

文章编号: 1006-9941(2015)05-0438-05

## 四硝基甘脲的合成工艺改进及热分析

郑志花, 王建龙, 李永祥, 王艳红, 曹端林

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 以尿素和乙二醛为原料, 在盐酸催化下经微波加热制得甘脲(GU), 用发烟硝酸酞对 GU 硝化合成了四硝基甘脲(TNGU)。考察了反应温度、反应时间和发烟硝酸用量等对硝化反应过程的影响。采用红外光谱、核磁共振光谱及元素分析对 TNGU 结构进行了表征, 用 DSC 对其进行了热分析, 用 Kissger 和 Ozawa 法确定了 TNGU 的反应动力学参数, 估算了热爆炸临界温度( $T_b$ )及热分解反应的活化熵变( $\Delta S^\ddagger$ )、活化焓变( $\Delta H^\ddagger$ )和活化吉布斯自由能变化值( $\Delta G^\ddagger$ )。结果表明, TNGU 的较佳合成工艺条件为: GU 5 g 时, 发烟硝酸 70 mL, 酞酸酞 35 mL, 反应温度 25 ~ 30 °C, 反应时间 4 h, TNGU 收率为 84% (以 GU 计)。此工艺较文献废酸液量减少 30 mL, 硝化时缩短 4 h。TNGU 的  $T_b$  为 465.34 K,  $\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$  和  $\Delta G^\ddagger$  分别为 171.46 J · mol<sup>-1</sup>、195.00 kJ · mol<sup>-1</sup> 和 194.99 kJ · mol<sup>-1</sup>, TNGU 的热分解为放热熵增的过程。

**关键词:** 含能材料; 四硝基甘脲; 甘脲; 硝化; 热分解

**中图分类号:** TJ55; O625.65

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.007

## 1 引言

四硝基甘脲(TNGU)属于咪唑类炸药<sup>[1]</sup>, 由我国炸药合成专家彭忠吉等<sup>[2]</sup>于 1965 年首次合成, 它具有密度高热稳定性好等特点, 其结晶密度高达 2.04 g · cm<sup>-3</sup>, 可作为高能炸药、推进剂和烟火药的高能组分, 传爆药的装药<sup>[3]</sup>, 以及其它高能炸药的合成中间体。有关 TNGU 研究的文献较少, 文献[2]报道的合成方法是以甘脲为原料, 在浓硝酸/酞酸酞(15 : 7.5, V/V)体系下, 3 ~ 5 °C 硝化 8 h。此法反应时间长, 产生废酸量大, 且工艺重现性欠佳。Jacque Boileau 等<sup>[4-5]</sup>以二硝基甘脲为原料, 采用含有 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5% ~ 50%) 的发烟硝酸为硝化剂在 0 ~ 10 °C 硝化制得 TNGU, 但产品纯度较低。为此, 本研究在文献[2]的基础上, 研究了 TNGU 的合成工艺, 通过将硝化温度提高到 30 °C, 强化了硝化反应, 缩短了硝化时间, 减少了硝化剂用量、废酸液量, 提高了产品收率, 达到了工艺重现性好的目的。

收稿日期: 2014-03-12; 修回日期: 2014-06-16

基金项目: 中北大学研究生科技基金资助(20131034)

作者简介: 郑志花(1974-), 女, 讲师, 主要从事炸药及精细化学品的制备研究。e-mail: zzhwdc123456@163.com

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

实验药品及试剂: 尿素; 乙二醛, 40%; 盐酸, 37%; 发烟硝酸, 98%; 酞酸酞; 乙醇, 95%; 二氯甲烷; 乙酸乙酯; 石油醚 60 ~ 90 °C。国药集团化学试剂有限公司。

实验仪器: 北京祥鹤科技 XH-100A 微波合成萃取仪; 北京泰克仪器 X-4 显微镜熔点测定仪; 上海沪钰电子科技有限公司 ZF-7 三用紫外分析仪; 天津港东科技发展股份有限公司 FTIR7600 红外光谱仪; 瑞士 Bruker DRX300 MHz, Bruker 400 MHz Advance III 超导核磁共振仪; 德国 VARIO EL III 元素分析仪; 德国 NETZSCH DSC204 差示扫描量热仪。

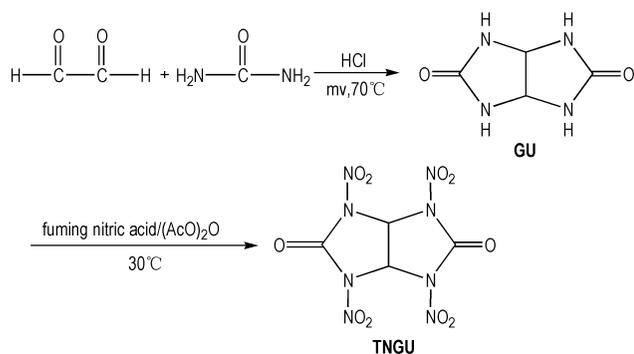
### 2.2 合成路线

以尿素和乙二醛为原料, 微波加热, 盐酸催化下缩合成甘脲(GU), 再经发烟硝酸和酞酸酞硝化生成 TNGU。合成路线见 scheme 1。

### 2.3 实验过程及其表征

#### 2.3.1 GU 的合成

在装有回流冷凝管、温度计和磁力搅拌器的三口烧瓶中加入 6.40 g (约 0.105 mol) 尿素及 10 mL 蒸馏水, 将烧瓶放入微波合成萃取仪中搅拌加热, 加热频率 2450 Hz, 功率 600 W; 70 °C 下加入 7.30 g



Scheme 1 Synthetic route of TNGU

(约0.05 mol)混有2滴浓盐酸的40%乙二醛7.30 g (约0.05 mol),出现白色沉淀,反应15 min后停止,冷却至室温,过滤,用稀氢氧化钠洗涤再用蒸馏水洗涤至中性,后用乙醇洗涤两三次,晾干,在120 °C干燥5 h后得6.27 g白色粉末状固体,收率88.2%, m. p. 317.1 °C(文献[6]300 °C以上)。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3208, 2842, 1691, 1128, 892, 737, 607, 其红外谱图与萨特勒标准红外谱图及文献[7]一致;  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 5.229(S, 2H, CH), 7.139(S, 4H, NH); Anal. calcd for  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ : C 33.81, H 4.26, N 39.42; found C 33.58, H 4.37, N 39.52。

### 2.3.2 TNGU的合成

在冰水浴下,于带有搅拌及冷凝管的四口烧瓶中加入70 mL发烟硝酸,快速搅拌下分批加入5.0 g (0.035 mol)GU,滴加35 mL醋酸酐,调节滴加速度以保持烧瓶内温度15~25 °C。滴加完毕,继续搅拌5~10 min,升温至30 °C反应4 h。冷却至室温,过滤,蒸馏水洗至中性,后依次用乙醇、二氯甲烷(体积比1:4)、二氯甲烷洗涤。真空干燥得产品,用丙酮-石油醚重结晶,干燥得6.26 g白色粉末状固体,收率84.5%。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3000, 1810, 1610, 1265, 900, 781, 688, 其红外谱图与文献[2]红外谱图基本一致;  $^1\text{H NMR}$  (Acetone- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$ : 7.784(S, 2H, CH);  $^{13}\text{C NMR}$  (Acetone- $d_6$ , 400 MHz),  $\delta$ : 205.544(—C=O) 65.044(—CH); Anal. calcd for  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$ : C 14.92, H 0.63, N 34.79; found C 14.59, H 0.87, N 34.98。

### 2.2.3 TNGU的DSC测定

样品量约1 mg,  $\text{N}_2$ 流速50 mL·min $^{-1}$ ,样品盘采用带盖的铝坩埚,温度50~300 °C,升温速率2, 5, 10, 20 °C·min $^{-1}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同因素对硝化反应的影响

#### 3.1.1 温度对TNGU收率的影响

取发烟硝酸90 mL,控制水浴温度在0~35 °C,反应4 h。考察反应温度对反应的影响,其结果见表1。

表1 温度对TNGU收率的影响

Table 1 Effects of the reaction temperatures on yield of TNGU

T/°C	yield /%
0~5	41.7
15	69.0
25	84.4
30	84.7
35	84.8

由表1可见,随着反应温度的升高,产品收率提高。这是由于硝基是吸电子基,低温下氮原子上的氢一旦被硝基取代,其它未被取代氮原子上的氢就不易被硝化,所以,升高温度有利于硝化反应。但考虑到当反应温度超过30 °C,发烟硝酸挥发冒烟严重,增加了反应的不安全因素,且产品收率增加缓慢。所以,反应温度宜控制在25~30 °C,此时收率约为84%。

#### 3.2.2 时间对TNGU收率的影响

取发烟硝酸90 mL,控制水浴温度在25 °C。在此温度下反应3~12 h。考察反应时间对反应的影响,其结果见表2。

表2 时间对TNGU收率的影响

Table 2 Effects of the reaction times on nitration reaction

t/h	yield /%
3.0	33.1
4.0	84.0
5.0	84.3
6.0	83.4
7.0	79.3
8.0	79.4
12.0	78.6

由表2可见,随着反应时间的延长,产品收率逐渐提高,当反应时间为5 h时产品收率最高为84.3%。由于反应时间从4 h延长至5 h时,产品收率增加很少,而且超过5 h后产品收率有下降的倾向,这可能是由于部分产品发生了水解或分解。所以,反应时间控

制在 4 h 左右。由表 1 和表 2 可知,提高硝化温度,可大大提高硝化反应效率及产品收率,缩短硝化时间,比文献[2]报道反应 8 h 缩短了 4 h。

### 3.1.3 硝酸用量对 TNGU 收率的影响

取发烟硝酸 60~90 mL,醋酸体积为 30~45 mL,控制水浴温度在 25 °C。在此温度下反应 4 h。考察发烟硝酸用量对反应的影响,其结果见表 3。

表 3 硝酸用量对 TNGU 收率的影响

Table 3 Effects of nitric acid dosages on nitration reaction

$V_{\text{NC}}/\text{mL}$	yield/%	$V_{\text{waste}}/\text{mL}$
60.0	83.2	85.6
65.0	84.1	93.4
70.0	84.0	103.3
75.0	83.9	110.5
80.0	84.6	118.4
85.0	84.1	124.6
90.0	83.9	133.6

由表 3 可知,发烟硝酸的用量在实验范围内对产品收率影响不大,收率约为 84%。增加发烟硝酸用量势必增加了废酸液的量;发烟硝酸用量少,产品后续处理发粘;综合考虑,发烟硝酸用量控制在 70 mL 左右,此时,废酸液比文献[2]减少 30 mL。

### 3.1.4 醋酸酐用量等其它条件对 TNGU 收率的影响

在硝化反应中除了上述因素对反应有影响外,还存在着其它影响因素,比如醋酸酐用量及其滴加速度,开启加热的时间等。在上述其它反应条件不变时,通过改变醋酸酐用量,分别取发烟硝酸体积的 1、1/2 及 1/3 体积时,考察醋酸酐用量对硝化反应的影响,其结果见表 4。

表 4 醋酸酐用量对 TNGU 收率的影响

Table 4 Effects of acetic anhydride dosages on nitration reaction

$V/\text{mL}$	yield/%
70	66.4
35	84.3
23	75.2

在硝酸-醋酸酐体系中,醋酸酐的比例不宜过低,否则,脱水效果不好;但也不宜过高,醋酸酐体积过大硝酸浓度相对较低,硝化能力不够,由表 4 可知,硝酸和醋酸酐的体积比为 2:1 时对反应有利,即醋酸酐为 35 mL,此时,硝化反应属于“和缓的”硝化反应<sup>[8]</sup>,

产品收率较高为 84.3%。

当上述其它反应条件不变,改变醋酐滴加速度,考察其对硝化反应的影响,其结果见表 5。

表 5 醋酸酐滴加速度对硝化反应的影响

Table 5 Effects of acetic anhydride dropping speed on nitration reaction

$D/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	yield/%
$\leq 0.5$	$\leq 5$	46.4
0.5	10	76.2
1.0	15	84.2
1.5	20	84.3
2.0	>30	81.4

由于醋酐滴加速度的快慢直接影响着反应液的温度,滴加速度越快,反应液温度上升越快;滴加速度越慢,反应液温度上升越慢,从表 5 可知,醋酸酐滴加速度太快或太慢都不好,滴加太慢反应温度太低,不利于多硝胺基的生成,大部分生成了溶解性不好的二硝基甘脲,导致产品收率降低;滴加速度加快反应液温度升高快,有利于多硝胺基的生成,但当滴加速度超过  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时,反应液冒出许多黄色硝烟,增加了实验的不安全性,且瞬间反应液温度上升过高,氧化反应严重,得到了灰色的粗产品,降低产品收率。综合考虑,醋酸酐滴加速度控制在  $1 \sim 1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,确保反应液温度  $15 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,此时产品收率大于 84%。

此外,开启加热的时间主要以反应液温度为准,最好在反应液温度未下降到  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  以下及时开启加热,并在整个硝化反应过程中控制好温度。

可见,优化工艺条件为:GU 5g,发烟硝酸 70 mL,醋酸酐 35 mL,硝化温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,硝化时间 4 h,醋酐滴加速度为  $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,平行 3 次实验结果,TNGU 收率平均为 84.5%。此工艺较文献[2]的废酸液量减少 30 mL,硝化时间缩短 4 h。

## 3.2 产品热分析

不同升温速率下 TNGU 的 DSC 曲线如图 1 所示。

由图 1 可知,TNGU 不经过熔化直接放热分解,当升温速率为  $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  时,从  $164.7 \text{ }^\circ\text{C}$  开始分解并伴随放热,经过外推起始温度  $216.6 \text{ }^\circ\text{C}$  快速分解,直到到达峰值温度  $227.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,放热量达到最大。给出个某升温速率下的结果,分解温度较高,是一种热稳定性良好的炸药。对于不同的升温速率  $\beta$ ,求得其对应的峰顶温度  $T_p$ ,利用 Kissinger 法<sup>[9]</sup> 和 Ozawa 法<sup>[10]</sup> 进行热动力学参数计算。计算结果如表 5 所示,两者计

算结果非常接近。

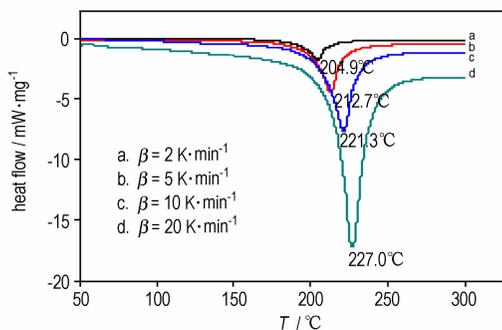


图1 不同升温速率下TNGU的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of TNGU at different heating rates

Kissinger 方程为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A_k R}{E_k}\right) - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T} \quad (1)$$

式中,  $\beta$  为升温速率,  $K \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $A_k$  为 Kissinger 计算的指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $E_k$  为 Kissinger 计算的表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为温度,  $\text{K}$ 。

Ozawa 方程为

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{A E_o}{R G(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_o}{RT} \quad (2)$$

式中,  $\beta$ ,  $T$ ,  $R$  同上;  $A$  为指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $E_o$  为 Ozawa 计算的表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $G(\alpha)$  为机理函数的积分形式。

表6 由TNGU的DSC曲线得到的动力学参数

Table 6 The kinetic parameters values from the DSC curves of TNGU

Kissinger			Ozawa	
$E_k/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A_k/\text{s}^{-1})$	$r_k$	$E_o/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$r_o$
198.92	25.09	0.9939	191.09	0.9940

Note:  $E$ , apparent activation energy;  $A$ , pre-exponential constant;  $r$ , linear correlation coefficient; subscript K, data obtained by Kissinger's method; subscript O, data obtained by Ozawa's method.

根据 DSC 曲线, 由公式(3)和(4)可估算炸药的关键爆炸温度, 由公式(3)、(5)~(7)可获得炸药热分解活化熵变、活化焓变及活化吉布斯自由能变化值<sup>[11-13]</sup>。

$$T_{ei} = T_{e0} + a_1 \beta_i + a_2 \beta_i^2 + a_3 \beta_i^3 + \dots + a_{n-2} \beta_i^{n-2}, i=1, 2, 3, \dots, n \quad (3)$$

式中,  $T_{e0}$ ,  $T_{p0}$  分别为  $\beta \rightarrow 0$  时的外推起始温度和推峰值温度,  $\text{K}$ 。由图1中的  $T_e$  和  $T_p$  按公式(3)进行多

项式拟合, 可得  $T_{e0} = 455.92 \text{ K}$ ,  $T_{p0} = 471.56 \text{ K}$ 。

$$T_b = \frac{E_o - \sqrt{E_o^2 - 4 E_o R T_{e0}}}{2R} \quad (4)$$

式中,  $T_b$  为临界爆炸温度,  $\text{K}$ ;  $E_o$  为 Ozawa 计算的表观活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将  $T_{e0}$  代入公式(4)中得,  $T_b = 465.34 \text{ K}$ 。

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad (5)$$

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (6)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (7)$$

式中,  $\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$  和  $\Delta G^\ddagger$  分别为  $T = T_{p0}$  对应的热分解活化熵变、热分解活化焓和热分解活化吉布斯自由能变化。  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $h$  为普朗克常数,  $6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

将  $T = T_{p0}$ ,  $E = 198.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A = 10^{25.09} \text{ s}^{-1}$  代入(5)~(7)上式中, 可得出,  $\Delta S^\ddagger = 171.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta H^\ddagger = 195.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\Delta G^\ddagger = 194.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表明 TNGU 的热分解为放热熵增反应。

## 4 结论

(1) 以乙二醛与尿素为原料, 盐酸存在下, 经微波加热至  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $15 \text{ min}$  合成了 GU, 收率为  $88.2\%$ 。在发烟硝酸与醋酸的硝化体系下, GU 经一步硝化制备了 TNGU, 优化工艺条件为: GU  $5 \text{ g}$ , 发烟硝酸  $70 \text{ mL}$ , 醋酸酐  $35 \text{ mL}$ , 硝化温度  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 硝化时间  $4 \text{ h}$ , 醋酐滴加速度为  $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , TNGU 收率为  $84.5\%$ 。提高硝化温度, 反应时间比文献[2]缩短  $4 \text{ h}$ , 产生的废酸液量减少  $30 \text{ mL}$ 。

(2) 用 DSC 分析获得了 TNGU 在不同升温速率时的热分解曲线和峰温, 用 Kissinger 和 Ozawa 法计算获得了 TNGU 的表观活化能分别是  $198.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $191.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 利用 DSC 曲线的外推起始温度和推峰值温度分别估算了 TNGU 的临界爆炸温度为  $T_b = 465.34 \text{ K}$ , 外推温度下的  $\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$  和  $\Delta G^\ddagger$  分别为  $171.46 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $195.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $194.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。TNGU 的热分解为放热熵增反应。

## 参考文献:

- [1] 曹端林, 王小军, 杨彩云, 等. 1-甲基-4,5-二硝基咪唑合成工艺[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 678-680.  
CAO Duan-lin, WANG Xiao-jun, YANG Cai-yun, et al. Synthesis of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2009, 17(6): 678-680.

- [2] 彭忠吉, 王道正. 四硝基甘脲及其水解产物的合成研究[J]. 兵工学报, 1980(3): 23-27.  
PENG Zhong-ji, WAN Dao-zheng. The synthetic study of tetranitroglycoluril and its hydrolyzed product[J]. *Acta Armamentarii*, 1980(3): 23-27.
- [3] Jai Prakash Agrawal, Robert Dale Hodgson. Organic Chemistry of Explosives[M]. New York: John Wiley Sons, Ltd, 2007: 277-288.
- [4] Boileau Jacques, Emeury Jean Marie L, Kehren Jean Paul. Teteranitroglycoluril, herstellungsverfahren dafuer und verwendung als explosivstoff; DEP 2435651 [P], 1975.
- [5] Boileau Jacques, Emeury Jean Marie L, Kehren Jean Paul. Tetranitronglycoluril and method of preparation thereof; USP 4487938 [P], 1984.
- [6] 夏宇正, 焦书科. 甘脲的合成与鉴定 [J]. 北京化工学院学报(自然科学版), 1990, 17(3): 73-76.  
XIA Yu-zheng, JIAO Shu-ke. Synthesis and characterization of glycoluril[J]. *Chinese Journal of Beijing Institute of Chemical Industry*, 1990, 17(3): 73-76.
- [7] 王上文, 李来生, 刘超, 等. 甘脲用作气相色谱固定相的色谱性能研究[J]. 分析实验室, 2008, 27(7): 18-22.  
WANG Shang-wen, LI Lai-sheng, LIU Chao, et al. Studies on chromatographic properties of glycoluril as a new type of gas chromatographic column packing material [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27(7): 18-22.
- [8] 吕春绪. 硝酸阳离子理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 16-43.
- [9] LU Chun-xu. Theory of nitrylcation[M]. Beijing: Arms industry publishment, 2006: 16-43.
- [9] Homer E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1959, 29(11): 1702-1706.
- [10] Takeo Ozawa. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [11] HU Rong-zu, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, et al. Theory and numerical method of calculating the kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials from peak temperature of DSC curves at constant heating rates[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 643-649.
- [12] ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, XIE Yi, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochim Acta*, 1994, 244: 171-176.
- [13] GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, et al. Estimation of the kinetic parameters of thermal decomposition reaction and thermal safety on hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellants*, 2013, 36(5): 41-48.

## Modified Synthesis and Thermal Analysis of Tetranitroglycoluril

ZHENG Zhi-hua, WANG Jian-long, LI Yong-xiang, WANG Yan-hong, CAO Duan-lin

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Glycoluril (GU) was prepared in the presence of hydrochloric acid by microwave heating with urea and glyoxal as raw materials. Through fuming nitric acid and acetic anhydride, tetranitroglycoluril (TNGU) was synthesized from nitration of GU. The effects of reaction temperature, reaction time and dosage of fuming nitric acid on the nitration were investigated. The structure of TNGU was characterized by IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and elemental analysis. Thermal analysis of TNGU was studied by DSC, and thermal decomposition kinetics parameters such as  $E_k$ ,  $A$  and  $E_0$  were respectively calculated with Kissinger and Ozawa, and  $E_k$  and  $E_0$  were significantly consistent. The critical temperature of thermal explosion ( $T_b$ ), the entropy of activation ( $\Delta S^\ddagger$ ), enthalpy of activation ( $\Delta H^\ddagger$ ) and free energy of activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) of thermal decomposition were calculated. Results show that the optimal technological conditions for synthesizing TNGU were as follows: urea 5 g, fuming nitric acid 70 mL and acetic anhydride 35 mL, reaction temperature between 25 ~ 30 °C, reaction time 4 h, the yield of tetranitroglycoluril was 84% (according to GU). Under these conditions, the amount of waste acid was 30 mL, less than that in literature, and nitration time was shortened by 4hs.  $T_b$  of TNGU is 465.34 K, and its  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta G^\ddagger$  are 171.46 J · mol $^{-1}$ , 195.00 kJ · mol $^{-1}$  and 194.99 kJ · mol $^{-1}$  respectively. The thermal decomposition of TNGU was exothermic with increasing entropy.

**Key words:** energetic material; tetranitroglycoluril; glycoluril; nitration; thermal decomposition

**CLC number:** TJ55; O625.65

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.007