

文章编号: 1006-9941(2007)06-0600-04

新型起爆药双呋咱硝基酚钾盐的研究

张裕峰, 盛漆伦, 马凤娥, 朱雅红, 陈利魁, 杨斌

(中国兵器工业第二一三研究所, 陕西 西安 710061)

摘要:以双呋咱硝基苯甲醚(BFNA)与水合碳酸钾反应,合成出新型绿色起爆药——双呋咱硝基酚钾盐(KBFNP),得率73.44%,纯度99%。用高效液相色谱、高倍显微镜、傅立叶红外、元素分析技术对KBFNP纯度、形貌、结构进行了表征;同时研究了KBFNP的热性能和爆炸性能。结果表明,KBFNP的初始分解温度为199℃,峰温206℃,具有典型起爆药分解特征;具有良好火焰感度,易点火;起爆威力较弱,点火能力较强;爆炸气体比容为657 mL·g⁻¹,可用作微型推冲系统的动力源药剂。

关键词:有机化学;起爆药;双呋咱硝基酚钾盐(KBFNP);绿色合成

中图分类号:TJ55;O62

文献标识码:A

1 引言

现役的起爆药叠氮化铅和斯蒂芬酸铅由于含有重金属铅,在生产和使用过程中对人体和环境造成了一定的危害。近年来,随着国民经济的发展,人们的环保意识越来越强,军工行业生产对环境造成的污染不容忽视。因此,寻找并合成一种对环境友好的绿色起爆药成为火工药剂工作者研究的主要方向之一。

苯并氧化呋咱起爆药作为一类不含重金属元素的绿色起爆药越来越受到起爆药研究者的重视^[1]。现已定型的药剂有4,6-二硝基苯并氧化呋咱钾(KDNBF)^[2],苯并三氧化呋咱(BTF)^[3]等。但KDNBF的起爆能力弱,不能单独作起爆药引爆输出装药^[4],BTF一般用作传爆药或者飞片雷管中的起爆药^[5]。

本工作利用双呋咱硝基苯甲醚(BFNA)与碳酸钾反应合成了一种新型呋咱起爆药——双呋咱硝基酚钾盐(KBFNP),并对合成产物的结构、性能进行了表征和研究。

2 合成实验

2.1 试剂与仪器

主要试剂:双呋咱硝基苯甲醚(BFNA,自制)^[6],碳酸钾(分析纯),丙酮(分析纯)。

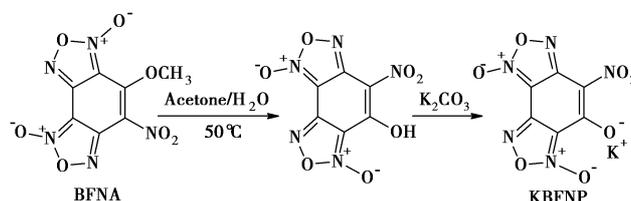
主要仪器:旋转蒸发器;美国Varian高效液相色谱仪;日本KEYENCE VHX-100数码显微镜;德国Elementar公司产Vario EL III型元素分析仪;美国NICOLET公司MAGNA-760型傅立叶红外光谱仪;美国TA公司Q1000热分析仪。

收稿日期:2006-12-21;修回日期:2007-03-23

作者简介:张裕峰(1980-),男,在读硕士研究生,现从事火工药剂方面的研究。e-mail:zhangyufeng2570@163.com

2.2 合成原理

BFNA(自制)与丙酮/水作用,苯环上的甲氧基(-OCH₃)发生水解,脱去-CH₃,生成酚羟基(Ph-OH)。酚羟基上的氢在水溶液中发生部分电离,使溶液呈弱酸性。当碱性的K₂CO₃滴入溶液便与H⁺反应生成CO₂逸出,由于KBFNP微溶于水形成沉淀析出。



2.3 实验步骤

加BFNA(5.0 g,0.01859 mol)于250 mL圆底烧瓶中,并加入丙酮(150 mL)溶解。然后加入蒸馏水(30 mL),将混合溶液放在50℃水浴中保温,搅拌,反应1 h。冷却至室温,将反应液通过旋转分离器除去丙酮,剩下黑棕色液体转移至存有微量水的150 mL烧杯中。

取2K₂CO₃·3H₂O(3.60 g,0.01091 mol)配蒸馏水(50 mL)溶解,将此溶液逐滴滴入到上述烧杯中,有气泡生成。控制搅拌速率和碳酸钾滴加速率,防止烧杯中液体溅出。滴加完毕,溶液中有棕色沉淀生成,将溶液放置冰浴中冷却1 h,将沉淀通过布氏漏斗过滤,并用微量冰水洗涤两次,送60℃烘箱烘干,得KBFNP4.00 g(0.01365 mol),得率73.44%。

3 表征

3.1 成分与纯度表征

3.1.1 高效液相色谱分析

KBFNP用水溶解,液相色谱条件:310 nm,5%甲

醇水溶液,流量 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量 $4 \mu\text{L}$,面积归一化法定量。在 KBFNP 色谱图中(见图 1),从保留时间和各组分的紫外扫描可以判断该试样中包含三个比例相当的组分。文献[7]报道 KBFNP 有同分异构体存在,因此推断谱图上三个峰可能是 KBFNP 及其同分异构体的峰。从谱图上三个峰面积可以得出三种物质含量依次为 42.32%, 21.69%, 35.89% (按出峰顺序), 三种物质总含量 99.9%。

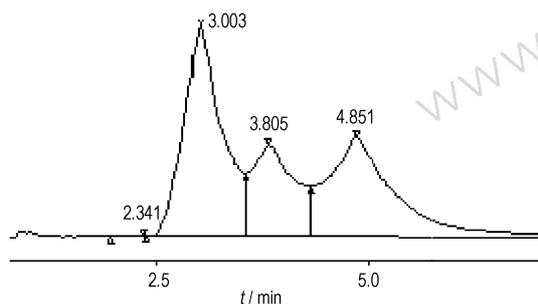


图 1 KBFNP 高效液相色谱图
Fig. 1 The HPLC of KBFNP

3.1.2 K 元素含量测定

由于 KBFNP 同分异构体的存在,且高效液相色谱图上出现了三个峰,为了进一步确定合成的 KBFNP 的成分与纯度,笔者对合成产物的 K 元素含量进行了测定。

测试依据参照兵器工业部第二一三所标准 Q/AH0046-83 方法^[8],利用四苯硼钠重量法来测定钾的含量。测试结果, KBFNP 中 K 元素含量(质量百分比)为 13.6%,高于理论含量 13.31% (KBFNP 分子式为 $\text{C}_6\text{N}_5\text{O}_7\text{K}$),这是由于钾元素含量的测量是通过四苯硼钾沉淀的质量换算出来的。产物经水洗已不含 K_2CO_3 及其它含 K 杂质,由此可以判定高效液相色谱上分离的三种物质都是目标化合物 KBFNP, KBFNP 的三种同分异构形态,含量分别为 42.32%, 21.69%, 35.89%。钾元素含量测定结果表明 KBFNP 的纯度大于 99%。

3.2 结晶形貌表征

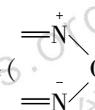
将 KBFNP 放在数码显微镜下观察其结晶形貌,放大倍率为 500 倍,照片如图 2 所示,可以看出 KBFNP 结晶呈薄片状纺锤形。KBFNP 纺锤状的晶形使得它在受到外加作用力时容易发生断裂、位错,产生热点,引起局部过热发生爆轰。

3.3 结构表征

3.3.1 傅立叶红外分析

KBFNP 的红外光谱如图 3 所示,从图 3 可以得到: $1500, 1461 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为苯环伸缩振动峰,

$1577, 1336 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为 $-\text{NO}_2$ 伸缩振动峰, $1524,$

1284 cm^{-1} 处吸收峰为呋咱基() 伸缩振动峰。

表明合成的化合物中含有苯环、硝基和呋咱等官能团。

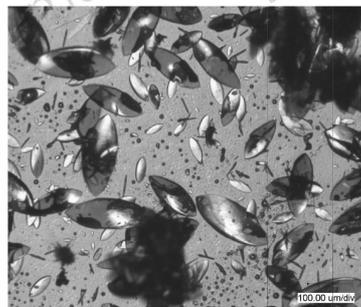


图 2 KBFNP 的数码显微镜照片
Fig. 2 The digital micrograph of KBFNP

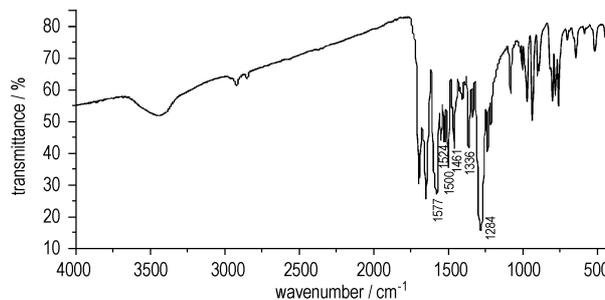


图 3 KBFNP 的 IR 谱图
Fig. 3 Infrared spectrum of KBFNP

3.3.2 元素分析

KBFNP 分子式 $\text{C}_6\text{N}_5\text{O}_7\text{K}$, C、N 理论含量分别为 24.57%、23.89%, 实测值分别为 25.29% 和 22.56%, 理论值与实测值相符,表明所得产物为目标化合物。

4 性能研究

4.1 热性能

KBFNP 具有较高的反应热值,图 4 为 KBFNP 的 DSC 曲线($20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),根据分解峰面积可以算出 KBFNP 的分解反应热为 $1439 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。KBFNP 的分解没有经过一个熔化吸热过程,而是在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近直接发生剧烈的分解反应,释放大量的热,分解峰呈尖锐状,具有典型起爆药分解的特征,初始分解温度 $199.9 \text{ }^\circ\text{C}$, 峰温 $206 \text{ }^\circ\text{C}$, 与文献[7]报道的结果(初始分解温度 $203 \text{ }^\circ\text{C}$, 峰温值 $209 \text{ }^\circ\text{C}$) 基本吻合。

4.2 爆炸性能

4.2.1 感度测试

参照 WJ1870-89^[9]、GJB772A-97^[10] 感度试验

方法对 KBFNP 的撞击、摩擦和火焰感度进行了测试。测试结果见表 1。结果表明, KBFNP 具有良好的火焰感度, 易点火; 机械感度较敏感。

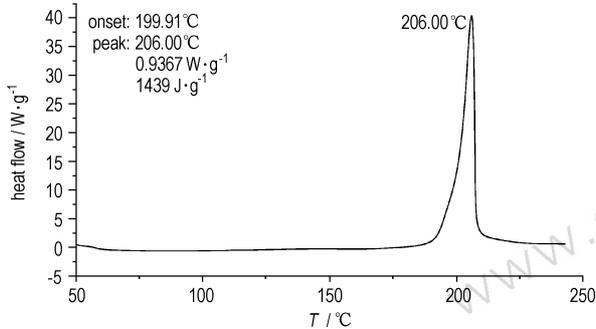


图 4 KBFNP 的 DSC 曲线(20 °C · min⁻¹)

Fig. 4 DSC curve(20 °C · min⁻¹) of thermal decomposition of KBFNP

表 1 KBFNP 感度测试结果

Table 1 The sensitivities test results of KBFNP

sample	impact sensitivity H_{50}/cm	friction sensitivity/%	sensitivity to flame, 50% firing height/cm
KBFNP	12.6	96	48.9

Note: 1) Impact sensitivity: 2.0 kg drop hammer, 20 mg sample; 2) Friction sensitivity: 70° angle, 1.23 MPa pressure, 20 mg sample; 3) Sensitivity to flame: 20 mg sample, standard black powder.

表 2 KBFNP 极限起爆药量试验

Table 2 The determination of minimum quantity of primary explosive of KBFNP

No.	detonator	KBFNP		incompact RDX		second layer of RDX		first layer of RDX		sample number	fire or no-fire	output
		m/mg	p/MPa	m/mg	p/MPa	m/mg	p/MPa	m/mg	p/MPa			
1	A	20	52.37	20	52.37	20	54.74	30	118.80	2	fire	0
2	A	40	52.37	20	52.37	20	54.74	30	118.80	2	fire	0
3	A	80	52.37	20	59.45	20	72.21	30	118.80	1	fire	0
4	B	160	52.37	20	59.45	20	72.21	30	112.98	1	fire	0

Note: A means $\Phi 5.00\text{ mm} \times 7.44\text{ mm}$ flame detonator, B means $\Phi 5.04\text{ mm} \times 11.48\text{ mm}$ flame detonator. 0 means the lead disc does not been bomb out.

从试验结果来看, 压装 KBFNP 的火焰雷管均发火, 但铅板并未出现炸孔, 且铅板上有残余 RDX 粉末, 说明 KBFNP 只是发生了爆燃, 并未转爆轰。160 mg KBFNP 仍不能起爆 RDX, 说明 KBFNP 的起爆能力比较弱, 是一种弱起爆剂, 不能单独作起爆药使用。

4.2.3 点火能力试验

将 KBFNP (30 mg), $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (30 mg), RDX (70 mg) 按一定序列压入 $\Phi 5.00\text{ mm} \times 7.44\text{ mm}$ 火焰雷管, 装药结构如图 6 所示, 电点火头起爆, 雷管被成功引爆, 且铅板(厚 2 mm)炸孔直径平均值为 7.61 mm 大于管壳 $\Phi 5.00\text{ mm}$, 表明 30 mg KBFNP 的点火能力与 30 mg 斯蒂芬酸铅相当^[9]。

4.2.2 极限起爆药量测试

参照 WJ1877-89^[9] 标准测定 KBFNP 极限起爆药量。试验采用中值法确定 KBFNP 的量, 即试验选定的 KBFNP 的量为 20, 40, 80, 160 mg, 压制雷管测量铅板(厚 2 mm)炸孔直径, 压药次序: KBFNP, 松装 RDX, 第 2 层 RDX, 第 1 层 RDX, 如图 5 所示。试验结果见表 2。

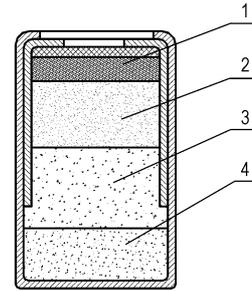


图 5 极限起爆药试验雷管装药

1—KBFNP, 2—松装 RDX, 3—第 2 层 RDX, 4—第 1 层 RDX

Fig. 5 The charge of flash detonator for the determination of minimum quantity of primary explosive

1—KBFNP, 2—incompact RDX,

3—the second layer of RDX, 4—the first layer of RDX

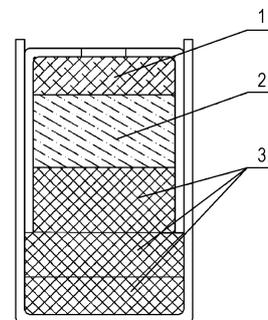


图 6 点火能力试验雷管装药示意图

Fig. 6 The charge of flash detonator for igniter test

1—KBFNP, 2— $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, 3—RDX

4.2.4 爆炸气体比容测定

参照标准: GJB737.9-93《火工品药剂试验方法》: 气体比容测定压力传感器法^[11]。测试原理: 将一定质量的火工品药剂, 在真空、定容的氧弹内引爆(或引燃), 30 min后, 把试样产生的气体输入真空的量气系统内, 作用于压力传感器, 测其压力; 根据理想气体状态方程式, 计算单位质量试样产生的气体量, 即得爆炸气体比容。测试两次, 平均结果为 $657 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结果表明, KBFNP 具有良好的产气性能, 可以用作微型推冲系统的动力源药剂。

5 结论

(1) 利用 BFNA 合成出了目标化合物 KBFNP, 得率为 73.44%, 纯度在 99% 以上, 高效液相色谱表明, 合成产物 KBFNP 有三种同分异构体。

(2) KBFNP 的性能研究表明, KBFNP 的机械敏感度较敏感, 火焰感度高, 易于点火; 起爆威力较弱, 但它取代斯蒂芬酸铅与叠氮化铅装药, 能成功起爆 RDX, 证明 KBFNP 的点火能力较强; 爆炸气体比容为 $657 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有良好的产气性能。

KBFNP 不含重金属元素, 爆炸产物对人体和环境不产生危害, 符合绿色起爆药要求, 且具有良好点火能力和产气性能使得它在微型推冲系统和替代斯蒂芬酸铅工程方面具有较大的应用前景。

参考文献:

- [1] 周红萍, 董海山, 郝莹. 苯并氧化呋咱类化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 236-240.
ZHOU Hong-ping, DONG Hai-shan, HAO Ying. Progress in studies on

benzofuroxan compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 236-240.

- [2] Sper R J, Norris W P. Structure and properties of the potassium hydroxide-dinitrobenzofuroxan adduct (KDNBF) and related explosive salts[J]. *Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 1983, (8): 85-88.
- [3] 陈捷, 汪佩兰, 张孝仪, 等. 含微量杂质的苯并三氧化呋咱安定性能研究[J]. 含能材料, 2003, 3(1): 32-36.
CHEN Jie, WANG Pei-lan, ZHANG Xiao-yi, et al. Study on the stability of benzotrifuroxan with trace impurities[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(1): 32-36.
- [4] 任志奇, 于天义, 许碧英. 新起爆药 4, 6-二硝基苯并氧化呋咱钾的制备及应用研究[J]. 含能材料, 1995, 3(4): 7-13.
REN Zhi-qi, YU Tian-yi, XU Bi-ying. Preparation and application of potassium dinitrobenzofuroxan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(4): 7-13.
- [5] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- [6] 张裕峰, 盛涤伦, 马凤娥, 等. 双呋咱硝基苯甲醚的合成与表征[J]. 火工品, 2006, (4): 28-30.
ZHANG Yu-feng, SHENG Di-lun, MA Feng-e, et al. Synthesis and characterization of bis(furoxano) nitroanisole[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006, (4): 28-30.
- [7] Michael Aitzmann, Magdy Bichay, John Fronabarger. Preparation, characterization and output testing of the novel primary explosive, bis(furoxano)nitrophenol, potassium salt [C]//IPS 2004 Proceedings of the Thirty-First International Pyrotechnics Seminar.
- [8] Q/AH0046-83[S]. 兵器工业部第二一三研究所标准. 1983.
- [9] 全国军用工工品标准化技术委员会. 火工品专业标准汇编[S], 第二分册.
- [10] GJB772A-1997. 炸药试验方法[S]. 国防科学技术工业委员会, 1997.
- [11] GJB737.9-93. 火工品药剂试验方法[S]. 国防科学技术工业委员会, 1993.

New Primary Explosive Bis-furoxano-nitrophenol Potassium Salt

ZHANG Yu-feng, SHENG Di-lun, MA Feng-e, ZHU Ya-hong, CHEN Li-kui, YANG Bin

(The 213th Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: New green primary explosive bis-furoxano-nitrophenol potassium salt (KBFNP) were synthesized from bis-uroxano-nitroanisole (BFNA) and potassium carbonate. Its purity, morphology and structure were analyzed by high performance liquid chromatography, digital microscope, FT-IR spectra, and elemental analysis. The heat property and explosive property were also studied. The results show that KBFNP has a potential application in replacement of lead styphnate and mini-impulse system because of its good ignition and gas-making capability.

Key words: organic chemistry; primary explosive; bis-furoxano-nitrophenol potassium salt (KBFNP); green synthesis