

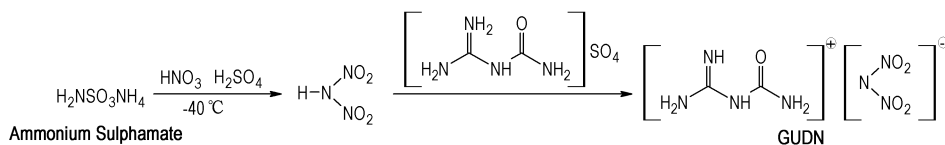
### 印度用离子液体一锅法把 TADB 合成为 CL-20

CL-20 的合成以 2,4,6,8,10,12-六苄基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷 (HBIW) 为原料,经中间体四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷 (TADB)、四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷 (TADE)、四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷 (TADF) 或四乙酰基六氮杂异伍兹烷 (TAIW) 中的一种硝化得到。在这些中间体中,普遍采用 TADB 经两步硝化得到 CL-20,只有北理工曾报道用  $N_2O_4$  一锅法硝化得到 CL-20。在今天全球都在关心环境安全情况下,印度 Malek Ashtar 技术大学采用了 Brønsted 酸离子液体 1-甲基咪唑的硫酸氢盐 ( $[Hmim][HSO_4]$ ) 离子液体作催化剂、无溶剂情况下反应温和地一锅法得到 CL-20 (得率 92%)。 $[Hmim][HSO_4]$  离子液体价格适中,在反应过程中能够稳定存在,可重复利用几次;该工艺操作简单,产物的分离和纯化也很容易,高效地实现 CL-20 的绿色合成。

源自:Yadollah Bayat, Mohammad Mahdi Ahari-Mostafavi, and Narges Hasani.  $[Hmim][HSO_4]$ , a Green and Recyclable Acidic Ionic Liquid Medium for the One-Pot Nitration of TADB to HNIW[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 649–652.

### 印度优化 FOX-12 的合成工艺

N-胍基脲二硝酸胺盐 (GUDN, FOX-12) 是一种热稳定性好,水溶性低、非吸湿性的有机盐,同时兼具感度低、燃烧温度低、爆轰性能中等优点,可广泛地运用在钝感发射药、熔铸炸药和 PBX 中,同时还可作为 ADN 的合成前体。近来,印度高能材料研究实验室 (High Energy Materials Research Laboratory) 对 GUDN 合成普遍采用的路径进行了优化,得到优化条件为:硝酸混酸的比例为 3:1,反应时间为  $(40 \pm 5)$  min,反应温度为  $(-40 \pm 5)$  °C, GUDN 的得率为 50%。



源自:Dilip M. Badgujar, Rashmi M. Wagh, Suman J. Pawar, et al. Process Optimization for Synthesis of Guanyurea Dinitramide (GUDN) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 658–661.

### 美国普渡大学拟用 2,3-羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇固体推进剂取代 AP 固体推进剂

高氯酸铵 (AP) 固体推进剂由于含有 HCl、氯气、氯氧化物等污染空气的燃烧产物,人们一直在试图寻找其替代物。富氧的硝酸酯官能团可以作为高氯酸铵 (AP) 替代物,然而大部分高能硝酸酯化合物在常温下是液体,只有 PETN 例外,但它却是负氧平衡 (-10.12%),即使在与燃料紧密混合情况下,在空气条中也不能维持稳定的燃烧。近来,常温下为固体的新型硝酸酯 2,3-羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇 (SMX) 被合成出来。SMX 熔点为 85 °C,零氧平衡,撞击、摩擦和静电火花感度与 PETN 相当,可以作为固体推进剂加以应用,为此美国普渡大学拟用这种新型的硝酸酯 SMX 配制固体推进剂配方来取代 AP 基的固体推进剂。经过 SMX-HTPB-AI 配方和 AP-HTPB-AI 配方的对比试验发现前者的放热明显大于后者,在 6.89 MPa 下前者的燃速为 1.6 cm/s,燃速指数为  $0.85 \pm 0.04$ ,但这可通过添加现有弹道稳定剂加以降低。结果显示 SMX 可以作为固体推进剂,并在下一代的固体推进剂中,有潜力取代 AP 基固体推进剂或作为它的补充加以应用。

源自:David A. Reese, Steven F. Son, and Lori J. Groven. Composite Propellant Based on a New Nitrate Ester[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 684–688.

### 美国皮卡汀尼兵工厂利用共振声学混合技术放大 CL-20/HMX 共晶的制备

其它领域利用共晶技术已经十多年了,在含能材料近年也有许多例子,如 Thiokol 公司利用共晶技术演示了不溶于水的 HMX/AP 共晶 (AP 本身是溶于水的),我国近年也报道了 TATB/HMX 共晶的制备技术。制备共晶一般采用溶液共晶技术 (Solution CocrySTALLIZATION Processes)、液体辅助研磨 (Liquid-Assisted Grinding, LAG) 技术和超声技术,溶液共晶技术需要溶剂体系的优化避免生成溶剂化物,可供选择共晶放大工艺范围较窄,LAG 技术加工含能材料存在危险性,声波超过了 20 kHz 的超声技术也不利于放大试验,为此,皮卡汀尼 (Picatinny) 兵工厂联合 Nalas Engineering Services, Inc. 就 2012 年密执安大学报道的 2CL-20/HMX 共晶进行了放大研究,对 Resodyn 公司的商用共振声学混合 (RAM) 器进行了优化,既消除了研磨介质的危险性,又为溶液共晶技术提供了一个简单的替代,该液体辅助的 RAM 技术采用最小的溶剂在大约 80 G 的加速条件下加工 1 h 得到的产物与溶液共晶得到的一样。

源自:Stephen R. Anderson, David J. am Ende, Jerry S. Salan, et al. Preparation of an Energetic-Energetic CocrySTAL using Resonant Acoustic Mixing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 637–640.

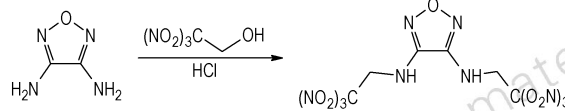
### 伊朗开发一种预测 CHNOFCl 炸药及其铝化炸药爆压的新方法

近来,伊朗马利克-阿斯塔理工大学 (Malek-ashtar University of Technology) 开发出一种预计通式为 CHNOFClAl 炸药及其混合炸药爆压的新型“手算”法,这些炸药分解路径不仅考虑了铝氧化程度对氧原子分布影响,还考虑了碳和氢原子对氧原子分布影响。对于装药密度大于  $0.8 \text{ g/cm}^3$  的 CHNOFCl 炸药,用新方法计算的爆压可信度高于经验方法。由于含铝炸药是非理想炸药,新方法不需要使用铝的部分氧化或全氧化,只需要一个计算代码,预计结果的可信度仍高于 BKW 状态方程对铝化炸药爆压预测的结果。

源自:Mohammad Hossein Keshavarz, Ahmad Zamani, and Mehdi Shafiee. Predicting Detonation Performance of CHNOFCl and Aluminized Explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39: 749–754.

### 洛斯阿拉莫斯国家实验室合成出一种新型高能呋嗪化合物

近来,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室用 2,2,2-三硝基乙醇与 3,4-二氨基呋嗪反应得到一种新型的高能呋嗪化合物 3,4-二(2,2,2-三硝基乙胺基)呋嗪(BTNEDAF)。在不同结晶条件下,得到该物质 4 种不同的晶型( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ ),其中  $\alpha$  晶型密度最高,测试密度  $1.90 \text{ g/cm}^3$ ,其它三种晶型的密度较低,密度为  $1.77 \sim 1.79 \text{ g/cm}^3$ 。炸药的爆轰性能计算显示  $\alpha$  晶型 BTNEDAF 爆速为  $8889 \text{ m/s}$ ,爆压为  $38.6 \text{ GPa}$ ,比冲为  $250 \text{ s}$ ,可用作高能炸药或氧化剂。



源自:David Chavez, Thomas M. Klapötke, Damon Parrish, et al. The Synthesis and Energetic Properties of 3,4-Bis(2,2,2-trinitroethylamino) furazan (BTNEDAF) [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39: 641-648.

### 俄罗斯科学院发现一种制备纳米氧化铜的新方法

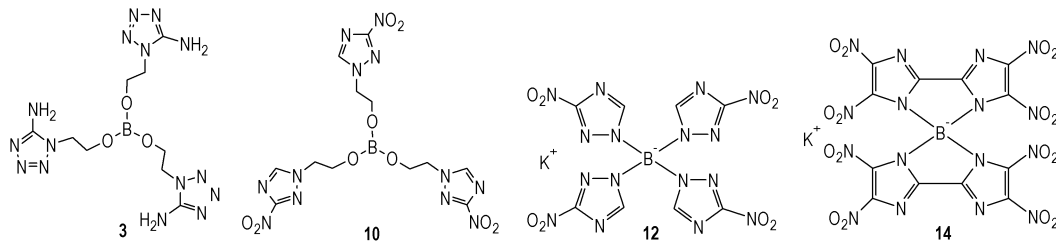
氧化铜在传感器、锂离子电池、膜电容器和超级电容器有广泛地应用;近年,超细不结块的氧化铜还被应用在喷墨印刷的油墨中;在含能材料领域,纳米氧化铜可以与铝形成超级铝热剂,用作点火起爆材料和钻地弹应用的稠能炸药(Energy Dense Explosives)配方中。 $N,N'$ -二硝基脲是一种高能氧化剂,由于在常温下不稳定,不能用于高能配方和复合固体推进剂中,近来,俄罗斯科学院(Russian Academy of Sciences)报道了利用二硝基脲的铜盐制备粒径为  $1.9 \sim 12.5 \text{ nm}$  的纳米氧化铜的新方法,反应过程如下:



源自:Sergey G. Il'yasov, Igor V. Kazantsev, Mikhail V. Til'zo, et al. A New Method of Preparing Copper Oxide from Dinitrorea Copper Salt[J]. Z. Anorg. Allg. Chem. 2014; 2132-2138.

### 德国慕尼黑大学合成出几种烟火应用的含能硼化合物

近来,德国慕尼黑大学报到几种新型含能硼化合物的合成,这些化合物包括三(1-乙基-5-氨基四唑基)硼酸酯(3)、三(2-乙基-5-氨基四唑基)硼酸酯(4)、三(1-乙基四唑基)硼酸酯(7)、三(2-乙基四唑基)硼酸酯(8)、三(2-(3-硝基-1,2,4-三唑基)乙基)硼酸酯(10)、四(3-硝基-1,2,4-三唑基)硼化钾(12)、双(4,4',5,5'-四硝基-2,2'-咪唑基)硼化钾(14),其中化合物 3、10、12、14 结构式如下所示。这些新型的含能硼化合物可用作烟火剂,并对化合物 3 作为烟火显色剂进行试验研究。



源自:Thomas M. Klapötke, Magdalena Rusan, and Véronique Sproll. Synthesis and Investigation of Energetic Boron Compounds for Pyrotechnics [J]. Z. Anorg. Allg. Chem. 2014; 1892-1899.

### 美陆军为新型起爆药研究遥控自动放大制备系统

近十年来,美陆军一直在寻找取代叠铅的新型绿色起爆药,目前最有应用前景的是 5-硝基四唑亚铜(DBX-1)和二硝胺基联四唑的钾盐( $\text{K}_2\text{DNBT}$ ),特别是前者由于发现更早,合成和应用更趋成熟。虽然是新型绿色起爆,但各种感度接近叠氮化铅,合成制备它们同样具有危险性。为了更为安全地合成这些新型绿色起爆药,美陆军联合 Franklin Engineering 公司研制出了起爆药遥控自动化实验室合成器(图 1),并在此基础开发出了起爆药遥控自动化放大制备系统(图 2)。

源自:Neha Mehta, Karl Oyler, Gartung Cheng, et al. Primary Explosives [J]. Z. Anorg. Allg. Chem. 2014, 640(7): 1309-1313.

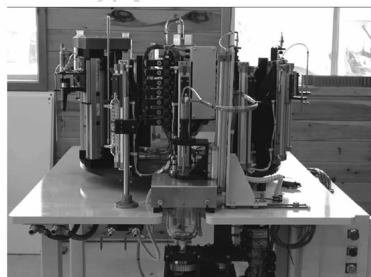


图 1



图 2

### 德国慕尼黑大学拟用二硝基咪唑金属盐作烟火剂配方的显色剂

近来,德国慕尼黑大学以商用的 4-硝基咪唑合成得到 4,5-二硝基咪唑(4,5-DNI),进而转化成它的碱金属盐和碱土金属盐,得到它们的水合物  $\text{LiDNI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaDNI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KDNI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{DNI})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{DNI})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{DNI})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,这些化合物的分解温度都超过了  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,可用作烟火剂配方的显色剂。为此慕尼黑大学还专门研究了  $\text{Sr}(\text{DNI})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{DNI})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  分别作为红色和绿色显色剂进行烟火剂配方的配制。

源自:Thomas M. Klapötke, Thomas G. Müller, Magdalena Rusan, et al. Metal Salts of 4,5-Dinitro-1,3-imidazole as Colorants in Pyrotechnic Compositions [J]. Z. Anorg. Allg. Chem. 2014, 640(7): 1347-1354.

(张光全 编译)