

文章编号: 1006-9941(2013)06-0706-05

精制对 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱性能的影响

董岩, 刘祖亮

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为研究 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱 (CL-14) 的性能, 经 CL-14 钾盐重结晶, 高温酸化, 加热下除酸, 精制了 CL-14。按 GJB772A-1997 标准化方法测试了精制前后样品的感度和热安定性。用 DSC 方法测试了其放热分解反应温度。结果表明, 精制 CL-14 的 pH 值为 6.5。撞击感度和摩擦感度分别为 24% 和 16%。200 °C 真空安定性试验 48 h 放气量为 $0.81 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。DSC 放热分解反应峰温度为 313.7 °C, 比精制前提高 13.7 °C, 说明, 精制后的 CL-14 有较低的酸度和良好的热安定性。

关键词: 有机化学; 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱; 酸度; 热安定性

中图分类号: TJ55; O626.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.003

1 引言

近年来, 为了寻求新型高能低易损弹药 (LOVA)^[1], 国内外研究者做了大量工作^[2-4]。多氨基多硝基苯并氧化呋咱类含能材料具有高能量、高密度、低感度、生成焓大、耐热性好等优点, 受到国内外研究者的广泛重视^[5-7]。5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱 (DADNBF, CL-14) 是其中一种具有代表性的高能不敏感炸药^[8]。它的理论密度达到 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 理论爆速 $8340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 安全性能优于 TNT, 具有一定的应用潜力。

CL-14 的主要合成方法为以苦基氯为原料经叠氮化、脱氮环合、异常亲核取代氢 (VNS) 胺化反应和盐酸酸化四步反应制得^[8]。由于盐酸羟胺的胺化能力较弱, CL-14 粗产物中的主要杂质为少量未反应的 4,6-二硝基苯并氧化呋咱 (DNBF)。另外, CL-14 钾盐的酸化是在低温下加入过量盐酸进行反应的, CL-14 粗产物粒子晶体结构存在缺陷, 这些内部缺陷包藏了大量母酸和部分酸化时产生的无机盐, 一般洗涤方法难以除去, 造成粗产物酸度偏高和纯度降低, 影响产品质量, 不利于 CL-14 的使用和长期贮存。因此, 精制对于 CL-14 的应用和推广具有重要的意义。目前关于

CL-14 精制的报道较少。William 和 Norris 用 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂直接重结晶 CL-14^[9], 该方法虽能有效去除晶间酸^[10], 但存在以下缺陷: (1) 重结晶温度较高, DMF 有一定的毒性且易挥发, 对操作人员的健康造成危害; (2) CL-14 重结晶得率较低, 仅为 75% 左右; (3) CL-14 分子存在较强的分子内和分子间氢键, 使得 CL-14 分子在晶体中的排列比较规整, 在强极性溶剂中溶解度不高, 重结晶溶剂用量较大, 溶质与溶剂比为 1 g: 18 mL, 精制成本较高。

针对以上现状, 本研究设计了新精制工艺由 CL-14 钾盐直接重结晶, 再高温酸化 CL-14 钾盐制备 CL-14, 采用加热下介质处理法除去 CL-14 晶间酸, 考察了新精制工艺条件对 CL-14 钾盐重结晶得率和终产物 CL-14 酸度、微观结构、安定性的影响。

2 实验部分

2.1 精制工艺设计

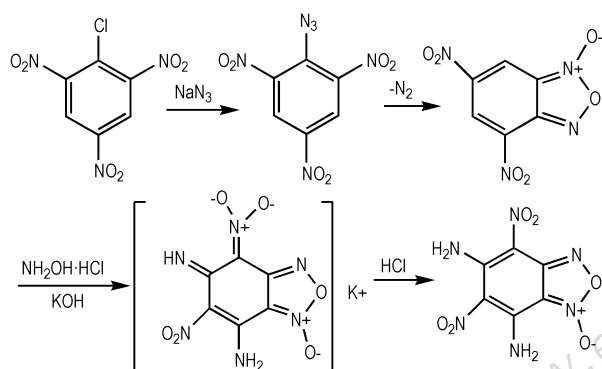
根据 CL-14 合成路线 (Scheme 1) 和中间产物的特点, 设计了从中间体 CL-14 钾盐进行精制的工艺 (Scheme 2)。CL-14 产品中的主要杂质 DNBF 在中间产物 CL-14 钾盐中以 DNBF 钾盐的形式存在, 且 DNBF 钾盐在水中的溶解性高于 CL-14 钾盐, 通过重结晶 CL-14 钾盐可以除去终产物 CL-14 中的少量杂质 DNBF, 用水作为重结晶溶剂还可以降低精制成本。高温下酸化 CL-14 钾盐, 可以减少产物的晶体缺陷, 从而降低产物包裹母酸和酸化反应产生的无机盐的含量, 达到精制提纯的目的。采用水为处理介质除酸,

收稿日期: 2012-12-24; 修回日期: 2013-02-07

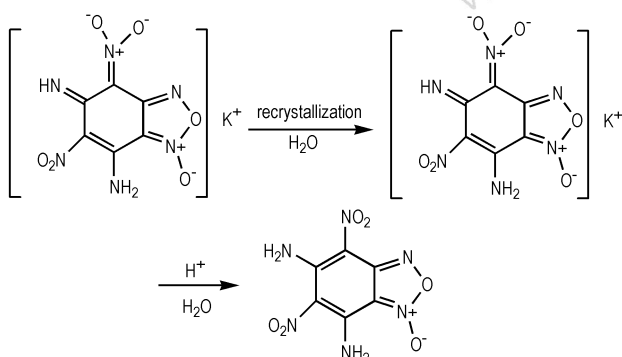
作者简介: 董岩 (1983-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: 627310@163.com

通讯联系人: 刘祖亮 (1951-), 男, 教授, 主要从事含能材料和精细化工作研究。e-mail: liuzl@mail.njust.edu.cn

CL-14 钾盐的酸化过程和终产物 CL-14 的除酸过程可以一步完成。



Scheme 1 Synthetic route of CL-14



Scheme 2 Refining route of CL-14

2.2 试剂与仪器

CL-14 钾盐按文献^[9]方法自制;叠氮化钠,盐酸羟胺,碳酸氢钾,氢氧化钾,20%发烟硫酸,发烟硝酸,乙酸,均为分析纯;蒸馏水。

JSM-6380LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL);DSC823e 差示扫描量热仪(瑞士 METTLER TOLEDO 公司);MP511 型台式 PH 计;GC-2010 型高效液相色谱仪。

2.3 CL-14 钾盐的重结晶

在 250 mL 装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中加入 5.0 g CL-14 钾盐和 200 mL 蒸馏水,加热到 85 °C 至 CL-14 钾盐完全溶解,即为深红色透明溶液,滤液转移到烧杯中,放置于冰箱中冷藏过夜。取出过滤,用少量乙腈洗涤滤饼,再用冰水多次洗涤,干燥得 4.6 g 亮黄色固体 CL-14 钾盐,收率 92%。

2.4 CL-14 钾盐酸化制备 CL-14

在 500 mL 装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中加入 5.0 g CL-14 钾盐和 200 mL 蒸馏水,加热到 85 °C 至 CL-14 钾盐完全溶解,用恒压漏斗滴加 10 mL 乙酸。反应至不再有沉淀析出,再加入 100 mL 蒸馏水,升温

至 100 °C 回流 2 h,过滤,用蒸馏水多次洗涤,干燥得 4.9 g 黄色固体 CL-14,收率 98.4%,纯度 $\geq 98.8\%$,纯度测试色谱条件:流动相,甲醇;吸收波长,320 nm,流速,3 mL · min⁻¹;色谱柱,C₁₈。

2.5 性能测试

根据 GJB772A-1997 方法 101.3 测试样品进行酸度,按方法 601.1 和 602.1,测试样品撞击感度和摩擦感度,测试结果为平行两组取其平均值。按方法 502.3 和 502.1,测试真空安定性,试样(5.0 ± 0.2) g,在(55 ± 2) °C 真空度 9 ~ 12 kPa 的真空烘箱内干燥 2 h,称取 4 份(0.60000 ± 0.00005) g 试样进行安定性测试。DSC 测试条件:样品 2 ~ 3 mg,升温速率 10 °C · min⁻¹,常压 N₂ 流动气氛,流速为 30 mL · min⁻¹,样品池为陶瓷坩埚。

3 结果与讨论

3.1 CL-14 钾盐的纯化和重结晶溶剂的选择

用水、丙酮和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)3 种溶剂对 CL-14 钾盐进行重结晶,溶质与溶剂比和重结晶得率见表 1。

表 1 CL-14 钾盐重结晶得率

Table 1 Recrystallization yield of potassium salt of CL-14

solvent	ratio of solute and solvent /g: mL	yield /%
water	1: 40	92.0
acetone	1: 60	88.4
DMF	1: 20	85.3

由表 1 可以看出,CL-14 钾盐在水中的溶解性适中,重结晶得率较高,达到 92.0%,实验测得用水重结晶所得 CL-14 钾盐酸化后制得 CL-14 的纯度达到 98.8%(见 2.4)。虽然 CL-钾盐在 DMF 和丙酮中也有较好的溶解性,但 DMF 和丙酮价格较高,有一定的毒性,易对环境造成污染。综合考虑,选择水为合适的重结晶溶剂。

3.2 温度对精制除酸结果的影响

炸药的含酸量偏高,会腐蚀生产过程中的干燥设备,并且炸药在长期贮存中,内部会不断进行缓慢的化学分解反应,炸药晶体内部包裹的酸会对炸药的分解起到催化作用,加速炸药分解,给贮存带来不安全因素。因此,降低炸药的含酸量,对炸药的生产 and 长期贮存有重要的意义。本实验以水为处理介质采用加热下介质处理法对 CL-14 在不同温度下除酸,由于 CL-14

钾盐在 80 °C 以下溶解度较小, 因此选择 85, 90, 95, 100 °C 四个温度下进行试验, 结果见表 2。

表 2 反应温度对 CL-14pH 的影响

Table 2 Effects of reaction temperatures on the pH of CL-14

No.	temperature/°C	pH of CL-14
unrefined CL-14	85	4.2
2	85	5.1
3	90	5.8
4	95	6.2
5	100	6.5

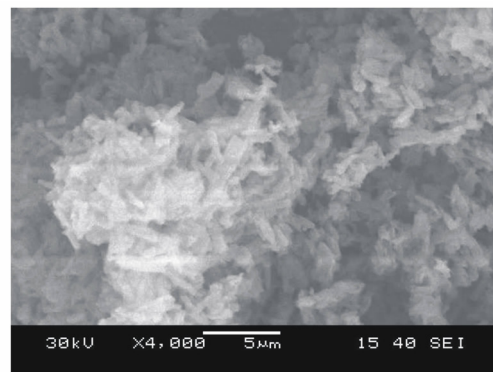
由表 2 可以看出, 未精制的 CL-14 在 85 °C 实验条件下含酸量较高, 而采用新工艺精制的 CL-14 样品含酸量则大大降低。并且随着除酸反应温度的升高, CL-14 样品的含酸量逐渐降低, 在 100 °C 的酸化实验条件下, CL-14 样品的 pH 值为 6.5, 除酸效果比较理想。

反应温度直接决定晶体的产生和长大, 溶液温度对晶体颗粒大小的影响实质上还是对溶液过饱和度的影响^[11]。当反应温度较低时, 溶液的相对过饱和度大, 由构晶粒子聚集成晶核的聚集速度大于构晶粒子按一定晶格定向排列的速度, 晶核生成多, 易形成无定型沉淀; 反之, 有利于生成颗粒较大的晶形沉淀。因此, 提高酸化反应的温度, 可以降低溶液的过饱和度, 还可以降低溶液的粘度, 增大传质系数, 加速晶体的生长速度, 使晶体生长速度远高于晶核生成速率, 有利于二次成核, 得到较大的、形状规则的晶体。未精制 CL-14 样品的扫描电镜 (SEM) 照片如图 1a 所示, 90, 100 °C 除酸条件下 CL-14 样品的 SEM 照片分别如图 1b 和图 1c 所示。

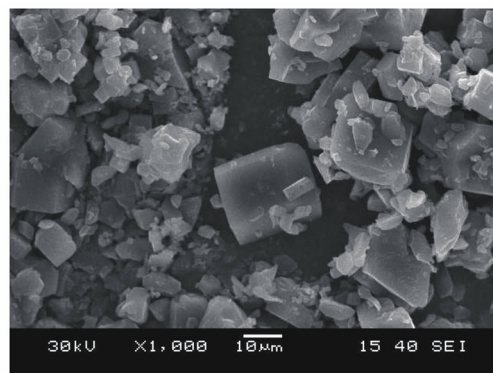
由图 1a 可看出, 未精制的 CL-14 颗粒多为形状不规则的细小短棒状结构, 表面缺陷明显, 颗粒分布不均匀, 团聚现象严重。由图 1b 和图 1c 可以看出, 精制后的 CL-14 颗粒显著增大, 具有比较规则的晶体形状, 随着温度的升高, 颗粒逐渐增大, 在加热 100 °C, 回流 2 h 的精制实验条件下, CL-14 颗粒多为立方体结构 (图 2c), 表面光滑, 颗粒比较分散, 颗粒间无明显的团聚现象。由此可知, 高温有利于形成粒径较大的、形状规则的晶体, 从而减少晶间酸的含量, 这与除酸的实验结果一致。

3.3 精制对 CL-14 机械感度的影响

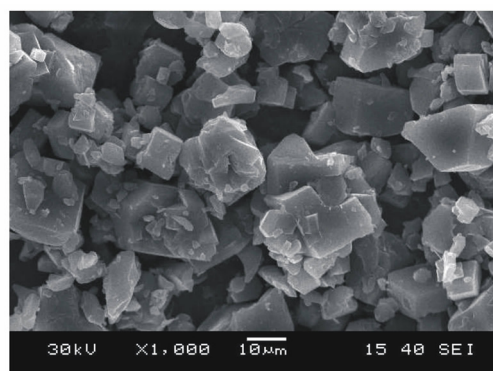
取未精制的 CL-14 样品和 2.4 中 100 °C 实验条件下所得 CL-14 样品进行感度测试, 结果见表 3。



a. unrefined CL-14



b. CL-14 refined at 90 °C



c. CL-14 refined at 100 °C

图 1 精制前后 CL-14 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of unrefined CL-14 and refined CL-14

表 3 CL-14 精制前后的感度

Table 3 Sensitivity of unrefined CL-14 and refined CL-14

explosive	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
unrefined CL-14	44	40
refined CL-14	24	16

由表 3 可知, 采用新工艺精制所得 CL-14 样品的撞击感度和摩擦感度分别为 24% 和 16%, 均低于未精制的 CL-14 样品。这主要是因为精致前后 CL-14

样品的晶型和颗粒分布发生了变化。精制前的 CL-14 颗粒表面缺陷明显,颗粒分布不均匀,团聚现象严重,当炸药受到外界冲击载荷时,作用力不易分散,容易在局部形成热点;精制后的 CL-14 样品表面光滑,晶体缺陷减少,颗粒分布均匀,有利于外界作用力的分散传递,相应的反应热点减少,这是精制后 CL-14 样品撞击感度下降的主要原因。摩擦感度是炸药在机械作用下,炸药颗粒的棱角处相互摩擦使机械能转化为热能,形成热点致爆。精制后的 CL-14 较精制前样品颗粒表面更光滑,颗粒分布更均匀,棱角处的相互摩擦将会减弱,从而减少热点的形成,降低样品的摩擦感度。

3.4 精制对 CL-14 热安定性的影响

真空安定性测试测试 48 h 的结果见表 4。由表 4 可以看出,未精制 CL-14 样品的 48 h 放气量远高于新工艺精制 CL-14 样品。这主要是因为精制后 CL-14 的晶体完整性和酸度发生了改变。研究表明,具有光滑表面和规则形状的晶体热分解速度较慢,而具有明显的缺陷的晶体热分解速度较快。包裹在晶体内部的酸也对炸药的分解起催化促进作用。因此晶体的完整性和酸度对炸药的安定性影响较大。实验结果表明,采用新工艺精制的 CL-14 样品 pH 值为 6.5,含酸量显著下降,并且样品晶体为立方体结构,表面光滑,晶体缺陷较少;200 °C VST 实验 48 h 放气量仅为 $0.81 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,具有良好的热安定性。

表 4 精制前后 CL-14 的 VST 测试结果

Table 4 VST results of unrefined CL-14 and refined CL-14

explosive	V/ mL · g ⁻¹		
	100 °C	150 °C	200 °C
unrefined CL-14	0.15	0.53	3.92
refined CL-14	0.037	0.11	0.81

3.5 精制对 CL-14 热分解性能的影响

采用差示扫描量热(DSC)法对精制前 CL-14 样品和实验部分 2.4 中 100 °C 实验条件下所得 CL-14 样品的热分解特性进行了研究,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,新工艺精制的 CL-14 放热峰温由精制前的 300.0 °C 提高到 313.7 °C。热稳定性明显提高。根据热点理论^[12],随着晶体缺陷的减少,相应反应热点减少,对外界的快速热刺激反应迟缓,精制后的 CL-14 颗粒表面光滑,晶体缺陷较少,热分解变慢,具有较高的放热峰温,因此精制后的 CL-14 具有更好的热稳定性。

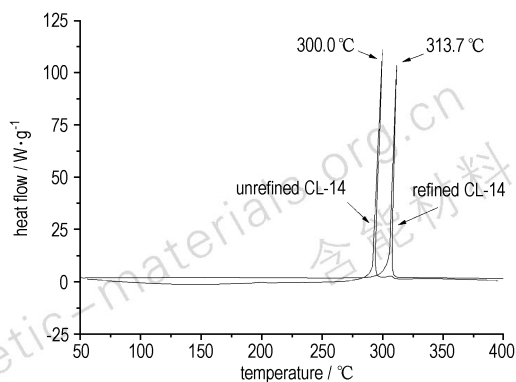


图 2 精制前后 CL-14 样品的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of unrefined CL-14 and refined CL-14 at 100 °C

4 结 论

(1) 选择水重结晶 CL-14 钾盐,具有重结晶得率高($\geq 92\%$),成本低廉,对环境污染小等优点。

(2) 设计了由 CL-14 钾盐直接重结晶,再高温酸化并同时采用加热下介质处理法除酸的新精制工艺,在 100 °C,回流 2 h 的实验条件下,CL-14 样品的 pH 值为 6.5,除酸效果比较理想。

(3) 精制后的 CL-14 样品具有规则的晶体结构,撞击感度和摩擦感度分别为 24% 和 16%,200 °C VST 实验 48 h 放气量仅为 $0.81 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,DSC 分解放热峰温提高到 313.7 °C,热安定性提高,有利于 CL-14 的使用和长期贮存。

参考文献:

- [1] 何志伟,刘祖亮,成健.2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的精制及其性能研究[J].南京理工大学学报(自然科学版),2010,34(4):560-564.
HE Zhi-wei, LIU Zu-liang, CHENG Jian. Refining and properties of 2, 4, 6-triamino -3, 5- dinitropyridine-1-oxide[J]. *Journal of Nanjing University of Science And Technology*, 2010, 34(4): 560 - 564.
- [2] 霍欢,王伯周,刘愆,等.7-氯-4,6-二硝基苯并氧化吡嗪的合成与表征[J].火炸药学报,2009,32(4):31-33.
HUO Huan, WANG Bo-zhou, LIU Qian, et al. Synthesis and characterization of 7-chloro-4, 6-dinitrobenzofuroxans[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009,32(4):31 - 33.
- [3] Lee K Y, Stinecipher Mary M. Synthesis and initial characterization of amine salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one [J]. *Prop Explo Pyrotech*, 2004, 14(6): 241 - 244.
- [4] Becuwe A, Delclos A. Low-sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads [J]. *Prop Explo Pyrotech*, 2004, 18(1): 1 - 10.
- [5] 苗艳玲,张同来,乔小晶,等.4, 6-二硝基苯并氧化吡嗪的制备、晶体结构及热分解机理[J].有机化学,2004,24(2):205-209.

- MIAO Yan-ling, ZHANG Tong-lai, QIAO Xiao-jing, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition mechanisms of 4, 6-dinitrobenzofuroxan [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2004, 24(2): 205–209.
- [6] Mehilal, Sikder A K, Sinha R K, et al. Cost-effective synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (CL-14) and its evaluation in plastic bonded explosives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, A102: 137–145. 2004, 12(Z1): 452–454.
- [7] 霍欢, 王伯周, 周诚, 等. 7-氨基-6-硝基苯并二氧化噁二唑(呋咱)的合成、结构表征与性能研究[J]. *有机化学*, 2011, 31(5): 701–707. HUO Huan, WANG Bo-zhou, ZHOU Cheng, et al. Synthesis, Characterization and performances of 7-amino-6-nitrobenzodifuroxans[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(5): 701–707.
- [8] 王伯周, 霍欢, 李吉祯, 等. 4,6-二硝基-5,7-二氨基苯并氧化呋咱(CL-14)的合成与表征[J]. *有机化学*, 2011, 31(1): 132–135. WANG Bo-zhou, HUO Huan, LI Ji-zhen, et al. Synthesis and characterization of 4,6-dinitro-5,7-diaminobenzenefuroxan (CL-14) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(1): 132–135.
- [9] William P Norris, Ridgecrest, Calif. Insensitive High Density Explosive: US5039812[P], 1991.
- [10] 曾贵玉, 聂福德, 徐荣. 亚微米 TATB 除酸方法比较[J]. *兵工学报*. 2004, 25(4): 506–508. ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, XU Rong. Comparison of methods in the elimination of acidity in submicron TATB, [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(4): 506–508.
- [11] 商莉莉. 溶剂-非溶剂法重结晶细化级配 HNS 的实验研究[D]. 太原: 中北大学, 2007: 42–43. SHANG Li-li. Experimental study on recrystallization thinning and gradation HNS by solvent anti-solvent[D]. Taiyuan: North University of China, 2007: 42–43.
- [12] 韵胜, 刘玉存, 于雁武, 等. 超细微球形低感度 HMX 的制备[J]. *含能材料*, 2011, 19(3): 305–309. YUN Sheng, LIU Yu-cun, YU Yan-wu, et al. Preparation of microspherical and desensitized HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 305–309.

Effect of Refining on the Properties of 5,7-Diamino-4,6-dinitrobenzenefuroxan

DONG Yan, LIU Zu-liang

(School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to study the properties of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzenefuroxan (CL-14), CL-14 was refined via recrystallization of potassium salt of CL-14, acidification at high temperature and acid elimination under heating. The sensitivity and thermal stability of unrefined CL-14 and refined CL-14 were tested by the standardization method GJB772A-1997. The peak temperature of exothermic decomposition reaction of unrefined CL-14 and refined CL-14 was determined by DSC. Results show that the pH of refined CL-14 is 6.5. The impact sensitivity and friction sensitivity are 24% and 16% respectively. The amount of gas evolved of refined CL-14 obtained by Vacuum Stability Test with 200 °C/48 h is 0.81 mL · g⁻¹. The peak temperature of exothermic decomposition reaction of refined CL-14 is 313.7 °C, 13.7 °C higher than that of the unrefined CL-14, showing that the refined CL-14 has lower acidity and better thermal stability.

Key words: organic chemistry; 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzenefuroxan; acidity; thermal stability

CLC number: TJ55; O626.3

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.003