

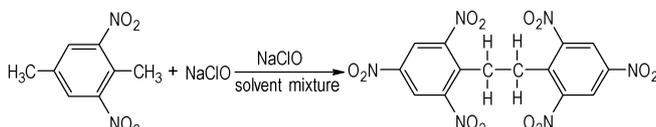
文章编号: 1006-9941(2011)02-0240-01

六硝基联苯的制备工艺及性能

黄靖伦,程碧波,马 卿,聂福德

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621900)

六硝基联苯(HNBB)淡黄色粉末,是两步法制备优良耐热炸药六硝基芪(HNS)的重要中间体。HNBB的收率低是影响HNS总得率的主要因素,因此,研究提高和稳定HNBB的反应收率对提高HNS的总收率具有决定性的作用。本研究采用三硝基甲苯(TNT)为起始原料,经过氧化偶联反应合成HNBB, Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis route of HNBB

(1)实验过程:在装有机械搅拌器、回流冷凝管和温度计的四口烧瓶中加入95%乙醇和苯溶剂(体积比5:1),再加入一定量的TNT并升温至溶解,强力搅拌下滴加不同pH值的次氯酸钠溶液,反应完全后加入一定量的蒸馏水并过滤,滤饼分别用苯、乙醇和水洗涤,真空下80℃下烘干得HNBB。¹H NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃, TMS): δ = 9.07 (s, 4H, H—C₆H₆), 3.35 (d, 4H, —CH₂—CH₂—); ¹³C NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃, TMS): δ = 150.9, 146.6, 133.1, 123.2, 27.1; HRMS (ESI): *m/z*,理论值: 451.0,实测值: 450.9。

(2)实验结果:研究了不同pH值的次氯酸钠溶液催化合成HNBB收率的影响规律,如表1所示。从表1中数据可以看出:次氯酸钠溶液的氯含量对收率影响不大(序号1和2),当次氯酸钠的pH值由10.8增加到12.8时,收率有所增加;继续增加pH值到13.2,收率大幅度提高到62.7%;当pH值继续增加到13.8,收率又提高到72.0%;然而,当继续增加pH值时收率反而有所下降;当用无水乙醇或甲苯替代95%的乙醇或苯

后,对HNBB的收率影响很小,基本保持不变。因此,影响HNBB收率的主要因素是次氯酸钠溶液的pH值大小,而不是次氯酸钠溶液的氯含量高低;适宜的次氯酸钠溶液pH值是获得高收率HNBB的关键参数,pH值范围在13.5~14.5之间能得到理想的HNBB收率。

表1 次氯酸钠溶液的pH值对HNBB得率的影响

Table 1 Effects of of NaClO pH value yield of HNBB

No.	NaClO		yield of HNBB
	Cl content	pH	
1	5.3	10.8	28.7
2	10.6	10.8	31.6
3	10.6	12.8	39.3
4	10.6	13.2	62.7
5	10.6	13.5	71.6
6	10.6	13.8	72.0
7	10.6	14.5	70.5
8	10.6	15.0	60.2
9 ¹⁾	10.6	13.8	69.5
10 ²⁾	10.6	13.8	74.5

Note: 1) mixture of toluene and absolute ethyl alcohol with ration of 1 : 5;

2) mixture of toluene and ethyl alcohol (95%) with ration of 1 : 5.

(3)性能测试:HNBB的撞击爆炸概率为0%(参照GJB772A-97 601.1方法),摩擦爆炸概率为16%(参照GJB772A-97 602.1方法);DSC实验结果表明HNBB的熔点为222.15℃,热分解峰温为332.6℃,分解焓为-740.037 J·g⁻¹。从HNBB的性能测试数据可以看出:HNBB的感度较低,与TNT相当,是一类对热比较稳定的耐热炸药中间体。

该研究获得了影响HNBB收率的主要因素是次氯酸钠溶液的pH值,并测试了HNBB的感度性能和热性能数据,为HNBB的工业化放大生产提供了技术和安全支撑。

关键词:有机化学;六硝基联苯(HNBB);pH值;制备工艺;性能

中图分类号:TJ55;O62

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.026

收稿日期:2010-11-11;修回日期:2011-01-04

基金项目:国家安全重大基础研究(No. 613830101)

作者简介:黄靖伦(1974-),男,副研究员,博士,主要从事新型高能密度材料的合成、性能及配方研究。e-mail: jinglunhuang@163.com