

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.04.004

N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 一步法制备 ε-HNIW^{*}

丁伟兴^① 胡小玲^② 董波^② 吴秋洁^{②③} 钱华^{②③}

①武进开放大学(江苏常州,213000)

②南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

③国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 针对硝硫混酸硝解-转晶两步法制备 ε-HNIW 的现状,本文采用绿色硝化剂 N₂O₅/HNO₃ 硝解 2,6,8,12-四乙酰基-2,4,6,8,10,12-六氮杂四环-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]十二烷(TAIW)一步法直接制备 ε-HNIW,并采用 NMR、MS、XRD 对其结构及晶型进行鉴定。ε-HNIW 得率 82.72%,纯度 98.24%。该方法不仅避免硫酸的使用,减轻了废酸污染,而且在硝化液中直接转晶,简化了工艺路线,具有较强的应用前景。

[关键词] N₂O₅/HNO₃;ε-HNIW;绿色合成;TAIW;CL-20

[分类号] O62;TQ56

引言

1987 年,美国海军武器中心(NWC)的 Nielsen 率先成功制备六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW,又称 CL-20)。它是一种新的笼型多硝胺化合物,是迄今为止研制出的综合性能最好的单质炸药之一^[1]。与常用硝胺炸药奥克托今(HMX)相比,HNIW 的密度高约 8%,爆速高约 6%,能量密度高 10% 以上^[2],被誉为“明天的高能炸药”。

目前,HNIW 的合成主要采用混酸硝解工艺^[3-4]。随着环保意识的增强,混酸硝解法的竞争力逐渐减弱。N₂O₅/HNO₃^[5-7]作为一种新型的绿色硝化剂已广泛用于 RDX、HMX 等单质炸药的制备,显示出良好的反应性能^[8-9]。

同时,HNIW 属于多晶型炸药,常温下具有 α 晶型、β 晶型、γ 晶型、ε 晶型 4 种晶型。通常由硝化反应直接合成的 HNIW 晶型为 α 晶型、γ 晶型,或其混合物。由于 ε 晶型最具实用价值,因此需要对 HNIW 进行转晶。目前 HNIW 转晶法有很多种,主要包括降温法、溶剂蒸发法、溶剂-非溶剂法等。国内外研究表明,以 ε-HNIW 为晶种,在一定的转晶条件下,α-HNIW、γ-HNIW 均可直接转晶得到 ε-HNIW^[10-12]。但对于 N₂O₅/HNO₃ 体系能否顺利转晶,仍需进行探索。

本文采用 N₂O₅/HNO₃ 硝解 2,6,8,12-四乙酰

基-2,4,6,8,10,12-六氮杂四环-[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]十二烷(TAIW),反应完成后往溶液中加入 ε-HNIW 晶种,控制转晶条件,在含水硝酸体系中转晶实现一步法制备 ε-HNIW。

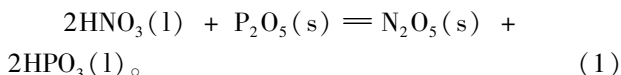
1 试验

1.1 试剂及仪器

N₂O₅、纯 HNO₃,试验室自制;TAIW、ε-HNIW 晶种,工业品,纯度>99%(HPLC 测试,面积归一法),辽宁庆阳特种化工有限公司提供;蒸馏水,自制。

Waters Agilent 1200 型高效液相色谱仪;D8 Advance X 射线衍射仪;GSM 6360A 扫描电镜。

N₂O₅ 的制备:硝酸经 P₂O₅ 脱水法^[13]。该法发生的化学反应为:



把过量的 P₂O₅ 小心地加入到由冰盐冷却下的浓硝酸中,随后缓慢地蒸馏出反应瓶中的混合物(最好在臭氧化的氧气流中蒸馏)。150 g HNO₃ 可制得约 80 g N₂O₅。产品为白色固体,低温保存。

1.2 反应历程

N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 一步法制备 ε-HNIW 工艺流程分为硝解和转晶,如图 1 所示。

1.3 试验步骤

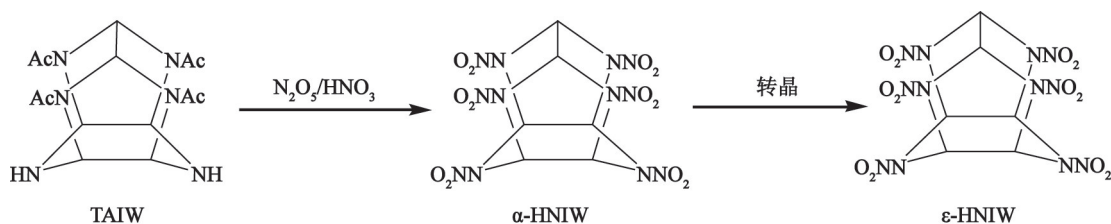
在 0~5℃ 下,将配制好的 N₂O₅/HNO₃ 溶液置

* 收稿日期:2014-12-17

基金项目:国家自然科学基金(21406116)及第六批南京理工大学“卓越计划”“紫金之星”项目资助

作者简介:丁伟兴(1966~),男,副教授,研究方向为炸药合成及石油开采。E-mail: wjddwx@163.com

通信作者:钱华(1981~),男,副研究员,主要从事含能材料的制备及工艺研究。E-mail: njqianhua@gmail.com

图 1 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝解 TAIW 制备 ε -HNIW 的反应历程Fig. 1 Reaction mechanism of nitrolysis of TAIW with $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ to synthesize ε -HNIW

于 100 mL 三口烧瓶中, 搅拌, 加入 3 g TAIW, 1 h 内温度逐渐上升到 90 °C 并保温 6 h。反应结束后, 自然冷却至晶体析出。向反应液中加入 0.3 g ε -HNIW, 缓慢降温至 20 °C。保温转晶 12 h 后, 向溶液中缓慢滴加一定量的蒸馏水, 继续搅拌 1 h。过滤, 洗涤至中性。产品真空干燥, 称质量。晶体经 MS、NMR、XRD 鉴定, 确定为 ε -HNIW。

MS: $\text{ESI}(\text{M} + \text{HNO}_3 - \text{H}) = 500$, $\text{ESI}(\text{M} + \text{Cl}^{35}) = 473$, $\text{ESI}(\text{M} + \text{Cl}^{37}) = 475$;

^1H NMR (CD_3COCD_3), δ : 8.20 (s, 2H, CH), 8.35 (s, 4H, CH);

^{13}C NMR (CD_3COCD_3), δ : 73.76 (s, 2C, CH), 70.79 (s, 4C, CH)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝解 TAIW

项目组曾对 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝解 TAIW 工艺进行了初步探讨^[14]。结果表明: $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 可有效硝解 TAIW 制备 HNIW。当反应温度 60 ~ 90 °C、 $m(\text{TAIW}) : m(\text{N}_2\text{O}_5) : V(\text{HNO}_3) = 3 \text{ g} : 4 \text{ g} : 15 \text{ mL}$ 时, HNIW 的得率和纯度随反应时间的变化见图 2。

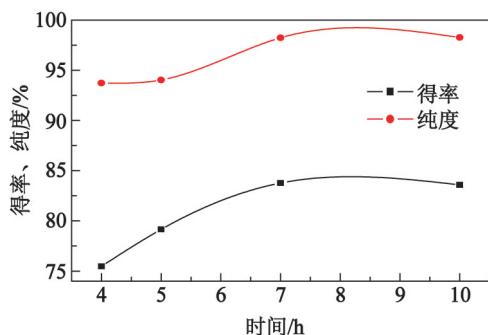


图 2 反应结果随时间的变化曲线

Fig. 2 Reaction results changing with time

由图 2 可知, 当反应时间为 7 h 时, 反应结果最佳。此时, HNIW 得率 83.77%, 纯度 98.23%。

研究还发现: $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝解 TAIW 制备 HNIW 过程中, N_2O_5 和 HNO_3 的用量增加均能明显提高 HNIW 的纯度, 且加入量愈大, 效果愈明显, 而得率变化不大。因此, 在 HNIW 硝解工艺中, $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 是有应用前景的绿色硝解剂。

由于 HNIW 的 4 种晶型中, 只有 ε 晶型具有实用价值, 因此需要对产物 HNIW 的晶型进行测定, 并转晶成 ε -HNIW。

2.2 转晶过程中的晶型变化

为考察 ε 晶种对结果的影响, 采用 D8 Advance X 射线衍射仪测定晶种加入前后对产物晶型的变化。晶种加入前后产物的 PXRD 图谱如图 3。将测得到的 PXRD 谱图与 HNIW 各种晶型的标准谱图^[15] (如图 4 所示) 对比, 从而确定样品的晶型。

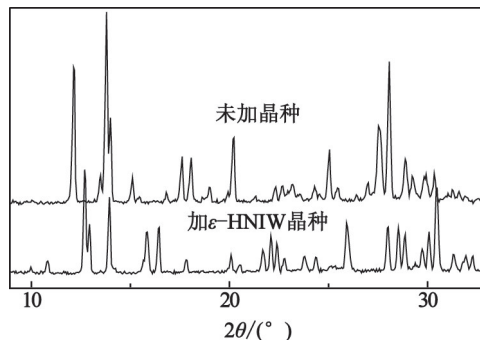


图 3 晶种加入前后产物的 PXRD 图谱

Fig. 3 PXRD spectrum of the product before and after the addition of crystal seeds

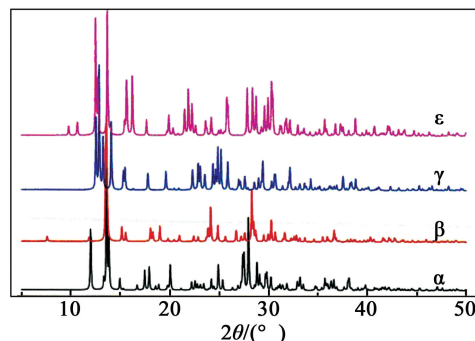


图 4 HNIW 4 种晶型的 PXRD 标准谱图

Fig. 4 Standard PXRD spectra of the four crystal forms of HNIW

由图 3 可知, 未加晶种时产物的特征峰 (2θ) 为 12.21°、13.49°、13.80°、20.20°、27.57°、28.10°、28.86°, 图谱峰与 α -HNIW 晶型的标准谱图一致; 加 ε -HNIW 晶种后产物的特征峰 (2θ) 为 10.79°、14.01°、25.95°、28.02°、28.55°、28.89°、30.48°, 图

谱峰与 ε-HNIW 晶型的标准谱图一致。说明在晶种诱导下,产物析晶形成 ε-HNIW。

N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 合成 HNIW 的反应中,由于体系中含水量相对较高,析晶温度在 40 ℃ 以下,此时 α-HNIW 晶型更为稳定,故最后得到的是 α-HNIW 晶型;而加入 ε-HNIW 晶种后,转晶体系处于 ε-HNIW 晶型的过饱和区,ε-HNIW 晶型成核生长,而析出的少量 α-HNIW 慢慢溶解,故最后得到 ε-HNIW 晶型。图 5 为 GSM 6360A 扫描电镜观察样品的 SEM 照片,晶体呈纺锤体形,具有显著的 ε-HNIW 形貌特征。

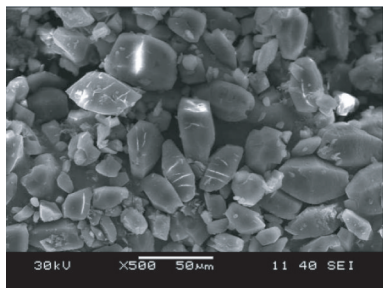


图 5 ε-HNIW 晶体的 SEM 照片
Fig.5 SEM photograph of ε-HNIW

2.3 转晶过程中的物料变化

在反应料比 $m(\text{TAIW}):m(\text{N}_2\text{O}_5):V(\text{HNO}_3)$ 为 3 g : 8 g : 30 mL,反应温度 60 ~ 90 ℃,反应 7 h 的条件下,研究晶种对 N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 合成 HNIW 反应得率、纯度及 HNIW 晶型的影响,测试结果如表 1。

表 1 加晶种对硝解反应得率及纯度的影响

Tab.1 Effects of crystal seeds on the yield and purity of products in nitration

序号	ε-HNIW 晶种/g	得率/%	纯度/%
1	未加	82.45	97.52
2	0.3	82.72	98.24

注:计算添加晶种后的得率时已扣除晶种质量。

添加晶种后,HNIW 的析出速度进一步提高,抑制了杂质的析出和附着;同时,母液的浓度及体积未变,故溶解的产物量保持不变。因此,添加晶种后 HNIW 的得率变化不大,但纯度有较明显的提高。

3 结论

1) N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW 一步法制备 ε-HNIW,得率 82.72%,纯度 98.24%。该方法不仅避免硫酸的使用,减轻废酸污染,而且简化工艺路线,应用前景广阔。

2)ε-HNIW 晶种的加入能够彻底改变产物的晶型,由原先的 α 型变为 ε 型;

3)加晶种对 HNIW 硝解反应得率影响不大,但能够提高产物纯度。

参 考 文 献

[1] Nielsen A T, Chan M L, Kraeutle C K, et al. Polynitro-polyazacaged explosives, Part 7[C]//NWC TP7200. Chi-na Lake: Navel Weapons Center, 1989.

[2] 欧育湘,刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京:国防工业出版社,2005.

Ou Yuxiang, Liu Jinquan. High energy density compound [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005.

[3] 金韶华,杨博,刘进全,等. HNIW 在硝酸中的转晶技术研究[J]. 含能材料,2008,15(6): 656-659.

Jin Shaohua, Yang Bo,Liu Jinquan,et al. Crystal transi-tion of HNIW in nitrate acid [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 15(6): 656-659.

[4] 陈华雄,陈树森,李丽洁,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷在硝酸中的转晶[J]. 精细化工,2006,23(10): 937-940.

Chen Huaxiong,Chen Shusen,Li Lijie,et al. Recrystalli-zation of hexanitrohexaazaisowurtzitane in nitric acid with FBRM[J]. Fine Chemicals,2006,23(10): 937-940.

[5] Jin Shaohua, Shu Qinghai, Chen Shusen, et al. Prepara-tion of ε-HNIW by a one-pot method in concentrated ni-tric acid from tetraacetyldiformylhexaazaisowurtzitane[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32(6): 468-471.

[6] Talawar M B, Sivabalan R, Polke B G, et al. Establish-ment of process technology for the manufacture of dinitro-gen pentoxide and its utility for the synthesis of most powerful explosive of today—CL-20 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 124(1-3): 153-164.

[7] 欧育湘,徐永江,陈江涛,等. 高张力笼形氮杂环化合物的合成[J]. 高等学校化学学报,1999,20(4): 561-564.

Ou Yuxiang, Xu Yongjiang, Chen Jiangtao, et al. Syn-thesis of cage heterocyclic compounds with high strain [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1999, 20(4): 561-564.

[8] 张袁斌,陈文靖,叶志文. N₂O₅/HNO₃ 体系硝解三(N-乙酰基)六氢化均三嗪制备 RDX[J]. 爆破器材,2012,41(4): 9-11,15.

Zhang Yuanbin, Chen Wenjing, Ye Zhiwen. Preparation of RDX by nitrolysis of 1,3,5-triacetyl hexahydro-1,3,5-triazaine with N₂O₅/HNO₃ [J]. Explosive Materials, 2012,41(4): 9-11,15.

[9] Moodie R B, Sanderson A J, Willmer R. Products of aro-matic nitrations of some chloronitrobenzenes and substitu-ted benzoic acids in solutions of dinitrogen pentaoxide and of nitronium salts in nitric acid [J]. Journal of the

- Chemical Society, Perkin Trans II, 1991, 5: 645-650.
- [10] 葛忠学, 李高明, 洪峰, 等. 绿色硝化技术合成 HMX 的小试工艺研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25(1): 45-47.
- Ge Zhongxue, Li Gaoming, Hong Feng, et al. Study on the lab. synthesis of HMX using dinitrogen pentoxide as the nitrating agent[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2002, 25(1): 45-47.
- [11] 甄忠启, 钱华, 刘大斌, 等. N_2O_5/HNO_3 硝化甲苯制备二硝基甲苯[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 350-352.
- Zhen Zhongqi, Qian Hua, Liu Dabin, et al. Preparation of dinitrotoluene by nitration of toluene with N_2O_5/HNO_3 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(3): 350-352.
- [12] 吕春绪. N_2O_5 绿色硝化研究及其新进展[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 611-617.
- Lü Chunxu. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(6): 611-617.
- [13] 何泽人. 无机制备化学手册[M]. 上册. 北京: 燃料化学工业出版社, 1972: 296.
- He Zeren. Handbook of inorganic chemistry [M]. 1st Volume. Beijing: Fuel Chemistry Industry Press, 1972: 296.
- [14] 胡小玲, 钱华. N_2O_5/HNO_3 硝解 TAIW 合成 CL-20 [C]//火炸药技术学术研讨会. 青岛, 2014: 340-344.
- Hu Xiaoling, Qian Hua. Nitrolysis of TAIW with N_2O_5/HNO_3 to synthesize HNIW [C]//Technology symposium on explosives. Qingdao, 2014: 340-344.
- [15] 徐金江. CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2012.

Synthesis of ϵ -HNIW by One-pot Nitrolysis of TAIW with N_2O_5/HNO_3

DING Weixing^①, HU Xiaoling^②, DONG Bo^②, WU Qiuji^{②③}, QIAN Hua^{②③}

①Wujin Open University (Jiangsu Changzhou, 213000)

②School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

③National Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] ϵ -HNIW was synthesized by one-pot nitrolysis of 2, 6, 8, 12-tetraacetyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetramethyl-5, 5, 0, 0^{3,11}, 0^{5,9}] dodecane (TAIW) with N_2O_5/HNO_3 as the nitrating agent, which overcame the drawbacks of mix acid-nitrolysis and two step-crystal transformation. Structure and crystal form of ϵ -HNIW were characterized by NMR, MS and XRD. Yield of ϵ -HNIW is 82.72%, and its purity is 98.24%. By the use of new nitrating agent, the reaction eliminated the use of concentrated sulfuric acid and was eco-friendly. Moreover, ϵ -HNIW was directly transformed in the solution. The simplified process route shows good prospect in industry.

[KEY WORDS] N_2O_5/HNO_3 , ϵ -HNIW, green synthesis, TAIW, CL-20

(上接第 14 页)

射药点火性能影响研究[J]. 火工品, 2014(4): 28-32.

Liu Qiang, Zhang Yucheng, Zhang Jiangbo, et al. The

influence of plasma ignition on the ignition performance of high-energy nitramine gun propellant[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2014(4): 28-32.

Output Characteristics of the Bottom-jet Plasma Generator

LIU Qiang, ZHANG Yucheng, ZHANG Jiangbo, CHEN Yibin, LIU Yi, ZHOU Jing

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

[ABSTRACT] Plasma ignition is a new ignition of gun propellant combustion, and performances of plasma generator have significant effect on the output of plasma. In order to achieve efficient plasma ignition of gun propellant, the output characteristics of bottom-jet plasma generator were studied. The key internal structure of the plasma generator was adjusted to analyze the effect of these parameters on the outcome characteristics of plasma generator. The parameters were also optimized and validation experimentation was performed in a 30 mm cannon. The results show that the efficiency and the output voltage of plasma generator and the plasma jet pressure will decline when the aperture of capillary increases, but they will increase when the channel's length increases. The plasma jet kinetic energy and pressure peak value will increase when the input voltage of pulse power supply increases. The difference between the effect of polythene (PE) and polytetrafluoroethylene (PTFE) on the outcome characteristics of bottom-jet plasma generator is indistinctive. Optimized bottom-jet plasma generator has a favorable effect on gun propellant in the 30 mm cannon.

[KEY WORDS] plasma ignition; gun propellant; bottom-jet plasma generator; plasma jet