0458-04

1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯的合成、表征和性能

宋小兰¹, 王毅², 王晶禹¹, 张景林¹, 焦清介³

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051; 3. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 以赤藓糖醇为原料, 采用硝硫混酸硝化, 制备了 1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯(ETN)。采用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、差热扫描量热法(DSC)以及感度试验方法研究了 ETN 的微观形貌、结构特征、热分解特性、爆轰性能和感度特性。结果表明, ETN 呈无规则薄片状, 具有硝酸酯基炸药的结构特点。在 DSC 曲线中有一个熔化吸热峰和一个宽化的放热峰, 热分解活化能为 $187.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。理论计算得到 ETN 的生成焓($506.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、爆速($8467.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、爆热($8492 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$)和爆压(34.5 GPa)。ETN 的特性落高 H_{50} 为 18.1 cm 、摩擦爆炸百分数为 68%、5 s 延滞期的爆发点为 $208.86 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 感度高于太安(PETN) ($H_{50}=25.3 \text{ cm}$)。

关键词: 军事化学与烟火技术; 1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯(ETN); 热分解; 爆轰性能; 感度

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.006

1 引言

1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯(ETN)是一种典型的固态结晶炸药, 1928 年首次合成^[1]。尽管其合成方法简单, 但作为炸药它极少被关注。这主要是因为作为原料的赤藓糖醇以前很难合成, 导致制备 ETN 的成本昂贵。但随着近代生物技术的发展, 现在食品级的赤藓糖醇已经较易合成, 因此, ETN 的制备成本也大幅降低。

由于 ETN 是为数不多的正氧平衡炸药(按 CO 计算为 +26.48%, 按 CO₂ 计算为 +5.3%), 且熔点低(约 $61 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[1]), 因此, 它极有希望应用于混合炸药以改善各种性能^[2-3], 如添加到含铝炸药中可提高铝粉的装填量; 作为增塑添加剂, 可提高 PBX 炸药的可压性; 替代 TNT 作为液相载体, 改善熔铸炸药的输出能量和力学性能; 另外, 还可以与一些高熔点炸药配合形成低熔点共熔炸药作为熔铸炸药的基体。目前有关 ETN 在炸药中的应用研究很少, 它的各种性能, 如结构参数、爆轰性能、感度特性、安定性特性等只有少量报道^[4-5]。本课题组以 1,2,3,4-丁四醇(Erythritol)

为原料自行合成了 ETN, 并对其进行了微观形貌和结构的表征, 研究了其热分解、感度特性和爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 赤藓糖醇(食品级), 山东滨州三元生物有限公司; 发烟硝酸(A. R.), 浓硫酸(A. R.), 无水乙醇(A. R.), 天津市大茂化学试剂厂。

仪器: S4700 扫描电子显微镜, 日本日立公司; OLYMPUS CX41 显微镜, 杭州图谱光电科技有限公司; X 射线衍射仪, 辽宁丹东东元仪器有限公司; 岛津傅里叶变换红外光谱仪 IRPrestige-21 型, 北京超越未来科技发展有限公司; 梅特勒 FP62 型熔点仪, 北京世计联贸易有限公司; H3.5-10W 落锤式撞击感度仪, WM-1 型摆式摩擦感度仪, 陕西应用物理化学研究所; FCY-1A 型爆发点测定仪, 河南鹤壁鑫泰高科仪器制造公司。

2.2 实验步骤

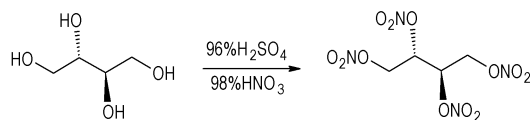
常温下, 将 10 g 赤藓糖醇溶解于 50 mL 浓硫酸中, 待溶解完全后倒入 20 mL 的发烟硝酸中, 维持搅拌 30 min。黄色澄清溶液逐渐变为悬浊液。将该悬浊液倒入 200 mL $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水中搅拌至出现大量乳白色絮状沉淀后, 抽滤得到白色粉状固体。此时, 将产物放入一定质量去离子水中搅拌 30 min 后抽滤。最后, 将

收稿日期: 2013-08-29; 修回日期: 2013-12-25

基金项目: 国家自然科学基金(51206081)

作者简介: 宋小兰(1977-), 女, 副教授, 主要从事火炸药性能测试研究。e-mail: songxiaolan00@126.com

得到的白色粉状固体 50 °C 下干燥 6 ~ 8 h。称量白色产物为 20.6 g, 产率 84%。合成路线见 scheme 1。

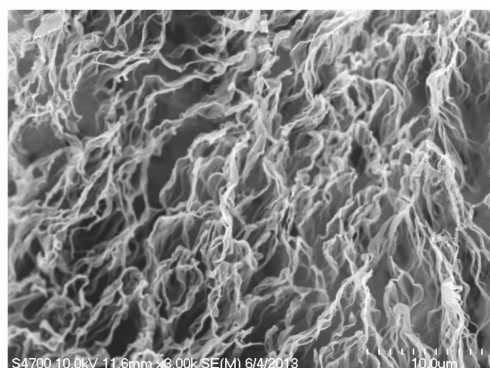


Scheme 1

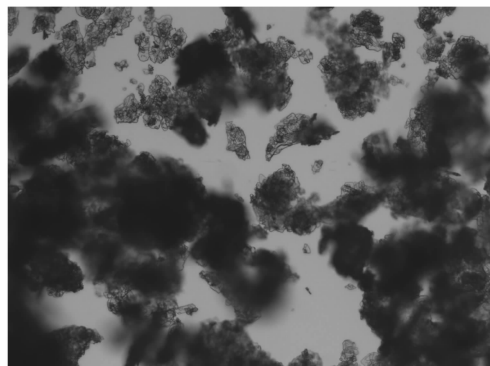
3 结果与讨论

3.1 形貌与结构表征

目前关于 ETN 形貌研究尚无报道。SEM 照片 (图 1a) 显示 ETN 为絮状结构, 光学显微镜 (图 1b) 显示 ETN 为无规则的透明薄片状。初步推测, 这可能是由于 SEM 测试中, 在电子束的轰击下, ETN 发生了部分熔化, 成为了絮状形貌的物质。



a. scanning electron microscope (SEM) image



b. optical microscope photograph

图 1 ETN 的微观形貌

Fig.1 Micro morphology of ETN

图 2 为 ETN 的 X 射线衍射图谱, 其晶体特征非常明显, 但该物质暂时没有标准图谱做对比。图 3 为 ETN 的红外图谱 (IR)。由图 3 可以看出, ETN 的 IR 图谱中有较大峰的波数为: 特征区有 3436, 2985, 2939, 1673, 1629, 1457, 1382 cm⁻¹。指纹区有 1282, 1032, 987, 881, 833, 742, 703, 574 cm⁻¹ 等。其中, 最

强峰为 1673, 1629 cm⁻¹ 的耦合双峰, 是 -NO₂ 的反对称拉伸振动; 其次为 1282 cm⁻¹ 处, 为 -NO₂ 的对称拉伸振动; 再次为 881, 833 cm⁻¹ 处两个耦合双峰, 为 N—O 的拉伸振动频率; 接着为 3436 cm⁻¹ 处 H₂O 的 -OH 的振动吸收频率, 该峰较大, 说明 KBr 中有一定的含水量, 这也部分增强了附近的 C—H 吸收峰, 即 2985, 2939 cm⁻¹ 处耦合双峰。其中, 2985 cm⁻¹ 为 -CH₃ 的反对称拉伸振动频率, 而 2939 cm⁻¹ 处为 -CH₂ 的反对称拉伸振动频率。除上述强峰之外, 还有几个稍弱的吸收峰, 如 1457 cm⁻¹ 为甲基的反对称变形吸收峰, 而 1382 cm⁻¹ 为甲基的对称变形吸收峰。由于 ETN 碳链相对较短, 所以该两处吸收峰较不明显。1032, 987 cm⁻¹ 耦合双峰为 C—O 拉伸振动频率。742, 703 cm⁻¹ 分别为 -NO₂ 的摆动吸收频率和弯曲吸收频率。574 cm⁻¹ 为 -NO₂ 的转动吸收频率。由上述分析可知, ETN 的 IR 吸收图谱中完全包括了硝酸酯类炸药特有的吸收峰。

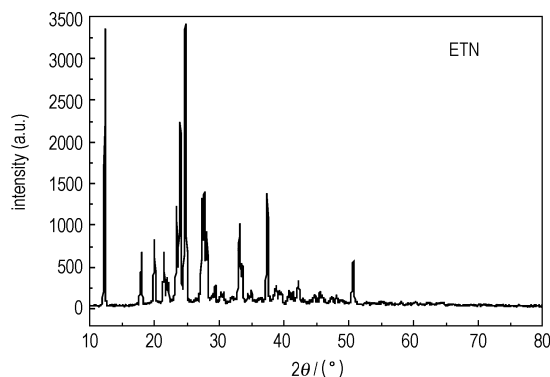


图 2 ETN 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of 1,2,3,4-erythrityl tetranitrate (ETN)

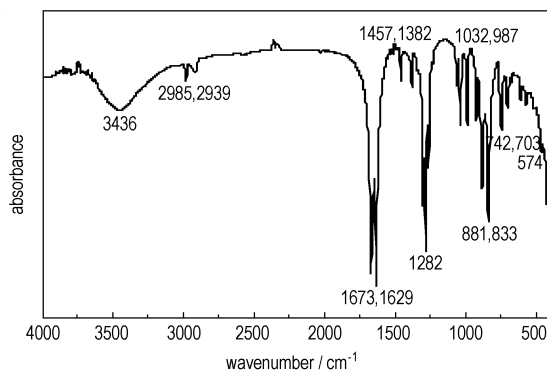


图 3 ETN 的红外图谱

Fig.3 IR spectrum of ETN

3.2 热分析

在不同升温速率下对 ETN 进行了 DSC 测试, 由图 4 可见, ETN 在约 60 °C 出现了一个较大的吸热峰,

对应 ETN 的熔化吸热; 在 200 °C 左右出现了一个中等的放热峰, 对应 ETN 的热分解反应。该放热峰有明显的宽化现象, 说明 ETN 的热分解过程较缓慢。同时, 采用瑞士梅特勒 FP62 型熔点仪, 在升温速率为 $0.7\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 两次熔点测试结果分别为 60.6, 60.7 °C, 重复性好, 与 DSC 中 ETN 的熔化吸热峰接近。并用 Kissinger 方程^[6] 计算了 ETN 热分解的表观活化能, 为 $187.05\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

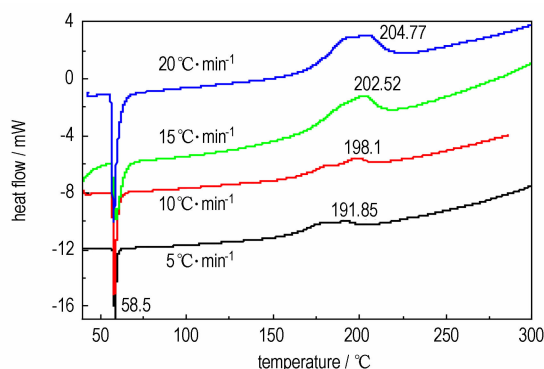


图 4 ETN 的热分析图谱

Fig. 4 Thermal analysis of ETN

3.3 ETN 的爆轰参数

采用键能加和法^[7] 计算了 ETN 的摩尔生成焓 ΔH_f , 计算结果与文献报道值相近^[5]。采用吴雄的 ω - T 法^[7] 计算了 ETN 的爆热 Q 和爆速 D , 采用 Kamlet 公式^[7] 计算了 ETN 的爆压 p , 以上数据与 PETN 数据^[8] 比较, 见表 1。可以看出, ETN 的生成焓 ΔH_f 、爆速 D 、爆压 p 与 PETN 的非常接近, 但其爆热 Q 显著高于 PETN。

表 1 ETN 与 PETN 的爆轰参数

Table 1 Detonation parameters of ETN and PETN

sample	ΔH_f / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Q / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	D / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa
ETN	-506.9	8492	8467.3	34.5
PETN	-538.5	5794	8310	32

Note: ΔH_f is molar enthalpy of formation, Q is explosion heat, D is detonation velocity, p is detonation pressure.

3.4 感度测试

根据 GJB772A-1997 标准 601.2 试验方法^[9], 采用 H3.5-10W 落锤式撞击感度仪, 12 型工具法, 在 2.5 kg 落锤条件下, 测定的 ETN 和 PETN 的特性落高 (H_{50}) 分别为 18.1 cm 和 25.3 cm。根据 GJB772A-1997 标准 601.1 试验方法^[9], 采用 WM-1 型摆式摩擦感度仪, 在

摆角为 $(80 \pm 1)^{\circ}$, 正压力为 $(2.45 \pm 0.01)\text{ MPa}$ 条件下, 测试的 ETN 和 PETN 的爆炸百分数分别为 68% 和 40%。以上结果表明 ETN 的机械感度高于 PETN。

采用 GJB772A-1997 中方法 606.1^[9] 测试了 5 s 延滞期的爆发点。通过测试 199, 204, 209, 214, 219, 224 °C 六组温度下的爆发延滞期, 根据式 (1) 采用最小二乘法拟合出 $\ln t - 1000/T$ 之间的关系 (图 5)。利用该关系求得 ETN 5 s 延滞期的爆发点温度为 208.86 °C。采用同样方法测 PETN 的 5 s 延滞期爆发点温度为 225.56 °C。这说明 ETN 的热感度略高于 PETN。

$$\ln t = \frac{E}{RT} + \ln C \quad (1)$$

式中, t 为爆发延滞期, s; C 为与试样成份有关的常数; E 为试样的表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为爆发温度, °C。

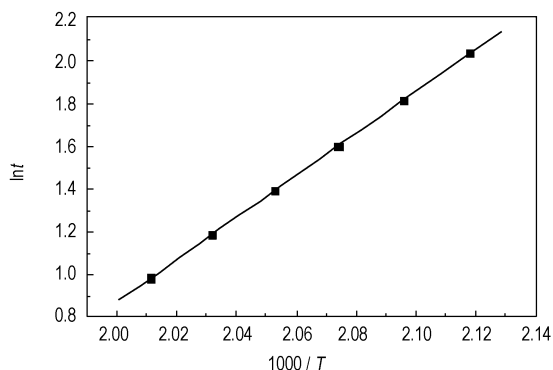


图 5 ETN 爆发点实验中 $\ln t - 1000/T$ 曲线

Fig. 5 Curve of $\ln t - 1000/T$ of ETN in bursting point test

4 结 论

(1) 采用赤藓糖醇为原料, 一步硝化法制备了 ETN。对其进行了 SEM、XRD 和 IR 分析。所制备的 ETN 在 SEM 下为絮状结构, 在光学显微镜下, 为无规则透明薄片状; 在 XRD 图谱中具有明显的衍射峰, 为晶体物质; IR 图谱中完全包括了硝酸酯类炸药特有的吸收峰。

(2) 对 ETN 进行了热分析, 发现其 DSC 图谱在 60 °C 附近出现了一个明显的吸热峰, 对应其熔化吸热; 其热分解峰出现在 200 °C 左右, 并且有明显的宽化; 采用 Kissinger 方程计算了热分解的表观活化能为 $187.05\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。分别计算了 ETN 的摩尔生成焓 $\Delta H_f = 506.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 爆热 $Q = 8492\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 爆速 $D = 8467.3\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 $p = 34.5\text{ GPa}$ 。

(3) 测得 ETN 和 PETN 的特性落高 (H_{50}) 分别为 18.1 cm 和 25.3 cm, 爆炸百分数分别为 68% 和 40%, 5 s 延滞期爆发温度分别为 208.86 °C 和 225.56 °C。说明 ETN 的感度略高于 PETN。

参考文献:

- [1] Bergeim F H. Production of erythritol tetranitrate: US Patent US1691954A[P], 1928.
- [2] 张学梅, 董海山, 孙杰, 等. TNAZ/ANTA 最低共熔物的制备与性能[J]. 含能材料, 2013, 20(5): 555-559.
ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, SUN Jie, et al. Preparation and properties of lowest eutectic mixture TNAZ/ANTA[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 20(5): 555-559.
- [3] 赵省向, 戴致鑫, 张成伟, 等. DNTF 及其低共熔物对 PBX 可压性的影响[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 39-42.
- [4] Kunzel M, Yan Q I, Selesovsky J, et al. Thermal behavior and decomposition kinetics of ETN and its mixtures with PETN and RDX[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI 10.1007/s10973-013-3265-2.
- [5] Oxley J C, Smith J L, Brady J E, et al. Characterization and analysis of tetranitrate esters[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37: 24-39.
- [6] Blaine R L, Kissinger H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 540: 1-6.
- [7] 周霖. 爆炸化学基础[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2005.
- [8] 张杏芬. 国外火炸药原料性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1989.
- [9] GJB/772A-1997, 炸药实验方法[S].

Synthesis, Characterization of 1,2,3,4-Erythrityl Tetranitrate

SONG Xiao-lan¹, WANG Yi², WANG Jing-yu¹, ZHANG Jing-lin¹, JIAO Qin-jie³

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: 1,2,3,4-Erythrityl tetranitrate (ETN) was prepared by using erythritol as raw material and the fuming nitric acid and concentrated sulfuric acid as nitrating agent and catalyst, respectively. It was characterized by optical microscope, scanning electron microscope (SEM), X-Ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and sensitivity tests. Results show that ETN is random lamelliform and has an endothermic peak (melt) and a broadening exothermic peak in thermal decomposition and its activation energy is 187.05 kJ · mol⁻¹. The theoretical calculation shows the formation heat is 506.9 kJ · mol⁻¹, and detonation velocity is 8467.3 m · s⁻¹, and detonation heat is 8492 J · g⁻¹, and detonation pressure is 34.5 GPa. The H_{50} of ETN is 18.1 cm, the frictional explosive percent is 68% and the 5 s explosive point is 208.86 °C, which is more sensitivity than PETN.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; 1,2,3,4-Erythrityl tetranitrate (ETN); thermal decomposition; detonation performance; sensitivities

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.006