

文章编号: 1006-9941(2011)05-0497-04

## 硝氧乙基硝酸胺系列化合物的合成与表征

高福磊, 姬月萍, 李普瑞, 刘卫孝, 汪营磊, 兰英, 刘亚静

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 分别以甲基乙醇胺、乙基乙醇胺、丁基乙醇胺为原料, 通过乙酸酐/硝酸法合成得到甲基硝氧乙基硝酸胺(Me-NENA)、乙基硝氧乙基硝酸胺(Et-NENA)、丁基硝氧乙基硝酸胺(Bu-NENA)三种化合物, 并采用核磁共振、红外光谱、元素分析等鉴定了其结构; 通过正交实验, 以反应温度、时间、乙酸酐和浓硝酸用量等为因素, 研究其对 Et-NENA 产率及纯度的影响。结果表明, 合成 Et-NENA 的较佳条件为:  $n(\text{乙基乙醇胺}) : n(\text{发烟硝酸}) : n(\text{乙酸酐}) = 1 : 2.6 : 2.4$ , 第一步反应温度为  $5 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ , 第二步反应温度为  $40 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为 15 min。采用该条件进行 3 次实验, 结果 Et-NENA 的平均收率为 84.70%, 纯度达到 98.07%。还对目标化合物的理化性能、安全性能、热分解性能进行了研究。

**关键词:** 有机化学; 含能增塑剂; 合成; 性能

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.003

### 1 引言

含能增塑剂的应用是提高火箭推进剂能量水平、物理性能等技术指标的有效途径之一<sup>[1]</sup>, 而硝氧乙基硝酸胺类化合物(alkyl-NENAs)含有硝酸基、硝酸酯基等高能基团, 具有良好的热化学性能, 能显著提高推进剂的物化性能, 对硝化棉和其他纤维素聚合物具有良好的增塑性能<sup>[2]</sup>, 是一种新型的含能增塑剂。

1942 年, alkyl-NENAs 化合物首次由 Georgo Wright 和 Walter Chute<sup>[3]</sup>制备得到; 20 世纪 80 年代, 研究表明 alkyl-NENAs 化合物具有低燃气平均分子量和火焰温度, 并将其应用于发射药中<sup>[4]</sup>; 1998 年, 有专利报道 Bu-NENA 可应用于 NEPE 固体推进剂<sup>[5]</sup>; 2000 年, 美国 NAWCWD 研制的二硝酰胺铵(ADN)基推进剂也使用了 Bu-NENA<sup>[6]</sup>, 这表明 Bu-NENA 不仅能用于发射药, 而且也可用于新一代 ADN 固体推进剂。在 20 世纪 90 年代, 国内鲍冠苓<sup>[7]</sup>等对 Bu-NENA 的性能研究表明, 其塑化性能、感度、安定性和相容性等明显优于硝化甘油(NG), 是一种极好的耐低温增塑剂。许多研究表明: alkyl-NENAs 化合物具有凝固点低、感度低、燃气相对分子质量小、火焰温度低、合成工艺简单<sup>[8-12]</sup>、原

材料来源广泛等优点, 是一类具有良好应用前景的含能增塑剂<sup>[2,4-7]</sup>。

国内在此类化合物的合成方面基本没有公开的报道, 对其性能的研究也相对较少。文献[4-7]报道均采用乙酸酐法合成此类化合物, 但产品纯度较低, 本研究发现合理控制发烟硝酸和乙酸酐用量, 可使产品的得率和纯度分别达 80% 和 98% 以上。本实验以甲基乙醇胺、乙基乙醇胺、丁基乙醇胺为原料, 通过乙酸酐法合成得到 Me-NENA、Et-NENA、Bu-NENA 三种化合物, 获得了较佳的得率和纯度, 鉴定了其结构, 确定了 Et-NENA 合成的最佳工艺条件, 并利用高压差示扫描量热仪(PDSC)对 Me-NENA、Et-NENA、Bu-NENA 的热分解进行了研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

**试剂:** 发烟硝酸, 98%, 工业级; 乙酸酐、甲基乙醇胺、乙基乙醇胺、丁基乙醇胺、氯化锌、碳酸钠及无水硫酸镁均为分析纯。

**仪器:** NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEMETAR 公司; LC<sub>2</sub>2010A 型高效液相色谱仪, 日本岛津公司。

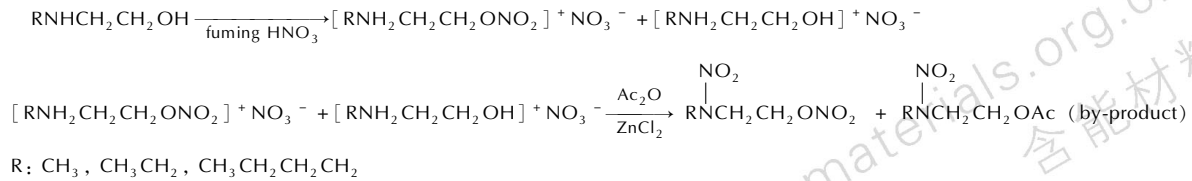
收稿日期: 2010-11-02; 修回日期: 2011-02-20

基金项目: 武器装备部预研基金项目(51328050505)

作者简介: 高福磊(1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: gfl198510@163.com

## 2.2 合成路线

目标化合物的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

## 2.3 Et-NENA 的制备

将发烟硝酸 31.50 g (0.50 mol) 加入到装有回流装置、搅拌装置、温度计、加料漏斗的 250 mL 四口圆底烧瓶中 (加料漏斗具有尾管能够延伸到硝酸的液面以下), 然后在中速搅拌、冰水浴条件下, 在硝酸液面以下慢慢滴加 22.30 g (0.25 mol) 乙基乙醇胺, 控制滴加速度使温度在 5~10 °C 以下。乙基乙醇胺滴加完毕后, 移去冰水浴, 反应液继续在室温条件下反应 15 min。

将溶解有 1.50 g (0.011 mol) ZnCl<sub>2</sub> 的 61.20 g (0.60 mol) Ac<sub>2</sub>O 溶液滴加到反应液中, 滴加过程中控制温度在 25~30 °C。加料完毕, 控制反应温度在 40~45 °C 继续搅拌反应 15 min。然后将反应液倒入 50 g 碎冰中, 不断搅拌, 底部有浅黄色液体生成。分离除去水层, 剩余液体依次用蒸馏水、5% NaCO<sub>3</sub> 溶液、去离子水洗涤, 最后干燥得到浅黄色液体 37.50 g, 得率 83.80%, 纯度 98% (HPLC), 熔点 2~4 °C。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ: 1.3 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.75 (t, 2H, CH<sub>2</sub>)。IR 光谱 (KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>as</sub> (—O—NO<sub>2</sub>), 1640; ν<sub>s</sub> (—O—NO<sub>2</sub>), 1272; ν<sub>as</sub> (—N—NO<sub>2</sub>), 1516; ν<sub>s</sub> (—N—NO<sub>2</sub>), 1291; ν<sub>s</sub> (—N—O), 848。元素分析 (%) C<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>H<sub>9</sub> 实测值 (理论值): C 26.89 (26.82), N 24.06 (23.46), H 4.99 (5.03)。

## 2.4 Me-NENA 的制备

Me-NENA 的制备方法同 Et-NENA 的制备方法, 有白色沙粒状固体生成, 得率 85.8%, 纯度 99.8% (HPLC), 熔点 38~40 °C。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ: 3.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.11 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.75 (t, 2H, CH<sub>2</sub>)。IR 光谱 (KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>as</sub> (—O—NO<sub>2</sub>), 1644; ν<sub>s</sub> (—O—NO<sub>2</sub>), 1257; ν<sub>as</sub> (—N—NO<sub>2</sub>), 1511; ν<sub>s</sub> (—N—NO<sub>2</sub>), 1283; ν<sub>s</sub> (—N—O), 850。元素分析 (%) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 实测值 (理论值): C 27.97 (27.82), N 25.01 (25.45), H 4.26 (4.24)。

## 2.5 Bu-NENA 的制备

Bu-NENA 的制备方法同 Et-NENA 的制备方法, 浅黄色液体生成, 得率 87.29%, 纯度 98.3% (HPLC), 熔点 -27~-28 °C。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS) δ: 0.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 2H, CH<sub>2</sub>)。IR 光谱 (KBr 压片, cm<sup>-1</sup>): ν<sub>as</sub> (—O—NO<sub>2</sub>), 1650; ν<sub>as</sub> (—N—NO<sub>2</sub>), 1537; ν<sub>s</sub> (—N—NO<sub>2</sub>), 1574; ν<sub>s</sub> (—N—O), 835。元素分析 (%) C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 实测值 (理论值): C 34.62 (34.78), N 20.17 (20.28), H 6.02 (6.28)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 正交实验及其结果分析

采用正交实验对 Et-NENA 的合成工艺进行了研究。通过单因素试验得出第一步反应温度、第二步反应时间、第二步反应温度、发烟硝酸和乙酸酐对 Et-NENA 得率有较大影响。在乙基乙醇胺 (0.25 mol)、ZnCl<sub>2</sub> (0.0044 mol) 用量不变的情况下, 以发烟硝酸的用量 A (mol)、乙酸酐的用量 B (mol)、第一步反应温度 C (°C)、第二步反应温度 D (°C)、第二步反应时间 E (min) 为影响因素, 不考虑交互作用, 选用 L<sub>16</sub> (4<sup>4</sup>) 正交表, 进行优化实验。实验因素及水平和正交实验结果分别见表 1 和表 2。

从表 2 中正交实验结果的极差分析可以看出各因素对 Et-NENA 的收率影响程度为 A > B > E > C > D, 发烟硝酸和乙酸酐用量对 Et-NENA 的得率影响最大, 而第二步反应时间、第一步反应温度、第二步反应温度的影响依次减小。(1) 随着发烟硝酸用量的增加, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的浓度不断增加, 有利于硝化反应的进行, 而且随着发烟硝酸用量的增加, Et-NENA 的纯度也不断提高, 这是因为发烟硝酸浓度的增大能够抑制副反应的进行。(2) 乙酸酐作为脱水剂和硝化试剂, 用量增加, 能加快反应速率, 提高 Et-NENA 得率, 但用量过大, 副产物含量增大, 在经济上也会造成浪费。(3) 第二步反应时间、第一步反应温度、第二步反应温度这三因素在

所选水平范围内对 Et-NENA 的得率、纯度影响不大。

从各因素位极之和的平均值可以看出,Et-NENA 的最优方案为 A<sub>4</sub>B<sub>4</sub>C<sub>1</sub>D<sub>4</sub>E<sub>1</sub> (收率高),但随着乙酸酐用量的增大,纯度随之下降,考虑产物的纯度和经济因素,选择方案 A<sub>4</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>4</sub>E<sub>1</sub>,并通过实验验证此方案收率、纯度俱佳。即最佳合成条件为 n(乙基乙醇胺) : n(发烟硝酸) : n(乙酸酐) = 1 : 2.6 : 2.4, 第一步反应温度为 5~10 °C, 第二步反应温度为 40~45 °C, 反应时间 15 min。根据上述正交实验所得的最佳合成条件进行 3 次强化实验, 平均收率为 84.70%, 纯度为 98.07%。

表 1 正交实验的因素水平表

Table 1 Orthogonal experimental factors and levels

level	factors				
	A	B	C	D	E
1	0.10	0.10	5~10	25~30	15
2	0.11	0.11	10~15	30~35	25
3	0.12	0.12	15~20	35~40	35
4	0.13	0.13	20~25	40~45	45

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

No.	experiment projects					results	
	A	B	C	D	E	yield /%	purity /%
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	16.43	88.53
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>	18.36	91.15
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	E <sub>3</sub>	22.22	92.26
4	A <sub>1</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>4</sub>	E <sub>4</sub>	29.95	91.67
5	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	56.04	97.43
6	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>4</sub>	E <sub>3</sub>	69.57	97.10
7	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	84.06	95.82
8	A <sub>2</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>	88.98	94.61
9	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	E <sub>2</sub>	62.80	97.33
10	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>3</sub>	E <sub>1</sub>	68.60	97.94
11	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	E <sub>4</sub>	84.06	97.71
12	A <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	E <sub>3</sub>	85.02	97.48
13	A <sub>4</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	52.17	98.82
14	A <sub>4</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	E <sub>4</sub>	71.50	98.62
15	A <sub>4</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>4</sub>	E <sub>1</sub>	96.62	98.29
16	A <sub>4</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	E <sub>2</sub>	92.80	97.69
K <sub>1</sub>	86.96	187.44	262.80	257.00	270.53		
K <sub>2</sub>	298.55	228.02	256.04	243.48	257.97		
K <sub>3</sub>	300.48	286.96	245.41	239.61	228.99		
K <sub>4</sub>	313.04	296.62	234.78	258.94	241.55		
k <sub>1</sub>	21.74	46.86	65.70	64.25	67.63		
k <sub>2</sub>	74.64	57.01	64.01	60.87	64.49		
k <sub>3</sub>	75.12	71.74	61.35	59.90	57.25		
k <sub>4</sub>	78.26	74.16	58.70	64.74	60.39		
R	56.52	27.3	7	4.84	10.38		

### 3.2 性能

参照 GJB772A-1997 方法 601.1、602.1 感度试

验方法对该类化合物的撞击、摩擦感度进行了测试, 撞击感度测试条件为落锤 2 kg, 药量 20 mg, 摩擦感度测试条件为摆角 90°, 表压 3.92 MPa, 药量 20 mg; 参照 GJB772A-1997 方法 411.3、502.1 差示扫描量热法测定了其熔点及热分解温度, 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>; 参照 GJB772A-1997 方法 407.1 玻璃化温度热机械测量法对其玻璃化温度进行了测定; Me-NENA、Et-NENA、Bu-NENA 的氧平衡、生成焓为理论计算所得。Me-NENA、Et-NENA、Bu-NENA 的相关性能见表 3。

分析数据表明, alkyl-NENAs 化合物具有凝固点低、钝感、玻璃化温度低、热稳定性好等优点。

表 3 alkyl-NENAs 化合物的性能

Table 3 Properties of N-(2-nitroxyethyl) alkyl nitramines (alkyl-NENAs)

materials	Me-NENA	Et-NENA	Bu-NENA
appearance	white solid	light yellow liquid	light yellow liquid
molecular weight	165.1	179.2	207.2
density/g · cm <sup>-3</sup>	1.530	1.320	1.211
T <sub>m.p.</sub> /°C	38~40	2~4	-27~-28
T <sub>g</sub> /°C	-	-	-83.5
oxygen balance/%	-43.6	-67.0	-104.0
enthalpy of formation/kJ · mol <sup>-1</sup>	1113	784	259
T <sub>p</sub> /°C	216.2	214.4	212.6
friction sensitivity/%	0	0	0
impact sensitivity H <sub>50</sub> /cm	>320	>320	110

### 3.3 热分解性能

高压差示扫描量热仪(PDSC)为 Netzsch DSC 204 HP 型, 试样量约 0.50 mg, 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>, 冲压气体为高纯氮气, 气压为 2 MPa, 动态气氛, 氮气流速为 50 mL · min<sup>-1</sup>。

三种化合物的 PDSC 曲线如图 1 所示。结果表明, 三种化合物的热分解峰形相同, 有两个热分解峰, 而且第一个放热峰峰形较尖锐。Me-NENA 在 35.5 °C 有一个相变化的吸热峰, 第一个放热峰的初始分解温度为 182.8 °C, 峰顶温度为 216.2 °C, 分解结束温度为 293.9 °C; Et-NENA 和 Bu-NENA 的第一个放热峰的初始分解温度分别为 177.3、168.7 °C, 峰顶温度分别为 214.4、212.6 °C, 分解结束温度分别为 308.4、348.1 °C。由此看出, Me-NENA、Et-NENA 和 Bu-NENA 热稳定性顺序为 Me-NENA > Et-NENA > Bu-NENA。

## 4 结 论

(1) 分别以甲基乙醇胺、乙基乙醇胺、丁基乙醇胺为原料, 通过乙酸酐/硝酸法合成得到 Me-NENA、Et-NENA、Bu-NENA 三种化合物, 并通过核磁共振、红外光谱、元素分析等进行结构鉴定, 性能测试表明, 此类化合物具有凝固点低、钝感、玻璃化温度低等优点, 是一类具有良好应用前景的含能增塑剂。

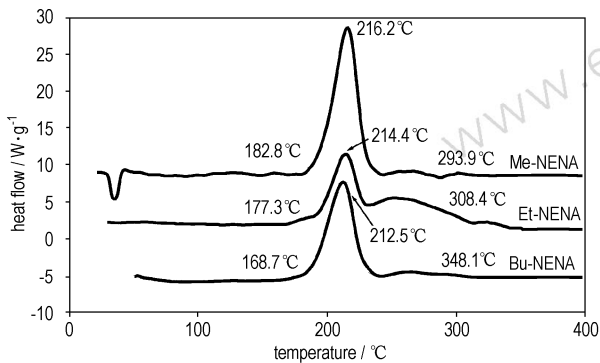


图 1 Me-NENA、Et-NENA 和 Bu-NENA 的 PDSC 曲线  
Fig. 1 PDSC curves of Me-NENA, Et-NENA and Bu-NENA

(2) 确定了 Et-NENA 合成的最佳工艺条件为  $n(\text{乙基乙醇胺}) : n(\text{发烟硝酸}) : n(\text{乙酸酐}) = 1 : 2.6 : 2.4$ , 第一步反应温度为  $5 \sim 10^\circ\text{C}$ , 第二步反应时间为 15 min, 反应温度为  $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 。

(3) 利用 DSC 对三种化合物进行了热分解研究, 结果表明, Me-NENA、Et-NENA 和 Bu-NENA 热稳定性顺序为: Me-NENA > Et-NENA > Bu-NENA。

### 参考文献:

- [1] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005(4): 47-51.

## Synthesis and Characterization of *N*-(2-Nitroxyethyl) alkylnitramines

GAO Fu-lei, JI Yue-ping, LI Pu-rui, LIU Wei-xiao, WANG Ying-lei, LAN Ying, LIU Ya-jing

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

**Abstract:** *N*-Methyl-*N*-(2-nitroxyethyl) nitramine (Me-NENA), *N*-ethyl-*N*-(2-nitroxyethyl) nitramine (Et-NENA) and *N*-butyl-*N*-(2-nitroxyethyl) nitramine (Bu-NENA) were prepared by the reactions of methyl ethanolamine, ethyl ethanolamine, butyl ethanolamine and nitric acid, acetic anhydride respectively. The structure of the target products were identified by  $^1\text{H}$  NMR, IR and elemental analysis. The parameters affecting the yield and purity of Et-NENA, such as temperature, reaction time, nitric acid and acetic anhydride were discussed. The optimum conditions were given:  $n(\text{ethyl ethanolamine}) : n(\text{nitric acid}) : n(\text{acetic anhydride}) = 1 : 2.6 : 2.4$ , the reaction temperature of the first stage  $5 \sim 10^\circ\text{C}$ , the second reaction temperature  $40 \sim 45^\circ\text{C}$ , reaction time 15 min, yield of Et-NENA was over 84.70% and the purity of the refined product was over 98.07%. The physical, chemical, safety properties and thermal decomposition of alkyl-NENAs have been experimentally studied.

**Key words:** organic chemistry; energetic plasticizer; synthesis; property

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.003

- [2] 陆安舫. 新型含能增塑剂: 硝氧乙基硝胺族化合物发展概况[J]. 含能材料, 1998, 6(1): 43-47.  
LU An-fang. A review on development of nitroxyethyl nitramine plasticizer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(1): 43-47.
- [3] George F W, Walter J C. Nitramines and their preparation: USP 2461582[P]. 1949.
- [4] Lü A F, Shen Q H. Preliminary study of BuNENA Gun propellant[C] // 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1996.
- [5] John R, James A. Solid propellant with noncrystalline polyether/energetic plasticizer binder: USP5783769[P]. 1998.
- [6] Chan M L, Reed R, Turner A, et al. Properties of ADN propellants [C] // The Fifth International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion (Combustion of Energetic Material) Stresa; [s. n.], 2000: 492-502.
- [7] 鲍冠苓, 沈琼华, 李遵来. 羟乙基丁基硝胺硝酸酯增塑剂的性能研究[J]. 兵工学报(火化工分册), 1995, 10(2): 43-44.  
BAO Guan-ling, SHEN Qiong-hua, LI Zun-lai. Properties of *n*-butyl nitroxyethyl nitramine energetic plasticizers[J]. *Acta Armamentarii*, 1995, 10(2): 43-44.
- [8] Kala P C Rao, Aaron K S, Mahadev A Kulkarni, et al. Studies on *n*-butyl nitroxyethyl nitramine (*n*-BuNENA): Synthesis, characterization and propellant evaluations[J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 2004, 29(2): 93-98.
- [9] Alfred T B, Fred T F. Nitramines: USP2485855[P]. 1949.
- [10] Alfred T B, Fred T F. Process of preparing nitroxyethyl nitramines: USP2678946[P]. 1954.
- [11] Shen Q H. Synthetic study of the BuNENA[C] // 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1996.
- [12] 冯瀚星, 王波, 崔小军, 等. 硝氧乙基硝胺类化合物的合成、发展与应用概况[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(6): 15-19.  
FENG Han-xing, WANG Bo, CUI Xiao-jun, et al. Synthesis, development and application status of nitroxyethyl nitramine compounds[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(6): 15-19.