

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.03.005

7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的精制及性能研究*

沈盼盼^① 杜富贵^② 刘祖亮^①^①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)^②沈阳军区司令部工程科研设计院(辽宁沈阳,110162)

[摘要] 实验室直接制备的7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的含酸量较高,而炸药的酸度较高非常不利于使用及储存,所以需要对其进行进一步的精制除酸才能安全使用。该文研究采用甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)3种溶剂对粗品进行精制,并研究了精制后的样品在含酸量、粒度、微观形貌、机械感度及热安定性方面的性能改变。试验表明,采用甲醇除酸效果最好;精制后的样品pH值为6.6;样品颗粒的尺寸最小,粒度主要分布在0.4~30.0 μm ,但存在少量的团聚现象;撞击感和摩擦感度分别为28%和20%;真空安定性测试表明100 $^{\circ}\text{C}$ 时,真空放气量为0.047 mL/g,200 $^{\circ}\text{C}$ 时为0.85 mL/g;24 h的热质量损失率为0.80%。

[关键词] 7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱;精制;含酸量;微观形貌;机械感度;热安定性

[分类号] TQ560;O626.3

引言

目前,国内外对武器弹药的要求越来越严格,需要开发出能量更高、安全性能更好的含能材料,而在高能量密度化合物领域,苯并氧化呋咱类化合物正受到越来越多的关注。氧化呋咱类化合物的氮含量高,具有活性氧和正的标准生成焓,且密度高^[1-2]。有试验表明^[3],如果用一个氧化呋咱基团代替一个硝基,可以使相应的含能材料的密度提高0.06~0.08 g/cm³,爆速增加300 m/s。一般而言,一种化合物的爆炸性能往往取决于分子内所含的爆炸基团的数目及类型,感度和安定性取决于分子中最弱的键,而提高化合物爆炸性能的因素也会相应地提高其安定性和感度^[4-6]。如果在苯并氧化呋咱化合物的苯环上引入氨基,那么氨基的给电子效应会使C—NO₂键更加稳定;同时由于氢原子的增加,分子内及分子间会形成氢键,整个分子结构就会更加稳定,相应的安定性更加优良,感度则更低。

7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱,即ADNBF。在合成ADNBF的过程中大量使用了乙酸,造成粗产物晶体的表面及晶格内部存在乙酸残留,一般的洗涤方法难以将其去除,并会导致最终产品的酸度偏高、纯度降低,给含能材料的储存带来一定的隐患。因此,非常有必要对粗产物进行精制,获得品质

更高、安全性能更好的产品。本文采用甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)3种不同溶剂对ADNBF样品进行重结晶除酸,并研究了不同溶剂重结晶对样品性能的影响。

1 试验部分

1.1 药品与仪器

药品:ADNBF按文献[7]合成,密度为1.91 g/cm³;CH₃OH、DMF、DMSO均为分析纯试剂。

仪器:JSM-6380LV型扫描电子显微镜(日本Jeol公司);MASTERSIZER2000激光粒度测试仪(英国Malvern公司)。

1.2 样品的制备

在250 mL圆底烧瓶中加入3 g ADNBF,加入一定量的溶剂(CH₃OH、DMF或DMSO),加热至样品完全溶解,过滤,滤液倒入小烧杯中,静置过夜后放到干燥箱中干燥,得到样品。计算产物得率,结果见表1。

1.3 感度测试方法

按GJB772A—1997中601.1进行测试。撞击感度测试采用10 kg的落锤,测试高度25 cm;摩擦感度测试采用1.5 kg的摆锤,表压4.9 MPa。

1.4 热安定性测试(真空安定性及热失重)

真空安定性测试(VST)按照GJB772A—1997方

* 收稿日期:2013-11-22

作者简介:沈盼盼(1989~),女,硕士研究生,主要从事含能材料的合成和性能研究。E-mail:shenpanpan30@yahoo.cn

通信作者:刘祖亮(1951~),男,研究员,博导,主要研究方向为化学工艺和含能材料的合成及配方。E-mail:liuzl@mail.njust.edu.cn

表 1 ADNBF 重结晶条件及相应得率

Tab.1 Recrystallization conditions and yield of ADNBF

重结晶溶剂	重结晶溶解温度/℃	溶质溶剂比/(g·mL ⁻¹)	重结晶得率/%
CH ₃ OH	65	1:40	91.6
DMF	100	1:20	88.7
DMSO	100	1:16	86.5

法 502.3 进行。

热失重测试通过固定温度下单位时间内样品质量减少的百分比来反应样品热安定性的好坏。

2 结果与讨论

2.1 除酸性能

炸药的含酸量较高,不仅会腐蚀生产设备,也不利于炸药的长期储存。因为炸药在储存过程中内部会发生缓慢的分解反应,晶体内部所含的酸会加速其分解,给储存带来不安定因素^[8]。所以,降低炸药的含酸量,对炸药的生产及长期储存都有重要的意义。以 CH₃OH、DMF、DMSO 3 种溶剂对 ADNBF 粗品进行重结晶,精制后的含酸情况见表 2。

表 2 不同溶剂对 ADNBF 的除酸性能比较

Tab.2 Comparison of deacidification of ADNBF to different solvents

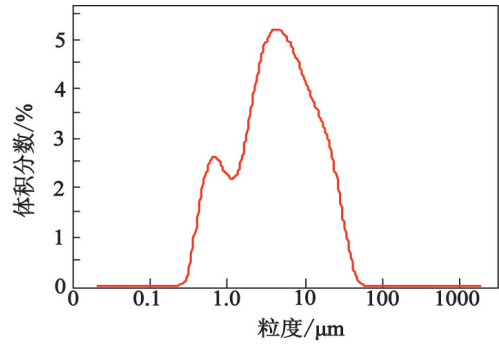
名 称	ADNBF 的 pH 值
ADNBF 粗品	4.5
ADNBF(CH ₃ OH)	6.6
ADNBF(DMF)	6.5
ADNBF(DMSO)	6.2

表 2 中,ADNBF 经精制以后含酸量都有明显降低。经 CH₃OH 重结晶后的 pH 值为 6.6,达到了比较理想的除酸效果,这可能是在精制的过程中大量的甲醇在溶解产品时也与其中的乙酸发生了酯化反应,使得产品的 pH 值明显降低^[9]。对于 DMF 和 DMSO,除酸效果相比 CH₃OH 稍弱,考虑到 3 种溶剂的成本差异,可选用性价比更高的 CH₃OH 作为重结晶溶剂除酸。

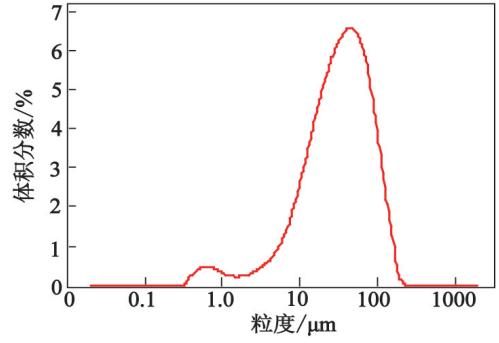
2.2 粒度结果分析

粒度分析结果见图 1。

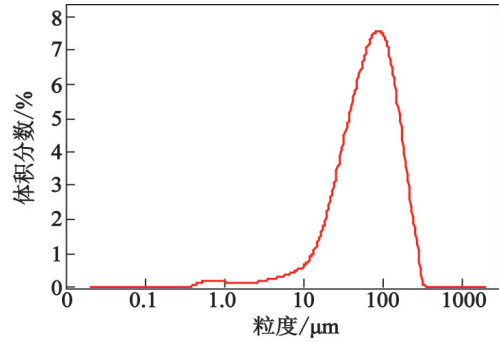
图1(a)中,用CH₃OH重结晶的样品粒度主要分布在0.4~30.0μm之间,呈双峰分布,峰值出现在6μm左右,没有明显的杂质峰;图1(b)中,用DMF重结晶后的样品粒度主要分布在8~120μm左右,主要为单峰分布,峰值出现在50μm左右,相比经CH₃OH重结晶后的样品来说,粒度较大;图1



(a) ADNBF(CH₃OH)



(b) ADNBF(DMF)



(c) ADNBF(DMSO)

图 1 3 种样品的粒度分布

Fig. 1 Particle distribution of the three samples

(c)中,采用 DMSO 重结晶后的样品与 DMF 重结晶样品的粒度分布趋势相差不大,但粒度比其它两种重结晶样品明显增加,其粒度分布主要在 20~260 μm 之间,在接近 1 μm 处有少量分布,可能是含有部分杂质,峰值出现在 100 μm 左右。

2.3 形貌分析

采用扫描电子显微镜(SEM)观察了样品的微观形貌,结果见图 2。

由图 2 可知,在放大相同倍数的条件下,CH₃OH 重结晶后的样品颗粒最小,其次是用 DMF、DMSO 重结晶的样品,这与粒度测试的分布结果一致。CH₃OH 重结晶的样品呈不规则针状及少量块状结构,这可能是 CH₃OH 深度除酸后重结晶的直接结果,另外粒度较小也存在一定的团聚现象。用 DMF 重结晶的样品有少量较大块状结构,而采用

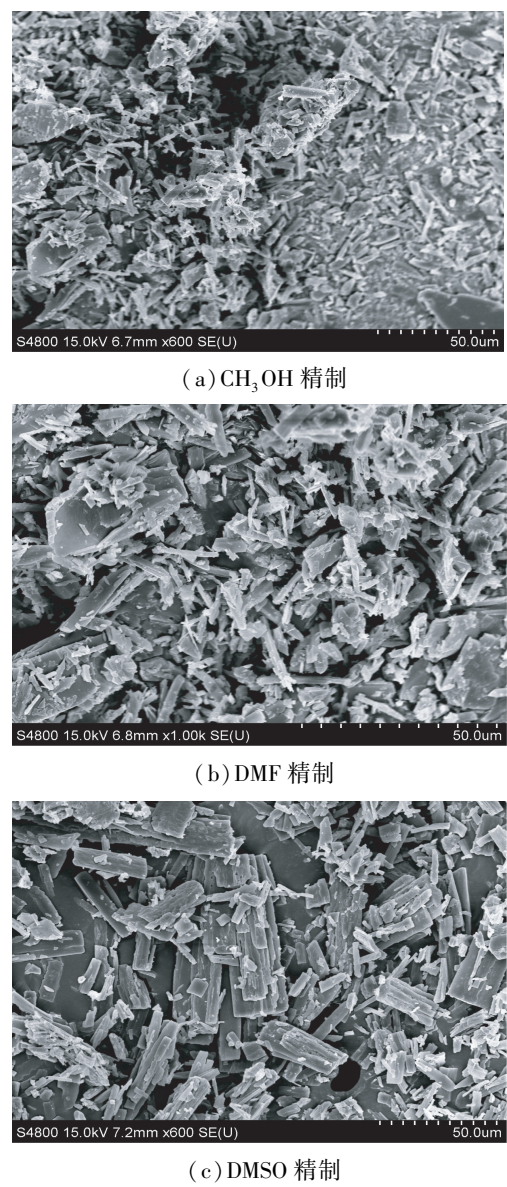


图2 不同溶剂精制后的 ADNBF 样品微观形貌
Fig.2 SEM photographs of samples racrystallized
by different solvents

DMSO 重结晶的样品表面相对较为光滑,且呈长方
形晶体结构,周围有部分较小颗粒分布。

2.4 感度测试

撞击及摩擦感度测试结果见表3。

表3 感度测试结果

Tab.3 Sensitivity test results

测试项目	ADNBF (CH ₃ OH)	ADNBF (DMF)	ADNBF (DMSO)
撞击感度	28	32	40
摩擦感度	20	24	32

由表3可知,用CH₃OH重结晶的样品撞击感度
和摩擦感度最低。结合前面的粒径及SEM测试结

果发现,ADNBF的样品撞击感度和摩擦感度随着粒
径的减小而降低。在3种重结晶样品中,经CH₃OH
重结晶的样品粒度最小,比表面积最大,当炸药受到
外力作用时,冲击力沿分子表面向周围传递,所以比
表面积大的样品颗粒对作用力的分散作用最好,因
而对应的含能材料的感度也就最低^[10]。

2.5 热安定性

真空安定性及热失重测试结果见表4、表5。

表4 VST 结果

Tab.4 VST results

样品	测试温度/℃	
	100	200
ADNBF 粗品	0.059	0.96
ADNBF(CH ₃ OH)	0.047	0.85
ADNBF(DMF)	0.039	0.75
ADNBF(DMSO)	0.032	0.70

表5 热失重测试结果

Tab.5 Thermal gravity loss of samples

样品	测试温度/℃	质量损失率(24 h)/%
ADNBF 粗品	200	0.93
ADNBF(CH ₃ OH)	200	0.80
ADNBF(DMF)	200	0.74
ADNBF(DMSO)	200	0.71

表4中,重结晶样品的真空放气量相比粗品均
大大降低^[11]。100℃时,48h真空安定性测试放气
量最少的是DMSO精制的样品,放气量最多的则是
CH₃OH精制的样品。结合粒度分布和微观形貌分
析,具有光滑表面和规则形状的晶体热分解速度较
慢,而粒度较小的晶体热分解速度较快^[12-13]。当温
度升到200℃时,相应的3种样品的放气量均有所
增加,但是仍低于粗品。因此,经重结晶后的样品在
真空放气量方面有所改善。

由表5可知,重结晶后的样品热失重都有所降
低。用CH₃OH重结晶后,由于粒度降低、比表面积
增加,导致传热面积增加,热传导更迅速,所以其质
量损失率最大,这也与VST结果一致。

3 结论

对重结晶后的3种ADNBF性能分析知:
CH₃OH重结晶后的样品酸度最小,pH值为6.6;样
品粒度最小,主要分布在0.4~30.0μm;撞击感度
和摩擦感度分别为28%和20%;真空放气量在100
℃时为0.047mL/g,200℃时为0.85mL/g;24h的
热质量损失率为0.80%。因此,CH₃OH对ADNBF

除酸效果最好。

参 考 文 献

- [1] 李战雄,唐松青. 氧化呋咱衍生物的合成研究进展[J]. 含能材料,2006,14(1):77-79.
Li Zhanxiong,Tang Songqing. Review on the synthesis of furoxan derivatives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006,14(1):77-79.
- [2] 袁成梁. 单质炸药 CL-14 的合成及其安全性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.
Yuan Chengliang. Study on the synthesis of single explosive CL-14 and its safety performance [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology,2010.
- [3] 霍欢,王伯周,刘愆,等. 7-氯-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成与表征[J]. 火炸药学报,2009,32(4):31-33.
Huo Huan,Wang Bozhou,Liu Qian,et al. Synthesis and characterization of 7-chloro-4, 6-dinitro-benzofuroxans [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(4):31-33.
- [4] 黄明,李洪珍,黄奕刚,等. 呋咱类含能材料合成进展[J]. 含能材料,2005,12(增刊):73-78.
Huang Ming,Li Hongzhen,Huang Yigang, et al. Development of furazan energetic materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2005,12(supplement):73-78.
- [5] 胡志勇,王建龙. 7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成新工艺[J]. 天津化工,2008,22(3):28-29.
Hu Zhiyong, Wang Jianlong. Synthesis of 7-amino-4,6-dinitrobenzofurozan [J]. Tianjin Chemical Industry, 2008,22(3):28-29.
- [6] Norris W P. Insensitive high density explosive: US, 5039812[P]. 1991-08-13.
- [7] Weber J F. Synthesis of 7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan:US,5136041[P]. 1992-08-04.
- [8] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学[M]. 北京:兵器工业出版社,2000.
- [9] Kim J W, Kim J K, Kim E J, et al. Preparation of ADNBF with low-acidity by reactive crystallization[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010,27(2):666-671.
- [10] 刘玉存,王建华,安崇伟,等. RDX 粒度对机械感度的影响[J]. 火炸药学报,2004,27(2):7-9.
Liu Yucun,Wang Jianhua,An Chongwei,et al. Influence of particle size of RDX on mechanical sensitivity [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2004, 27(2):7-9.
- [11] 董岩,刘祖亮. DADNBF 为基的混合炸药的性能和应用[J]. 爆破器材,2012,41(4):5-8.
Dong Yan, Liu Zuliang. Properties and application of DADNBF based composite explosive [J]. Explosive Materials,2012,41(4):5-8.
- [12] 王晨晨,王伯良,黄菊,等. 混合炸药中 RDX 对其热安全性的影响研究[J]. 爆破器材,2012,41(2):8-10,15.
Wang Chenchen, Wang Boliang, Huang Ju, et al. Influence of RDX on thermal safety of composite explosive[J]. Explosive Materials, 2012, 41(2):8-10,15.
- [13] 刘桂涛,曲虹霞. 超细 RDX 爆轰感度与撞击感度、摩擦感度的研究[J]. 南京理工大学学报:自然科学版,2002,26(4):410-413.
Liu Guitao,Qu Hongxia. A study on impact sensitivity, friction sensitivity and brisance of superfine RDX [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology:Natural Science, 2002, 26(4):410-413.

Research on Recrystallization and Performance of 7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan

SHEN Panpan^①, DU Fugui^②, LIU Zuliang^①

^①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

^②Scientific Research and Engineering Designing Institute of Shenyang Military Command (Liaoning Shenyang,110162)

[ABSTRACT] Because high acid content in laboratory-prepared 7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan (ADNBF) is not conducive use and storage,it is necessary to remove the acid from the explosive before use. CH₃OH、DMF、DMSO were chosen as solvents to recrystallize ADNBF. The properties of ADNBF after purification in aspects of acid content, particle size, morphology, mechanical sensitivity and thermal stability were tested. Experimental results show that the deacidification of CH₃OH works best:pH value of 6.6 after purification; smallest sample size particles, particle size mainly in 0.4~30.0 μm, but there are some agglomeration; impact sensitivity and friction sensitivity of 28% and 20%, respectively; the gas volume in vacuum at vacuum stability tests being 0.047 mL/g at 100℃ and 0.85 mL/g at 200℃; The thermal gravity loss being 0.80% in 24 hours.

[KEY WORDS] 7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan; recrystallization; acidity; microstructure; impact sensitivity; thermal stability