

文章编号: 1006-9941(2010)05-0604-06

## 2,4-二硝基苯甲醚为基熔铸炸药的研究进展

张光全, 董海山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 由于 TNT 为熔融介质的熔铸炸药不能满足钝感弹药 (IM) 要求, 人们一直在寻求化学性能和物理性能相适宜的替代物。2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 熔点 94 ~ 96 °C, 性能适宜, 利用它的低感度可研制出 IM 应用的一类新型低感熔铸炸药, 是 TNT 有前景的替代物。本文详细地综述了其合成现状、物理性能、热性能和相容性等和以 DNAN 为基的熔铸炸药配方的研制及相关性能的研究进展。

**关键词:** 军事化学与烟火技术; 熔铸炸药; 2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN); N-甲基-4-硝基苯胺 (MNA)

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.027

### 1 引言

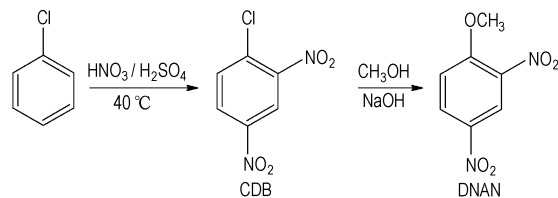
20 世纪, TNT 为基的熔铸炸药得到了世界范围的认可, 广泛应用于工业炸药和军用炸药中。然而 TNT 生产中含有红色的硫酸酯化硝基甲苯的废物流对工人健康和环境都有危害<sup>[1-3]</sup>。另外, TNT 类炸药存在渗油、收缩、空洞、发脆和膨胀, 对弹药的感度、易损性和运输都会产生影响<sup>[1-4]</sup>, 不能满足钝感弹药标准的要求<sup>[5]</sup>。因此人们一直在寻找它的替代物, 2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN) 是最有前景的替代物, 因为 DNAN 含有两个硝基, 相对于 TNT 能量和密度损失最小, 并且它已经商业化<sup>[6]</sup>; DNAN 感度较低, 作为熔铸介质配制的炸药比 TNT 为基的熔铸炸药感度更低, 如 PAX-21 的冲击波感度就比 B 炸药低<sup>[6-7]</sup>。

DNAN 外观为无色 (或黄色) 针状或单斜晶体, 微溶于水, 溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯等大多数有机溶剂<sup>[8]</sup>。熔点在 94 ~ 96 °C 间变化, 密度 1.34 g · cm<sup>-3</sup>, 低于 TNT (1.654 g · cm<sup>-3</sup>)。属于易燃固体, 在精细化工领域有应用, 用于染料中间体和杀虫卵剂; 我国康达化工有限公司有其产品出售<sup>[9-10]</sup>。DNAN 是高缺氧的含能材料, 氧平衡  $OB_{CO_2} = -96.9\%$ ,  $OB_{CO} = -40.4\%$ , 含能量只有 TNT 的 90%, 这些因素限制了其单独作为炸药应用。2000 年后, 在钝感熔铸炸药的强烈需求下, 美国 Picatinny

Arsenal 的研究者们重新审视 DNAN, 研制出如 PAX-21 等炸药<sup>[3,8,11-12]</sup>。在当今熔铸炸药领域, 钝感熔铸炸药是必然趋势, 而利用工业原料 DNAN 配制出低成本的钝感熔铸炸药是完全可行的, 为此本文详细介绍了 DNAN 的性能及其为基的熔铸炸药的研究进展。

### 2 DNAN 的合成

DNAN 的合成一般不采用苯甲醚直接硝化, 因为在 1849 年<sup>[8]</sup>就报道了苯甲醚直接硝化是制备 2,4,6-三硝基苯甲醚 (TNAN) 方法, 虽然控制反应条件可以得到 DNAN, 但是其中不仅有单硝基和三硝基杂质, 同时还有硝基苯酚类杂质。虽然硝基苯酚类杂质可以通过水洗除去, 但是每磅 DNAN 会产生大约 3 加仑的废水, 但这样会增加纯化成本。另外, 苯甲醚也是相对较贵的原料, 价格大约是甲苯的 14 倍<sup>[13]</sup>。



Scheme 1

工业上一般以氯苯为原料, 用硝硫混酸在 40 °C 硝化制得 1-氯-2,4-二硝基苯 (CDB) 中间体, CDB 在甲醇中 NaOH 存在下发生亲核取代制得 DNAN (Scheme 1)<sup>[9,13-14]</sup>。其中 CDB 是一种成本相对低的中间体, 主要用于制造硫化染料、2,4-二硝基苯胺、二

收稿日期: 2009-12-29; 修回日期: 2010-04-30

基金项目: 中国工程物理研究院基金项目资助 (2009B0302031)

作者简介: 张光全 (1970-), 男, 主要从事含能材料及其情报方面的研究。e-mail: zgq677@126.com

硝基苯酚、苦味酸、对硝基邻氨基苯酚、冰染色剂和糖精等,在我国,上海地浦化工有限公司有售<sup>[15]</sup>。

在美国,于2004年已建立了为熔铸炸药应用而生产DNAN的工厂,设备采用的是已经闲置的TNT设备(已不再生产TNT),采用连续法工艺生产DNAN,其工艺示意图如图1所示<sup>[13]</sup>。

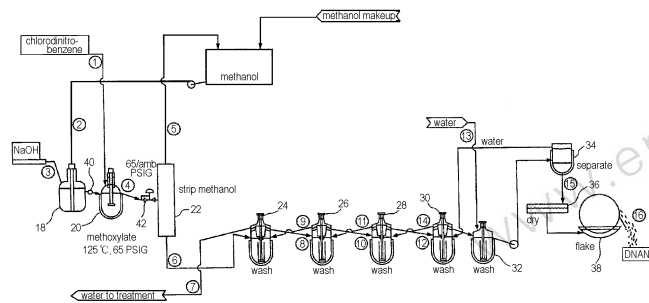


图1 用闲置TNT设备采用连续法工业生产DNAN的示意图  
Fig.1 The schematic diagram of a continuous DNAN manufacturing system

在该工艺中,甲醇和NaOH分别通过②和③进入溶解器18制备 $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,搅拌冷却,把温度控制在 $21\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力大约控制在 $14.7\text{ psig}$  ( $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ )。  $\text{CH}_3\text{ONa}$ 和溶剂甲醇通过升压泵40抽入带搅拌的压力反应釜20,CDB通过①进入反应釜20,反应釜里压力控制在 $65\text{ psig}$  ( $4.48 \times 10^5\text{ Pa}$ ),温度大约控制在 $125\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[13]</sup>。

出料通过④和泄压阀42流入甲醇气提塔22,④里的压力应保持在压力 $65\text{ psig}$  ( $4.48 \times 10^5\text{ Pa}$ )和温度 $125\text{ }^\circ\text{C}$ ;甲醇通过⑤回收再利用。塔22剩下的产物由甲醇、水、NaOH、NaCl、DNAN和二硝基苯酚(副产物)组成,经⑥流入逆流冲洗容器24、26、28、30,用大约 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 热水逆流冲洗掉溶于水的二硝基苯酚、NaOH、NaCl,由于DNAN微溶于水也会少量洗掉。最后洗过的产品进入分离器34,然后流入干燥台,随后经压片台38得到DNAN。采用常规方法制备的DNAN的得率大约在 $80\% \sim 85\%$ 之间,用升温 and 加压条件制备的DNAN得率超过了 $99.8\%$ <sup>[13]</sup>。

### 3 DNAN为基的熔铸炸药

研究显示DNAN对皮肤和眼睛无过敏作用,对皮肤渗透也低于TNT,呼吸吸入毒性很小,熔融下挥发相当小,因此用DNAN配制熔铸炸药对工人是安全的,对工人的健康影响低于TNT类的熔铸炸药<sup>[16-17]</sup>。

#### 3.1 配方的配制及其优点

由于DNAN的密度和能量比TNT低,氧平衡也

低于TNT(表1)。为了不使配方的能量过低,在DNAN/MNA的配方中可以加入氧化剂高氯酸铵(AP)等,使DNAN/AP的混合密度接近TNT的密度,能量接近TNT的能量<sup>[6]</sup>。

表1 DNAN和TNT的部分性能对比

Table 1 Some properties of DNAN and TNT

compounds	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	heat of formation / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	oxygen balance /%
DNAN	1.34	-184	-97
AP	1.95	-297	+34
TNT	1.65	-59	-74

DNAN的熔点 $94 \sim 96\text{ }^\circ\text{C}$ ,单独作为熔铸介质,熔点略微偏高。但它可与N-甲基-4-硝基苯胺(MNA)形成低共熔物,添加质量比为 $0.5 : 33.75$ 的MNA就能使DNAN的熔点降低约 $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,如表2所示;因此配制配方时,DNAN总是和少量的MNA搭配使用,MNA在炸药中用量一般不会超过DNAN的 $1.5\%$ <sup>[3,6,11-12,18-19]</sup>。这类熔铸炸药的冲击波感度会明显低于B炸药,这从Doll等<sup>[3,18-19]</sup>提供的试验数据(表2)就可以得到印证;再如B炸药的冲击波感度为 $203\text{ cards}$ ,而以DNAN/MNA为基的PAX-21的冲击波感度为 $140\text{ cards}$ (表3)<sup>[6]</sup>。另外,其它组分也可以添加到熔铸介质中,如铝、镁、硼、钛、锆、硅等<sup>[3,18-19]</sup>。

表2 DNAN/MNA为基的熔铸炸药配方<sup>[3,19]</sup>

Table 2 DNAN/MNA based melt-cast formulations

item	example 1	example 2	comparative example A	composition B
DNAN/%	33.75	27.5	28	
MNA/%	0.5	0.5		
AP/%	25	12	12	
RDX( $1.8\text{ }\mu\text{m}$ )/%	30.75	30	30	
RDX( $100\text{ }\mu\text{m}$ )/%	10	30	30	59.5
TNT/%				39.5
paraffin/%				1.0
card gap/#cards	155	188	188	203
energy of detonation / $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3}$	9.2	9.5	9.5	9.5
melting point/ $^\circ\text{C}$	86	91	93	81
exotherm/ $^\circ\text{C}$	167	167	139	167

DNAN/MNA为基的熔铸炸药粘度很低,可采用现行的B炸药加工设备;收缩率明显优于TNT类的熔铸炸药,如PAX-21的收缩率大约只有B炸药的一

半。DNAN/MNA 为基的熔铸炸药最明显的优点在于其杀伤力较高,如 PAX-21 虽然小规模板痕深度比 B 炸药略低,但是杀伤力比 B 炸药高 25%。表 3 列出了 PAX-21 和 B 炸药的性能对比<sup>[6]</sup>。

表 3 PAX-21 与 B 炸药的性能对比<sup>[6]</sup>

Table 3 The properties of PAX-21 compared Composition B

property	composition B	PAX-21
viscosity/Pa · s(91 °C)	16	32
shrinkage/%	10%	5.0%
theoretical density/g · cm <sup>-3</sup>	1.72	1.75
measured density/g · cm <sup>-3</sup>	1.69	1.735
dent depth/m	0.41	0.393 (hardness88)
card gap/#cards	203	140
melting point/°C	83	91
SBAT onset/°C	162	168
DSC onset/°C	207	232
ARC onset/°C	175	160
ABL impact/cm	80	21
impact/cm	>117	78
friction/kg	29.03	27.67
ESD confined/J	0.16	1.28
C-J pressure/Pa	2.705 × 10 <sup>7</sup>	2.950 × 10 <sup>7</sup>
theoretical temperature/°C	3978	3786
theoretical cylinder expansion /(kJ · cm <sup>-3</sup> /6.5x)	7.23	7.67
theoretical shock velocity /m · s <sup>-1</sup>	7940	8120
theoretical total energy of detonation/kJ · cm <sup>-3</sup>	9.10	9.21
DOT hazards classification	1.1	1.3

Note: SBAT is Bulk Auto-Ignition Temperature, ESD is Electrostatic Discharge Test, ABL is Automatic Bootstrap Loader.

### 3.2 定型的配方

在过去几年,美国的 Picatinny Arsenal 对这种以 DNAN/MNA 为基的低成本降感熔铸炸药进行了深入研究,配制出了一系列 PAX 族熔铸炸药,它们分别如下:

PAX-21: B 炸药的替代物, RDX : AP : DNAN / MNA = 36 : 30 : 34。现在已成产品<sup>[6,20]</sup>。

PAX-24: TNT 的替代物, DNAN、AP 和少量 MNA<sup>[20]</sup>。

PAX-25: B 炸药的替代物, RDX、DNAN、AP 和少量 MNA。与 PAX-21 的比例不同,但性能优于 PAX-21<sup>[20]</sup>。

PAX-26: Tritonal 的替代物, DNAN、Al、AP、MNA<sup>[20]</sup>。

PAX-28: 通用弹和单一战斗部两用,并满足了 IM 要求: RDX、DNAN、Al、AP、MNA<sup>[20-23]</sup>。

PAX-40: Octol 的替代物, HMX (3 μm) : HMX (100 μm) : DNAN/MNA = 21 : 44 : 35<sup>[5,24]</sup>。

PAX-41: Cyclotol 的替代物, RDX (3 μm) : RDX (100 μm) : DNAN/MNA = 21 : 44 : 35<sup>[5,24-25]</sup>。

PAX-33: RDX、DNAN、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮 (NTO) 和少量 MNA。用 NTO 代替了 AP, 能量超过了 PAX-21 的 110%, 为 B 炸药的 98%<sup>[26]</sup>。

近两三年,美国还对含有 DNAN、NTO 的熔铸炸药进行过研究,配制出了 IMX-101,用于 M795 武器系统<sup>[27-30]</sup>。

澳大利亚也定型过 DNAN/MNA 为基的熔铸炸药 ARX-4027 (39.75% DNAN, 60% RDX, 0.25% MNA) 用于评估 DNAN/MNA 炸药的性能,并指出 RS-RDX 在该熔融介质中没有降低冲击波感度的作用<sup>[8,31]</sup>。

### 3.3 新的烤燃机理确保其满足 IM 要求

熔铸装药的战斗部由于是密闭的,在热源条件下会发生剧烈的反应甚至爆轰;而当熔铸装药在非密闭条件下,在热源条件下只会点燃并发生燃烧<sup>[32-33]</sup>。Schaefer 等<sup>[33]</sup>在他们的专利中提出了添加不超过 5% 的 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的解决方案。2,4-二硝基苯肼的点火温度比熔铸的高能炸药的点火温度低 (至少低于 20 °F), 当受热刺激时,先燃烧产生大量的气体,形成高压,使弹体爆裂,在达到高能炸药点火温度前形成非密封条件。在 PAX-21 中加入 3% 就可以使其在慢速烤燃试验中只发生燃烧,也不会影响它的炸药分类。

另外,在弹药的总体设计上结合一些新颖的设计特性使其在受意外的热刺激下降低易损性,如 Wong 等<sup>[34]</sup>提出的采用熔点低于炸药自点火温度的、由塑料制成的线型引信接合器并用塑料或金属环使之与装药弹筒隔离和采用泡沸材料包覆装药弹筒使其升温低于线型引信接合器方法。这些方法都可以用于 PAX-21 这类以 DNAN/MNA 为熔融介质的熔铸炸药中。

## 4 DNAN 及其相关混合物的热性能

### 4.1 DSC 分析

澳大利亚 Defence Science and Technology Organisation 对 DNAN 及其相关混合物进行了 DSC 分析 (图 2 和图 3)<sup>[8]</sup>,发现纯 DNAN 的熔点为 95 °C,与文献 DNAN 熔点一致。早期文献报道<sup>[35]</sup> DNAN 存在双晶态,一个熔点 86.9 °C,一个熔点 94.6 °C,而文献[8]的分析显示 DNAN 不存在双晶态。从图 3 中 DNAN 与 RDX、TNT、MNA 以质量比 50 : 50 混合物的 DSC 曲线显示

DNAN/MNA、DNAN/TNT 和 DNAN/RDX50 : 50 混合物的低共熔点分别为 78.6 °C、55.5 °C 和 92.3 °C,说明 RDX 在 DNAN 中有降低熔点的作用。RDX 在熔融 DNAN 中还有一定程度溶解性,其溶解曲线如图 4 所示<sup>[8,31]</sup>,这也使得 RS-RDX 在 DNAN 的熔融介质没表现出冲击波钝感的特性。

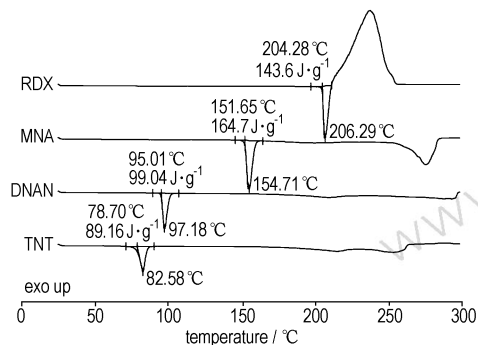


图 2 DNAN、MNA、RDX 和 TNT 的 DSC 曲线  
Fig.2 DSC curves for RDX, MNA, DNAN and TNT

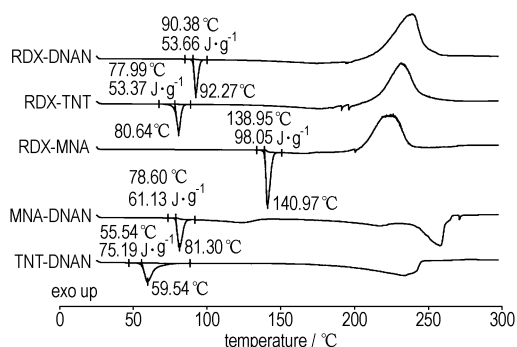


图 3 相关混合物 50 : 50 的 DSC 曲线  
Fig.3 DSC curves for relevant 50 : 50 mixtures

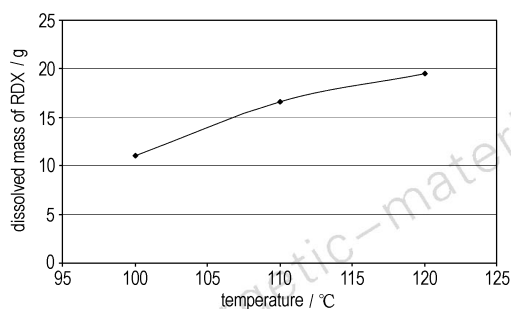


图 4 RDX 在 DNAN 中的溶解性  
Fig.4 Solubility of RDX in 100 g DNAN

#### 4.2 DNAN 的蒸发

DNAN 呼吸吸入毒性结果显示在其熔铸炸药加工中,因为 DNAN 的蒸汽压不足以引起关注<sup>[16-17]</sup>。澳大利亚 Defence Science and Technology Organisation 的小混合物器(表面积 1000 cm<sup>2</sup>)分析显示在 95 °C 时,

DNAN 的蒸发速率约 2 mg · min<sup>-1</sup>,在 125 °C 时,蒸发速率为 34 mg · min<sup>-1</sup>;在足够的通风或排空条件下,这种蒸发速率不足以形成威胁<sup>[8]</sup>。另外,通过配方,如 MNA 的加入,还可以使 DNAN 的蒸发量降低。

#### 4.3 点火温度

澳大利亚 Defence Science and Technology Organisation 对 DNAN、MNA 及其相关混合物的点火温度进行了分析,结果如表 4 所示<sup>[8]</sup>。纯 DNAN 的点火温度较高(347 °C),DNAN/RDX 和 MNA/RDX 1 : 1 混合物的点火温度分别为 211 °C 和 201 °C, DNAN/TNT 1 : 1 混合物的点火温度为 266 °C。ARX-4027 以 10 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速率的 TGA 分析显示超过 220 °C,其质量损失很快,在 235 °C 达到最高值,这基本上与点火温度的结果一致。

表 4 DNAN 及其不同混合物的点火温度

Table 4 Temperature of Ignition for DNAN and various mixtures

materials	$T_{\text{ignition}} / ^\circ\text{C}$
DNAN	347
MNA	290 - 370
RDX-ADI	219
RDX-DYNO	212
ARX-4027 (60/40RDX/DNAN + 0.25% MNA)	220
TNT	306
DNAN/RDX(1 : 1)	211
MNA/RDX(1 : 1)	201
DNAN/TNT(1 : 1)	266

Note: ADI and DYNO are manufacturer.

#### 5 DNAN 与相关材料的相容性

DNAN 在一定的条件下会与亲核试剂发生反应,使甲氧基键断裂<sup>[36]</sup>。在芳香亲核取代反应过程中, DNAN 会形成稳定的 Meisenheimer 络合物中间体<sup>[37-38]</sup>;虽然文献[39]对炸药的 Meisenheimer 络合物进行了报道,但并没有阐述其对炸药性能的影响,其对感度的影响还处于未知阶段。因此在配方时,应避免 DNAN 与亲核介质的接触。

澳大利亚 Defence Science and Technology Organisation 对 DNAN 与 ARX-4027 配方所用材料的真空稳定性进行了试验,TNT 也在试验之列,因为它有与 DNAN 混合应用的潜力,如表 5 所示。在 DNAN/TNT 摩尔比为 1 : 1 到 1 : 8 的熔融固化过程中,显示 DNAN 与 TNT 形成了稳定的络合物(加合物)<sup>[40]</sup>;虽然没有对这些加合物的性能进行测试,但是  $\pi$ - $\pi$  堆积作用的可能性是存在的<sup>[8]</sup>。

表5列出了DNAN与相关混合物在100℃下40h的真空稳定性试验结果,所有的排气量都低于 $2\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,这说明DNAN与RDX、MNA和TNT是相容的。令人感兴趣的是DNAN和TNT间的络合作用是很明显的,这可以从其二元相熔融的颜色从米黄色到深红色的颜色变化得到印证<sup>[8]</sup>。

表5 DNAN与相关混合物的真空稳定性试验结果

Table 5 Vacuum thermal stability test results for relevant mixtures

mixtures(50/50)	gas evolution /mL·g <sup>-1</sup>	observation
DNAN/RDX	0.06	satisfactory
DNAN/MNA	0.07	satisfactory
DNAN/TNT	0.06	formation of deep red liquid
RDX/MNA	0.12	satisfactory

Note: 50/50 is mass ratio.

## 6 结束语

进入21世纪以后,由于TNT为熔融介质的熔铸炸药不能满足IM的要求,但又迫于钝感熔铸炸药的强烈需求,美国又重新重视了以DNAN为熔融介质的熔铸炸药。最初他们配制试验用的DNAN是从我国购买的,2004年左右启用闲置的TNT设备生产熔铸炸药所用的DNAN。经过几年的研制,配制出了PAX-21、PAX-24、PAX-25、PAX-26、PAX-28、PAX-40、PAX-41等配方。其中PAX-21虽然能量比B炸药低5%,但是杀伤力比B炸药还高25%;再者,PAX-28由于含RDX的量相对较少已经满足IM的要求。由于熔铸炸药的密闭性,烤燃试验是最难通过IM测试的,但是近两三年美国又提出了一些新的烤燃机理,使得PAX-21等以DNAN/MNA为熔融介质的配方达到了IM的要求。随着DNAN/MNA为基的钝感熔铸技术日趋成熟,再加上近年以增塑蜡为熔融介质的低感熔铸炸药的出现,已经表明钝感熔铸炸药的时代已经来临。

### 参考文献:

- [1] Daniel W Doll, Jami M Hanks, Alan G Allred, et al. Reduced sensitivity melt-pourable TNT replacements: US2003/0005988 [P]. 2003.
- [2] Daniel W Doll, Jami M Hanks, Alan G Allred, et al. Reduced sensitivity melt-pourable Tritonal replacements: US2003/0140993 [P]. 2003.
- [3] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Highsmith Thomas K, et al. Reduced sensitivity melt-cast explosives: World: 01/46092 [P]. 2001.
- [4] 王永川,唐兴民. 梯黑药柱的改性研究[J]. 含能材料,1994,2(1): 7-11.

WANG Yong-chuan, TANG Xing-min. Study on modification of cast TNT-RDX charges[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1994, 2(1): 7-11.

- [5] Steven Nicolich, John Niles, Pamela Ferlazzo, et al. Recent developments in reduced sensitivity melt pour explosives[C]//34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2003: 135-1-135-21.
- [6] John Niles, Daniel Doll. Development of a practical reduced sensitivity composition B replacement[C]//32th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001: 28-1-28-8.
- [7] Fedoroff B T. Dictionary of explosives, ammunition and weapons (german section) [R]. Picatinny Arsenal Technical Report 2510, 1958.
- [8] Phil J Davies, Arthur Provas. Characterisation of 2,4-dinitroanisole: an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations[R]. Defence Science and Technology Organisation (Australian), DSTO-TR-1904.
- [9] Milton S Schechter, Haller H L. Colorimetric determination of 1-chloro-2,4-dinitrobenzene as an impurity in 2,4-dinitroanisole [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1944, 16(5): 325-326.
- [10] 康达化工有限公司. <http://www.kangdachem.com/>.
- [11] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Allred Alan G, et al. Reduced sensitivity melt pourable TNT replacements: World: 03/0002486 [P]. 2003.
- [12] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Allred Alan G, et al. Reduced sensitivity melt pourable tritonal replacements: World: 03/0002485 [P]. 2003.
- [13] Thomas K Highsmith, Harold E Johnston. Continuous process for preparing alkoxynitroarenes: US20040133046 [P]. 2004.
- [14] 曹瑞军,梅冬. 芳环上亲核取代反应——2,4-二硝基氯苯醚化的研究[J]. 西安交通大学学报,1994,28(8): 7-11.  
CAO Rui-jun, MEI Dong. The study of nucleophilic aromatic substitution reaction - Study of the etherify about 2,4-dinitro-chlorobenzene [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 1994, 28(8): 7-11.
- [15] 上海地浦化工有限公司. <http://www.dipuchem.com/>.
- [16] Dodd D E, McDougal J N. Recommendation of an occupational exposure level for PAX-21 [R]. AFRL-HE-WP-TR-2001-0103, 2002.
- [17] Darol Dodd, Mike Ivankoe, Pamela Ferlazzo, et al. PAX-21 reduced sensitivity energetics toxicology [C]// Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS 2001), October 8-11, 2001, Cité Mondiale Bordeaux, France.
- [18] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Highsmith Thomas K, et al. Reduced sensitivity melt-cast explosives: US2003/0129356 [P]. 2004.
- [19] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Highsmith Thomas K, et al. Reduced sensitivity melt-cast explosives: US2005/0230019 [P]. 2005.
- [20] Insensitive High Explosives. <http://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/explosives-im.htm>.
- [21] Michael E Gungor. Development and performance characterization of PAX-28: A new melt pour explosive[C]// Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS 2003), 10-13 March, Orlando, Florida, USA.
- [22] Mike Adams, Wendy Balas, Paul Braithwaite, et al. Characterization of PAX-28 explosive[C]//38th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2007: 140-1-140-1.

- [23] Steven Nicolich, John Niles. Development of a novel high fragmentation/high blast melt pour explosive [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2003 ), 10 - 13 March, Orlando, Florida, USA.
- [24] Pamela Ferlazzo, Steven Nicolich, John Niles. Insensitive munitions explosive development for melt pour munitions [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2003 ), 10 - 13 March, Orlando, Florida, USA.
- [25] Virgil Fung, Curtis Teague, Sean Newland. Development & optimization of a production method for manufacturing PAX-41 [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2007 ), October 15 - 18, 2007, Doral Golf Resort and Spa Miami, Florida, USA.
- [26] Curtis Teague, Andrew Wilson, Brian Alexander, et al. Next generation IM mortar fill - optimized PAX-33 development and characterization [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2007 ), October 15 - 18, 2007, Doral Golf Resort and Spa Miami, Florida, USA.
- [27] Brian Roos. The characterization of IM explosive candidates for TNT replacement [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2007 ), October 15 - 18, 2007, Doral Golf Resort and Spa Miami, Florida, USA.
- [28] Jim Rutkowski. Common low-cost IM explosive program to replace TNT [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2007 ), October 15 - 18, 2007, Doral Golf Resort and Spa Miami, Florida, USA.
- [29] Sanjeev Singh. The application of new IM explosive candidates in the M795 projectile [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2007 ), October 15 - 18, 2007, Doral Golf Resort and Spa Miami, Florida, USA.
- [30] Andrew Wilson. Explosive ingredients and compositions for the IM M795 artillery ammunition [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2007 ), October 15 - 18, 2007, Doral Golf Resort and Spa Miami, Florida, USA.
- [31] Arthur Provas, Phil J Davies. DNAN: A replacement for TNT in melt-cast formulations [C] // Munitions & Energetic Materials Technology Symposium ( IMEMTS 2006 ), 24 - 28 April, Orlando, Bristol, United Kingdom.
- [32] Philip Samuels, Sanjeev K Singh, Barry Fishburn. Test data for the PBXN-9 explosive formulations with additive [C] // 38th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2007: 119-1 - 119-11.
- [33] Ruth A Schaefer, Robert L Hatch, Daniel W Doll. Additive for composition B and composition B replacements that mitigates slow cook-off violence: US2004/0200378 [P]. 2004.
- [34] Roger S Wong, Henry T Rand, Jeff Ranu, et al. Mechanism for reducing the vulnerability of high explosive loaded munitions to unplanned thermal stimuli: US7025000 [P]. 2006.
- [35] van Alphen J. Dimorphism of 2, 4-dinitroanisole [J]. *Chem Ber*, 1930, 63B: 94 - 95.
- [36] Nudelman N S, Palleros D R. Reactions of nitroanisoles. part 2. reactions of 2,4- and 2,6-dinitroanisole with piperidines in benzene [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1981, 2: 995 - 999.
- [37] Bowden K, Cook R S. Reactions in strongly basic solutions. III. Correlation of the rate of alkaline hydrolysis of 1-substituted 2,4-dinitrobenzenes in aqueous methyl sulfoxide with an acidity function [J]. *Mechanistic path J Chem Soc Section B: Phys Org*, 1971, 9: 1771 - 1778.
- [38] Byrne W E, Fendler E J, Fendler J H, et al. Intermediates in nucleophilic aromatic substitutions. I. Meisenheimer complexes of dinitro-substituted aromatic ethers [J]. *J Org Chem*, 1967, 32 (8): 2506 - 2511.
- [39] Norris W P, Spear R J, Read R W. Explosive Meisenheimer complexes formed by addition of nucleophilic reagents to 4,6-dinitrobenzofurazan 1-oxide [J]. *Aust J Chem*, 1983, 36 (2): 297 - 309.
- [40] Burkardt L A. X-ray powder diffraction data of some molecular complexes of TNT [J]. *Anal Chem*, 1956, 28: 1271 - 1273.

## Review on Melt-Castable Explosives Based on 2,4-Dinitroanisole

ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan

( Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China )

**Abstract:** 2,4-Dinitroanisole (DNAN) is a promising alternative that possesses suitable melt point and adequate properties, may enable the development of a new class of low sensitivity melt-cast formulations for use in IM by virtue of reduced sensitivity. Synthesis and properties of DNAN including thermal characteristic and compatibility with relevant materials were overviewed. As a key ingredient in low sensitivity melt-castable explosives, DNAN-based formulations were also reviewed.

**Key words:** military chemistry and pyrotechnics; melt-castable explosive; 2,4-dinitroanisole (DNAN); N-methyl-4-nitroaniline (MNA)

**CLC number:** TJ55; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.027