

文章编号: 1006-9941(2006)03-0165-03

## 六硝基六氮杂异伍兹烷的制备工艺及性能研究

金韶华, 翟密橙, 刘进全, 郑传明, 陈树森, 松全才

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 研究了以四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)和四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)为硝解基质, 经过硝解和转晶得到  $\epsilon$ -HNIW 的热分解动力学参量和撞击感度, 用电子扫描显微镜拍摄了  $\epsilon$ -HNIW 的晶体外貌。结果表明, 两种  $\epsilon$ -HNIW 的晶体外形相近, 热分解动力学参量和撞击感度相同。这说明, 两种  $\epsilon$ -HNIW 样品的化学物理性质相同, 虽然两种样品所含杂质不同, 但对  $\epsilon$ -HNIW 的热分解和撞击感度没有影响。

**关键词:** 应用化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 转晶; 热分解; 感度

**中图分类号:** TJ55; TQ560.7; O626

**文献标识码:** A

### 1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)具有优良的综合性能<sup>[1]</sup>, 因此, 自 1987 年, A. T. Nielsen 等首次合成成功后便引起了世界各国含能材料工作者的广泛兴趣<sup>[2-5]</sup>。目前, HNIW 的合成研究已取得了很大进展, 许多学者又开始进一步研究各种合成工艺条件下制备 HNIW 的化学物理性质。赵信歧<sup>[6]</sup>利用催化氢解将四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)转化为四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW), 并硝解 TAIW 得到了 HNIW; 贾会平<sup>[7]</sup>合成并硝解四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷(TADEIW)和六乙酰基六氮杂异伍兹烷(HAIW)得到了 HNIW。一般来讲, 通过不同硝解基质所制备的 HNIW 中所含的主要杂质也不相同, 以 TADFIW 作为硝解基质得到的 HNIW 中所含的主要杂质为五硝基一甲酰基六氮杂异伍兹烷(PNMFIW)<sup>[8]</sup>, 而以 TADBIW 作为硝解基质所得到的 HNIW 中所含的主要杂质为五硝基一乙酰基六氮杂异伍兹烷(PNMAIW)<sup>[9]</sup>。由于少量杂质可影响炸药的热分解速率和机械感度<sup>[10,11]</sup>, 因此, 为了探讨不同合成工艺方法所带来的杂质对 HNIW 热分解和机械感度的影响, 我们以 TADFIW 和 TADBIW 作为硝解基质采用不同的硝解工艺得到了  $\gamma$ -HNIW, 并通过相同的转晶体系和方法得到了  $\epsilon$ -HNIW, 实验分析了不同工艺方法得到的  $\epsilon$ -HNIW 中的杂质对其热分解和机械感度的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂和仪器

试剂: 四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)和四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)为自制。其它试剂皆为市售商品, 纯度在化学纯以上。

仪器: Shimadzu IR-408 型红外光谱仪(KBr 压片); HP1100 型高效液相色谱仪(HPLC); KAST 落锤仪, 标准撞击装置, 样品用量为  $(50 \pm 2)$  mg, 落锤重 5 kg, 以特性落高  $H_{50}$  表示其感度; ZRY-2P 综合热分析仪, 开口铝制样品池, 60  $\mu$ L, 静态空气气氛。

#### 2.2 HNIW 的合成和鉴定

依据文献[7~9]中的方法, 以 TADFIW 和 TADBIW 为硝解基质, 进行了硝解和转晶, 红外分析表明, 两种样品均为  $\epsilon$ -HNIW (分别命名为 HNIW-TADFIW, HNIW-TADBIW); 高效液相色谱和薄层色谱分析结果表明, 这两种  $\epsilon$ -HNIW 纯度在 98% 以上, 主要杂质分别为 PNMFIW 和 PNMAIW。

### 3 结果和讨论

为了考察 PNMFIW、PNMAIW 两种杂质对 HNIW 化学物理性质的影响, 用差热分析技术研究了两种样品的热分解, 并利用 Kissinger 和 Ozawa 法处理 DTA 曲线, 求得了表观活化能  $E$ , 利用 Rogers Smith 法求得了表观指前因子  $A$ <sup>[12]</sup> 和相应于 100  $^{\circ}$ C、400  $^{\circ}$ C、900  $^{\circ}$ C 时的反应速率常数, 结果列于表 1。

从表 1 的数据可以看出, 两种样品的热分解唯象动力学参量很接近, 而表观活化能值和文献[13,14]报道的 HNIW 的活化能值接近。但本文中的  $E$  值较文献[14]中的  $E$  值  $(222.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$  稍大。鉴于

收稿日期: 2005-10-12; 修回日期: 2006-02-05

基金项目: 总装预研基金(41328030405)

作者简介: 金韶华(1965-), 女, 副教授, 博士, 从事含能材料的合成工艺、化学物理、配方设计研究。

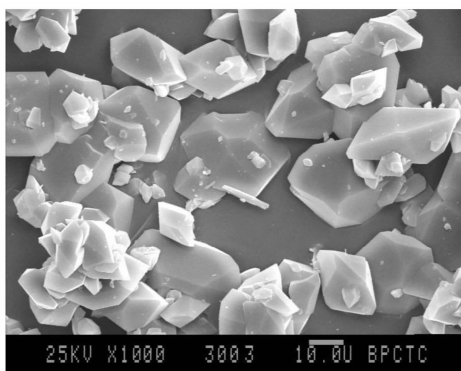
表1 两种 HNIW 样品的热分解唯象动力学参量

Table 1 Kinetics parameters of thermal decomposition of two kinds of HNIW

samples	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	$k/\text{s}^{-1}$		
			100 °C	400 °C	900 °C
HNIW-TADFIW	276.55	26.33	$3.997 \times 10^{-13}$	$7.339 \times 10^4$	$1.036 \times 10^{14}$
HNIW-TADBIW	241.36	22.79	$9.678 \times 10^{-12}$	$1.131 \times 10^4$	$1.093 \times 10^{12}$

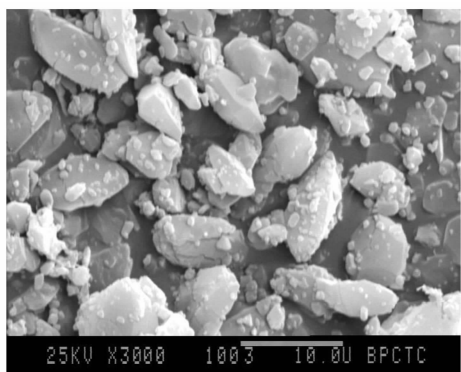
HNIW 在差热分析研究的温度范围内处于固相,而影响固相热分解的因素较多,例如晶体尺寸大小、晶体缺陷等,因此存在上述差异是可以理解的。

两种工艺得到的 HNIW 样品的扫描电镜照片如图 1 所示。



(a) 从 TADFIW 合成得到的 HNIW 的扫描电镜图(1000 倍)

(a) HNIW prepared from TADFIW(1000 times)



(b) 从 TADBIW 合成得到的 HNIW 的扫描电镜图(3000 倍)

(b) HNIW prepared from TADBIW(3000 times)

图1 两种 HNIW 产品的扫描电镜图

Fig.1 SEM photographs of two kinds of HNIW

从图 1 可以看出,两种工艺得到的  $\varepsilon$ -HNIW 晶体的形状相似,只是颗粒度大小不同。由 TADFIW 合成得到的 HNIW 颗粒大些,由 TADBIW 合成得到的 HNIW 颗粒较小。

根据国军标规定的方法<sup>[15]</sup>测定了两种 HNIW 样品的特性落高( $H_{50}$ ),结果列于表 2。

表2 两种 HNIW 样品的机械撞击感度(锤重 5 kg)

Table 2 Impact sensitivity of two kinds of HNIW (hammer 5 kg)

samples	$H_{50}/\text{cm}$	standard deviation
HNIW-TADFIW	21.8	0.048
HNIW-TADBIW	21.4	0.044

从表 2 可以看出,两种工艺得到的 HNIW 样品,虽然杂质品种不同,但机械撞击感度相同。而且与不含上述两种杂质的晶形相近的 HNIW 的感度( $H_{50} = 23.5 \text{ cm}$ )<sup>[16]</sup>相近。从纯度分析结果来看,两种样品的杂质含量近似(2%)。因此可以说这两种杂质的存在,对  $\varepsilon$ -HNIW 的感度没有影响。

综合图 1、表 1、表 2 认为,在撞击作用下,炸药发生快速反应的过程是多阶段的。第一个阶段是撞击作用使炸药晶体发生相对运动,导致晶体之间出现强烈的摩擦。运动和摩擦的强烈程度取决于炸药晶体的性质(晶体外形,晶体尺寸)。晶体外形较圆润,尺寸大小相近,其运动的动力学参量就相仿。图 1 所示的两种 HNIW 的晶体,外形相似,尺寸大小也近似,所以,受撞击后,晶体发生运动的特征和相应出现的应力也会相仿。这样,晶体运动的特性相近,热分解的动力学参量接近(见表 1),两种 HNIW 样品表现出同样的感度(见表 2)就是自然的。Lochert Ian<sup>[17]</sup>由另一个方面论证了这个情况。他们用欧洲通行的 Rotter 型撞击感度仪测定了不同晶体外形、尺寸的 RDX 的撞击感度。ADI-A 型 RDX 样品外观圆滑,其感度值为 90(12.1); ADI-B 型 RDX 外观较粗糙,有较多的细粉,其感度值 80(8.5); RO5 型 RDX 形貌不规则,晶体大小不匀,其感度值为 60(60)。括号前的数字表示不敏感程度,括号内则表示样品受撞击后释放的气体量。这些数据说明,晶体外观粗糙,晶体尺寸大小不匀的样品具有较高的感度。本研究 and Lochert Ian 的研究都说明样品晶体外形和尺寸对于炸药的机械感度是有影响的,不改变晶体外形和尺寸的少量杂质则不会影响样品的感度。

## 4 结论

分别以 TADFIW 和 TADBIW 为硝解基质,通过不

同的硝解体系,转晶制备了  $\varepsilon$ -HNIW,二者的纯度相近,杂质含量在 2% 左右;研究表明,HNIW-TADFIW, HNIW-TADBIW 的晶体外形相近,热分解动力学参量值接近,撞击感度( $H_{50}$ )近似,即这两种 HNIW 所含的少量杂质不影响  $\varepsilon$ -HNIW 的化学物理性质。

#### 参考文献:

- [1] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 1997, 22: 249.
- [2] Bellamy J A. Reductive debenylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitanane [J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(16): 4711 - 4722.
- [3] Wardle R B, Edwards W W. Improved hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]dodecane [P]. WO,97/20785,1997.
- [4] Wardle R B, Hinshaw J C. Polycyclic polyamides as precursors for energetic polycyclic polynitramine oxidizers [P]. UK Pat. 23332929A,1999.
- [5] 欧育湘,徐永江,陈江涛,等. 高张力笼形氮杂环化合物的合成 [J]. 高等学校化学学报,1999,20(4): 561 - 564.  
OU Yu-xiang, XU Yong-jiang, CHEN Jiang-tao, et al. Synthesis of cage heterocyclic compounds with high strain [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, 20(4): 561 - 564.
- [6] 赵信歧,马鹏常. 硝酸法制备六硝基六氮杂异伍兹烷 [J]. 兵工学报,2002,23(1): 27 - 29.
- ZHAO Xin-qi, MA Peng-chang. A novel method for preparing HNIW with concentrated nitric acid [J]. *Acta Armamentarii*, 2003, 23(1): 27 - 29.
- [7] 贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及表征 [D]. 北京: 北京理工大学,1997.
- [8] 徐永江. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成、转晶工艺及性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学,2000.
- [9] 王才. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成工艺与性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学,2001.
- [10] 松全才. 物质的热分解 [M]. 北京: 北京理工大学,1986.
- [11] 松全才,杨崇惠,金韶华. 炸药理论 [M]. 北京: 兵器工业出版社,1997.
- [12] 松全才. 非等温反应动力学 [M]. 北京: 北京工业学院,1986.
- [13] Korsounskii B, Nedelko V V, Chukanov N V, et al. Kinetics of thermal decomposition of HNIW [A]. ICT 30th Conference [C], 1999, 64/1 - 64/20.
- [14] Nedelko V V, Chukanov N V, Raevskii A V, et al. Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of HNIW [J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 2002, 25: 255 - 259.
- [15] GJB 772A - 97 方法 601.2 撞击感度 特性落高法 [S].
- [16] 金韶华. 六硝基六氮杂异伍兹烷的改性研究 [D]. 北京: 北京理工大学,2004.
- [17] Lochert Ian J, Franson Mark D, Hamshare Brian L. Reduced sensitivity RDX (RS-RDX) Patr1 [R]. DSTO-TR-1447, 2003.

## Synthesis and Properties of HNIW

JIN Shao-hua, ZHAI Mi-cheng, LIU Jin-quan, ZHENG Chuan-ming, CHEN Shu-sen, SONG Quan-cai

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

**Abstract:**  $\varepsilon$ -HNIW samples were prepared by nitrolysis of two chemicals tetraacetyldiformylhexaazaisowurtzitanane (TADFIW) and tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitanane (TADWBIW) respectively. Thermal decomposition parameters and impact sensitivity ( $H_{50}$ ) of the two kinds of HNIW samples were determined and SEM photographs were given. The test results show that thermal decomposition parameters and impact sensitivity ( $H_{50}$ ) of the two samples are almost same, which indicate these samples have the same chemico-physical properties and the different impurities contained in  $\varepsilon$ -HNIW samples mentioned above do not affect chemico-physical properties of these samples greatly.

**Key words:** applied chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitanane (HNIW); transformation of HNIW; thermal decomposition; impact sensitivity



### 更正(一)

本刊 2006 年第 14 卷第 1 期 27 页《3-氨基-4-氨基胍基咪唑 500 克级合成》一文题称化合物的名称经作者王军等慎重考虑后认为改为“3-氨基-4-(酰胺胍基)咪唑”较妥,英文名为 3-amino-4-acylaminoximinofurazan。

特此说明。

《含能材料》编辑部

2006 年 6 月