

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2012.06.001

# 高温耐热炸药的研究现状与发展<sup>\*</sup>

黄亚峰 王晓峰 冯晓军 田 轩 赵东奎

西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 详细介绍了 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS)、1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪(LLM—105)、皮威克斯(PYX)、塔考特(TACOT)、九硝基联三苯(NONA)等几种高温耐热单质炸药的性能与合成工艺。论述了国内外高温耐热混合炸药的研究现状和发展趋势,对比了国内外对高温耐热炸药研究的差距。根据研究差距,建议在高温耐热火炸药的研究方面做好两方面的工作,一是做好高温耐热单质炸药的工程化研究以降低成本、增加产率;二是建立高温耐热混合炸药的试验标准,开展以 NONA、TACOT 等为基的熔点温度在 350℃ 以上的高温耐热混合炸药的研究。

[关键词] 高温 耐热炸药 单质炸药 混合炸药

[分类号] TJ55 TQ564 TD235.2\*1

## 引言

耐热炸药是指经受长时间高温环境后仍能保持适当的机械感度且可靠起爆的一类炸药,这类炸药都具有较高的熔点。耐热炸药的研究最早是为了满足军事需求,如需要经受高温环境的宇宙飞行器、飞船的各级分离,满足宇航特种需要<sup>[1-2]</sup>。但耐热炸药最主要的用途还是在油气井的射孔爆破器材中。根据耐热温度的不同,一般将耐热温度不超过 220℃ 的单质炸药或其混合炸药称为高温耐热炸药。随着油气井深度的不断提高,对于高温耐热炸药的要求也越来越高。近年来,世界各国普遍将 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS)、1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪(LLM—105)、皮威克斯(PYX)、塔考特(TACOT)、九硝基联三苯(NONA)等作为高温耐热炸药的主要研究对象。

## 1 高温耐热单质炸药的研究趋势

首个具有耐热性能的单质炸药是熔点为 230℃ 的黑索今(RDX),它是由 G. Henning 在 1899 年首先成功合成,在第二次世界大战中受到各国的普遍重视。1941 年, G. F. Wright 和 W. E. Bachmann 合成了熔点为 278℃ 的耐热单质炸药奥克托今,在第二次世界大战以后得到了实际应用,使混合炸药的综合性能提高到一个新的水平<sup>[3]</sup>。随着现代化学合成技术的发展,一批耐热炸药被合成出来,但是目前被认为具有使用价值的高温耐热单质炸药主要有 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS)、1,3,

5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪(LLM—105)、2,6-二(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)、四硝基二苯并-1,3a,4,6a-四氮杂戊搭烯(TACOT)、九硝基联三苯(NONA)。

2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS,六硝基芪)是一种热安定性较好的耐热炸药<sup>[4-7]</sup>,其分子式为  $C_{14}H_6N_6O_{12}$ ,相对分子质量 450.2,氧平衡为 -67.6%。HNS 最早是由美国的 Shipp<sup>[8]</sup> 通过将 TNT 在碱性条件下与次氯酸盐的反应制得,虽然此方法具有反应迅速、工艺简便等优点,但得率太低,溶剂量大,成本高。此后,又发展了由六硝基联苯、三硝基苄基氯(TNBCl)作为原料合成六硝基芪,虽然得率有所提高,但是由于溶剂、催化剂的用量较大,成本较高。

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是一种感度较低的耐热炸药,被称为木头炸药<sup>[9]</sup>,分子式为  $C_6H_6N_6O_6$ ,相对分子质量为 258.2,氧平衡为 -55.8%。1888 年 Jackson 和 Wing 用 TBTNB(均三溴三硝基苯)与氨的乙醇液反应首先制得,但是最初没有将其视为一种炸药,随着对 TATB 合成与性能研究的深入,逐渐将其作为一种耐热低感度炸药使用。TATB 的合成分为含氯 TATB 合成和无氯 TATB 合成。早期的 TATB 合成都是含氯 TATB 合成<sup>[10-11]</sup>,由于 TATB 中含有少量含氯化合物,导致 TATB 纯度不高,稳定性较差<sup>[12-13]</sup>。为解决 TATB 中含氯化合物对稳定性的影响,国内外先后进行了无

\* 收稿日期:2012-04-18

作者简介:黄亚峰(1978~),男,副研究员,硕士,研究方向为炸药配方及制备工艺。E-mail:huangyafeng204@163.com

氯 TATB 合成工艺的研究并取得了满意的效果。1987 年波兰人 Mieczyslaw Makosza 发明了 VNS 方法<sup>[14]</sup>,成功合成了多胺基多硝基芳香化合物。其基本原理为:在亲电性芳香环上引入碳亲核物质,如 RCH<sub>2</sub>X 等,然后通过脱去中性分子如 HX 等进行重芳氧化,得到多胺基多硝基芳香化合物。VNS 方法亦可用于不含氯 TATB 的合成<sup>[15]</sup>,如将硝基苯、苯胺、邻位硝基苯胺、对位硝基苯胺等经过处理得 2,4,6-三硝基苯胺,然后在常温常压下用 NH<sub>2</sub>OR 等胺化剂,胺化 2,4,6-三硝基苯胺可得 TATB。VNS 方法合成 TATB 原料易得,工艺简单,反应条件温和。

2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪(LLM—105)是 1995 年由美国劳伦斯利菲莫尔国家实验室(Lawrence Livemore)以 2,6-二氯吡嗪为原料,经过取代、硝化、氨化、氧化 4 步反应合成的。LLM—105 分子式为 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>,相对分子质量 216.1,氧平衡 -37.0%,能量输出比 TATB 高 25%,是 HMX 的 85%,热分解温度为 347℃,对热非常稳定,而对冲击波、火花和摩擦撞击非常钝感,与 TATB 相当<sup>[16]</sup>。由于 LLM—105 是一种低易损的耐热炸药,具有较好的应用前景,国内外对其合成工艺开展了广泛的研究,其合成路线基本与美国劳伦斯利菲莫尔国家实验室一样经过取代、硝化、氨化、氧化 4 步反应<sup>[17-19]</sup>。

2,6-二(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)是 20 世纪 60 年代由美国 Los Alamos National Lab 合成的。它具有较高的熔点(360℃)和相当好的热安定性<sup>[20-21]</sup>。PYX 分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>16</sub>,相对分子质量为 622.3,氧平衡 -48.9%,单质为淡黄色粉末,密度为 1.77 g/cm<sup>3</sup>时,爆速 7448 m/s,爆压 24.2GPa(计算值),密度为 1.695 g/cm<sup>3</sup>的实测爆速为 7254 m/s。350℃以下热安定性较好,50% 爆炸特性落高 62cm。

目前比较成熟的PYX制备方法是

以 2,6-二(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶为原料,经过两步反应合成 PYX<sup>[22-23]</sup>。此合成工艺反应步骤较少,中间产物较少,得率较高。

四硝基二苯并-1,3a,4,6a-四氮杂戊搭烯(TACOT)是美国 Dupont 公司首先合成成功,1962 年解密而公诸于世。TACOT 的分子式为 C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>,相对分子质量 388.2,氧平衡 -74.2%,单质为红橙色晶体,熔点为 410℃。热安定性很高,316℃以下可长时期加热而不发生爆炸,爆热 4103 kJ/kg。国内北京理工大学的李战雄<sup>[24]</sup>对 TACOT 的合成工艺进行了工艺优化研究,使 TACOT 的得率由 26.7% 提高到 52.0%。

上世纪 70 年代,国外首先有专利报道九硝基联三苯(NONA)合成方法,其分子式为 C<sub>18</sub>H<sub>5</sub>N<sub>9</sub>O<sub>18</sub>,相对分子质量 635.3,氧平衡 -39.0%。西安近代化学研究所的丁伟邦<sup>[25]</sup>在上个世纪 90 年代探索了九硝基联三苯的合成,其合成工艺采用乌尔曼反应,由三氯三硝基苯和苦基氯在催化剂的作用下合成而成。由于反应产物较多,主要有六硝基二联苯(HNB)、十二硝基四联苯(DODECA)等,产物之间性质相近,导致 NONA 的分离工艺较为复杂,得率较低,只有 25%,纯度不是很高,稳定性较差。

虽然 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯基乙烯(HNS)、1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪(LLM—105)、2,6-二(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)、四硝基二苯并-1,3a,4,6a-四氮杂戊搭烯(TACOT)、九硝基联三苯(NONA)等高温耐热炸药的实验室合成工艺不同,每种高温耐热炸药的得率和成本也不同,但是实验室的合成工艺和技术都已经比较成熟。为能够满足高温耐热的应用需求,应该尽快开展工程化制备工艺的研究。

HNS、TATB、LLM—105、PYX、TACOT、NONA 等炸药的基础性能数据见表 1。

表 1 高温耐热单质炸药部分性能

单质炸药	HNS	TATB	LLM—105	PYX	TACOT	NONA
分子式	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>5</sub> N <sub>9</sub> O <sub>18</sub>
分子量	450.2	258.2	216.1	622.3	388.2	635.3
理论密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.730	1.940	1.908	1.770	1.850	1.780
熔点/℃	316	>330	347	357	401	440
爆发点(5s)/℃	>350	>340	—	—	419	—
计算爆速/(m·s <sup>-1</sup> )	7170	7880	8286	7448	7200	7570
计算爆压/GPa	21.8	29.5	31.5	24.2	24.5	25.2

炸药的熔点是炸药的物理特性指标之一,也是耐热炸药的一个重要的物理特性指标,耐热炸药必须具有较高的熔点,在高温环境下混合炸药才不会失效。由炸药的熔点可以很容易判断炸药的耐热性能,由表 1 中数据可以得知,从单质炸药的熔点来看,耐热性能最好的单质炸药是 TACOT 和 NONA,熔点都在 400℃ 以上,分别为 401℃ 和 440℃。爆速是民用爆破器材用耐热炸药比较关注的另一个重要指标,比较单质炸药的计算爆速可知,LLM—105 具有很大的优势,其后依次为 TATB、NONA、PYX、TACOT、HNS。

2 高温耐热混合炸药的研究趋势

2.1 国内的研究趋势

我国耐热混合炸药主要应用在油气井的射孔弹,油气井的深度与相应的温度见表 2。

表 2 井深与温度和压力间的关系

井深/m	温度/℃	压力/kPa
2000	100	29400
3000 ~ 4500	200	98000
6000 ~ 7000	300	147000
15000 ~ 20000	400	294000

由表 2 中的数据可以看出,随着油井深度的增加,温度和压力也随之增大。由于我国油气井一般为深度小于 4000 m 的浅井和中深井,井温一般不超过 220℃,因此,我国耐热炸药的研究主要多集中在 RDX、HMX 基的耐热炸药,主要研究成果:黑索今基的耐热炸药,如聚黑—7 炸药、聚黑—10 炸药、聚黑—14 炸药、聚黑—16 炸药、SH—931 炸药,其主要成分为 95% ~ 98% 的黑索今及 2% ~ 5% 粘结剂,基本可耐 180℃、2h;奥克托今基的耐热炸药,如聚奥—4 炸药、聚奥—6 炸药,其主要成分为 95% ~ 96% 的奥克托今及 4% ~ 5% 粘结剂,基本可耐 210℃、2h。

近年来,随着浅井和中深井石油资源的逐渐枯竭,国内外石油开采行业逐渐由内陆的浅井或中深井向内陆深井、超深井以及海洋深井发展<sup>[25-27]</sup>。油田深井和超深井开采数量的增多,耐热温度为 200℃ 左右的黑索今基和奥克托今基的混合炸药不能满足要求,需要能够耐更高温度的耐热炸药。对高温耐热炸药需求量的日益增多,引起科研工作者对高温耐热炸药研究的重视,在高温耐热炸药方面取得了一些研究成果,具体数据见表 3<sup>[28]</sup>。

由表 3 数据可以看出,现在研究的高温耐热炸药,主要是以熔点在 350℃ 以下的单质炸药,如

PYX、PCS 等为原材料制备的混合炸药,其耐高温性能在 250℃ 以下,较为优良。

表 3 高温耐热混合炸药

炸药代号	聚皮—1 炸药	聚芪—1 炸药
组成	95PYX/5 粘结剂	96HNS/4 粘结剂
撞击感度/%	0 ~ 2	0 ~ 10
爆速/(m · s <sup>-1</sup> )	7139	7006
密度 ρ/(g · cm <sup>-3</sup> )	1.652	1.686
热减量*/%	0.265	0.167

注: \* 热减量为 250℃、4h 下的数据。

2.2 国外的研究趋势

国外对耐热炸药的研究起始时间较早,在上世纪 70 年代,美国 NASA 为满足 Apollo 研究计划的顺利完成,选择 RDX、HMX、DATB、TATB、HNS 等单质炸药作为耐热炸药的主要原材料进行研究,最后研制的配方为 90HNS/10PTFE 的混合炸药在美国的登月计划中得到应用。美国专利将 NONA 基的混合炸药在油井射孔装置中用作耐热炸药。英国 BAE 系统公司开展了 NONA 的工程化实验研究,实现了月产量不少于 4.54 ~ 9.07kg 的产量,并通过一种新的分离路线得到了纯度较高的 NONA。

2.3 国内外高温耐热混合炸药的研究差距

国外对于高温耐热炸药的研究主要以熔点在 400℃ 的单质炸药为研究对象,而且某些单质炸药已经开始工程化制备。相对于国外高温耐热炸药的研究,国内和国外存在一定的差距。现阶段,国内仍以熔点在 350℃ 左右的单质炸药作为高温耐热炸药的研究对象,而且没有建立高温耐热炸药研究方法和试验标准,不能满足超深油气井高温耐热的要求;未开展单质炸药工程化制备的研究,未能形成工业化生产以降低制造成本,因此制约了工业需求。

3 高温耐热炸药的研究建议

随着时间的推移和人类技术的不断进步以及浅井石油天然气资源的逐渐减少,人类对深井及超深井油气田的开采将逐渐增多,因此,高温耐热炸药在石油天然气超深井开采方面的应用必将逐渐增多。为推进高温耐热炸药在国内的广泛应用,建议做好以下几个方面的工作:

1) 开展熔点温度在 350℃ 以上的高温耐热单质炸药的工程化研究。

熔点温度在 350℃ 以上的高温耐热单质炸药主要有 NONA、TACOT 等,这些炸药多数只完成了实验室级别的制备工艺,且价格较高。为满足将来大量的工程应用,必须进行工业化制备工艺研究,增加得率、产量,并降低生产成本。



## 2) 开展高温耐热混合炸药的研究。

首先研究高温耐热炸药耐高温、耐高压的试验方法,建立相应的试验标准,在此基础上以 NONA、TACOT 等高温耐热单质炸药为基进行高温耐热混合炸药研究。

### 参 考 文 献

- [1] 王保国,张景林,陈亚芳. 超细 PYX 的制备和性能测试[J]. 含能材料,2007,15(3):198-200,213.
- [2] 邓明哲,叶志虎,赵省向,等. 耐热炸药 PCS 的合成及应用[J]. 火炸药学报,2007,30(5):42-44,87.
- [3] 黄亚峰. 复合金属化炸药及其能量释放机理研究[D]. 西安:西安近代化学研究所,2004.
- [4] 邱甬生,王光碧. 国外六硝基芪合成的进展[J]. 火炸药学报,1984(4):31-37.
- [5] 惠君明. 六硝基芪炸药及其应用[J]. 爆破器材,1990(4):9-11,40.
- [6] 陈智群,郑晓龙. HNS 热行为研究[J]. 含能材料,2005,13(4):249-251.
- [7] 周建华,池钰,王新锋,等. 超细六硝基芪的热分解性能[J]. 火炸药学报,2006,29(6):38-40.
- [8] Shipp K. G. Hexanitrostilbene[J]. Org. Chem. 1964, 29(9):2620-2623.
- [9] 陈智群,郑小龙,刘子如,等. TATB/DATB 热分解动力学和机理研究[J]. 固体火箭技术,2005,28(3):201-204.
- [10] 陆增,易景缎,邱甬生. 降低 TATB 含氯量的研究[J], 火炸药学报,1996(4):10-12.
- [11] 浦钧鹏,唐宝霞. 硫酸分解法测定 TATB 中无机氯含量[J]. 火炸药学报,1985(1):46-47.
- [12] 高大元,徐容,董海山,等. TATB 及其杂质的热分解动力学研究[J]. 爆破器材,2003,32(5):5-10.
- [13] 李波涛,董海山,张锦云. TATB 主要副产物的热性质[J]. 含能材料,2003,11(2):85-87.
- [14] Mieczyslaw M., Jerzy W. Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen[J]. Acc. Chem. Res., 1987, 20(8):282-289.
- [15] 王友兵,王伯周,叶志虎,等. VNS 法合成 TATB[J]. 含能材料,2011,19(2):142-146.
- [16] 董军,王晶禹,梁磊,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪的热分解动力学研究[J]. 火工品,2009(5):50-53.
- [17] 李海波,程碧波,李洪珍,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成[J]. 有机化学,2007,27(1):17-19.
- [18] 李海波,聂福德,李金山,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成及其晶体结构[J]. 合成化学,2007,73(3):296-300,315.
- [19] 刘永刚,黄忠,余雪江. 新型顿感材料 LLM—105 的研究进展[J]. 爆炸与冲击,2004,24(5):465-469.
- [20] 薛长荣,甘云清. 测定 2,6-双(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶纯度的研究[J]. 火炸药学报,1997,20(1):21-22.
- [21] 邓明哲. 耐热炸药 PYX 生产中废酸处理[J]. 火炸药学报,1998,21(1):69.
- [22] 王乃兴,李纪生. 2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶的新合成探讨[J]. 含能材料,1994,2(3):25-28.
- [23] 王军,黄靖伦,廖龙渝,等. 一种 PYX 制备新技术[J]. 含能材料,2008,16(4):480.
- [24] 李战雄,欧育湘,陈博仁. 四硝基二苯并-1,3a,4,6a-四氮杂茂搭烯合成工艺改进[J]. 火炸药学报,2001,24(2):32-34.
- [25] 丁伟邦,吴书爱,许同利. NONA 的合成研究[J]. 火炸药学报,1995(3):17-18,29.
- [26] 刘家骢,黄桂枝. 我国油、气井射孔器材现状和发展[J]. 爆破器材,1995,24(6):27-31.
- [27] 杨朝卿,冯国富,戴蓉兰. 射孔弹用炸药药柱耐热试验研究[J]. 爆破器材,1992(3):8-11.
- [28] 孙国祥,王晓峰,孙富根,等. 油气井射孔器用炸药及其安全性[J]. 爆破器材,2002,31(2):4-9.

## Preset Research and Perspective of the High-temperature Heat-resistance Explosive

HUANG Yafeng, WANG Xiaofeng, FENG Xiaojun, TIAN Xuan, ZHAO Dongkui

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

[ABSTRACT] The performance and synthetic technology of several single component explosives with high-temperature heat resistance, such as 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene (HNS), 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB), 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM—105), 2,6-hexanitrodiphenyl-amine-3,5-dinitropyridine (PYX), tetranitrodibenzo-1,3a,4,6a-tetrazapentalene (TACOT) and 2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-Nonanitro-m-terphenyl (NONA), were reviewed in detail. Present research results of the heat-resistance single component explosives were addressed in the scope of domestic and international to show the difference. Thus two priority issues were proposed as engineering study to reduce cost and increase outputs, and standardization of experimental approaches to facilitate the studies on NONA and TACOT based heat-resistance composite explosive.

[KEY WORDS] high temperature, heat-resistance explosive, single component explosive, composite explosive