

文章编号: 1006-9941(2000)04-0168-03

# 贮存 35 年的三硝基乙基 - N - 硝基甲胺 的性质研究

白景瑞, 金韶华, 松全才

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 利用仪器分析了贮存 35 年的三硝基乙基 - N - 硝基甲胺(TNEMA)的化学结构、组成, 利用差热分析技术研究了 TNEMA 的热分解, 利用卡斯特落锤仪测定了撞击感度。结果表明, 贮存了 35 年的 TNEMA 的化学结构、组成以及化学动力学性质都没有明显的变化, 化学稳定性较好。

**关键词:** 三硝基乙基 - N - 硝基甲胺; 稳定性; 动力学参数

**中图分类号:** TQ564.4<sup>+</sup>2; O623.737

**文献标识码:** A

## 1 引言

三硝基乙基系列的硝胺炸药具有优良的爆炸性质<sup>[1]</sup>。三硝基乙基 - N - 硝基甲胺(TNEMA)是该系列化合物中化学结构最简单的, 能量接近 RDX, 撞击感度较低, 可塑性好, 原料来源广泛, 合成工艺简单。我们实验室曾对贮存 11、15、17 年的 TNEMA 的性质变化进行过研究, 发现在贮存期内, TNEMA 的性质没有发生明显的变化。近来又对贮存 35 年的 TNEMA 进行了化学结构分析及化学动力学研究, 以了解 TNEMA 在贮存过程中的化学稳定性。

## 2 实验部分

**样品:** TNEMA, 白色晶体, 1965 年制备, 装于试剂瓶中(用塑料盖盖住), 存放于室外仓库, 库内年温度变化范围大致为 -10 ~ 38 °C。

热分解唯象动力学研究使用 PCR-1 型差热分析仪, 开口铝制样品池, 60  $\mu$ l, 静态空气气氛。热分解表观活化能  $E$  由 Kissinger 和 Ozawa 方法计算得到。

撞击感度测定使用卡斯特落锤仪, 标准撞击装置, 样品用量为 (50  $\pm$  2) mg, 锤重 10 kg, 落高 25 cm, 每 25 发为一组, 以爆炸百分数表示其感度。

收稿日期: 2000-06-12; 修回日期: 2000-08-31

**作者简介:** 白景瑞(1942-), 女, 副教授, 从事炸药专业和精细化工专业的教学、科研工作。发表论文数篇, 编译《实验室低温硝化》、《精细化工辞典》等著作。

红外光谱仪: 岛律 IR-408 型; 元素分析仪: Carlo Erba 1102 型; 核磁共振(<sup>1</sup>HNMR): Varian 200 MHz; 质谱分析: Finnigan MAT TSQ-450。

## 3 结果和讨论

利用 Heraeus CHN 快速分析方法分析了贮存 35 年的 TNEMA 的 C、H、N 元素含量, 结果列于表 1 中。为对比, 在表 1 中还列出了贮存 11 年、15 年 TNEMA 的元素含量。

表 1 不同贮存时期的 TNEMA 的 C、H、N 元素含量

贮存时间/年	after a long term storage			%
	C/%	H/%	N/%	
11	15.50	2.79	29.26	
15	—	1.99	29.06	
35	15.37	2.06	28.46	
理论计算值	15.06	2.09	29.29	

表 1 的数据表明, 经过不同贮存期, TNEMA 的元素含量变化并不大。以贮存 35 年的样品为例, 与理论计算值相比, C 的含量变化为 0.31%, H 的含量变化为 -0.03%, N 的含量变化为 -0.83%。

用质谱仪对贮存 35 年的 TNEMA 进行了分析, 结果表明, 贮存 35 年的 TNEMA 与新合成的及贮存 11 年的样品一样, 得到了明显的分子离子峰 MS(CI/CH<sub>4</sub>): [M + H]<sup>+</sup>240 及主要碎片峰 MS(CI/CH<sub>4</sub>): [M - NO<sub>2</sub> - H]<sup>+</sup>192。

对贮存35年的TNEMA进行了核磁共振分析,与新样品对比,在其谱图上出现两个峰,分别为 $^1\text{HNMR}$  (2 000 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 3.549 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.267 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 与贮存11年的样品 $^1\text{HNMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , ppm): 3.54 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.53 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ) 基本一致。

对贮存35年的TNEMA进行了红外光谱分析,其谱图在 $800\text{ cm}^{-1}$ 处存在吸收峰,对应于N—O键的伸缩振动;在 $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ 处存在吸收峰,对应于C— $\text{NO}_2$ 的反对称伸缩振动;在 $1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 处存在吸收峰,对应于C— $\text{NO}_2$ 的对称伸缩振动;在 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处存在吸收峰,对应于N— $\text{NO}_2$ 的反对称伸缩振动;在 $1\ 280\text{ cm}^{-1}$ 处存在吸收峰,对应于N— $\text{NO}_2$ 的对称伸缩振动;在 $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处存在吸收峰,对应于 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动。

以上的分析结果表明,贮存35年的TNEMA无论是化学成分还是结构都没有明显的变化。

利用差热分析(DTA)技术研究了贮存35年的TNEMA的热分解特性,并对其进行了热分解唯象动力学分析。贮存35年的TNEMA的热分解曲线有两个峰, $84\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )的吸热峰,对应于TNE-MA的融化; $167\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )的放热峰,对应于其放热分解。贮存35年后热分解曲线特征没有改变。对热分解曲线进行热分解唯象动力学处理,结果列于表2,为便于对比,在表2同时列出了新样品、贮存15年样品数据,以及新样品用布氏计法<sup>[2]</sup>得到的数据。

表2 长贮后的TNEMA的热分解表观活化能

Table 2 Apparent activation energy of thermal decomposition of TNEMA samples after a long term storage

TNEMA	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
新样品	108.29 <sup>1)</sup>	172.80 <sup>3)</sup>
贮存15年	111.27 <sup>1)</sup>	
贮存35年	135.17 <sup>2)</sup>	

注: 1) 利用DSC技术研究结果; 2) 利用DTA技术研究结果; 3) 布氏计法得到的数据。

由表2的数据可看出,由于新样品和贮存15年的样品的热分析方法与储存35年的样品所用方法不同,升温速率也略有不同,热分解峰温略有不同;不同贮存期的活化能数据均处于同一数量级。因此可以认为,贮存35年的TNEMA的热分解动力学特性没有显著的变化。

不同贮存期的TNEMA进行撞击感度试验,结果发现,新合成样品的爆炸百分数为58%,贮存17年的TNEMA的爆炸百分数为64%,贮存35年样品的爆炸百分数为60%,也没有明显变化。因此认为该化合物化学稳定性较好。

## 参考文献:

- [1] Жуков Б П. Энергетические Конденсированные Системы[M]. Москва, "Янус-К", 1999, стр. 555 - 556.
- [2] 松全才. 炸药理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982, 第四章.

## A Study of Trinitroethyl-N-nitromethylamine after 35 year's Storage

BAI Jing-rui, JIN Shao-hua, SONG Quan-cai

(School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Trinitroethyl-N-nitromethylamine (TNEMA) is well known as a powerful nitramine and was studied widely in the 1960's. We have studied a sample TNEMA stored for 35 years and want to estimate the change of its properties after a long term storage.

For this aim, the chemical structure of TNEMA has been determined by IR,  $^1\text{HNMR}$ , MS determination and elemental analysis. The obtained results are as follows: compared with the new synthesis sample, there are two new peaks (2 000 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm): 3.549 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.267 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ) in  $^1\text{HNMR}$  spectrogram for 35-year stored TNEMA, which is similar to those of TNEMA

stored for 11 years.

MS data demonstrate that both 11-year stored and 35-year stored TNEMA have the same molecular-ion peak and main fragmental peak as the new synthesized sample. And elemental analysis show the same CHN content for long storage and new synthesized sample.

The study of thermal decomposition of TNEMA samples demonstrates that the apparent activation energy of thermal decomposition is of the same order for storage and new synthesized samples. A determination of impact sensitivity of samples with the help of Kast hammer gives next result: percent of explosion is 58% ,64% ,60% respectively for the samples of a new synthesis, 17-year and 35-year storage.

Basing on the data described above, we can obtain the conclusion that TNEMA is a quite thermally stable nitramine, because its chemical structure and kinetic parameters have not changed after a long term storage.

**Key words:** trinitroethyl-N-nitromethylamine (TNEMA); stability; kinetic parameters

## 征 稿 启 事

### 1 征稿内容:

- \* 炸药的合成与应用;装药、成型、加工及探伤技术;
- \* 推进剂、火工药剂、枪炮药技术、烟火剂和烟火技术;
- \* 含能材料用聚合物、增塑剂及其相关物的合成与应用;
- \* 复合含能材料的配方研制及相关科学技术;
- \* 含能材料的理化分析和检测;安定性、相容性以及储存寿命研究;
- \* 含能材料的安全性能及对外界刺激的响应;
- \* 炸药的爆轰性能和爆轰过程的研究;
- \* 含能材料的环境适应性和力学性能;
- \* 含能材料的热化学和反应动力学;
- \* 与含能材料有关的安全防护和环境保护技术;爆炸技术及其应用;
- \* 与本刊学科、专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道性文章。

### 2 征稿要求:

- \* 论点明确,数据真实可靠。稿件一式两份,均为打印稿,最好能同时提供软盘,格式为\*.TXT。每篇文章(包括图表、公式、表格和文献等)以不超过6000字为宜,研究简报最好不要超过3000字。
- \* 来稿请一律附上中、英文摘要,研究论文的英文摘要可稍加详细点明主要结果和结论;插图图名和文字标注以及表格的题目请用中、英文对照标注;列出3~8个关键词及其英文译文。
- \* 使用法定计量单位,所用的量和单位的符号一律以GB3100~GB3102-93为准;参考文献书写格式遵照GB7714-87《文后参考文献著录规则》执行。

### 3 来稿凡属省、部级以上自然科学基金资助项目和国家重点攻关项目者,请在首页处加上脚注并注明项目编号,并附上基金项目批准书的复印件。课题曾获奖者请附上获奖证明复印件。为防止稿件涉及本单位秘密,请附单位审查证明。

### 4 来稿请提供中图分类号(根据《中国图书馆分类法》第四版)。

### 5 来稿请附作者简介,格式如下:姓名(出生年-),性别(民族),籍贯,职称,学位,研究方向及论文篇数。请勿一稿两投。

### 6 来稿请寄“四川省绵阳市919信箱301分箱《含能材料》编辑部”,邮政编码621900,电话:(0816)2485362。