

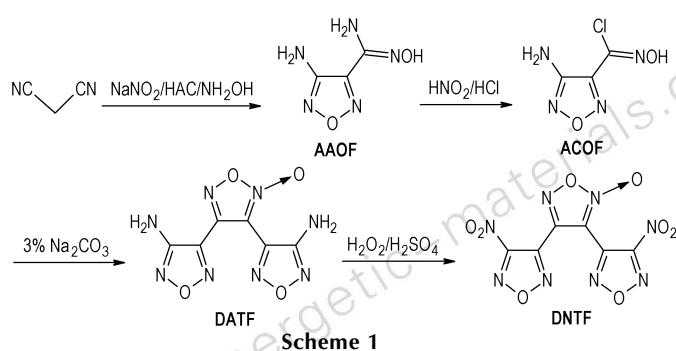
文章编号: 1006-9941(2011)06-0747-02

一种高能量密度材料 DNTF 的低成本制备技术

王 军, 周小清, 张晓玉, 李金山, 黄奕刚

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900)

获得综合性能优良的新型高能量密度材料一直是含能材料合成工作者追求的主要目标之一。自六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[1], 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)^[2]和二硝酰胺铵(ADN)^[3]等高能量密度材料问世以来, 3,4-二(硝基呋唑基)氧化呋唑(DNTF)^[4-6]是又一具有潜在应用前景的新型高能量密度材料。它具有以下特点: 密度 $1.937\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 能量高、威力大、较 HMX 有更强的作功能力, 接近 CL-20; 感度适中; 热安定性良好; 与 HMX、RDX 和 NC 等有良好的相容性; 熔点低, $108\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 。DNTF 可广泛用于多种新型高威力弹药、推进剂和火工品中。因此, DNTF 的工程化应用研究有着十分重要的意义。目前, 国内 204 所和中国工程物理研究院化工材料研究所分别实现了 DNTF 的合成。至今, 制约 DNTF 工程化应用的主要有两大瓶颈问题: 一是制备材料成本较高, 600 元/kg, 不能满足常规武器需求; 二是纯度较低, 未达到 98% 以上。本文介绍了一种 DNTF 的低制备技术。合成路线见 Scheme 1。



在制备第一个中间体 3-氨基-4-酰胺肟基呋唑

(AAOF)时, 将加醋酸时的反应温度控制在 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 以下; 将加羟胺时的反应温度控制在 $20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 间, 通过降低反应温度使得 AAOF 收率提高到了 80% 以上。在制备第二个中间体 3-氨基-4-酰肼基呋唑(ACOF)时, 不必过滤出过渡中间体重氮化合物固体, 直接令其在反应液中室温下进行脱氮生成 ACOF。结果表明, ACOF 收率得到了大幅提高, 由原来的 57.3% 提高到了 95.4%; 且因为不须加热, 提高了操作安全性。在制备第三个中间体 3,4-二(氨基呋唑基)氧化呋唑(DATF)时, 因 DATF 的异构体大量生成而严重影响了 DATF 的收率。因此, 本研究小组从反应热力学和动力学及其反应机理方面对 DATF 及其异构体的生成进行了较深入研究。后通过一系列催化剂的筛选, 反应温度和反应时间的优化控制, 简化产物后处理程序等实验, 找到了一种较为理想的 DATF 简易制备工艺: 选碳酸钠稀水溶液作催化剂, 加入稀碱的量由原来的 1.2 倍理论用量减少至 1.0 倍左右; 控制加稀碱时及以后的反应温度在 $3\text{ }^\circ\text{C}$ 以下; 反应时间 4 h; 后处理中用乙醇溶解反应生成的 DATF 并将其提取出, 并用足量的水冲淡析出 DATF 粗品。采用优化后工艺使得 DATF 收率得到了较大幅度提高, 由原来的 47% 提高到了 63.5%。在将 DATF 氧化生成 DNTF 时, 去除了原工艺中大量使用的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右恒温反应 5 h, DNTF 收率在 80% 左右, 收率虽较原来有所降低, 但因不用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 同样使 DNTF 材料成本得到了降低。

运用该技术实现了 DNTF 的 100 g 量级合成, 产物纯度 96%。该技术使得 DNTF 收率翻倍, 提高至 38% 左右, 材料成本大幅下降至 265 元/公斤。因此, 后续的研究工作重点是在进一步降低 DNTF 材料成本的同时利用重结晶等手段提高 DNTF 的纯度到 98% 以上, 为 DNTF 的工程化应用奠定基础。

关键词: 高能量密度材料; DNTF; 低成本制备技术; 纯度

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.033

收稿日期: 2011-03-21; 修回日期: 2011-05-15

基金项目: 中国工程物理研究院科学发展基金(No. 2008B0302026)和中国工程物理研究院国防预研资助(No. 42601080101)

作者简介: 王军(1970-), 男, 副研究员, 主要从事新型含能材料的合成与性能研究。e-mail: wj19701023@sina.com

通讯联系人: 张晓玉, e-mail: zhangxycaep@sohu.com

参考文献:

- [1] Nielsen AT. Caged polynitramine compound. US Patent 88-253106 [P]. 1988.
- [2] Archibald T G, Gilardi R, Baum K, et al. Synthesis and X-ray crystal structure of 1, 3, 3-trinitroazetidine [J]. *J Org Chem*, 1990, 55: 2920-2924.
- [3] Luk'yanov O A, Gorelik V P, Tartakovsky V A. Dnitramide and its salts [J]. *Russ Chem Bull*, 1994, 43, 89.
- [4] 王军, 董海山, 黄奕刚. 一种含能材料化合物 3, 4-二(硝基呋喃基)氧化呋喃的制备方法: CNZL200410029246 [P]. 2006. WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang. One preparation method for energetic material compound 3, 4-di (nitrofurazano) furoxan [P]. CN: ZL200410029246. 8, 2006.
- [5] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高能量密度材料 3, 4-二硝基呋喃基氧化呋喃性能及应用研究 [J]. *兵工学报*, 2004, 25 (2): 155-158. HU Fan-xin, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. Performance and application research on high energy density material 3, 4-dinitrofurazanofuroxan. *Bin Gong Xue Bao*, 2004, 25 (2): 155-158.
- [6] 王亲会. DNTF 基熔铸炸药的性能研究 [J]. *火炸药学报*, 2003, 26 (3): 57-59. WANG Qin-hui. Performance research of DNTF-based melt cast explosive. *Chinese Journal of Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 2003, 26 (3): 57-59.



《含能材料的研究与发展》专辑征稿

——纪念董海山院士诞辰 80 周年

董海山院士, 含能材料专家, 1932 年 10 月出生于河北滦县。董海山院士长期从事核武器用高能炸药的合成与应用研究, 是我国这一领域的著名专家和主要学术带头人之一。董海山院士首次合成出一系列"并列多硝基化合物"等近 20 种新化合物, 与兵器部、中科院合作成功研究了 2 号炸药和 HMX 的合成工艺, 并研制了我国第一个"塑料粘性炸药", 阐明了以硝仿为酸组分的曼尼希反应机理, 发现了伯胺的三硝基乙基-N-亚硝基化反应, 论证了炸药某些性能表征方法, 负责研制成功了低感度高能炸药、新传炸药和钝感炸药等产品, 用于两弹型号装备, 为我国"两弹一星"事业做出了突出贡献。

董海山院士作为《含能材料》创始人之一及第一任主编, 生前一直关心支持刊物的成长与发展。为纪念董海山院士诞辰 80 周年, 《含能材料》将于 2012 年第 5 期组织出版《含能材料的研究与发展》专辑。内容包括含能材料研究的合成、性能、安全评价、应用等, 特别是含能材料的研制、应用中的新思路与新方法。

《含能材料》诚邀董海山院士的同学、同事、朋友撰稿, 缅怀董海山院士为我国含能材料发展所做贡献, 共同探讨含能材料的发展变化, 共同促进含能材料学科的进步。

来稿时请在"拟投栏目"中选择《含能材料的研究与发展》——纪念董海山院士诞辰 80 周年专辑。专辑截稿时间为 2012 年 7 月 30 日。

《含能材料》编辑部