

文章编号:1006-9941(2019)03-0225-05

## 二硝基乙腈钾盐的合成、热行为及晶体形貌

李祥志,毕福强,周 诚,周 群,王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 以氰基乙酸乙酯为原料,通过亚硝化、硝化-水解反应,合成了二硝基乙腈钾盐,总收率为76.93%。其结构用红外光谱、核磁共振和元素分析表征。通过添加不同表面活性剂、改变降温速率和搅拌转速等手段,制备了不同形貌的二硝基乙腈钾盐样品。用DSC研究了不同晶体形貌的二硝基乙腈钾盐的热分解过程,并测试了其机械感度。结果表明,二硝基乙腈钾盐的晶体形态对样品的热分解过程影响不大。加入表面活性剂聚乙二醇(400)后得到的二硝基乙腈钾盐样品的感度最低(撞击感度为8%,摩擦感度为12%, $H_{50} > 129.5$  cm)。

**关键词:** 二硝基乙腈钾盐;合成;热行为;晶体形貌

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2018134

### 1 引言

随着武器系统的推进,高燃速发射药是当今发射药研究的热点之一,高燃速发射药可使武器推进系统在短时间内产生较大的推力,能满足大威力坦克炮、反坦克火箭炮等对其燃烧性能的需求。目前,提高发射药燃速方法包括:添加燃速调节剂、采用新型含能材料,添加快燃物、采用微孔结构发射药等技术途径,其中二硝基乙腈钾盐(2)可作为一种发射药燃速调节剂使用<sup>[1-2]</sup>。研究表明<sup>[3]</sup>:在双基发射药中添加10%的二硝基乙腈钾盐,体系的燃速可以提高将近60%,而不改变双基发射药的热稳定性和力学稳定性,同时可以保持双基发射药的爆热不受影响,降低发射药的温度系数。同时,二硝基乙腈钾盐也是一种重要的含能材料中间体,通过氟化反应制得氟二硝基氰基甲烷,然后利用氰基的反应活性,制得5-(氟二硝基甲基)-2H-四唑,进而得到5-(氟二硝基甲基)-2H-四唑

铵盐、5-(氟二硝基甲基)-2H-四唑银盐、2-(2-硝基-2-氮杂丙烷基)-5-(氟二硝基甲基)-2H-四唑等一系列新型多硝基四唑类含能材料<sup>[4-5]</sup>。

目前,有关化合物2的合成方法有两种,一种<sup>[6-7]</sup>以氰基乙酸乙酯为原料,通过脎化反应,再用15%发烟硫酸/纯硝酸硝化得到中间体2-氰基-2,2-二硝基乙酸乙酯,然后水解,过滤得二硝基乙腈钾盐,总收率为69.11%;硝化后处理,需使用二氯甲烷萃取反应液、有机相水洗三次、无水硫酸镁干燥、再减压蒸馏除去溶剂方可得到中间体2-氰基-2,2-二硝基乙酸乙酯。另一种方法<sup>[8]</sup>以氰基乙酸为原料,用27%发烟硫酸和纯硝酸硝化得到2,2,2-三硝基乙腈/四氯化碳溶液,然后水解,过滤得二硝基乙腈钾盐,总收率较低,仅为57.75%,硝化后处理得到沸点较低中间体2-氰基-2,2-二硝基乙酸乙酯(沸点48~49℃),该化合物易挥发,不易稳定安全存放;两种方法均使用发烟硫酸和纯硝酸为硝化试剂,其中纯硝酸需自行制备,硝化试剂不易制得。

为研究化合物2晶体形貌及其与感度的关联性,本研究参考文献[7],以氰基乙酸乙酯为原料,通过亚硝化、硝化-水解反应,合成了化合物2并简化了硝化工艺过程,探讨了不同硝化试剂和水解氢氧化钾用量对产品收率和纯度的影响,参照文献[9-11]通过添加不同表面活性剂、改变降温速率和搅拌转速,制备出不

收稿日期:2018-05-19;修回日期:2018-09-12

网络出版日期:2018-12-19

基金项目:国家自然科学基金(21243007)

作者简介:李祥志(1988-),男,助理研究员,主要从事含能材料的合成及应用性能研究。e-mail:nannanbite@163.com

通信联系人:王伯周(1967-),男,研究员,主要从事含能材料研究。e-mail:wzb600@163.com

引用本文:李祥志,毕福强,周诚,等.二硝基乙腈钾盐的合成、热行为及晶体形貌[J].含能材料,2019,27(3):225-229.

LI Xiang-zhi, BI Fu-qiang, ZHOU Cheng, et al. Synthesis, Thermal Behavior and Crystal Morphology of Potassium Dinitroacetone nitrile[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(3):225-229.

同形貌的化合物 2 样品, 并测试了其机械感度。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂及仪器

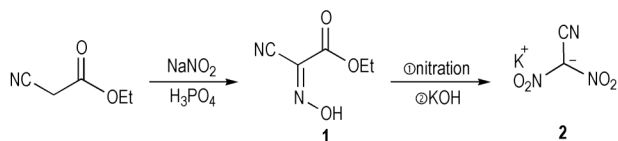
氰乙酸乙酯, 分析纯, 阿拉丁试剂; 发烟硫酸(质量分数 15%), 浓硫酸(质量分数 98%), 磷酸, 浓盐酸, 分析纯, 西安市福晨化学试剂有限公司; 氢氧化钾、亚硝酸钠、二氯甲烷为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 浓硝酸, 质量分数 98% 工业级; 纯硝酸, 自制。

NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV500 型(500 MHz) 超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; Vario EL-III 型元素分析仪, 德国 EXEMETAR 公司; EASYMAX 自动合成仪, 梅特勒-托利多公司; JMS5800 型扫描电子显微镜, 日本电子公司。

美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪, 动态氮气气氛, 常压下降温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $0\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 试样量 0.4 mg, 试样皿为铝盘。

### 2.2 合成路线

化合物 2 的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of compound 2

### 2.3 实验

#### 2.3.1 2-氰基-2-肟基乙酸乙酯(1)的合成

搅拌下, 依次将氰基乙酸乙酯 5.65 g (50 mmol), 水 35 g 和亚硝酸钠 4.22 g (60 mmol) 加入反应瓶中, 保持温度在  $25\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 滴加 3.01 g 磷酸(85%), 滴加完毕反应 1 h, 反应完毕, 将 4.3 g 浓盐酸加入反应液中, 然后降温至  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 过滤, 冰水洗涤, 干燥得白色固体 6.75 g, 收率 94.89%, 纯度为 98.1% (HPLC),  $^1\text{H NMR}$  (Acetone- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 1.34 (t,  $J=7.1\text{ Hz}$ , 3H), 4.36 (q,  $J=7.1\text{ Hz}$ , 2H), 13.96 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (Acetone- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 13.36, 62.64, 108.02, 126.74, 158.33; FT-IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3197, 3128, 2990, 2233, 1729, 1581, 1434, 1373, 1315, 1187, 1068, 844, 7673; 元素分析 ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ , %): 计算值, C 42.26, N 19.71, H 4.26; 实测值, C 42.12, N 19.10, H 4.13。

#### 2.3.2 二硝基乙腈钾盐(2)的合成

搅拌下, 保持温度不高于  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 向反应瓶中加入 1.8 g (28 mmol) 浓硝酸, 滴加 8.05 g (82 mmol) 浓硫酸, 然后在  $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  下, 分批加入 1.42 g (10 mmol) 化合物 1, 加毕, 缓慢升温至  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  反应 1.5 h, 反应完毕, 用 5 mL 二氯甲烷萃取反应液, 分离有机相, 将有机相加入反应瓶中, 室温滴加 2.46 g (11 mmol) 氢氧化钾溶液(25%), 加毕, 保持此温度反应 1 h, 冷却至  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 过滤, 乙醇洗涤, 干燥的黄色固体 1.71 g, 用水重结晶得淡黄色晶体 1.37 g, 收率 81.07%, 纯度为 99.99% (HPLC)。  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 113.47, 206.01; FT-IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2235, 1504, 1429, 1261, 1155, 773, 746, 568; 元素分析 ( $\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{K}$ , %): 计算值, C 14.20, N 24.84; 实测值, C 14.07, N 24.49。

#### 2.3.3 二硝基乙腈钾盐(2)不同形貌样品制备

搅拌下, 将 2.3.2 节制备的未精制化合物 2 (样品 a) 5 g, 25 mL 蒸馏水和表面活性剂聚乙烯醇-羟甲基纤维素钠、聚乙二醇(400)分别加入反应瓶中, 调节转速为  $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 升温至  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  全溶, 热过滤将滤液倒入反应瓶内, 然后设置  $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  降温速率, 降温至  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 过滤, 冰水洗涤, 乙醇洗涤, 干燥分别得化合物样品 b, c, d。

### 2.4 感度测试实验

撞击感度按照 GJB772A-1997 方法<sup>[12]</sup> 601.1 测试, 落锤 10 kg, 落高 25 cm, 药量 50 mg; 特性落高  $H_{50}$  按照 GJB772A-1997 方法 601.2 测试, 落锤 5 kg, 药量 50 mg; 摩擦感度按照 GJB772A-1997 方法 602.1 测试, 表压 3.92 MPa, 摆角  $90^{\circ}$ , 药量 20 mg。

## 3 结果与讨论

### 3.1 化合物 2 的合成反应条件

#### 3.1.1 硝化试剂的影响

在硝化-水解反应过程中, 分别以浓硫酸(98%)/浓硝酸(98%)、发烟硫酸(15%)/浓硝酸(98%)、浓硫酸(98%)/纯硝酸和发烟硫酸(15%)/纯硝酸为硝化试剂, 保持反应温度、反应时间和氢氧化钾用量不变, 考察了不同硝化试剂对化合物 2 收率和产品纯度的影响, 结果见表 1。

由表 1 可知, 使用浓硫酸(98%)/浓硝酸(98%)为硝化试剂时, 化合物 2 的收率和纯度都较好; 随着硝化试剂硝化能力变强, 产物收率反而有所下降, 这是由于硝化条件太强, 硝化过程中产物分解所致, 因此, 选择

合适的硝化试剂对产品的收率有直接影响。

表1 硝化试剂对硝化反应的影响

Table 1 Effect of nitrating reagent on nitration reaction

nitrating reagent	yield / %	purity / %
sulfuric acid(98%)/nitric acid(98%)	81.07	99.99
fuming sulfuric acid(15%)/nitric acid(98%)	77.39	99.97
sulfuric acid(98%)/pure nitric acid	78.86	99.98
fuming sulfuric acid(15%)/pure nitric acid	74.44	99.98

### 3.1.2 氢氧化钾用量的影响

在硝化-水解反应过程中,保持反应温度、反应时间和硝酸-硫酸用量不变,考察了氢氧化钾用量(化合物1与氢氧化钾的摩尔比)对水解反应收率和产品纯度的影响,结果见表2。

表2 氢氧化钾用量对水解反应的影响

Table 2 Effect of potassium hydroxide dosage on hydrolysis reaction

$n(1):n(\text{KOH})$	yield / %	purity / %
0.9:1	71.49	99.80
1:1	77.39	99.79
1:1.1	81.07	99.99
1:1.2	76.65	99.90

由表2可知,化合物1与氢氧化钾的摩尔比为1:1.1时,化合物2的反应收率和纯度都较高;硝化工艺结束后,用二氯甲烷萃取反应液,得到2-氰基-2,2-二硝基乙酸乙酯/二氯甲烷溶液,然后直接用氢氧化钾溶液进行水解反应,2-氰基-2,2-二硝基乙酸乙酯/二氯甲烷溶液中含有少量的硝酸/硫酸,会优先消耗一部分氢氧化钾,因此水解过程中氢氧化钾稍微过量,反应收率最高。

### 3.2 化合物2的热行为

对不同形貌的化合物2样品进行了DSC分析,结果如图1所示。由图1可知,不同形貌的化合物2样品

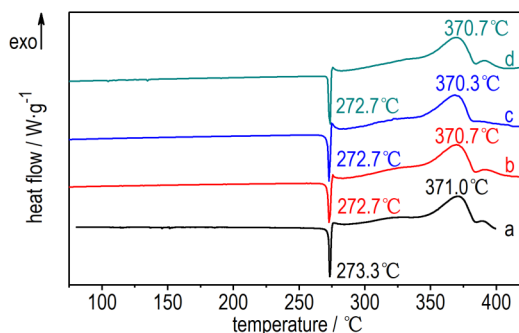


图1 化合物2的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of compound 2 samples obtained from different surfactants

吸热峰均在273 °C左右,分解峰温均在371 °C左右,化合物2粗品(a)与加入表面活性剂精制后的样品(b, c, d)吸热峰,起始分解温度和分解峰温均相差无几,这是因为,晶体形貌修饰只是对化合物表面进行处理,不影响化合物内部品质<sup>[13]</sup>,所以不同形貌的化合物2样品热分解温度基本相同。

### 3.3 化合物2的形貌与机械感度

晶体形貌及其完美程度对推进剂和发射药的定容装药、爆炸性能和机械感度都有重要影响<sup>[10-11,14]</sup>,为了研究晶体形貌和对化合物2机械感度的影响,分别取适量的化合物样品,利用扫描电镜对化合物2的四种样品进行分析,结果见图2;依照标准GJB772A-1997对化合物2的四种样品进行机械感度测试,结果见表3。

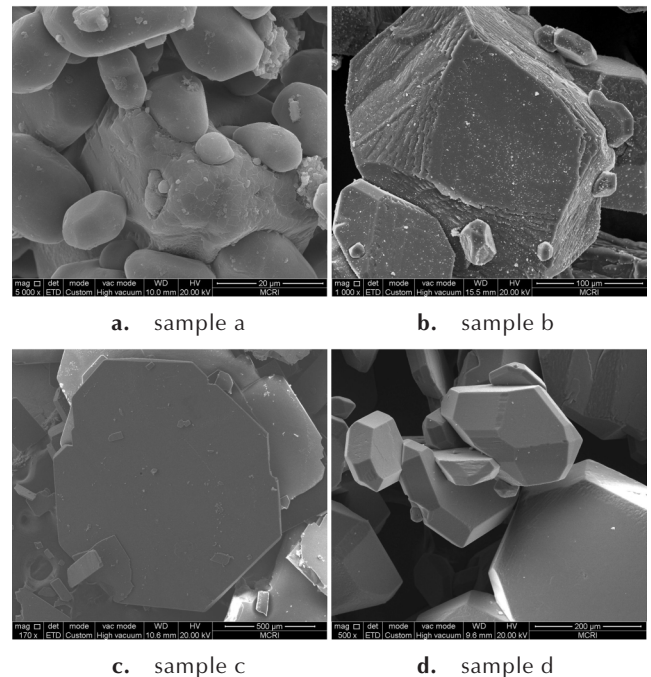


图2 化合物2的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of compound 2 samples

表3 化合物2的感度

Table 3 Sensitivity of compound 2 samples

sample	IS / %	$H_{50}$ / cm	FS / %
a	16	>125.9	24
b	12	>125.9	16
c	12	>125.9	20
d	8	>125.9	12

Note: IS is the impact sensitivity.  $H_{50}$  is the characteristic drop heights of impact sensitivity. FS is the friction sensitivity.

由图2可看出,未精制化合物2样品(图2a)的粒度较小,晶体团聚较为严重,许多小粒子分散填充在一



些大颗粒之间,堆积不密实,缺陷较多;样品b(图2b)的晶体形状规则,呈四方棱柱和六方棱柱,晶体表面细小晶粒较多,表面粗糙,断层较多;样品c(图2c)的晶体呈板状和片状,晶体表面存在大量的“晶界”和“位错”,晶体结构不致密,碎片较多易折断;样品d(图2d)的晶体基本为四方棱柱和六方棱柱,晶体表面生长的细小颗粒较少形状相对规则,表面较光滑。没有加入表面活性剂时,粒子表面能较高,容易相互团聚,添加合适的表面活性剂可降低溶液的表面张力,可以选择地吸附在特定的晶面,使得该晶面的生长速度慢于其他晶面,从而控制各晶面的生长速度,使各向趋于一致,达到控制晶体形貌的目的<sup>[15-16]</sup>。羟甲基纤维素钠(样品c)作为一种阴离子型高分子表面活性剂,可能抑制了晶体一面的生长速度,从而导致晶体呈片状;聚乙烯醇(样品b)和聚乙二醇(400)(样品d)作为一种高分子聚合物主要是通过溶液中形成吸附层,产生并强化位阻效应,来降低粒子的表面张力,从而抑制其团聚,但是聚乙烯醇溶液体系粘度较大,导致体系搅拌阻力较大,粒子间碰撞减少,导致晶体表面细小晶粒较多,聚乙二醇(400)聚合度较小,体系粘度更适合粒子间充分碰撞,从而使晶体表面更为光滑。

从表3可看出,化合物2添加不同表面活性剂所制备的四种样品其机械感度有所不同,这说明晶体形貌和粒径对化合物2的机械感度有一定影响,样品d的形貌较为规则,表面光滑,所以摩擦感和撞击感度都相对较低。

## 4 结论

(1)以氰基乙酸乙酯为原料,通过亚硝化、硝化-水解反应,合成了二硝基乙腈钾盐,总收率为76.93%,优化了反应条件,结果表明:用市售的硫酸(98%)和硝酸(98%)为硝化试剂,水解过程中化合物1与氢氧化钾摩尔比为1:1.1时,化合物2收率最高。

(2)不同形貌的化合物2样品热分解峰温和曲线基本一致,由此可见,化合物2晶体形貌对样品热分解过程影响不大。

(3)加入表面活性剂聚乙二醇(400)后,得到的二硝基乙腈钾盐样品机械感度最低(撞击感度为8%,摩擦感度为12%, $H_{50} > 129.5$  cm)。

### 参考文献:

- [1] 张晓鹏. 高能高燃速发射药研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013. ZHANG Xiao-peng. Study on the high energy and high burning rate gun propellant[D]. Nanjing: Nanjing university of science & technology, 2013.
- [2] 李玉祥. 高燃速发射药及其燃烧性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015. LI Yu-xiang. Study on high burning rate gun propellant and its combustion performance[D]. Nanjing: Nanjing university of science & technology, 2013.
- [3] Chaille J L, Walker R B. Solid nitrocellulose-nitroglycerin propellant with burning rate modifiers containing dinitroacetone salts: US3450583[P], 1969.
- [4] Kettner M A, Klapotke T M. New energetic polynitrotetrazoles [J]. *Chemistry A European Journal*, 2015 21(9):3755-3765.
- [5] Haiges R, Christie K O. 5-(fluorodinitromethyl)-2h-tetrazole and its tetrazolates-preparation and characterization of new high energy compounds [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(22): 10166-10176.
- [6] Parker C O, Ala H. Dinitrocyanoacetates: US 2926484 [P], 1960.
- [7] Parker C O, Ala H. Process for the preparation of dinitroacetonitrile and salts: US 3415867 [P], 1968.
- [8] Parker C O, Emmons W D, Rolewicz H A, et al. Preparation and properties of dinitroacetonitrile and its salts [J]. *Tetrahedron*, 1962, 17(1): 79-87.
- [9] 尚雁, 叶志虎, 王友兵, 等. HNS-IV的制备及粒径、形貌控制[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 299-304. SHANG Yan, YE Zhi-hu, WANG You-bing, et al. Preparation, particle size and crustal control of HNS-IV [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 299-304.
- [10] 周群, 陈智群, 王伯周, 等. FOX-7晶体形貌对感度的影响[J]. 火炸药学报, 2014, 37(5): 67-69. ZHOU Qun, CHEN Zhi-qun, WANG Bo-zhou, et al. Effect of morphology of fox-7 crystals on its sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(5): 67-69.
- [11] 许诚, 张敏, 毕福强, 等. 重结晶工艺对1,1-二羟基-5,5-联四唑羟胺盐热性能和机械感度的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(5): 409-412. XU Cheng, ZHANG Min, BI Fu-qiang, et al. Influence of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO) (J). *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(5): 409-412.
- [12] GJB 772A-1997 炸药测试方法[S]. 北京: 中国标准出版社. GJB 772A-1997 Explosive test method [S]. Beijing: China Standard Press.
- [13] 徐容, 李洪珍, 黄明, 等. 球形化HMX制备及性能研究[J]. 含能材料, 2018, 18(5): 505-509. XU Rong, LI Hong-zhen, HUANG Ming, et al. Preparation and properties of rounded HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 18(5): 505-509.
- [14] 任晓婷, 杜涛, 何金选, 等. 双(2,2,2-三硝基乙基)胺的晶体形貌预测及控制[J]. 含能材料, 2015, 23(8): 737-740. REN Xiao-ting, DU Tao, HE Jin-xuan, et al. Prediction and control of crystal morphology of BTNA [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 737-740.
- [15] 杨利, 任晓婷, 张同来, 等. 超细HNS的形貌控制及性能[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 19-23. YANG Li, REN Xiao-ting, ZHANG Tong-lai, et al. Crystal mor-

phology control and properties of ultrafine HNS [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(1): 19-23.

[16] 李岗, 陈健, 王晶禹, 等. HNS 微晶形貌控制研究[J]. 山西化工, 2009, 29(2): 7-10.

LI Gang, CHEN Jian, WANG Jing-yu, et al. Study on the crystal morphology of ultrafine HNS [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2009, 29(2): 7-10.

## Synthesis, Thermal Behavior and Crystal Morphology of Potassium Dinitroacetonitrile

LI Xiang-zhi, BI Fu-qiang, ZHOU Cheng, ZHOU Qun, WANG Bo-zhou

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Potassium dinitroacetonitrile was synthesized via the reactions of nitrosation and nitration-hydrolysis using ethyl cyanoacetate as raw material with a total yield of 76.93%, and its structure was characterized by NMR, IR and elemental analysis. The samples of potassium dinitroacetonitrile with different crystal morphologies were prepared by adding the different surfactants, changing the cooling rate and stirring speed. The thermal decomposition process of potassium dinitroacetonitrile with different crystal morphologies was studied by DSC and their mechanical sensitivities were tested. Results show that the crystal morphology of potassium dinitroacetonitrile has little effect on the thermal decomposition process of the sample. The sensitivity of potassium dinitroacetonitrile sample obtained after the addition of surfactant polyethylene glycol (400) is the lowest (the impact sensitivity is 8%, the friction sensitivity is 12% and the characteristic drop heights of impact sensitivity  $H_{50}$  is  $>129.5$  cm).

**Key words:** potassium dinitroacetonitrile; synthesis; thermal behavior; crystal morphology

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2018134

(责编 王艳秀)



## 新书推荐——《复合推进剂燃速模拟计算》

《复合推进剂燃速模拟计算》是原国防科技大学田德余教授的新著,该书是首本推进剂燃速模拟计算方面的专著,提出了具有独立知识产权的燃烧理论与实际相结合的价电子燃烧模型,全书共分7章,第1章和第2章概述了燃烧、燃速研究的历程、有代表性稳态燃烧模型及计算方法;第3章介绍了创新的价电子燃烧(化学)机理、物理和数学模型的建模过程及推进剂燃速计算与实验值的对比;第4章~第6章分别概述了分形理论、维数及其表征方法,用分形理论改进和完善了价电子燃烧模型,并用该模型编制的程序对各类推进剂进行燃速计算研究;第7章叙述了推进剂燃速温度敏感系数的概念、模拟计算结果及图形表征。

总之,该价电子燃烧模型具有原理正确、数学推导可信、公式精炼、浮动参数少、计算精度较高等特点,是我国最早建立的具有独立知识产权的、较实用的燃烧模及模拟计算方法,这也说明该燃烧模型、物理化学理论、数学公式推导、编程技术是合理的、先进的,已在航天、航空、兵器等相关单位使用,具有广阔的应用前景。本书适用于从事燃料燃烧、含能材料、推进剂、化学化工科研教学人员及高校师生参考使用。