文章编号：1006-9941(2021)01-0070-08

BNTF的合成、单晶结构和性能

王珀会[1]，曾　炼[1]，谌思嘉[1]，吴金婷[1]，黄　明[2]，李鸿波[1]

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院，四川 绵阳 621010；2. 中国工程物理研究院化工材料研究所，四川 绵阳 621999)

摘　要： 以3，4-双(3′-氨基呋咱基-4′-)氧化呋咱(BAFF)为原料，采用廉价易得且绿色环保的丙三醇为溶剂，经氯化亚锡还原合成关键中间体3，4-双(3′-氨基呋咱基-4′-)呋咱(BATF)，后经过氧化氢氧化得到3，4-双(3′-硝基呋咱基-4′-)呋咱(BNTF)，总收率为59.0%。采用^{1}H NMR、^{13}C NMR、IR、MS和元素分析对BATF和BNTF进行表征，并成功获得BNTF单晶结构数据，BNTF晶体为正交晶系，属$P2_12_12_1$空间群，a=0.71437(10) nm，b=0.96839(11) nm，c=1.51555(17) nm，V=1.0484(2) nm^3，Z=4，D_c=1.876 g·cm^{-3}，F(000)=592；优化BNTF合成工艺，考察投料比、反应时间及反应温度对BNTF产率的影响，获得的最佳工艺条件为n(BATF)∶n(35%H_2O_2)∶n(98%H_2SO_4)∶n(Na_2WO_4·$2H_2O$)=1∶60∶40∶0.86，反应时间3 h，反应温度30 ℃，收率可达93.3%；采用DSC法和TG-DTG法测定BNTF的热稳定性，分别用Kissinger法、Rogers法和Arrenhis法计算BNTF热分解反应的表观活化能E_a(147.83 kJ·mol^{-1})、指前因子A(9.33×10^{15} min^{-1})和分解速率常数k(2.18×10^{-44})，计算了BNTF的热爆炸临界温度(T_b=201.36 ℃)；利用Kamlet-Jacobs方程估算得到BNTF的爆速(8.3 km·s^{-1})、爆压(31.3 GPa)；分别按照GJB772A-1997方法601.2和602.1测试BNTF特性落高(H_{50}=43.0 cm)和摩擦感度(36.0%)。

关键词： 熔铸炸药；3，4-双(3′-硝基呋咱基-4′-)呋咱(BNTF)；合成；单晶；热分解动力学；性能

中图分类号： TJ55；O64　　**文献标志码：** A　　**DOI：** 10.11943/CJEM2020192

1　引 言

熔铸炸药是当前广泛应用的一类军用混合炸药，约占军用混合炸药的80%以上，是真正意义的军事战略物资[1-4]。现阶段熔铸炸药主要采用三硝基甲苯(TNT)和2，4-二硝基苯甲醚(DNAN)为载体，具有成本低、合成工艺简单等优势，但同时存在能量偏低、不可逆膨胀大、装药后易产生裂纹等问题，已经无法满足现代战争对弹药的高效毁伤和钝感化发展要求[5-9]。苯类[10-11]、唑类[12-14]、呋咱类[15-19]等化合物具有稳定性良好、熔点低、感度低、能量高等优点，有望作为新型理想熔铸炸药载体。其中，呋咱类化合物由于具有较高的能量，互联后因共轭程度增加而趋于稳定，能更好协调能量和感度的矛盾，若在分子侧基结构及数量上进行优化配置，有效调节其熔点、热稳定、感度、相容性等理化性质，就有望突破熔铸炸药载体研发与应用的瓶颈，从而得到综合性能优异的呋咱类熔铸炸药载体[20-22]。例如，3，4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)，熔点约为110 ℃，具有热稳定性好、密度高、爆轰感度高、临界直径小等优点[23]，但其熔点已接近熔铸炸药载体的熔点上限，会显著加大熔铸工艺的难度。由此，Philip Pagoria[24]根据DNTF分子结构进行改进，合成出了新型低熔点呋咱化合物3，4-双(3′-硝基呋咱基-4′-)呋咱(BNTF)，熔点约为85 ℃。BNTF不仅具备能量密度高、热稳定性好、感度低等优点，相较于DNTF其熔点更低，更具有替代TNT成为理想熔铸炸药载体的潜能。

3，4-双(3′-氨基呋咱基-4′-)呋咱(BATF)是合成BNTF的关键中间体，2013年贾思媛[25]等人以强腐蚀性、强挥发性的浓盐酸、冰醋酸为溶剂，采用$SnCl_2$/HCl/AcOH还原体系合成BATF。大量使用强酸不仅

收稿日期： 2020-07-20；**修回日期：** 2020-08-21

网络出版日期： 2020-11-12

基金项目： 国家自然科学基金(22075260)；中央军委装备发展部重大基础研究项目(14021001040305-5)；爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金(北京理工大学)(KFJJ20-03M)

作者简介： 王珀会(1995-)，女，硕士研究生，主要从事含能材料的合成。e-mail：1063969897@qq.com

通信联系人： 李鸿波(1973-)，男，教授，主要从事有机合成、含能材料领域的研究工作。e-mail：li-honggg@163.com

引用本文： 王珀会，曾炼，谌思嘉，等. BNTF的合成、单晶结构和性能[J]. 含能材料，2021，29(1):70-77.

WANG Po-hui, ZENG Lian, SHEN Si-jia, et al. Synthesis, Crystal Structure and Performances of BNTF[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1):70-77.

不符合经济环保的原则，还会增加后续工艺放大过程中对生产设备的要求。在已有文献研究基础上[26-27]，本研究以3，4-双（3′-氨基呋咱基-4′-）氧化呋咱（BAFF）为原料，经还原反应合成BATF，再经氧化制得目标产物BNTF，对关键中间体BATF的合成工艺进行优化，以廉价易得且绿色环保的丙三醇溶解二水氯化亚锡，避免使用强腐蚀性的溶剂浓盐酸、冰醋酸。探讨了BNTF的合成机理，成功培养出BNTF单晶，实验考察了投料比、反应时间及反应温度对BNTF产率的影响。此外，由于近年来国内外有关BNTF性能研究的报道较少[28-29]，所以本课题组在预估其爆轰性能的同时详细研究了BNTF的热分解动力学，并测试其感度。

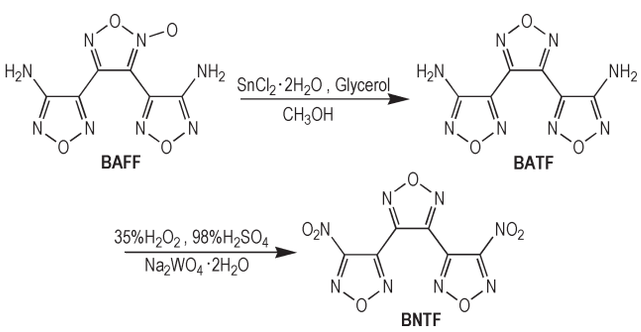
2 实验部分

2.1 试剂与仪器

无水甲醇、无水乙醇、丙三醇、二水氯化亚锡（$SnCl_2·2H_2O$）、二水钨酸钠（$Na_2WO_4·2H_2O$）、35%过氧化氢和98%浓硫酸，分析纯，成都科龙化工试剂厂；BAFF，实验室合成。Nicolet-5700红外吸收光谱仪，美国热电公司；Advance 600超导核磁共振波谱仪，瑞士Bruker公司；WRS2/2A微机熔点仪，上海申光仪器仪表有限公司；Varian HPLC-MS 325液相色谱质谱联用仪，美国Varian公司；Bruker smart Apex Ⅱ X射线单晶衍射仪，德国Bruker公司；DSCQ2000差示扫描量热仪，美国TA仪器公司。

2.2 实验过程

以BAFF为原料，经$SnCl_2·2H_2O$/丙三醇还原体系合成关键中间体BATF后，采用H_2O_2/H_2SO_4氧化体系合成目标产物BNTF，合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of BNTF

2.2.1 BATF的合成

于室温下向三口瓶中加入10.0 g BAFF、100 mL无水甲醇，缓慢升温至75 ℃，搅拌至溶解。将57.3 g二水氯化亚锡溶解于300 mL 40%的丙三醇后，缓慢滴入三口瓶中，滴毕后75 ℃反应5 h。停止反应，冷却至室温，有淡黄色固体析出，抽滤后冰水洗涤，真空干燥，得到固体BATF 5.9 g，收率为63.2%。熔点182.6 ℃（文献值[27]：180.0~182.0 ℃）。^{1}H NMR（DMSO-d_6，600 MHz）δ：6.61（s，4H，NH_2）；^{13}C NMR（DMSO-d_6，150 MHz）δ：156.22，144.23，136.23；FT-IR（KBr，ν/cm^{-1}）：3456（s），3323（s），1632（s），1605（m），1567（m），1383（w）；m/z（APCI）：234.8［$C_6H_3N_8O_3^+$］；Anal. calcd for $C_6H_4N_8O_3$：C 30.51，H 1.69，N 47.46；found C 30.57，H 1.65，N 47.40。

2.2.2 BNTF的合成

冰浴条件下，向三口瓶中加入12 g二水钨酸钠，并缓慢滴入85 mL 35%过氧化氢，溶液呈橙黄色。滴毕后再向三口瓶中缓慢滴加105 mL 98%浓硫酸，控制反应体系温度5 ℃以下。反应2 h后分批次加入10 g BATF，冰浴条件下反应3 h，再升温至30 ℃反应2 h。停止反应，冷至室温，有白色固体析出，抽滤后冰水洗涤，真空干燥得到白色固体BNTF 11.7 g，收率为93.3%。熔点86.3 ℃（文献值[28]：82.6~83.9 ℃）。^{13}C NMR（DMSO-d_6，150 MHz）δ：160.86，142.64，139.47；FT-IR（KBr，ν/cm^{-1}）：1533（m），1349（m），1612（m），1573（s），1466（w）；m/z（APCI）：249.8［$C_6N_7O_5^+$］，203.8［$C_6N_6O_3^+$］；Anal. calcd for $C_6N_8O_7$：C 24.53，N 37.42；found C 24.32，N 37.83。

2.3 单晶的培养与结构测定

以乙醇为溶剂溶解适量精制样品BNTF，于室温下静置，待乙醇自然挥发后得淡黄色单晶（CCDC：830077）。选取尺寸0.120 mm×0.110 mm×0.090 mm单晶，于CCD平面探测X射线单晶衍射仪上，利用石墨单色器单色化的Mo-K_α射线（λ=0.071073 nm）进行扫描，晶体结构的解析及优化由程序SHELXL97[31]完成。在193（2）K温度下，2.496°≤θ≤28.266°，−7≤h≤9，−12≤k≤12，−20≤l≤20范围内，共收集衍射点10398个，其中独立衍射点2571个［R（int）=0.0312］。整个计算工作由SHELXL程序计算求解，全部数据经全矩阵最小二乘法校正。

2.4 差示扫描量热分析

DSC、TG-DTG分析采用DSCQ2000功率补偿型差示扫描量热仪，氮气气氛，气氛流速度为30mL·min^{-1}，升温速率分别为5、10、15、20 ℃·min^{-1}，参比样为α-Al_2O_3，加盖铝坩埚。

2.5 特征性能的估算与实测

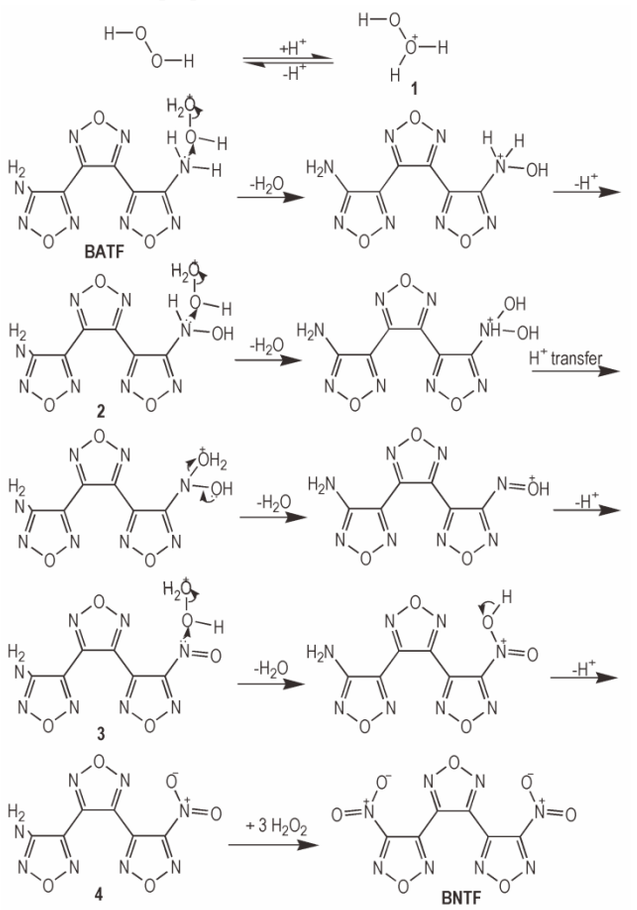
采用DFT-B3LYP方法，在6-31+G（2df，pH）基组

上对BNTF进行结构优化，利用Kamlet-Jacobs方程预测BNTF的爆速和爆压，并利用反应物与爆炸分解产物的生成热差值估算爆热。按照GJB772A-1997方法601.2测试BNTF的特性落高H_{50}，测试条件为5 kg落锤，药量（30±0.5）mg，试验温度20~35 ℃，相对湿度≤80%。按照GJB772A-1997方法602.1测试BNTF的摩擦感度，摆式摩擦仪摆角90°，表压为3.9 MPa，药量（20±0.5）mg。测试过程中，出现发声、发光、分解、冒烟现象都视为发生爆炸。

3 结果与讨论

3.1 BNTF的合成机理

BNTF的合成机理如Scheme 2所示。在酸性溶液中，H_2O_2与H^+结合生成产物**1**；产物1与BATF分子内的氨基反应，脱水、脱H^+后得到产物**2**；产物**2**同产物1反应，经脱水、H^+迁移后，再脱水、脱H^+得到产物**3**；产物**3**继续与产物**1**反应，脱水、脱H^+后生成产物**4**。产物**4**分子内的氨基氧化机理同上所述，在酸性条件下再与三分子的H_2O_2连续反应后生成目标产物BNTF。



Scheme 2 Synthetic mechanism of BNTF

3.2 关键中间体BATF的合成

BATF是合成BNTF的关键中间体，文献一般以BAFF为原料，经$SnCl_2·2H_2O$还原制得BATF，产率约70%[27]，为抑制$SnCl_2·2H_2O$发生水解，该反应采用了强腐蚀性的浓盐酸、冰醋酸为溶剂。本实验以40%的丙三醇为溶剂，有效提高$SnCl_2·2H_2O$的反应稳定性，虽然BATF产率稍低（63.2%），但丙三醇廉价易得、绿色环保，避免了强腐蚀性、挥发性的浓盐酸、冰醋酸的使用，降低了生产成本，在合成工艺上优势明显。

3.3 BNTF收率的影响因素

3.3.1 反应物摩尔比的影响

为保证BATF分子中的氨基尽可能氧化为硝基，避免单硝基产物的生成，需使H_2O_2和浓硫酸摩尔比大于1，从而确保氧化剂活性良好。在反应温度为30 ℃，反应时间3 h的条件下，实验考察了反应物摩尔比对BNTF收率的影响（表1）。由表1可知，当摩尔比为n(BATF)∶n(35%H_2O_2)∶n(98%H_2SO_4)∶n($Na_2WO_4·2H_2O$)=1∶60∶40∶0.86时，BNTF收率最佳，可达90.2%。

表1 反应物摩尔比对BNTF收率的影响

Table 1 Effect of molar ratio on the yield of BNTF

n(BATF)∶n(35%H_2O_2)∶n(98%H_2SO_4)∶n($Na_2WO_4·2H_2O$)	yield/%
1∶50∶40∶0.43	75.4
1∶50∶40∶0.86	89.3
1∶50∶40∶1.72	88.6
1∶60∶40∶0.86	90.2
1∶80∶40∶0.86	89.2

3.3.2 反应时间的影响

当反应物摩尔比n(BATF)∶n(35%H_2O_2)∶n(98%H_2SO_4)∶n($Na_2WO_4·2H_2O$)=1∶60∶40∶0.86，反应温度30 ℃时，反应时间对BNTF收率的影响见图1。由图1可知，在反应初期，适当延长反应时间能有效提高BNTF收率，3 h后反应趋于完全，收率达90%。

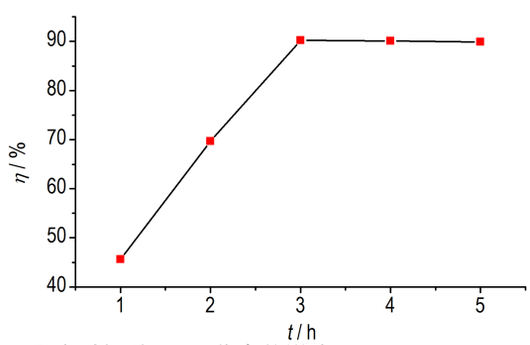


图1 反应时间对BNTF收率的影响

Fig.1 Effect of reaction time on the yield of BNTF

3.3.3 反应温度的影响

在摩尔比n(BATF)∶n(35%H_2O_2)∶n(98%H_2SO_4)∶n(Na_2WO_4·$2H_2O$)=1∶60∶40∶0.86,反应时间3 h的条件下,考察反应温度对BNTF收率的影响,实验结果如图2所示。由图2可知,随着反应温度的增加,BNTF收率先增加后减小,30 ℃时达到最佳。这是由于反应温度较低时,原料反应不完全,产率较低。随着反应温度的升高,有利于氨基被氧化为硝基,产率有所提高,但反应温度过高易造成副产物生成,BNTF的产率呈下降趋势。

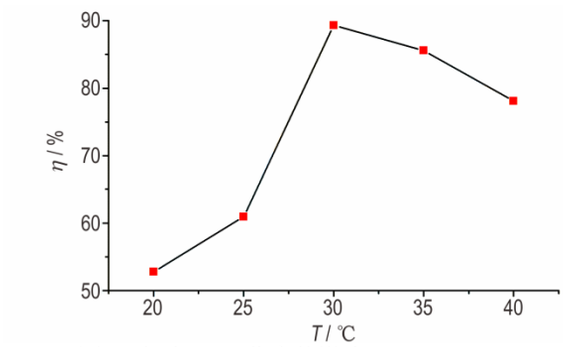


图2 反应温度对BNTF收率的影响

Fig.2 Effect of temperature on the yield of BNTF

3.4 晶体结构分析

BNTF的各项单晶体数据以及结构优化参数见表2,选择性键长、键角及扭转角见表3,分子结构以及分子在晶胞中的堆积,分别示于图3和图4。分析结果可知,C(1)—C(2)(0.142 nm)、C(3)—C(4)(0.142 nm)和C(5)—C(6)(0.142 nm)键分别是3个呋喃咱环上的共轭C—C双键,C(2)—C(3)(0.146 nm)和C(4)—C(5)(0.146 nm)键比普通的C—C单键(0.151 nm)短,说明3个呋咱环共轭形成大π键,从而使得BNTF表现出较好的热稳定性(热分解温度198.5 ℃)。BNTF分子中的3个呋咱环沿C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6)形成明显的扭转角,分别处于3个不同的平面,在空间上形成椅式结构,使分子堆积更加紧密,晶体结构更加稳定。此外,BNTF分子之间按层状排列,通过范德华力相互作用,层与层之间距离为354 pm,范德华作用力较强,分子间高度有序地紧密堆积,使得BNTF表现出较高密度(1.876 g·cm^{-3})。BNTF同DNTF的晶胞堆积相似,分析比较BNTF和DNTF单晶的重要键长、键角[30],BNTF的C(3)—C(4)(0.142 nm)键长相比DNTF(0.140 nm)增长,BNTF的C(1)—C(2)—C(3)(133.8°)和N(1)—C(1)—C(2)(130.5°)键角相比DNTF(132.3°和129.1°)增大,说明呋咱基团替代氧化呋咱基团后,分子紧密堆积程度降低,使得BNTF的密度相比DNTF(1.937 g·cm^{-3})有所减小。

表2 BNTF的单晶数据及结构优化细节

Table 2 Crystal data and structure refinement details for BNTF

empirical formula	$C_6N_8O_7$
formula mass	296.14
temperature / K	193(2)
wavelength / nm	0.071073
crystal system	orthorhombic
space group	$P2_12_12_1$
a / nm	0.71437(10)
b / nm	0.96839(11)
c / nm	1.51555(17)
volume / nm^3	1.0484(2)
Z	4
D_c / g·cm^{-3}	1.876
absorption coefficient / mm^{-1}	0.173
F(000)	592
V / mm^3	0.120 × 0.110 × 0.090
θ / (°)	2.85 to 28.23
index ranges	$-7\leq h\leq 9$, $-12\leq k\leq 12$, $-20\leq l\leq 20$
reflections collected	10398
independent reflections	2571[R(int)=0.0312]
completeness to theta=25.24	98.9 %
refinement method	full-matrix least-squares on F^2
goodness-of-fit on F^2	1.056
final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R_1=0.0288, wR_2=0.0715
R indices (all data)	R_1=0.0327, wR_2=0.0748

表3 BNTF的选择性键长、键角及扭转角

Table 3 Selected bond lengths, bond angles and torsion angles of BNTF

bond	length/nm	bond	angle/(°)
C(1)—C(2)	0.142(2)	N(1)—C(1)—C(2)	130.05(18)
C(3)—C(4)	0.142(2)	N(2)—C(1)—C(2)	110.6(17)
C(5)—C(6)	0.142(3)	C(1)—C(2)—C(3)	133.8(17)
C(2)—C(3)	0.146(2)	C(3)—N(4)—O(4)	105.3(16)
C(4)—C(5)	0.146(2)	C(3)—C(4)—C(5)	129.7(15)
C(1)—N(2)	0.129(3)	N(7)—O(5)—N(6)	111.7(14)
C(4)—N(5)	0.130(2)	N(4)—C(3)—C(4)	109.0(16)
N(5)—O(4)	0.138(2)	N(2)—C(1)—N(1)	119.2(18)
bond		**torsion angle/(°)**	
C(1)—C(2)—C(3)—N(3)		24.97(10)	
C(6)—C(5)—C(4)—N(5)		120.97(7)	
N(3)—C(2)—C(3)—N(4)		−154.98(6)	
N(6)—C(5)—C(4)—N(5)		−61.04(8)	
O(1)—N(1)—C(1)—C(2)		18.71(9)	
O(6)—N(8)—C(6)—C(5)		−14.85(9)	

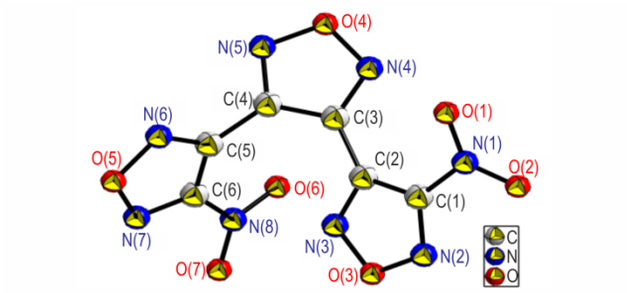


图 3 BNTF的分子结构

Fig.3 Molecular structure of BNTF

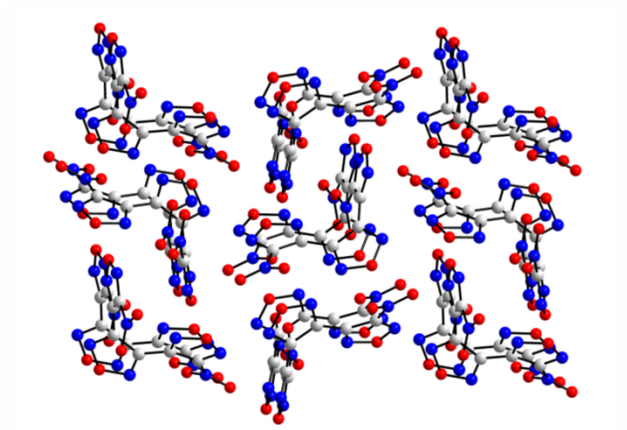


图 4 BNTF的晶胞堆积

Fig.4 Crystal packing diagram of BNTF

3.5 热分解动力学

BNTF在5，10，15，20 K·min^{-1}不同升温速率下的DSC曲线如图5所示。由图5可见，BNTF在5 K·min^{-1}的程序升温过程中呈现两个吸热峰和一个放热峰。86.9 ℃处的尖锐吸热峰为试样熔化峰，说明BNTF熔点较低，满足理想熔铸炸药载体的基本要求。随着温度的逐渐升高，从159.2 ℃开始出现第二个吸热峰，表明样品发生气化，峰值为183.9 ℃。在190.8 ℃时，DSC曲线表现出放热趋势，BNTF在该温度下发生分解，放热峰峰值为198.5 ℃，说明BNTF具有较好的热稳定性。

分析TG-DTG曲线可知（图6），BNTF在87.0 ℃附近无质量损失，为BNTF的融化过程。当温度升温至154.1 ℃时开始出第一次质量损失，质量变化最大时温度为177.0 ℃（DTG峰值），与DSC测试的气化吸热峰值相吻合，188.6 ℃时质量损失40%。当继续升温至193.2 ℃时，出现第二次质量损失，DTG峰值为203.8 ℃，与DSC测试的分解放热峰值相吻合，升温至212.5 ℃时BNTF分解完全，质量再损失60%。

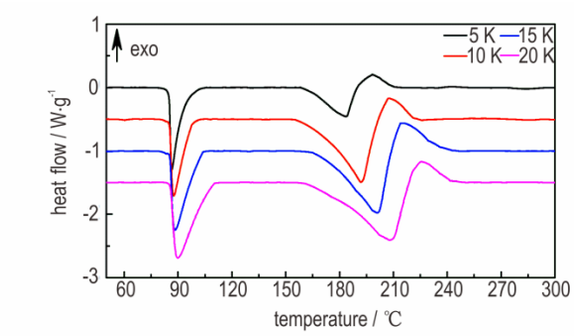


图 5 BNTF的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of BNTF

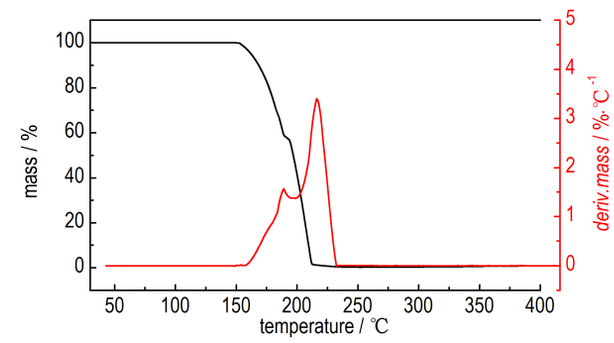


图 6 BNTF的TG-DTG曲线

Fig.6 TG-DTG curves of BNTF

分析不同升温速率下的DSC曲线可知，BNTF的分解温度随着升温速率的升高而逐渐增大。根据不同升温速率（β）下试样分解温度（峰值温度 T_p），将表5中DSC测试结果带入公式（1）[32]，可推算加热速率趋于零时的峰值温度 T_{p0}（表4）。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3,\ i = 1, 2, \cdots, N \qquad (1)$$

式中，T_{pi}，加热速率为 β_i 时试样的峰值温度，℃；T_{p0}，加热速率趋于零时试样的峰值温度，℃；β_i，试样的加热速率，℃·min^{-1}；b，c，d 为常数。计算得到的 T_{p0}= 188.7 ℃。

利用Kissinger公式（2）[33]、Rogers公式（3）[28]和Arrenhis公式（4）[32]计算热分解表观活化能 E_a、指前因子 A 和分解速率常数 k。将表观活化能 E_a 和升温速率

表 4 不同升温速率下BNTF的 T_p 和 T_{p0} 计算值

Table 4 T_p of BNTF at different heating rates and calculated value of T_{p0}

β / ℃·min^{-1}	T_p / ℃	T_{p0} / ℃
5.0	198.5	188.7
10.0	207.1	
15.0	215.4	
20.0	224.9	

Note：1）β is heating rate.

趋近于0时的分解峰温 T_{p0} 代入公式(5)[32],可计算出热爆炸临界温度 T_b,计算结果见表5。

表5 BNTF的热分解动力学参数

Table 5 Thermal decomposition kinetic parameters of BNTF

E_a / kJ·mol^{-1}	log(A/min^{-1})	k(25 ℃)	T_b / ℃
147.83	15.97	2.18×10^{-44}	201.36

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{pi}} \tag{2}$$

$$A = \frac{E_a}{RT_p^2}\exp\left(\frac{E_a}{RT_p}\right) \tag{3}$$

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{4}$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_aT_{p0}}}{2R} \tag{5}$$

式中,T_{pi},加热速率为β_i时试样的峰值温度,K;β_i,试样的升温速率,K·min^{-1};R为气体常数,8.314 J·mol^{-1}·K^{-1};A为指前因子,min^{-1};E_a为表观活化能,J·mol^{-1};k为在温度为T时,分解速率常数,min^{-1}。

3.6 BNTF的特征性能

对BNTF的爆轰性能进行估算(公式(6)、(7)、(8)),预估其爆速为8.3 km·s^{-1},爆压为31.3 GPa,爆热为6478.8 J·g^{-1}。按照GJB772A-1997方法测试其撞击感度 H_{50}=43.0 cm,摩擦感度为36.0%。结果表明BNTF爆轰性能良好,感度较低。

$$D = 1.01\left(N\overline{M}^{1/2}Q^{1/2}\right)^{1/2}\left(1 + 1.30\rho_0\right) \tag{6}$$

$$p = 1.558\rho^2 N\overline{M}^{1/2}Q^{1/2} \tag{7}$$

$$Q = \left[28.9b + 94.05\left(\frac{c}{2} - \frac{b}{4}\right) + 0.239\Delta_f H\right]/M' \tag{8}$$

式中,D为爆速,km·s^{-1};p为爆压,GPa;Q为爆热,J·g^{-1};N为每克炸药爆轰生成气体产物的摩尔数,mol·g^{-1};M为气体爆轰产物的平均分子量,g·mol^{-1};ρ_0为炸药的装药密度,g·cm^{-3};b, c为组成化合物$C_aH_bO_cN_d$的不同种类元素的原子个数。

4 结论

(1)以BAFF为原料,采用廉价易得且绿色环保的丙三醇为溶剂,还原合成BATF,后经氧化制得BNTF,总收率59.0%。BNTF最佳合成工艺条件为:n(BATF):n(35%H_2O_2):n(98%H_2SO_4):n(Na_2WO_4·2H_2O)=1:60:40:0.86,反应时间3 h,反应温度30 ℃,BNTF收率93.3%。

(2)BNTF单晶的X射线单晶衍射结果表明:BNTF晶体为正交晶系,属 $P2_12_12_1$ 空间群,a=0.71437(10) nm,b=0.96839 (11) nm, c=1.51555 (17) nm, V=1.0484(2) nm^3, Z=4, D_c=1.876 g·cm^{-3}, F(000)=592。BNTF分子内形成共轭体系,空间上为椅式结构,分子间按层状排列,通过范德华力相互作用、紧密堆积,使得BNTF表现出较好的热稳定性和较高密度。

(3)采用DSC法和TG-DTG法测定BNTF热稳定性,BNTF熔点低,易被蒸汽熔化,分解温度较高,热稳定性良好,适于熔铸装药。利用公式计算获得BNTF的热分解反应动力学参数,E_a=147.83 kJ·mol^{-1}, log (A/min^{-1}) =15.97, k (25 ℃) =2.18×10^{-44}, T_b=201.36 ℃。

(4)BNTF的爆速、爆压和爆热估算值分别为8.3 km·s^{-1}、31.3 GPa和6478.8 J·g^{-1},摩擦感度实测值为36.0%,撞击感度实测值 H_{50}=43.0 cm。BNTF爆轰性能良好,感度较低,有望成为新一代熔铸混合炸药中的液相载体炸药。

参考文献:

[1] 杜闪, 赵家乐, 李永祥, 等. 熔铸炸药载体的研究进展及其性能比较[J]. 化工中间体, 2011, 7(6): 32-35.
DU Shan, ZHAO Jia-le, LI Yong-xiang, et al. Research progress and performance comparison of melt-cast explosive carriers[J]. *Chemical Intermediates*, 2011, 7(6): 32-35.

[2] 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. Research progress of melt-cast explosives[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2011, 40(5): 22-24.

[3] 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 the research of melt-cast explosive carriers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2013, 21(2): 157-165.

[4] Pasupala R, Dilip M B, Girish M G, et al. Review on melt cast explosives [J]. *Propellants*, *Explosives*, *Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393-403.

[5] 牛国涛, 金大勇, 罗一鸣, 等. DNAN基熔铸炸药工艺特性[J]. 兵工自动化, 2014, 33(7): 86-88.
NIU Guo-tao, JIN Da-yong, LUO Yi-ming, et al. Technological characteristics of DNAN-based melt-cast explosives [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2014, 33(7): 86-88.

[6] 王浩, 高杰, 罗一鸣, 等. TNT、DNAN、TNAZ、DNTF不可逆膨胀特性[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(32): 229-232.
WANG Hao, GAO Jie, LUO Yi-ming, et al. TNT, DNAN, TNAZ, DNTF irreversible expansion characteristics [J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(32): 229-232.

[7] 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. Review of carrier explosives for fusion casting explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(5)：25-28.

[8] 牛国涛，郝竞，金大勇，等. 老化对TNT基熔铸炸药性能的影响[J]. 火炸药学报，2016，25(3)：48-52.
NIU Guot-ao, HAO Jing, JIN Da-yong, et al. Effect of aging on the performance of TNT-based melt-cast explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2016, 25(3)：48-52.

[9] 郑保辉，王平胜，罗观，等. 短切纤维对RDX/TNT熔铸炸药的力学改性[J]. 含能材料，2013,23(6)：786-790.
ZHENG Bao-hui, WANG Ping-sheng, LUO Guan, et al. Mechanical modification of RDX/TNT melt-cast explosives by chopped fibers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2013, 21(6)：786-790.

[10] 张学梅，董海山，夏云霞，等. 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的合成及性能[J]. 含能材料，2010，18(2)：135-138.
ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, XIA Yun-xia, et al. Synthesis and properties of 3-amino-2,4,6-trinitroanisole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2010, 18(2)：135-138.

[11] 蒙君炅，周霖，金大勇，等. DNAN/HMX熔铸炸药的流变特性[J]. 含能材料，2018，26(8)：677-685.
MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Rheological properties of DNAN/HMX melt-cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2018, 26(8)：677-685.

[12] 冯璐璐. 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑的合成技术[D]. 太原：中北大学，2015.
FENG Lu-lu. Synthesis technology of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole[D]. Taiyuan：North University of China, 2015.

[13] 闫涛，王建华，刘玉存，等. 二唑类熔铸炸药载体的分子设计[J]. 含能材料，2016，24(2)：202-208.
YAN Tao, WANG Jian-hua, LIU Yu-cun, et al. Molecular design of fused carrier of oxadiazole melt casting [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2016, 24(2)：202-208.

[14] 张艳芳. 唑类高氮含能化合物的合成研究[D]. 南京：南京理工大学，2017.
ZHANG Yan-fang. Synthesis of azole high nitrogen energetic compounds[D]. Nanjing：Nanjing University of Science and Technology, 2017.

[15] 王军，李金山. 新型呋咱(氧化呋咱)类炸药的分子设计及爆炸参数的理论计算[J]. 中国工程物理研究院科技年报，2006，19(1)：332-333.
WANG Jun, LI Jin-shan. Molecular design and theoretical calculation of explosive parameters for new furans (furfurans) explosives[J]. *Science and Technology Annual Report*, *Chinese Academy of Engineering Physics*, 2006, 19(1)：332-333.

[16] 林智辉，高莉，李敏霞，等. 几种呋咱类含能化合物的合成、热行为及理论爆轰性能预估[J]. 火炸药学报，2014，37(3)：6-10.
LIN Zhi-hui, GAO Li, LI Min-xia, et al. Synthesis, thermal behavior and theoretical detonation performance prediction of several furzas energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(3)：6-10.

[17] 杜黎小松，刘玉存，程桂敏，等. 异呋咱类熔铸炸药载体分子设计与性能研究[J]. 兵工学报，2018，39(1)：46-56.
DULI Xiao-song, LIU Yu-cun, CHENG Gui-min, et al. Molecular design and performance study of the carrier of isofurzam melt-cast explosive[J]. *Acta Armamentarii*, 2018, 39(1)：46-56.

[18] 蒋秋黎，王浩，罗一鸣，等. TNAZ/DNTF最低共熔物的熔铸性能[J]. 火工品，2014(3)：42-45.
JIANG Qiu-li, WANG Hao, LUO Yi-ming, et al. Study on properties of melt-cast explosives of lowest eutectic mixture TNAZ/DNTF[J].*Initiators and Pyrotechnics*, 2014(3)：42-45.

[19] Shreeve J M, Liu Y, He C, et al. Tetrazolyl and dinitromethyl groups with 1,2,3-triazole lead to polyazole energetic materials[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(10)：69-72.

[20] Eric C, Eric J, Rosario C, et al. Safer and Convenient Synthesis of 3,4-Dicyanofuroxan[J]. *Organic Process Research and Development*, 2019, 23(6)：1275-1279.

[21] 胡焕性，张志忠，赵凤起，等. 高能量密度材料3,4-二硝基呋咱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, et al. Research on the performance and application of high energy density material 3,4-dinitrofuroxanyl furoxan[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(2)：155-158.

[22] Philip P, Maoxi Z, Ana R, et al. 3-(4-Amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-4-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-y1)-1,2,5-ox-adiazole[J]. *Molbank*, 2014, 8(24)：1-4.

[23] Roman V T, Maija M K. Decomposition mechanisms and kinetics of novel energetic molecules BNFF-1 and ANFF-1 quantum-chemical modeling[J]. *Molecules*, 2013, 18(7)：8500-8517.

[24] Kim T K, Choe J H, Lee B W, et al. Synthesis and characterization of BNFF analogues[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33(8)：2765-2769.

[25] 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.

[26] 霍欢，王伯周，王锡杰，等. 呋咱含能化合物的合成及其衍生物反应研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料，2013，11(3)：15-23.
HUO Huan, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Research progress in the synthesis of furan energetic compounds and their derivative reactions[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2013, 11(3)：15-23.

[27] 李春一，辛小娟，赵双军. 磷酸测定试验中还原剂选择的探讨[J]. 中国实用医药，2011，6(9)：260-261.
LI Chun-yi, XIN Xiao-juan, ZHAO Shuang-jun. Discussion on the selection of reducing agent in phosphoric acid determination test[J]. *Chinese Journal of Practical Medicine*, 2011, 6(9)：260-261

[28] Zhang Y, Zhou C, Wang B, et al. Synthesis and characteristics of bis(nitrofurazano)furazan (BNFF), an insensitive material with high energy-density[J]. *Propellants*, *Explosives*, *Pyrotechnics*, 2015, 39(6)：809-814.

[29] Mondal S, Kumar J P, Rao E N, et al. Structure-property correlations of bis(nitrofurazano)furazan(BNFF-1)：A density func-

tional theory study[C]//DAE Solid State Physics Symposium. DAE, 2018, 85(1): 68-71.
[30] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 43-46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3,4-dinitrofuranyl oxyfurazan[J]. *Acta Explosives Sinica*, 2005, 28(2): 43-46.
[31] Herbst R, Sheldrick G M. Refinement of twinned structures with SHELXL97[J]. *Acta Crystallographica*, 2010, 54(4): 443-449.
[32] Hu R, Yang Z, Ling Y. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials by a[J]. *Thermochimica Acta*, 1988, 123(10): 135-151.
[33] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.

Synthesis, Crystal Structure and Performances of BNTF

WANG Po-hui[1], ZENG Lian[1], SHEN Si-jia[1], WU Jin-ting[1], HUANG Ming[2], LI Hong-bo[1*]
(1. *School of Materials and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*; 2. *Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang* 621999, *China*)

Abstract: 3,4-Bis(3′-aminofurazan-4′-yl)furazan(BATF) was synthesized by reduction with stannous chloride in glycerol using 3,4-bis(3′-aminofurazan-4′-yl)furoxan (BAFF) as raw material. 3,4-Bis(3′-nitrofurazan-4′-yl)furazan (BNTF) was prepared from BAFF by using hydrogen peroxide as oxidantwith total yield of 59.0%. The structures of BATF and BNTF were characterized by ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR, MS spectra and elemental analysis, and the single crystal structure data of BNTF was obtained successfully. The crystal belongs to orthorhombic system, space group $P2_12_12_1$ with crystal parameters a=0.71437(10) nm, b=0.96839(11) nm, c=51555(17) nm, V=1.0484(2) nm^3, Z=4, D_c=1.876 g·cm^{-3}, F(000)=592. The influence of molar ratio, reaction time, and reaction temperature on the yield of BNTF was investigated. Results show that the optimum conditions are as follows: n(BATF):n(35% H_2O_2):n(98% H_2SO_4):n(Na_2WO_4·$2H_2O$)=1:60:40:0.86, the reaction time is 3 h, the reaction temperature is 30 ℃ and the yield of BNTF is 93.3%. The thermal stability of BNTF was determined by DSC and TG-DTG methods. Apparent activation energy E_a(147.83 kJ·mol^{-1}), pre-exponential factor A (9.33×10^{15} min^{-1}) and decomposition rate constant k (2.18×10^{-44}) of thermal decomposition reaction for BNTF were calculated by Kissinger method, Rogers method and Arrenhis method, respectively. The detonation velocity (8.3 km·s^{-1}) and detonation pressure (31.3 GPa) of BNTF were estimated by Kamlet-Jacobs equation. Characteristic drop height of impact sensitivity (H_{50}=43.0 cm) and friction sensitivity (36.0%) for BNTF were measured according to GJB772A-1997 methods 601.2 and 602.1, respectively.

Key words: melt cast explosive; 3,4-bis(3′-nitrofurazan-4′-yl)furazan (BNTF); synthesis; single crystal; thermal decomposition kinetics; performance
CLC number: TJ55; O64 **Document code:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2020192
(责编: 王艳秀)