

文章编号: 1006-9941(2004)05-0305-04

1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的性能及应用研究进展

李吉祯, 樊学忠, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 概述了1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的物化性能、热安定性、低共熔性、爆轰性能、结晶性能、安全性能等,重点介绍了TNAZ近些年来在军事(包括发射药、高能熔铸炸药及推进剂等)和民用(包括汽车安全气囊和灭火设备)领域的应用研究进展。并对今后的研究进行了设想。

关键词: 有机化学; 高能量密度材料; 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ); 性能; 应用

中图分类号: O622.7

文献标识码: A

1 引言

1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)是具有四员氮杂环结构的多硝基化合物,具有能量高、熔点低、分解点高、密度大、稳定性好、感度适中、不吸潮、增塑性好、基本无毒等优点,有望成为发射药、熔铸炸药及固体推进剂组分的理想材料,预估其应用前景广阔。美国陆军武器研究发展工程中心(ARDEC)把它列入了“更高能量炸药计划”,美国国防部也将之同CL-20一起列入了“国防部关键技术计划”^[1],正在扩大合成和进行武器应用试验。其他国家(如英、法、俄、中等)对TNAZ的合成、基本物理参数、热安定性及其相关应用也进行了研究,并取得了一定的成果。本文就其物化性能及其应用和最新进展进行了综述。

2 TNAZ 单质炸药的研究进展

2.1 合成研究

1983年美国氟化学公司(Fluorochem. Inc.)的Archibald等人^[2]首次在实验室内合成出TNAZ。国内西安近代化学研究所首次合成了TNAZ,鉴定了其结构,测定了其部分理化及爆炸性能^[3]。1983年最初合成的TNAZ^[4],在产率尚不足20%的情况下,要付出1 200 kg三废量/1 kg TNAZ的代价,且其中包含大量难处理的卤化物溶液。美国通用航空喷气分公司与洛斯·阿拉莫斯国家实验室合作,用该实验室发明的新

合成法进行中试,取得了总产率57%,三废量120 kg/1 kg TNAZ的成效。如果将醋酸/醋酐循环利用,溶剂回收,三废量能降到15.7 kg/1 kg TNAZ。该工艺经进一步改进后,三废量有望降至3.7 kg/1 kg TNAZ^[4]。

2.2 物化性能

TNAZ为白色晶体,易溶于丙酮、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、乙腈,微溶于乙醇、冰醋酸、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳,不溶于水、乙醚、甲苯^[5]。TNAZ的熔点为99.7~100.7℃(温台法测定),熔化焓和熔化熵分别为 $(30.31 \pm 0.30) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $(80.7 \pm 0.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 适于蒸汽加热浇注成型。TNAZ结构紧凑,密度 $(1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 高,与HMX、RDX等均在同一水平上^[5]。

在TNAZ的四员环中,其高张力的环结构为其内能贡献了 $154.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,此能量赋予该化合物优良的性能,使其能量水平接近HMX而比TNT高出近40%,单元比冲 $(2 682 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$ 高于HMX等常见高能量密度材料。

2.3 热安定性

TNAZ的热安定性优于RDX。在高真空中($< 1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$)用0.5 g TNAZ于100℃进行热稳定性试验,持续48 h,放出气体量约为0.11 cm³,与常用炸药放出气体量相当。热分解反应的表现活化能和指前因子分别为 $133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $10^{9.8} \text{ s}^{-1}$ ^[6]。张教强等人^[7]对TNAZ与几种材料的相容性作了相关研究,认为,TNAZ与HMX和RDX的相容性较好,与NC及C₂的相容性较差,与NG不相容。

TNAZ的热安定性是近几年国内外研究的热点,自1998年至今,CA上已收录了20余篇关于TNAZ热

收稿日期: 2004-02-25; 修回日期: 2004-04-23

作者简介: 李吉祯(1980-),男,硕士研究生,主要从事固体推进剂应用研究。e-mail: jizhenli@126.com

分解研究的文献^[8~10]。Yu C L 等人^[10]利用量子化学从头计算法,计算了 TNAZ 在 1 500 K 下的生成焓,结合原有 750 ~ 1 000 K 下的数据,得出初始分解产物为 CO₂、N₂ 和 H₂,而震激管中小样的最终反应产物为 CO、HCN、CH₂O 和 NO。

2.4 低共熔性

TNAZ 能与多种含能材料形成二元或多元低共熔物,且与大部分常用炸药组分相容。用 DSC 法测得 TNAZ 基二元低共熔体系的共熔点及其组成见表 1。

表 1 TNAZ 基二元低共熔体系的共熔点及组成^[11~16]

Table 1 The eutectic temperatures and components of binary eutectic systems with TNAZ

system	TNAZ/TNT		TNAZ/ PETN	TNAZ/ Tetryl	TNAZ/ DNTF	TNAZ/TNB			TNAZ/ADNAZ		TNAZ/ONDNAZ	
the eutectic temperatures/°C	57.3	60.6	90.4	79.95	79.15	68.4	63.6	62.0	75.4	74.2	83.4	82.3
TNTZ% (mol%)	32.5	35.3	79.2	53.9	59.5	53.4	47.8	45.6	63.8~64.9	61.7~64.0	58.4~63.0	60.1~64.8

由表 1 可看出,通过调整两者的质量比例,即可获得不同能量,不同熔点的共熔体系。

2.5 爆轰性能

Suceska 等人^[17]运用 EXPLO5 软件计算了 TNAZ 的爆轰性能,其爆速为 8 730 m·s⁻¹,爆压为 3.72 × 10⁴ MPa,接近 HMX,而高于其他常用含能材料(如 RDX、PETN、TNT 等),其爆温和爆热均高于其他含能材料。

在洛斯·阿拉莫斯国家实验室进行的爆热测量表明,TNAZ 的爆热是(6 134 ± 63) J·g⁻¹(我们的测量结果为 6 191 J·g⁻¹),与 HMX(6 192 J·g⁻¹)、PETN(6 234 J·g⁻¹)爆热相当,明显高于 TNT 的爆热(4 561 J·g⁻¹)^[5]。

2.6 安全性能

美国对 TNAZ 的安全性能进行了系统的测试。用标准的小型感度试验表征 TNAZ,结果表明,其冲击感度和摩擦感度均远低于 HMX 和 RDX,安全性能良好。热爆炸临界温度为 511 K,优于 RDX(482 K),差于 HMX(541 K)^[6]。

Aubert 等^[18]在向熔铸 TNAZ 炸药中添加硝基芳香胺后发现,一定量的硝基芳香胺可降低 TNAZ 的撞击感度 5% ~ 25%,*N*-甲基对硝基苯胺降感效果最佳。美国 Dawson 等人^[19]已申请专利,把涂有用以降低撞击感度包覆层的 TNAZ 混入某些化合物中,此化合物的撞击感度也相应下降。这也为 TNAZ 的应用开辟了新路径。

3 TNAZ 的应用研究进展

3.1 TNAZ 在发射药配方中的应用研究

国外研究者^[20]计算过 TNAZ 单元推进剂的火药

力在 1 357 ~ 1 399 J·g⁻¹之间,火焰温度在 4 259 ~ 4 466 K 之间,接近火药力大于 1 400 J·g⁻¹,火焰温度小于 3 500 K 的下一代发射药的指标,为下一代发射药的研究提供了基础。

美国匹克汀尼兵工厂于 1998 年申请了关于新型发射药配方的专利^[21]。他们发明的多个配方能量都在 1 300 J·g⁻¹以上,其中有两个是 TNAZ 基的。

配方 1: AMMO/BAMO 24, TNAZ 76 (质量百分数); 配方 2: AMMO/BAMO 20, TNAZ 76, BDNPA/F 4 (质量百分数); 其火药力分别为 1 309、1 335 J·g⁻¹,火焰温度为 3 321、3 475 K,冲击感度分别为 20、40 cm。

TNAZ 可作为氧化剂(替代 RDX)和增塑剂,用于 LOVA 发射药中^[22],大大提高发射药的性能,经计算,火药力可提高达 10%。

3.2 TNAZ 在高能炸药配方中的应用研究

TNAZ 在熔铸炸药中的应用有两类,一类是低共熔配方,另一类是复合配方。在研究其低共熔性的基础上,美国试验得出了数种可熔铸的 TNAZ 配方。包括含 TNB(1,3,5-三硝基苯)、TNT、MNA(*N*-甲基-对硝基苯胺)、DNA(2,4-二硝基苯胺)、CAB(醋酸丁酸纤维)、ADNAZ(*N*-乙酰基-3,3-二硝基氮杂环丁烷)以及 NDNAZ(1-亚硝基-3,3-二硝基氮杂环丁烷)的配方。对这些配方进行了物化性质、热化学分析、感度等一系列测试,得出含芳香胺的 MNA、DNA 的配方可能是有前途的熔铸炸药配方;含 ADNAZ 的配方也是具有某些潜力的。

最近研究的 TNAZ/CAB 可熔铸炸药有一定的进展^[23]。在约 115 °C 熔化的 TNAZ 中加入 1% ~ 5% 的 CAB,经搅拌完全溶解在 TNAZ 中。冷却固化时发现

晶体结构比铸状纯的 TNAZ 细得多。这增大了药柱的密度和机械强度,也改善了撞击感度。在这种基质中还可加入其它的高能炸药(如 TNT、TNB、RDX、HMX)和热塑性粘合剂(如 BAMO/AMMO、Hytrel、Estane),进一步制成复合炸药,可以压装到接近理论密度。

美国在匹克汀尼兵工厂论证试验了以 TNAZ 和 CL-20 为基的五个压装炸药配方,并对其性能作了测试和比较。美国现已制成了高质量的压装药柱,如 PAX-16 等已经实际应用。

在 TNAZ 基压装 PBX(聚合物粘结炸药)方面, Simpson 等人^[24]在劳伦斯·利佛莫尔国家实验室已研究过六种配方。加拿大国防部最近研制出一种新的 PBX 配方,并对其安全性能进行了测试^[25]。

3.3 TNAZ 在多燃速层推进剂中的应用研究

TNAZ 可应用于具有不同燃速层的多层高能推进剂配方中^[21-24,26],其配方范围是热塑性弹性体成分 5%~30%、高能填充物 7%~95% 和增塑剂成分 4%~7%。

多层高能推进剂分别以 CL-20、TNAZ、RDX 及它们的混合物作为填料,以 TNAZ、BTTN、TMETN、TEGDN、BDNPA/F、Me NENA、Et NENA 及其混合物作为增塑剂来研究的。第一级为高燃速层,第二级为低燃速层,燃速比至少为 2:1。高低燃速层分别以 CL-20 和 RDX 为基,与热塑性弹性体粘结混合而成。该类配方的推力均大于 $1\ 300\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3.4 TNAZ 在民用领域的应用研究

德国研究者将 TNAZ 应用于汽车安全气囊中^[27],发现 TNAZ 在安全气囊的发动机中作为含氮非金属材料易燃点火物,点火迅速,成气量大,效果明显。另外, TNAZ 应用在某种灭火设备中作为气体发生材料^[28],在 $160\sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 下燃烧,放出气体以抑制火势。

4 TNAZ 研究展望

TNAZ 是近年来大力发展的氮杂环丁烷类高能密度材料之一。目前,国际上对 TNAZ 的应用研究已深入到战斗部、发射药等多个领域,但在火箭固体推进剂中的应用研究尚未开展。TNAZ 分子中不含氯(即保证燃烧产物无烟),且具有能量高、感度低等一系列的优点,满足推进剂高能、低特征信号、钝感等要求,能成为良好的推进剂组分。

今后 TNAZ 的研究应着重以下几方面:

(1) 进一步优化、完善合成工艺,大幅度降低成本。

(2) 建议继续对其进行性能研究,为更广泛的应用打好基础。

(3) 继续研究 TNAZ 在发射药、高能炸药配方中的应用,以 TNAZ 代替 TNT、RDX 等硝胺炸药,表征他们的性能。

(4) 尝试 TNAZ 在固体推进剂中应用,探索 TNAZ 对固体推进剂各项性能的影响规律,以期设计出性能更优良的推进剂配方。

参考文献:

- [1] Borman S. Advanced energetic materials emerge for military and space applications[J]. *Chemical & Engineering News*, January 17, 1994: 18-22.
- [2] Arichibald T G, Gilardi R, Baum K, et al. Synthesis and X-ray crystal structure of 1,3,3-trinitroazetidine[J]. *J. Org. Chem.*, 1990, 55(9): 2920-2924.
- [3] 张教强,朱春华,马兰. TNAZ 炸药的合成[J]. *火炸药学报*, 1998, 21(3): 25-26.
ZHANG Jiao-qiang, ZHU Chun-hua, MA Lan. Synthesis of 1,3,3-trinitroazetidine for explosives[J]. *HUOZHAYAO XUEBAO*, 1998, 21(3): 25-26.
- [4] Coburn M D, Hiskey M A, Thomas G A. Scale-up and waste-minimization of the Los Alamos process for 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ)[J]. *Waste Management (Oxford)*, Volume Date 1997, 1998, 17(2/3), 143-146.
- [5] 张教强. 氮杂环丁烷硝基衍生物的合成、表征及非等温反应的力学研究[D]. 北京:北京理工大学,1998.
- [6] ZHANG Jiao-qiang, HU Rong-zu, ZHU Chun-hua, et al. Thermal behavior of 1,3,3-Trinitroazetidine[J]. *Thermo-chim, Acta*, 1997, 298: 31-35.
- [7] 张教强,胡荣祖. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷与几种材料的相容性[J]. *含能材料*, 2001, 9(2): 57-59.
ZHANG Jiao-qiang, HU Rong-zu. A study on compatibility of 1,3,3-trinitroazetidine with some materials[J]. *Hanneng Cailiao*, 2001, 9(2): 57-59.
- [8] Oxley J, Smith J, ZHENG W Y, et al. Thermal decomposition pathways of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ), related 3,3-dinitroazetidium salts, and ^{15}N , ^{13}C , and ^2H Isotopomers[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(24): 4375-4383.
- [9] Anderson K, Homsy J, Behrens R, et al. Mechanistic and kinetic studies of the thermal decomposition of TNAZ and NDNAAZ[A]. CPIA Publication[C], 1997. 37-51.
- [10] Yu C L, Zhang Y X, Bauer S H. Estimation of the equilibrium distribution of products generated during high temperature pyrolyses of 1,3,3-trinitroazetidine; thermochemi-

- cal parameters[J]. *THEOCHEM*, 1998, 432(1): 63–68.
- [11] Chapman R D, Kondracki P A, Powers T M, et al. Phase behavior in TNAZ-based and other explosive formulations [A]. Proceedings of International Symposium on Energetic Materials Technology[C], Phoenix, 1995. 192–197.
- [12] McKenney R L Jr., Stevens W E, et al. Binary phase diagram series: 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ)/2,4,6-trinitrotoluene (TNT) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1998, 16(4): 245–278.
- [13] McKenney R L Jr., Stevens W E. Binary phase diagram series: 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ)/1,3,5-trinitrobenzene (TNB) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(4): 241–273.
- [14] McKenney R L Jr., Stevens W E. Binary phase diagram series: 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ)/N-Acetyl-3,3-dinitroazetidine (ADNAZ) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17(2&3): 113–140.
- [15] McKenney R L Jr., Stevens W E. Binary phase diagram series: 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ)/N-nitroso-3,3-dinitroazetidine (ONDNAZ) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2002, 20(4): 291–308.
- [16] Jalovy Z, Zeman S, Sucaska M. 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ) (Part I. Synthese and properties) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19: 219–239.
- [17] Sucaska M, Zeman S, Rajic M. Theoretical prediction of TNAZ detonation properties [A]. New Trends in Research of Energetic Materials [C]. Proceedings of the Seminar, 4th, Pardubice, Czech Republic, Apr. 11–12, 2001. 308–318.
- [18] Aubert S A, McKenney R L Jr.. Reduced shock sensitivity of melt cast TNAZ explosives by addition of nitroaromatic amines [P]. U. S. US 5997668, 1999.
- [19] Dawson R E. High-energy explosive formulations having reduced susceptibility to impact and sympathetic detonation due to shock forces [P]. WO 9816485, 1998.
- [20] Simmons R L. Guidelines to higher energy gun propellant [A]. ICT [C], 1996. 22-1–22-16.
- [21] Manning T, Prezelski J, Moy S, et al. High-energy propellant containing oxetane thermoplastic elastomer binder [P]. WO 9821168, 1998.
- [22] Volk F, Bathelt H. Energetic materials and their influence on the energy-output of propellants [A]. Theory and Practice of Energetic Materials [C]. Shenzhen, Peop. Rep. China, 1997. 341–349.
- [23] Capellos C, Travers B E. High-energy melt cast propellants [P]. U. S. US 5717158, 1998.
- [24] Simpson R L, Urtiew P A, Tarver L M. Shock initiation of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) [A]. AIP Conf. Proc., [C], 1996. 883–886.
- [25] Ampleman G, Brousseau P, Thiboutot S, et al. Insensitive melt-cast plastic-bonded explosives containing energetic polyurethane thermoplastic elastomer binders [P]. Eur. Pat. Appl. EP 1167324, 2002.
- [26] Strauss B, Manning T, Prezelski J P, et al. Manufacture of multi-layer high energy propellants having dissimilar burning rate layers [P]. US 5690868, 1997.
- [27] Mangum M G, Quart D C. Combustible igniter composition for solid propellants for airbag inflation containing high-melting-point organic binders [P]. U. S. Pat. Appl. Publ. US 20010017175, 2001.
- [28] Lewis D J, Olander D E, Magenot M C. Gas generating device [P]. WO 2002022214, 2002.

Review on the Properties and Applications of 1,3,3-Trinitroazetidine

LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, WANG Bo-zhou

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The properties of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) (physic-chemistry, thermal stability, eutectic, detonation, crystal and safety properties) are reviewed, the latest progresses on the military (such as gun propellants, melt cast explosives, and propellants) and civil (such as inflating airbags and fire-extinguishing devices) applications in recent years of TNAZ are introduced in detail. It is consisted that the properties of TNAZ are superior, and TNAZ is one of the most prosperous high energy density materials currently. And the suggestions are also proposed for future studies of TNAZ.

Key words: organic chemistry; high energy density material; 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ); property; application