

文章编号:1006-9941(2020)11-1109-11

# 熔铸载体炸药的研究进展

陈方<sup>1</sup>,刘玉存<sup>1</sup>,王毅<sup>2</sup>,张庆华<sup>2</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621999)

**摘要:** 熔铸炸药是应用最为广泛的军用混合炸药,其性能与载体炸药的选用密切相关。综述了熔铸载体炸药的国内外现状,简要介绍了以2,4,6-三硝基甲苯(TNT)为代表的13种早期合成的熔铸载体炸药(如2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)等)的物理化学性质与爆轰性能,并分析其优缺点。详细介绍了近十年新合成的包括硝酸酯类、硝基类、硝胺类、叠氮类等16种潜在的熔铸载体炸药(如3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲基硝酸酯(BOM)等)的合成方法、物理化学性质与爆轰性能,分析了其性能优劣及实际应用所面临的问题等,讨论了分子不同主体结构 and 官能团对化合物性能的影响,认为今后的重点研究方向为进一步提升分子结构对炸药性能影响的认识,设计并合成出综合性能优异的新型熔铸载体炸药,以满足熔铸炸药应用要求。

**关键词:** 熔铸载体炸药;合成;性能;分子结构

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020071

## 1 引言

熔铸炸药是一类在熔化后的液相载体炸药(如TNT)中加入固相高能主炸药(如三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)等),再固化成型的混合炸药,这类炸药在军用混合炸药中能占到90%<sup>[1]</sup>。传统的熔铸载体炸药TNT存在诸多缺点,如能量偏低、力学性能不理想、安全性能差、毒性大等。为此,各国都在不断地进行探索,寻找新的液相载体炸药替代当前所用的TNT。理想的载体炸药应满足以下要求:(1)熔点低于110℃<sup>[1]</sup>,最佳范围为80~100℃,便于利用蒸汽熔化;(2)熔点和分解温度之间存在显著差异(差值越大越好,最好超过100℃);(3)高密度和更好的能量性能;(4)低蒸汽压及低吸入毒性<sup>[2]</sup>;(5)感度低;(6)绿色合成等,而这些性能彼此之间往往也存在

着一些矛盾。因此,为满足新时期武器对弹药的更高要求,必须加强对熔铸载体炸药的结构与性能关系研究,开发综合性能优异的新型熔铸载体炸药。

熔铸载体炸药通常是具有C—CH<sub>3</sub>、N—CH<sub>3</sub>、—OCH<sub>3</sub>、C—NO<sub>2</sub>、N—NO<sub>2</sub>、—ONO<sub>2</sub>基团的苯环、唑类环、呋喃环等的化合物。为此,参考国内外相关文献,对已有的熔铸载体炸药和潜在的候选材料的分子结构、性能、合成路线进行综述,从分子结构和合成方面为设计新型熔铸载体炸药提供参考。

## 2 熔铸载体炸药发展历史

### 2.1 TNT

TNT于1863年首次合成<sup>[3]</sup>,其熔点为80.8℃,密度为1.64 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为6940 m·s<sup>-1</sup>,爆压为19 GPa,由于其成本低廉、成型性能好等优点<sup>[4]</sup>,至今主要使用的仍然是熔铸载体炸药。但是传统的TNT基熔铸炸药已不能满足新时期武器装备的要求,其主要的缺点如:(1)能量偏低,国内的熔铸炸药中固相高能组分含量一般小于80%;(2)生产过程中很难除去的副产物会使其凝固点降低而使铸件渗油;(3)其成型稳定性较差,热循环后产生不可逆膨胀<sup>[5]</sup>;(4)浇铸产品的密度不均匀,从液态凝固后会产生11.6%的体积收缩<sup>[6]</sup>,

收稿日期:2020-03-26;修回日期:2020-04-24

网络出版日期:2020-06-08

基金项目:国家自然科学基金资助(21702195)

作者简介:陈方(1996-),女,硕士研究生,主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail:chenfang5978@163.com

通信联系人:刘玉存(1961-),男,教授,主要从事含能材料与火炸药研究。e-mail:lyc2ct@sina.com

王毅(1988-),男,助理研究员,主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail:ywang0521@caep.cn

引用本文:陈方,刘玉存,王毅,等.熔铸载体炸药的研究进展[J].含能材料,2020,28(11):1109-1119.

CHEN Fang, LIU Yu-cun, WANG Yi, et al. Review on Melt-cast Carrier Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2020, 28(11): 1109-1119.

易形成缩孔、气孔和底隙等疵病;(5)力学性能差,易出现裂纹、脆裂等损伤;(6)感度较高,容易发生殉爆;(7)生产过程产生废物毒性大,危害人体健康并对环境造成污染。尽管如此,目前仍尚未找到能完全代替 TNT 的熔融介质,因此,国内外主要开展了改进 TNT 基熔铸炸药的研究<sup>[7]</sup>,如:(1)控制 TNT 熔铸后结晶,添加 0.5% 的六硝基芪(HNS)可改善粗晶体柱状增长形成裂纹的物理缺陷;(2)TNT 高纯度化,2004 年,美国率先以邻硝基甲苯为硝化原料,得到了纯度大于 99.9% 的 TNT<sup>[8]</sup>;(3)置换 B 炸药的固体相,为使 TNT 基熔铸炸药达到钝感弹药(IM)标准,欧美国家普遍采用 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)置换部分 RDX,但其能量不及 B 炸药。因此,为推动熔铸炸药的发展,国内外学者都在大力寻找可替代 TNT 的新型熔铸载体炸药。

## 2.2 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)

DNAN 于 1849 年首次合成<sup>[9]</sup>,其熔点为 94.6 °C,密度为 1.544 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为 5974 m·s<sup>-1</sup>,在二战中首次用于弹药中,作为 TNT 产能不足时的替代物<sup>[10]</sup>。由于 DNAN 能量低于 TNT,二战后很长一段时间无人问津,但随着对不敏感弹药需求越来越高,在众多熔铸载体炸药中,通过低易损试验(IM)考核的仅有 DNAN<sup>[11]</sup>,DNAN 以其优良的钝感特性再一次引起各国的关注。21 世纪初,北京理工大学<sup>[12-13]</sup>、西安近代化学研究所<sup>[14]</sup>等对以 DNAN 为载体的熔铸炸药开展

了大量工作,逐步形成了 DNAN 基熔铸炸药技术。美国也在开发一系列基于 DNAN 的炸药配方,被称为“PAX 炸药”<sup>[15]</sup>。DNAN 作为新一代低敏性熔铸载体炸药的主要优势如下:(1)冲击波感度(29.76 mm)比 TNT(42.50 mm)低<sup>[16]</sup>;(2)DNAN 属于 4.1 类“易燃固体”,而 TNT 属于 1.1 类“具有爆炸危险的爆炸物”,因此 DNAN 的运输及存储的成本更低<sup>[17-18]</sup>;(3)毒性比 TNT 小,更为环保<sup>[19-21]</sup>;(4)在能量水平持平下, DNAN 熔铸炸药的安全性能及力学性能均优于 TNT 熔铸炸药<sup>[22]</sup>。

## 2.3 其它熔铸载体炸药

在过去数十年,国内外已经合成出很多有望作为 TNT 替代物的化合物,如 3,4-二硝基吡唑(DNP)、1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)、1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)、1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(DNMT)、4,4'-二硝基-3,3'-咪唑(DNBF)、1-甲基-4,5-二硝基咪唑(MDNI)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、1-硝氨基-2,3-二硝酸酯基丙烷(NG-N1)、3,4-硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)、4,4,4-三硝基丁酸-2,2,2-三硝基乙酯(TNETB)、2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯(BHDBT)等,但是它们均存在一定程度的不足,达不到广泛应用的要求。TNT 及典型熔铸载体炸药分子结构见图 1。表 1 详细给出了 TNT 和已合成的典型熔铸载体炸药分子的主要性能和特点。

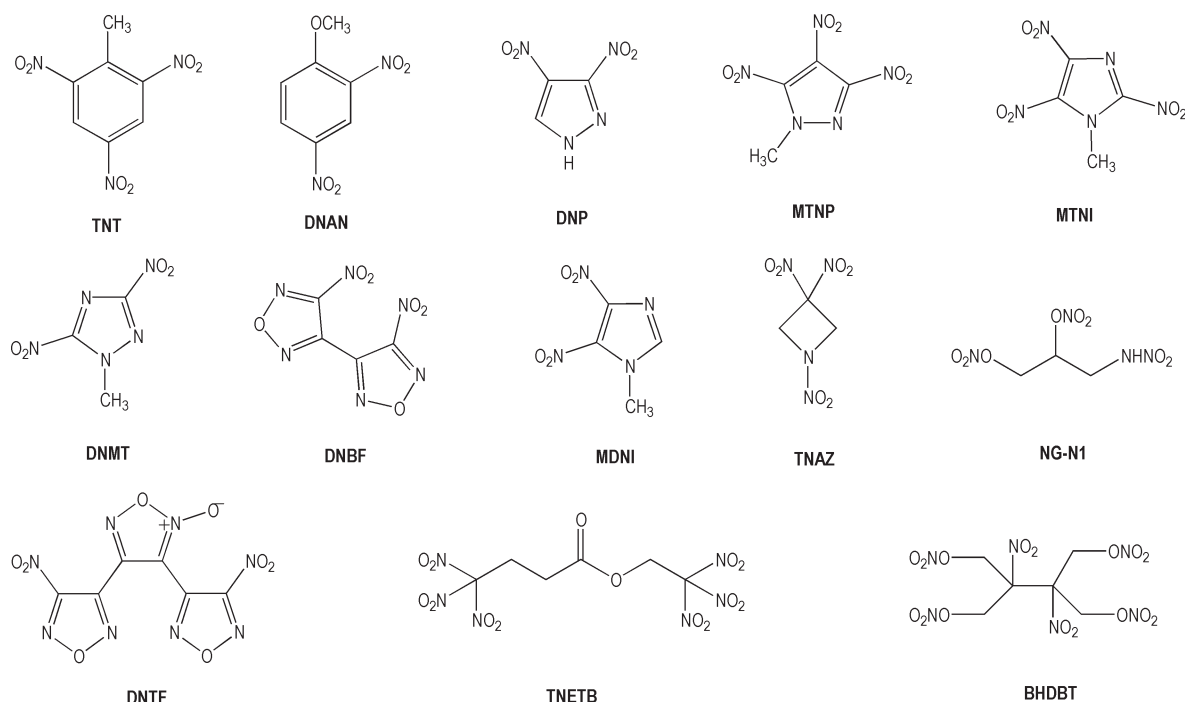


图 1 TNT 及已合成的典型熔铸载体炸药分子结构

Fig.1 Chemical structure of TNT and previously synthesized melt-cast carrier explosives

表1 TNT及已合成的典型熔铸载体炸药的性质<sup>[23-48]</sup>Table 1 Properties of TNT and previously synthesized melt-cast carrier explosives<sup>[23-48]</sup>

explosive	$T_{mp} / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	feature
TNT	80.8	1.64	6940	19	工艺成熟,成本低;渗油,脆性,易产生裂纹,毒性大
DNAN	94.6	1.544	5974	9.51	感度低,得率高;密度低,能量低
DNP	85	1.87	8104	29.4	密度高,摩擦感度低,爆速高,合成工艺成熟;相容性差,应用报道少
MTNP	91.5	1.81	8650	33.7	爆炸性能和热稳定性好,感度接近B炸药
MTNI	94.7	1.8	8800	35.6	感度低,爆轰性能好;产率低,成本高
DNMT	93.8	1.64	8592	-	撞击感度低,能量高,热稳定性好;得率低
DNBF	85	1.85	8800	35.6	密度高,爆轰性能好;感度高
MDNI	77-78	1.64	7093	-	性能与TNT相当;成本比TNT高
TNAZ	100	1.84	8730	40	感度低,热安定性、爆轰性能和相容性好;熔点高,凝固过程的晶型转变,成本高
NG-N1	66	1.8	8840	32.6	爆轰性能优异,得率高;熔点较低,适合水下炸药的浇铸
DNTF	110	1.937	9250	41.1	能量高,密度大,安定性好,感度适中;熔点达上限
TNETB	93.5-94.1	1.81	8362	-	熔点适中,密度高,能量性能好;分子结构对热的表现问题,缺乏实用例证
BHDBT	85-86	1.824	9100	40	熔点低,爆轰性能优异;摩擦感度与太安相当,合成工艺复杂

Note:  $T_{mp}$  is melt point;  $\rho$  is density;  $D$  is detonation velocity;  $p$  is detonation pressure.

在这些化合物中,DNTF熔点(110 °C)较高,需与其他组分形成低共熔物,以便于工业化铸药。TNAZ、DNMT、MDNI、MTNI、MTNP等综合性能优异,但因其产率低、成本高而限制了应用,需要开发出更为经济,得率高,绿色的合成路线。DNP的性能好,工艺比较成熟,未来需更多研究其在实际中的应用,如相容性等。3号炸药(TNETB),目前对其物质本身的性质认识还比较缺乏,有待更深一步的研究。BHDBT、DNBF由于其感度高而难以得到应用,需开发新的降感技术(如共晶等)以推动其的发展。NG-N1作为熔铸载体,熔点偏低,适合用于水下炸药。

### 3 熔铸载体炸药发展现状

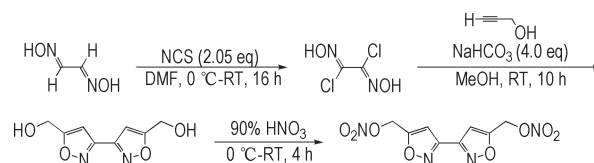
#### 3.1 硝酸酯类

##### (1) 3,3'-二噁唑-5,5'-二亚甲基硝酸酯(BIOM)

BIOM为白色粉末状固体,其熔点约为92 °C,分解温度为189.2 °C,密度为1.585 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为7060 m·s<sup>-1</sup>,爆压为19.3 GPa,撞击感度为11.2 J、摩擦感度>360 N、静电感度为0.25 J<sup>[49]</sup>。熔点低,感度也比RDX(6.2 J、156 N、0.125 J)低<sup>[49]</sup>,使其成为潜在的TNT的替代物。

2016年,Leah A. Wingard等<sup>[49]</sup>合成出二氯乙二肼,以此为原料与炔丙醇反应成环后再用90%的硝酸进行硝化得到产物,得率为69%(Scheme 1)。

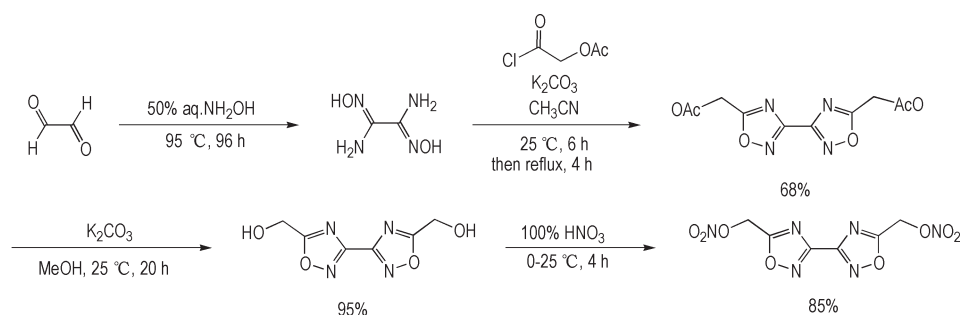
##### (2) 3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲基硝酸酯(BOM)

Scheme 1 Synthetic route of BIOM<sup>[49]</sup>

2018年,美国陆军研究实验室及洛斯阿拉莫斯国家实验室报道了一种新型熔铸载体炸药BOM,其研究成果被评为2018年美国陆军十大创新技术之一。BOM的熔点为84.5 °C,分解温度为183.4 °C,密度为1.832 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为8180 m·s<sup>-1</sup>,爆压为29.4 GPa<sup>[50]</sup>。可见,BOM的熔点与TNT(80.8 °C)相近,与分解温度的差异显著,约100 °C,其撞击感度(8.7 J)和摩擦感度(282 N)均优于RDX(6.2 J和156 N)<sup>[50]</sup>,被认为是一种相对安全的材料。BOM综合性能优异,在高性能熔铸炸药领域具有潜在的应用前景,可作为独立的熔铸爆炸性材料。

2018年,Eric C. Johnson等<sup>[50]</sup>以二氨基乙二肼为原料,与乙酰氧基乙酰氯成环后水解,再用100% HNO<sub>3</sub>进行硝化得到BOM,得率为55%(Scheme 2)。

2019年薛琪等<sup>[51]</sup>,对Eric C. Johnson等报道的合成路线进行了改进。其中水解反应条件:甲醇/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,回流2h,得率为93%;硝化反应条件:HNO<sub>3</sub>/Ac<sub>2</sub>O体系,反应时间10h,得率为86%。显著缩短了反应周期,后处理简单,适合工业化生产。并采用DSC法评价了BOM与常用高能密度材料的相容性,表明BOM与RDX、HMX和六硝基六氮杂异伍兹烷



**Scheme 2** Synthetic route of BOM<sup>[50]</sup>

(CL-20)均可良好相容。并预估了RDX、HMX、CL-20为固相材料的BOM基熔铸炸药爆轰性能,在BOM和固相材料的质量比为7:3时,其中BOM/RDX理论爆速达 $8312 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,较TNT/RDX爆速提高约 $900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;BOM/HMX理论爆速达 $8416 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,较TNT/HMX爆速提高约 $850 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;BOM/CL-20理论爆速达 $8595 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,较TNT/CL-20爆速提高约 $900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。可见,BOM基炸药相比于TNT基炸药爆速均显著提高,是一种极具应用潜力的新型熔铸载体炸药。

### 3.2 硝基类

#### (1) 4-氨基-4'-硝基-[3,3',4',3'']-三唑啉(ANTF)

2014年Pagoria P等<sup>[52]</sup>合成了新型含能化合物ANTF,白色固体,其熔点约为 $102\sim 104 \text{ }^\circ\text{C}$ ,分解温度为 $240.9 \text{ }^\circ\text{C}$ ,密度为 $1.782 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为 $8200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $29.64 \text{ GPa}$ ,能量性能好。此外,ANTF可与其他低熔点炸药形成共熔物,以降低加工熔点,是一种潜在的新型熔铸载体炸药。

2015年梁德辉等<sup>[53]</sup>以3,4-双(3'-氨基呋唑基-4'-)氧化呋唑(BAFF)为原料,经还原反应得到中间体BAFF-1,再通过氧化得到ANTF,得率较低,为

28%。实际应用之前,需要探索ANTF的合成放大工艺(Scheme 3)。

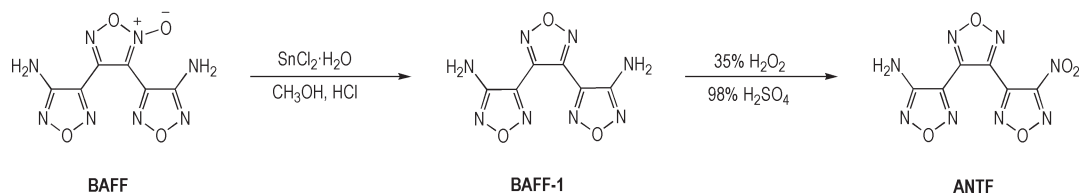
#### (2) 5,6-二(2-氟-2,2-二硝基乙氧基)呋唑并[3,4-b]吡啶(DFNFP)

DFNFP为白色固体,其熔点约为 $117 \text{ }^\circ\text{C}$ ,分解温度为 $226 \text{ }^\circ\text{C}$ ,密度为 $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为 $8512 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $32.4 \text{ GPa}$ <sup>[54]</sup>,撞击感度(17 J)和摩擦感度(252 N)较低。其热稳定性好,熔点较高,已超过液相载体炸药的要求,不能单独作为熔铸组分,但其能量优良,可研究与其他组分形成低共熔物以运用到实际中。

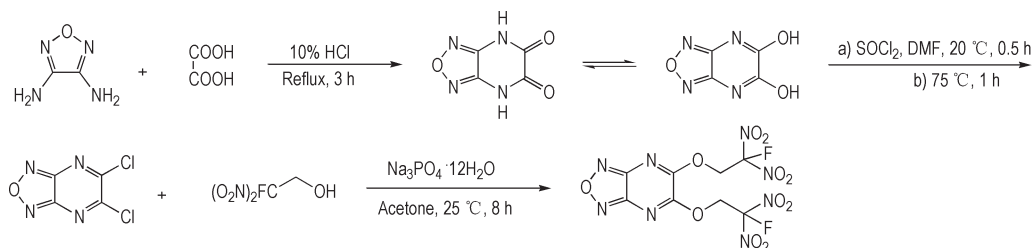
2017年,Qing Ma等<sup>[54]</sup>以3,4-二氨基呋唑为原料,先与草酸反应得到5,6-二羟基呋唑并[3,4-b]吡啶,然后进行氯化,再与2-氟-2,2-二硝基乙醇通过亲核取代氯原子,最后用乙醇和水重结晶得到产物(Scheme 4)。

#### (3) N-([1,2,4]-三唑[4,3-b][1,2,4,5]四嗪-6-基)-3-硝基-1,2,4-噁二唑-5-胺(TTNOA)

TTNOA为黄色固体,其熔点为 $88.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,分解温度为 $226.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,密度为 $1.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为 $8069 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。熔点低和分解温度高,比TNT具有更高的爆速和更低

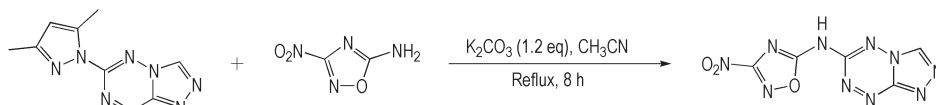


**Scheme 3** Synthetic route of ANTF<sup>[53]</sup>



**Scheme 4** Synthetic route of DFNFP<sup>[54]</sup>

的感度(撞击感度 $>40\text{J}$ )<sup>[55]</sup>,是潜在的熔铸炸药组分。2018年,Gui-long Wang等<sup>[55]</sup>以5-氨基-3-硝基-1,2,4-噁二唑(NOA)为原料,与6-(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,



Scheme 5 Synthetic route of TTNOA<sup>[55]</sup>

(4) 3,5-二氟-2,4,6-三硝基甲苯(DFTNT)、3,5-二氟-2,4-二硝基甲苯(DFDNT)、1,5-二氟-2,4-二硝基-3-三氟甲基苯(PFDNT)

2019年Jun-lin Zhang等<sup>[56]</sup>在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ (DFDNT为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ )下,于50%发烟硫酸和 $\text{NaNO}_3$ 的体系中直接合成的三个新型氟化硝基甲苯分子——DFTNT、DFDNT、PFDNT(Scheme 6),它们的熔点分别为 $80.1, 101.8, 78\text{ }^\circ\text{C}$ ,分解温度分别为 $293.9, 324.7, 329.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,特性落高分别为 $53, 62, 29\text{ cm}$ 。在TNT、DNT中引入F原子以后,DFTNT密度达 $1.82\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,较TNT增加了 $0.17\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;DFDNT密度达 $1.73\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,较DNT增加了 $0.19\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;PFDNT密度达 $1.82\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,较DNT增加了 $0.28\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。可见,这类新型氟化硝基甲苯化合物密度更高,熔点低,具有良好的热稳定性,在熔铸高能材料具有出色的应用前景。但是,DSC研究表明,由于热分解产物的二次分解反应,使得热分解过程更为复杂,且氢键相互作用较弱,撞击感度相比DNT( $125\text{ cm}$ ),TNT( $102\text{ cm}$ )更高<sup>[56]</sup>。

(5) 3,5,5-三硝基-1,3-噁嗪烷(TNTON)

TNTON的熔点为 $89\text{ }^\circ\text{C}$ ,分解温度为 $231\text{ }^\circ\text{C}$ ,密度为 $1.78\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为 $8322\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $31\text{ GPa}$ 。具有低感度( $38\text{ J}, 360\text{ N}$ )和良好的热稳定性,爆压比TNT高63%<sup>[57]</sup>,是一种极具潜力的高能熔铸炸药组分。

2019年,Qi Xue等<sup>[57]</sup>以叔丁胺、甲醛为原料缩合成1,3-噁嗪烷环状结构,再通过氧化偶联转换后,在98%的 $\text{HNO}_3$ 和三氟乙酸酐的体系中进行亚硝化,得

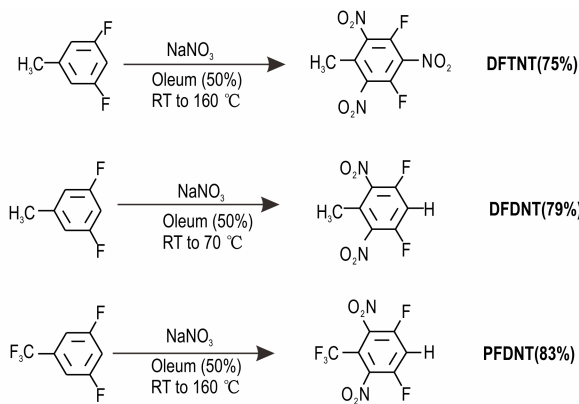
2,4-三唑并[4,3-b][1,2,4,5]四嗪在乙腈溶剂中回流反应,调节pH为 $1\sim 2$ ,再用硅胶柱纯化(乙酸乙酯:石油醚=2:1)得到产物,得率为86%(Scheme 5)。

到无色透明的TNTON晶体薄片(Scheme 7)。

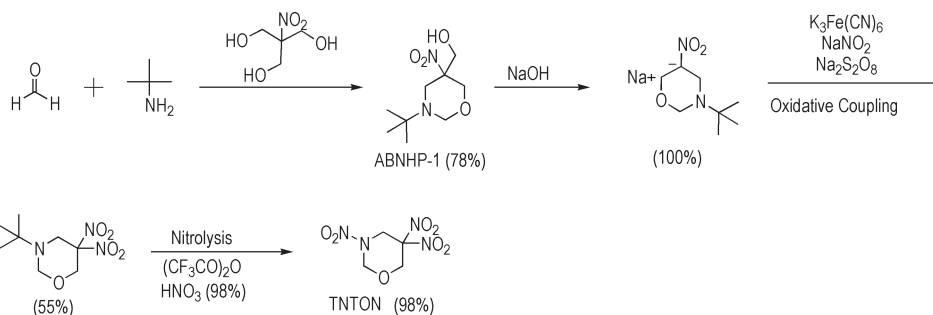
(6) 1-甲基-2,3,4,5-四硝基吡咯(MTNPr)

MTNPr于1979年首次合成,由于当时得率仅为0.28%<sup>[58]</sup>,限制了对它的进一步研究,以至于多年来被研究人员所忽略。其熔点为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,分解温度为 $196\text{ }^\circ\text{C}$ ,密度为 $1.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为 $8950\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $36.9\text{ GPa}$ 。具有高密度、高爆速和低机械感度(撞击感度: $30\text{ J}$ ,摩擦感度: $240\text{ N}$ )<sup>[59]</sup>等特点,是综合性能极好的潜在熔铸载体炸药。如何提高其合成产率是未来研究的主要方向。

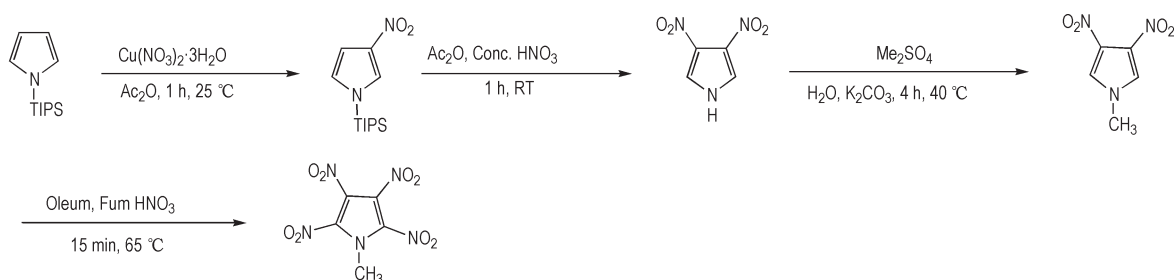
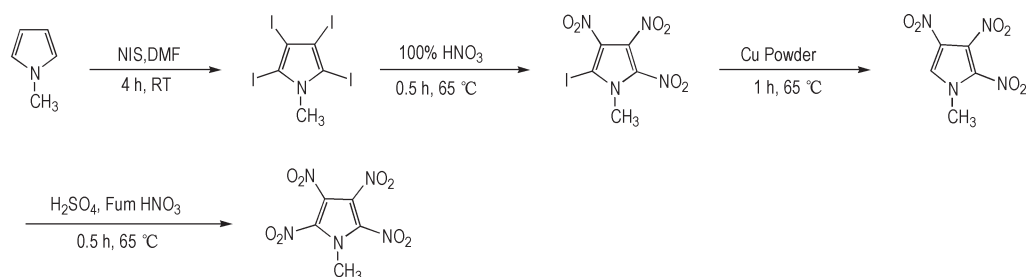
2019年,Vikranth Thaltiri<sup>[59]</sup>等再一次报道了MTNPr的两条合成路线,其得率提高到5%(Scheme 8和Scheme 9),总体上,MTNPr的合成产率还是较低,仍需进一步研究如何提高其合成效率。



Scheme 6 Synthetic route of DFTNT, DFDNT, PFDNT<sup>[56]</sup>



Scheme 7 Synthetic route of TNTON<sup>[57]</sup>

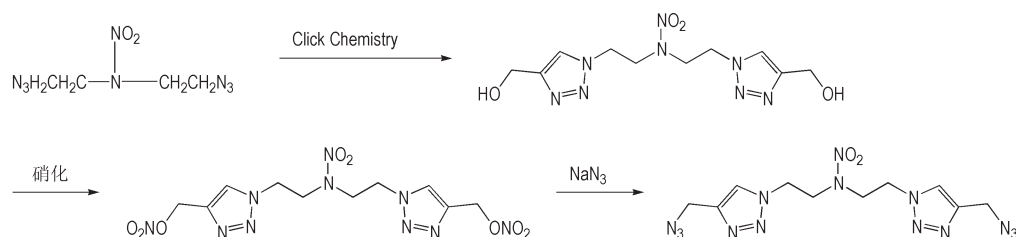
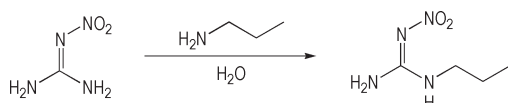
Scheme 8 Synthetic route A of MTNPr<sup>[59]</sup>Scheme 9 Synthetic route B of MTNPr<sup>[59]</sup>

### 3.3 硝胺类

(1) 3-硝基-1,5-双(4,4'-双叠氮甲基-1,2,3-三唑-1-基)-3-氮杂戊烷(NDTAP)

NDTAP的熔点为95~97 °C,分解温度为222.19 °C,密度为1.422 g·cm<sup>-3</sup>,特性落高215 cm(约42.1 J),摩擦爆炸的概率为8%<sup>[60]</sup>,NDTAP熔点低,含氮量高,能量高,并具有热稳定性和不敏感性,可以替代TNT作为新型熔铸载体炸药,但是NDTAP的密度比较低,在一定程度上会影响装药密度。

2013年Ying-lei Wang等<sup>[60]</sup>以1,5-二叠氮基-3-硝基杂戊烷(DIANP)为原料,采取点击化学的方式修改其结构,硝化后再用叠氮基进行取代合出NDTAP(Scheme 10)。

Scheme 10 Synthetic route of NDTAP<sup>[60]</sup>Scheme 11 Synthetic route of PrNQ<sup>[62]</sup>

### (2) 丙基硝基胍(PrNQ)

PrNQ最早在1927年合成<sup>[61]</sup>,其熔点为98~99 °C,分解温度高于220 °C。在2015年美国不敏感弹药与含能材料技术讨论会上,Headrick<sup>[62]</sup>等提出将PrNQ作为熔铸载体炸药,可以用于发展新型低易损弹药。PrNQ的具体合成路线是以硝基胍(NQ)为原料,在水体系中,与正丙胺进行反应,用酸进行猝灭,再重结晶得产物,得率可高达73.5%(Scheme 11)。

西安近代化学研究所的张蒙蒙<sup>[63]</sup>等在2019年对PrNQ的熔铸特性、热性能、相容性等进行了详细研究,表明PrNQ是有潜力的新型低易损熔铸载体炸药。

### 3.4 叠氮类

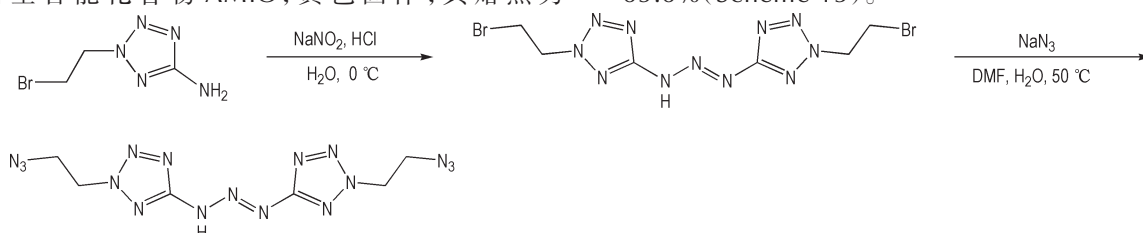
#### (1) 1,3-双(2-叠氮基乙基四唑-5-基)三氮烯(TZAZ)

TZAZ为白色固体,其熔点约为106 °C,分解温度为183 °C,密度为1.521 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为7087 m·s<sup>-1</sup>,爆压为17.6 GPa<sup>[64]</sup>,具有低熔点特性和良好的爆炸性能。

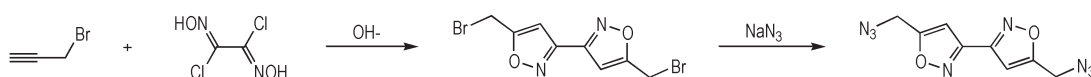
2017年,王琦等<sup>[64]</sup>采用四唑基三氮烯合成一系列新型的富氮高能化合物,在0℃下,将NaNO<sub>2</sub>的水溶液缓慢滴加到2-溴乙基-5-氨基四唑和浓盐酸的水溶液中,再将得到的白色固体与NaN<sub>3</sub>反应,粗产物通过硅胶柱色谱纯化,总产率为47%(Scheme 12)。

(2) 5,5'-二叠氮甲基-3,3'-二异噁唑(AMIO)

新型含能化合物AMIO,黄色固体,其熔点为



Scheme 12 Synthetic route of TZAZ<sup>[64]</sup>



Scheme 13 Synthetic route of AMIO<sup>[65]</sup>

### 3.5 其它

(1) 双呋咱并[3,4-b:3',4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氧杂环庚三烯(BFFO)

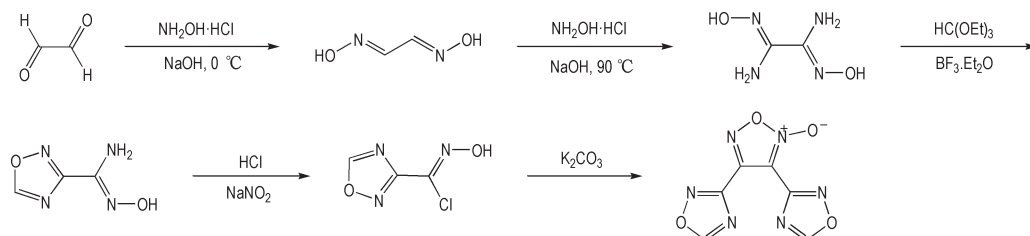
BFFO是白色固体,其熔点为92~94℃,密度为1.866 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为8256 m·s<sup>-1</sup>,撞击感度为12%,摩擦感度为0%,H<sub>50</sub>为57.5 cm<sup>[66]</sup>,具有熔点低、感度低的特点,综合性能优异,有望可用于熔铸炸药液相载体炸药组分。

2012年,周彦水等<sup>[66]</sup>以DNTF为原料,在无水乙腈和无水碳酸钠的溶液中经过醚化合成BFFO(Scheme 14)。

(2) 3-[4-(1,2,4-噁二唑-3-基)-2-氧化-1,2,5-噁二唑-3-基]-1,2,4-噁二唑(BOO)

2015年Leonid L. Fershtat等<sup>[67]</sup>合成出BOO,白色固体,其熔点为98℃,分解温度为208℃,密度为1.82 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为8043 m·s<sup>-1</sup>,爆压为26.8 GPa,其熔点和分解温度之间差值较大(110℃),是熔铸载体炸药的潜在候选材料。

2017年燕超等<sup>[68]</sup>用二氨基乙二肼和原甲酸三乙



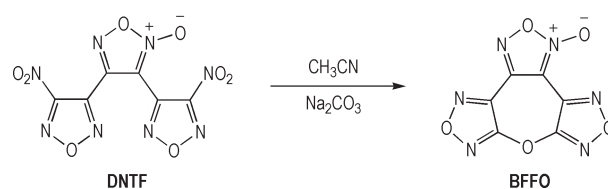
Scheme 15 BOO's synthetic route<sup>[68]</sup>

77.46℃,分解温度为238.96℃<sup>[65]</sup>,在熔铸炸药方面具有潜在的应用。目前报道的只有其热性能数据,还需对其他性能进行研究。

2018年,吴敏杰等<sup>[65]</sup>以二氯乙二肼和3-溴丙炔为原料,在碱性条件下形成二异噁唑环,低温下与NaN<sub>3</sub>的饱和水溶液反应,倒入水中过滤得到产物,总收率为65.6%(Scheme 13)。

酯环化生成1,2,4-噁二唑-3-羧酰胺肼,反应前体二氨基乙二肼根据文献的方法合成,再通过氯化反应得1,2,4-噁二唑-3-氯肼,最后在K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的水溶液中反应,乙醚萃取、旋蒸得产物,得率为44%(Scheme 15)。

上述新合成的熔铸载体炸药中,BOM、TNTON、BFFO密度大于或接近1.8 g·cm<sup>-3</sup>,爆速均大于8000 m·s<sup>-1</sup>,感度适中,其综合性能优异,是极具潜力的可替代TNT的新型熔铸载体炸药。ANTF、BOO、MTNPr的性能好,但产率低,需探索其合成放大工艺。BIOM、TTNOA、NDTAP的密度较低,会限制其应用。DFTNT、DFDNT、PFDNT、TZAZ的能量好,但感度较TNT高,需要对其进行降感方面的研究。PrNQ密度



Scheme 14 synthetic route of BFFO<sup>[66]</sup>

较低,熔铸特性、热特性、相容性较好,需要进一步开展应用评估研究。AMIO 熔点较低,其它性能数据不全面,国内还未见相关报道,需进一步对其探索。DFNFP

能量性能优异,感度低,但其熔点偏高,可通过与其他组分形成低共熔物探索其应用研究。表2详细给出了近年合成的潜在熔铸载体炸药分子的主要性能和特点。

表2 近年合成的熔铸载体炸药的性质

Table 2 Properties of recently synthesized melt-cast carrier explosives.

explosive	$T_{mp}/^{\circ}\text{C}$	$T_d/^{\circ}\text{C}$	$\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D$ / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p/\text{GPa}$	feature
BIOM	92	189.2	1.585	7060	19.3	熔点适中,感度低,得率高;密度低
BOM	84.5	183.4	1.832	8180	29.4	能量密度高,感度较RDX低,相容性良好,综合性能优异
ANTF	102-104	240.9	1.782	8200	29.64	能量性能好,熔点适中,需探索合成放大工艺
DFNFP	117	226	1.83	8512	32.4	密度高,爆炸性能好,感度较低,热稳定性好;熔点高
TTNOA	88.2	226.2	1.68	8069	25.7	比TNT具有更高的爆速和更低的感度
DFTNT	80.1	293.9	1.82	7435	27.2	
DFDNT	101.8	324.7	1.73	6642	17.9	密度较TNT更高,热稳定性良好;热分解过程复杂,感度较TNT更高
PFDNT	78	329.6	1.82	6077	17.1	
TNTON	89	231	1.78	8322	31	感度低,热稳定性好,爆轰性能好
MTNPr	100	196	1.93	8950	36.9	密度高,爆轰性能好,钝感;得率极低,仅5%
NDTAP	95-97	222.19	1.422	-	-	能量高,热稳定性好,感度低;密度低,影响装药密度
PrNQ	98-99	-	-	-	-	感度低;能量偏低,性能数据不全面
TZAZ	106	183	1.521	7087	17.6	爆炸性能良好;密度低,熔点偏高,撞击感度比TNT高
AMIO	77.46	238.96	-	-	-	熔点低;其他性能数据不全面
BFFO	92-94	-	1.866	8256	-	熔点适中,感度低,能量密度高
BOO	98	208	1.82	8043	26.8	爆轰性能良好,热稳定性好

Note:  $T_{mp}$  is melt point;  $T_d$  is decomposition temperature;  $\rho$  is density;  $D$  is detonation velocity;  $p$  is detonation pressure.

## 4 结论与展望

TNT长期作为熔铸载体炸药,广泛应用于国防和工业生产,但是鉴于其能量较低,浇铸过程中出现气孔,裂纹以及生产中的毒害性等问题,人们不断在寻找更适应现代武器要求的替代物。未来含能材料的走向无疑是高能,低感,各类可替代的熔铸载体炸药不仅要满足熔铸的特性,还要具有优异的能量和安全性能。

直至今日,已经合成出的可作为潜在熔铸载体炸药的物质有数十种,为满足熔铸载体炸药更好的实际应用,主要希望其具有熔点低,在80~100 $^{\circ}\text{C}$ 最佳;分解温度足够高,保证炸药有足够长时间稳定在液态流动状态来与高能炸药进行复合;密度高,大于1.8 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速超过8000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;感度低,能与其他组分有良好的相容性,绿色经济等特点。综合上述合成的低熔点炸药,可以看出DNP、BOM、TNTON、BFFO的综合性能优异,是作为熔铸炸药载体替代TNT的有潜力的候选物。

熔铸载体炸药的含能结构单元上的各种取代基

中,—NO<sub>2</sub>是炸药的致爆基团,有助于氧平衡和提高密度,—CH<sub>3</sub>有助于降低熔点,—OCH<sub>3</sub>是给电子基团,有利于含—NO<sub>2</sub>吸电子基团炸药的稳定性,同时有利于氧平衡,—NH<sub>2</sub>和烷基链能增强分子的稳定性和降低其感度,F能与分子中的H形成HF,能提高能量和密度,—N<sub>3</sub>可增加爆炸能量和提高密度,醚键可降低熔点。在分子的设计中,可适当的加以组合和调整,以期合成出我们所需性质的低感高能熔铸载体炸药。因此,未来的研究方向包含:(1)对BOM等综合性能好的化合物,加快对其热行为和相容性等事关安全的性能研究,为配方及应用提供充分的数据支持;(2)对MTNPr等性能好,但产率低的化合物,开发出更为经济、绿色、得率高的合成路线;(3)提高对化合物结构与性能之间关系的认识,设计合成系统化的新型熔铸载体炸药。

### 参考文献:

- [1] 王亲会. 一种新型熔铸炸药研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 46-47.  
WANG Qin-hui. Research on a novel melt-cast explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailao)*, 2004, 12(1): 46-47.
- [2] Ravi P, Badgujar D M, Gore G M, et al. Review on melt cast



- explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393-403.
- [3] Wilbrand J. Notiz über trinitrotoluol [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 1863, 128(2):178-179.
- [4] 郑保辉, 罗观, 舒远杰, 等. 熔铸炸药研究现状与发展趋势[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1341-1346.  
ZHENG Bao-hui, LUO Guan, SHU Yuan-jie, et al. Research status and development trend of melt-cast explosives [J]. *Chemical Industry Progress*, 2013, 32(6): 1341-1346.
- [5] 王亲会. 熔铸混合炸药用载体炸药评述[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 25-28.  
WANG Qin-hui. Over view of carrier explosive for melt-cast composite explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5):25-28.
- [6] 曹端林, 李雅津, 杜耀, 等. 熔铸炸药载体的研究评述[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 157-165.  
CAO Duan-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. Review on carriers for melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2):157-165.
- [7] 张光全, 黄明. 低熔点钝感高能炸药(IHE)的发展探讨[J]. 含能材料, 2015, 23(2): 103-105.  
ZHANG Guang-quan, HUANG Ming. Discussion on the development of low melting point Insensitive High Energy explosives (IHE) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 103-105.
- [8] Paige Holt. Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS 2004) [C]//November 15-17, 2004, San Francisco, CA.
- [9] 蒙君熹, 周霖, 曹同堂, 等. 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(1): 13-24.  
MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, CAO Tong-tang, et al. Research progress of 2, 4-dinitroanisole-based melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(1): 13-24.
- [10] Boddu V M, Abburri K, Maloney S W, et al. Thermophysical properties of an insensitive munitions compound 2, 4-dinitroanisole [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 53(5): 1120-1125.
- [11] 张光全, 董海山. 2,4-二硝基苯甲醚为基熔铸炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 604-609.  
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Research progress in 2, 4-dinitroanisole-based melt-casting explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 604-609.
- [12] 蒙君熹, 姜振明, 张向荣, 等. 功能助剂对2,4-二硝基苯甲醚基熔铸炸药性能的影响[J]. 兵工学报, 2016, 37(3): 424-430.  
MENG Jun-jiong, JIANG Zhen-ming, ZHANG Xiang-rong, et al. Effect of functional agents on the performance of 2, 4-dinitroanisole-based melt-cast explosives [J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(3): 424-430.
- [13] Zhu D, Zhou L, Zhang X, et al. Simultaneous determination of multiple mechanical parameters for a DNAN/HMX melt-cast explosive by brazilian disc test combined with digital image correlation method [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(8): 864-872.
- [14] 高杰, 焦建设, 王浩, 等. DNAN基熔铸复合炸药的爆轰性能[J]. 火炸药学报, 2014, 37(3): 26-28.  
GAO Jie, JIAO Jian-she, WANG Hao, et al. Detonation properties of DNAN-based melt-cast composition explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(3): 26-28.
- [15] Nielson D B, Ashcroft B N, Doll D W (2005) Incendiary and armor-piercing munitions containing metal fuels, oxidizer, and Class 1.1 explosives (USA). US 2005199323 A1 20050915.
- [16] 王浩, 王亲会, 黄文斌, 等. DNAN降低DNTF冲击波敏感度研究[J]. 含能材料, 2010(4):85-88.  
WANG Hao, WANG Qing-hui, HUANG Wen-bin, et al. Study on DNAN reducing DNTF shock wave sensitivity [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010(4):85-88.
- [17] Maurais T. Hazard Assessment of High-Nitrogen Explosive Compounds: A novel in vitro multi-cellular approach [R]. Uniformed Services University of the Health Sciences Bethesda United States, 2016:6-21.
- [18] Baker E L, Stasio A R. Insensitive munitions technology development [J]. *Problemy Mechatroniki: uzbrojenie, lotnictwo, inzynieria bezpieczenstwa*, 2014, 4(18): 7-20.
- [19] Hawari J, Monteil-Rivera F, Perreault N N, et al. Environmental fate of 2,4-dinitroanisole (DNAN) and its reduced products [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 16-23.
- [20] Dodard S G, Sarrazin M, Hawari J, et al. Ecotoxicological assessment of a high energetic and insensitive munitions compound: 2,4-dinitroanisole (DNAN) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 143-150.
- [21] Olivares C I, Abrell L, Khatiwada R, et al. (Bio) transformation of 2,4-dinitroanisole (DNAN) in soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 214-221.
- [22] 朱道理, 周霖, 张向荣, 等. DNAN及TNT基熔铸炸药综合性能比较[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 923-930.  
ZHU Dao-li, ZHOU Lin, ZHANG Xiang-rong, et al. Comparison of comprehensive properties for DNAN and TNT-based melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 923-930.
- [23] 《火炸药手册》编写组.《火炸药手册》(第一分册)[M]. 西安:西安近代化学研究所, 1981.  
《Explosives Handbook》Compilation Group.《Explosives Handbook》(Volume 1)[M]. Xi'an: Xi'an Institute of Modern Chemistry, 1981.
- [24] Viswanath D S, Ghosh T K, Boddu V M. 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ) [M]//Emerging Energetic Materials: Synthesis, Physicochemical, and Detonation Properties. Springer, Dordrecht, 2018: 293-307.
- [25] Chung K H, Pyun D H, Chu C K. A study on the synthesis of a key intermediate for TNAZ [J]. *Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 2001, 12(2): 224-228.
- [26] Sikder N, Sikder A K, Bulakh N R, et al. 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ), a melt-cast explosive: synthesis, characterization and thermal behaviour [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1-3): 35-43.
- [27] 郑伟, 王江宁. 3,4-二硝基咪唑基氧化呋喃(DNTF)的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 463.  
ZHENG Wei, WANG Jiang-ning. Review on 3,4-bisnitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 463.
- [28] 胡焕性, 张志忠, 赵风起. 高密度材料3,4-二硝基咪唑基氧

- 化呋咱性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2):155-158.  
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi. A study on the properties and application of high energy density material DNTF[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 2:155-158.
- [29] 贾思媛, 张海昊, 王伯周, 等. 3,4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)呋咱的合成与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 289-293.  
JIA Si-yuan, ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and characterization of 3,4-bis(3'-aminofuran-4'-yl) furan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 289-293.
- [30] Price D, Morris J. Synthesis of new energetic melt-pour candidates[C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 2009.
- [31] Doll D W, Hanks J M, Allred A G, et al. Reduced sensitivity, melt-pourable TNT replacements: U.S. Patent 7,067,024[P]. 2006-6-27.
- [32] 梁德辉. ANFF-1 和 BNFF-1 的合成及工艺研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2016.  
LIANG De-hui. Synthesis and process of ANFF-1 and BNFF-1 [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2016.
- [33] 郭俊玲, 曹端林, 王建龙, 等. 硝基吡唑类化合物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 872-879.  
GUO Jun-ling, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Research progress in synthesis of nitropyrazoles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 872-879.
- [34] Chavez D E, Hiskey M A, Naud D L, et al. Synthesis of an energetic nitrate ester [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(43): 8307-8309.
- [35] 于剑昆. 新型熔铸炸药 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯的制备, 结构表征及性质[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(5): 21-27.  
YU Jian-kun. Preparation, structure characterization and properties of novel melt-cast explosives 2,3-dimethylol-2,3-dinitro-1,4-butanediol tetranitrate [J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2012, 10(5): 21-27.
- [36] Price D, Morris J. Synthesis of DNMT: A New Energetic Melt-Pour Ingredient[C]//2010 insensitive munitions and energetic materials technology symposium. 2010.
- [37] Luo J, Liu Y C, Liu Y, et al. A safe and scalable process for the synthesis of melt-cast explosive 1-methyl-3,5-dinitro-1H-1,2,4-triazole [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53(6-7): 714-718.
- [38] 罗进, 刘玉存, 刘燕, 等. 一种低熔点含能化合物的合成, 表征与脉冲超声辅助萃取的研究[J]. 兵工学报, 2017, 38(2): 292-297.  
LUO Jin, LIU Yu-cun, LIU Yan, et al. Study on synthesis, characterization and pulsed ultrasound-assisted extraction of a low melting point energetic compound [J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(2): 292-297.
- [39] Coburn M D. Picrylamino substituted heterocycles. II. furazans [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1968, 5(1): 83-87.
- [40] Coburn M D. N<sub>2</sub>, N<sub>4</sub>, N<sub>6</sub>-tripicryl melamine: U.S. Patent 3,414,570[P]. 1968-12-3.
- [41] Li Y X, Wang X J, Wang J L. 1-Methyl-4,5-dinitro-1H-imidazole[J]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2009, 65(12): o3073-o3073.
- [42] 宋磊, 王建龙, 李永祥, 等. 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的合成及表征[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 531-533.  
SONG Lei, WANG Jian-long, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 531-533.
- [43] Cho J R, Kim K J, Cho S G, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2002, 39(1): 141-147.
- [44] Anniyappan M, Vijay Varma K, Amit R S, et al. 1-Methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI), a melt-cast explosive: synthesis and studies on thermal behavior in presence of explosive ingredients [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 38(1): 111-125.
- [45] 谭彦威, 刘玉存, 杨宗伟, 等. 熔铸炸药的研究进展[J]. 山东化工, 2011, 40(5): 22-24.  
TAN Yan-wei, LIU Yu-cun, YANG Zong-wei, et al. The current research of the melt-cast explosive [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2011, 40(5): 22-24.
- [46] Hervé G, Roussel C, Graindorge H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole: a stable all-carbon-nitrated arene [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(18): 3245-3249.
- [47] 李雅津, 曹端林, 李永祥, 等. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 28-30.  
LI Ya-jing, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 28-30.
- [48] Altenburg T, Klapötke T M, Penger A. Primary nitramines related to nitroglycerine: 1-nitramino-2,3-dinitroxypropane and 1,2,3-trinitraminopropane [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2009, 6(3-4): 255-275.
- [49] Wingard L A, Guzmán P E, Johnson E C, et al. Synthesis of bis-isoxazole-bis-methylene dinitrate: a potential nitrate plasticizer and melt-castable energetic material [J]. *ChemPlus-Chem*, 2017, 82(2): 195-198.
- [50] Johnson E C, Sabatini J J, Chavez D E, et al. Bis (1,2,4-oxadiazole) bis (methylene) dinitrate: a high-energy melt-castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient [J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22(6): 736-740.
- [51] 薛琪, 毕福强, 周彦水, 等. 高能低感熔铸炸药液相载体 3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 236-241.  
XUE Qi, BI Fu-qiang, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and properties of liquid carrier 3,3'-di(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-dinitronitrate for high-energy low-sensitivity melt-casting explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3): 236-241.
- [52] Pagoria P, Zhang M, Racoveanu A, et al. 3-(4-Amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-4-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole [J]. *Molbank*, 2014, 2014(2): M824.
- [53] 梁德辉, 崔柏桦, 易潜洪, 等. 4-氨基-4''-硝基-[3,3',4',3'']-三呋咱 (ANTF) 的合成及工艺研究[J]. 火炸药学报, 2015, 38(4): 13-17.  
LIANG De-hui, CUI Bai-hua, YI Qian-hong, et al. Study on synthesis and process of 4-amino-4''-nitro-[3,3',4',3'']-trifurazant (ANTF) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(4): 13-17.

- [54] Ma Q, Lu Z, Liao L, et al. 5, 6-Di (2-fluoro-2, 2-dinitroethoxy) furazano [3, 4-b] pyrazine: a high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(62): 38844–38852.
- [55] Wang G, Lu T, Fan G, et al. The chemistry and properties of energetic materials bearing [1, 2, 4] triazolo [4, 3-b][1, 2, 4, 5] tetrazine fused rings[J]. *Chemistry An Asian Journal*, 2018, 13(23): 3718–3722.
- [56] Zhang J, Liu Y, Zhou J, et al. Effect of fluoro substituents on polynitroarylenes: design, synthesis and theoretical studies of fluorinated nitrotoluenes [J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(1): 92–97.
- [57] Xue Q, Bi F, Zhai, et al. Synthesis, characterization and performance of promising energetic materials based on 1, 3-oxazinane[J]. *ChemPlusChem*. 2019, 84(7): 913–918.
- [58] Doddi G, Mencarelli P, Razzini A, et al. Nitration of 1-R-pyrroles: formation of polynitro-1-R-pyrroles and orienting effects in the reactions of 3-nitro-1-R-pyrroles [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1979, 44(13): 2321–2323.
- [59] Thaltiri V, Chavva K, Kumar B S, et al. Efficient synthesis of N-methyltetranitropyrrole: a stable, insensitive and high energy melt-castable material [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(31): 12318–12324.
- [60] Wang Y, Xu K, Zhao F, et al. Synthesis, crystal structure, and thermal behaviors of 3-nitro-1, 5-bis(4, 4'-dimethylazide)-1, 2, 3-triazolyl-3-azapentane (NDTAP) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(5): 644–650.
- [61] Davis T L, Luce S B. Alkyl-nitroguanidines [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1927, 49(9): 2303–2305.
- [62] Headrick S A, Spangler K Y, Sherril M, et al. Synthesis of propyl nitroguanidine (PrNQ) [C]//2015 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Rome, Italy, 2015: 18–21.
- [63] 张蒙蒙, 罗一鸣. 丙基硝基胍应用基础性能研究[J]. *火工品*, 2019(4):36–39.  
ZHANG Meng-meng, LUO Yi-ming. Application basic research on N-propyl-N'-nitroguanidine in melt/cast explosives [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2019(4):36–39.
- [64] Wang Q, Wang C B, Pang F Q, et al. Synthesis and characterization of functionalized 1, 3-bis (2-alkyltetrazol-5-yl) triazenes [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(8): 1784–1787.
- [65] 吴敏杰, 毕福强, 张家荣, 等. 三种低熔点二异噁唑含能化合物的合成与表征[J]. *含能材料*, 2019, 27(1):57–62.  
WU Min-jie, BI Fu-qiang, ZHANG Jia-rong, et al. Synthesis and characterization of three low-melting diisoxazole energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(1):57–62.
- [66] 周彦水, 王伯周, 王锡杰, 等. 新型双咪唑并[3, 4-b:3', 4'-f]氧化咪唑并[3'', 4''-d] 氧杂环庚三烯的合成与量子化学研究[J]. *合成化学*, 2012, 20(2): 147–152.  
ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Synthesis and quantum chemistry study of a novel bifuraza [3, 4-b:3', 4'-f] oxofurazone [3'', 4''-d] [J]. *Synthetic Chemistry*, 2012, 20(2): 147–152.
- [67] Fershtat L L, Ananyev I V, Makhova N N. ChemInform Abstract: Efficient assembly of mono-and bis (1, 2, 4-oxadiazol-3-yl) furoxan scaffolds via tandem reactions of furoxanyl-amidoximes [J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(58):47248–47260.
- [68] Yan C, Wang K, Liu T, et al. Exploiting the energetic potential of 1, 2, 4-oxadiazole derivatives: combining the benefits of a 1, 2, 4-oxadiazole framework with various energetic functionalities [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(41): 14210–14218.

## Review on Melt-cast Carrier Explosives

CHEN Fang<sup>1</sup>, LIU Yu-cun<sup>1</sup>, WANG Yi<sup>2</sup>, ZHANG Qing-hua<sup>2</sup>

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** As the most widely used military composite explosive, the performance of melt-cast explosives is closely related to the choice of carrier explosive. The current research advances of melt-cast explosives were reviewed. The physicochemical properties and detonation performances of 13 representative melt-cast carrier explosives (such as 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT), 2, 4-dinitroanisole (DNAN), etc) were discussed. The molecular structures, synthesis methods, physicochemical properties and detonation performances of 16 newly synthesized melt-cast explosives were introduced (such as bis(1, 2, 4-oxadiazole)bis(methylene) dinitrate (BOM), etc). Their advantages and shortcomings as melt-cast explosives were analyzed. The effects of different functional groups and molecular structures on the properties of the compounds were discussed. The future development direction of melt-cast carrier explosive is to understand the effects of molecular structure on performance of explosives, and to design and synthesize a series of new compounds with excellent comprehensive performance, in order to meet the application requirements of melt-cast explosives.

**Key words:** melt-cast carrier explosive; synthesis; performance; molecular structure

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020071

(责编:王艳秀)