

新起爆药 4,6-二硝基苯并氧化呋咱钾 的制备及其应用研究

任志奇 于天义 许碧英

(中国兵器工业第二一三研究所, 西安 710061)

摘要 本文介绍了 4,6-二硝基苯并氧化呋咱的三种合成方法, 4,6-二硝基苯并氧化呋咱钾的制备方法及其在火工产品中的应用情况。

关键词 苦基氯 二硝基苯并氧化呋咱 二硝基苯并氧化呋咱钾 电爆管 点火具

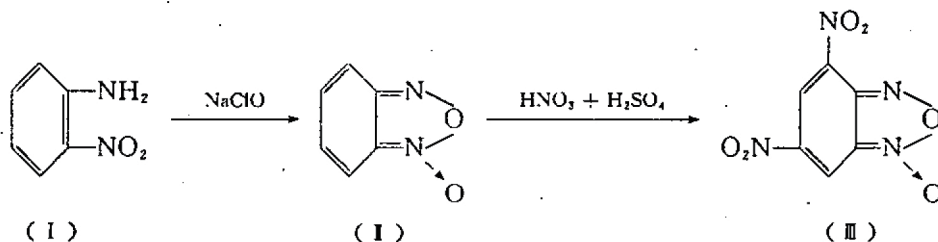
1 前言

二硝基苯并氧化呋咱钾(KDNBF)是 4,6-二硝基-7-羟基-7-氢化苯并氧化呋咱钾的俗名,它是一种 Meisenheimer 络合物。Drost 于 1899 年首次制得,其结构式(Ⅱ)直到 1965 年才确定。它作为一种新起爆药,易点火,有良好的产气性和引火性能,主要用于炸药激发装置和电爆管开关。美国已有该药剂的军事标准^[1],英国的 PERME 也把它纳入 RD 系列^[2]。

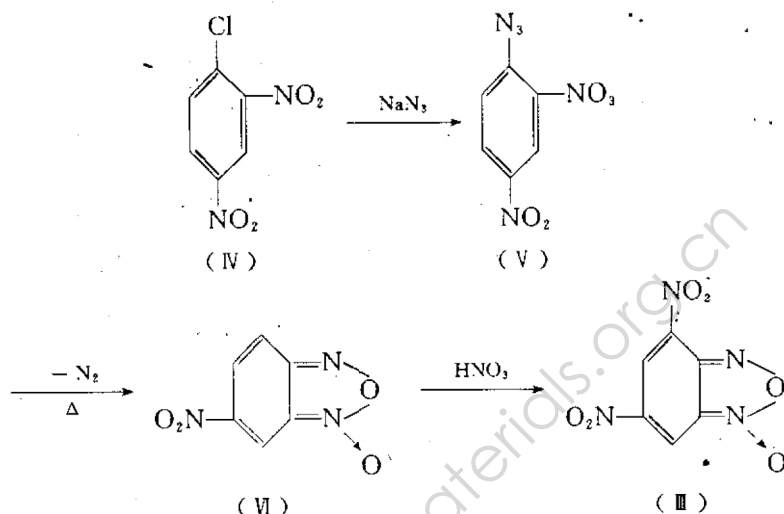
为了增加我国火工药剂的新品种,满足和适应火工品发展的需要,我们开展了对该药剂的研制工作,取得了较好的效果。

2 合成方法

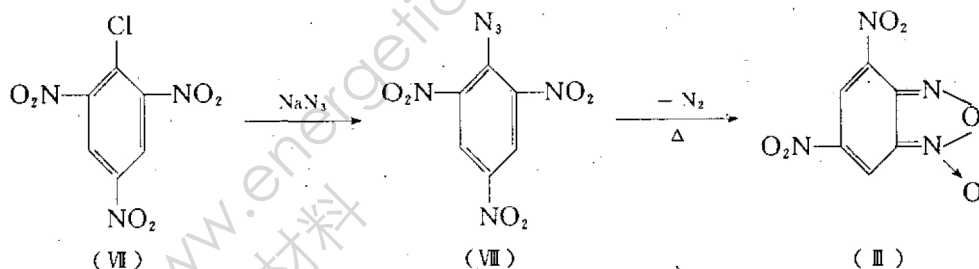
4,6-二硝基苯并氧化呋咱是制备 KDNBF 的一种主要原料。我们采用过三种合成方法来制备它,第一条合成路线^[3]是:用次氯酸钠水溶液氧化邻硝基苯胺(Ⅰ),生成苯并氧化呋咱(Ⅰ),再用硝硫混酸硝化生成 4,6-二硝基苯并氧化呋咱(Ⅱ)。全部反应过程用反应式表示如下:



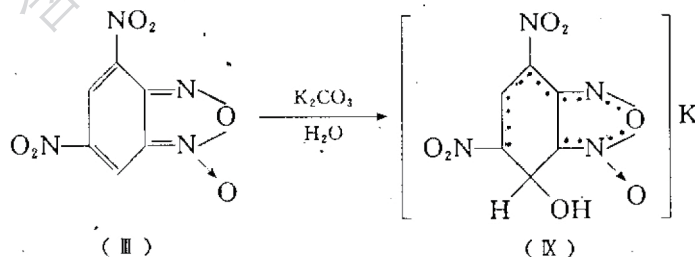
第二条合成路线^[3]是：用 2,4-二硝基氯苯(Ⅳ)叠氮化生成 2,4-二硝基叠氮苯(Ⅴ)，它在冰醋酸中脱氮生成 6-硝基苯并氧化呋咱(Ⅵ)，再用硝酸硝化可得 4,6-二硝基苯并氧化呋咱(Ⅲ)。整个反应过程用反应式表示为：



第三条路线^[4]以苦基氯(Ⅵ)为原料，与叠氮化钠反应生成 2,4,6-三硝基叠氮苯(Ⅶ)，脱氮后得到 4,6-二硝基苯并氧化呋咱(Ⅲ)。反应过程用反应式表示为：



4,6-二硝基苯并氧化呋咱(Ⅲ)与可溶性钾盐在稀丙酮中反应，生成 KDNBF(Ⅹ)。反应式为：



反应产物难以过滤和洗涤，且烘干后变成硬块。为克服此弊病，经过大量试验，采用了添加表面活性剂的方法。这样得到的产品呈颗粒状，容易洗涤，烘干后不结块，流散性好。

3 实 验

3.1 Ⅱ 的制备

在搅拌下，将 20g(Ⅰ)分份加入盛有 2g 氢氧化钾和 120ml 甲醇溶液的烧杯中，使之

全部溶解,再慢慢加入浓度5%左右的200ml次氯酸钠溶液,反应温度控制在20℃左右,直到溶液由桔红变成浅黄为止,然后过滤,水洗,烘干。得棕黄色固体产物(I)18.3g(93%),熔点67~70℃。

3.2 从II制备III

往盛有100ml浓硫酸的三口圆底烧瓶中加入12g(I),搅拌使之全溶。冰盐浴冷却至20℃以下加入硝硫混酸($H_2SO_4/HNO_3=22ml/13ml$)。加完后将温度升高到50℃,然后冷却至室温,倾入冰水中。过滤,洗涤,烘干。得(III)11.9g(60%),熔点167~170℃。

3.3 VI的制备

将20g 2,4-二硝基氯苯(IV)加到装有13ml丙酮和13ml甲醇的三口烧瓶中,然后在搅拌下往该烧瓶中滴加由13ml水、13ml甲醇、7ml丙酮和6g叠氮化钠组成的混合溶液,温度控制在25~30℃。加完后反应2~3h,过滤,抽干,湿滤饼转入到30ml冰醋酸中回流(95℃以上)1h,冷却至室温,用水稀释,得(VI)16.1g(90%),熔点52~61℃,经一次重结晶可使熔点提高到66~68℃。

3.4 从VI制备III

将18g(VI)溶于冰冷的28ml 100%硝酸中,在冰水浴中放置12h以上,后倒入冰水中,过滤,洗涤,干燥得(III)粗品13.5g,熔点122~150℃,经一次重结晶后,熔点提高到169~171℃。

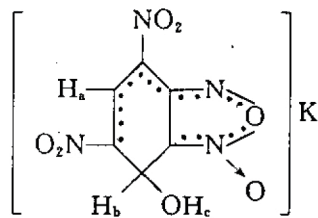
3.5 从VII制备III

往三口圆底烧瓶中加入50g苦基氯、40ml丙酮和65ml甲醇,室温搅拌下往烧瓶中滴加由13.5g叠氮化钠和45ml温水组成的溶液。加完后再搅拌1h,之后往三口瓶中加入150ml蒸馏水,再搅拌10min,过滤,洗涤,抽干。湿滤饼转到250ml圆底烧瓶中,加入150ml冰醋酸,加热至100℃,保温1.5h,移去油浴,自然冷却到15℃左右,并保持3h。过滤,水洗,干燥,得(III)40g左右,产率约90%,熔点168~171℃。

3.6 IX(KDNBF)的制备

将16g(III)加到盛有300ml蒸馏水和60ml丙酮的反应器中,搅拌下再加入表面活性剂(1.2g MOA和20ml 0.5%的PVA组成的溶液)。在40℃左右,匀速加入2%的碳酸钾水溶液350ml。加完后再继续搅拌10min。抽滤,水洗,烘干,得流散性良好的IX(KDNBF)。

差热分析^[5]测得纯KDNBF有两个放热峰:218℃和365℃。元素分析结果为(%):C 25.70, 25.54; H 0.93, 0.95; N 19.35, 19.7; K 13.50, 13.91; 与按 $C_6H_3N_4O_7K$ 理论计算值(%):[C 25.54; H 1.07; N 19.85; K 13.85]一致。在DMSO溶液中¹HNMR谱给出: $\delta_a=8.57$ (1H,单峰), $\delta_b=5.84$ (1H,双峰), $\delta_c=6.19$ (1H,双峰), $j_{bc}=7$;加入重水后, $\delta_b=5.90$ (单峰), δ_c 消失,以此确定了KDNBF的结构。



(IX)

4 KDNBF 的应用研究

多项性能测定结果表明, KDNBF 是一种起爆能力与三硝基间苯二酚铅正盐相当的弱起爆药, 但它的静电感度低, 热安定性好, 爆热高, 爆容大。因此, 我们将它试用于电爆管和点火具。

4.1 在电爆管中试用

哈龙灭火系统中电爆管为引进产品, 其中装药由点火药头和主装药两部分组成, 如图 1 所示。

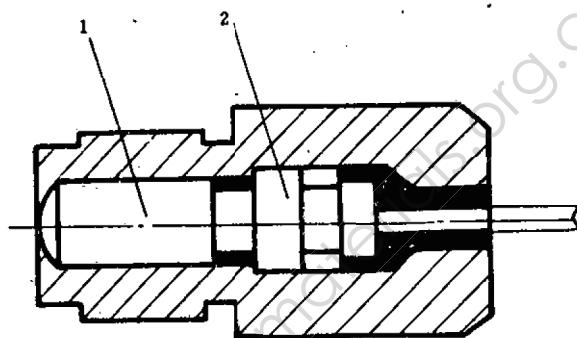


图 1 电爆管

1——主装药, 2——点火药头。

Fig. 1 Electric squib

1——Main charge, 2——Igniting match.

该电爆管的主要技术指标为:

- (1) 经振动、高温、低温和浸水后应满足 0.2A-5min 不发火, 0.6A 发火要求;
- (2) 爆燃后, 压力为 (6.08 ± 0.51) MPa。

该电爆管中两种药剂是分别由多组分构成的混合药, 虽混制工艺严格, 但也很难保证产品批批合格。

将 KDNBF 应用于该电爆管时, 首先是将它作成点火药头进行试验。结果表明, KDNBF 作点火药头时, 能满足 0.2A-5min 不发火, 0.6A 发火之要求, 能可靠点燃主装药。

在此基础上, 我们用 KDNBF 作为主装药, 代替电爆管中使用的多种成分构成的主装药, 以满足技术指标(2)的要求。初步对比试验结果见表 1。

表 1 两种电爆管的测压结果

Table 1 Measured pressure of two kinds of electric squib

产 品	药 量 (mg)	数 量 (个)	最小压力 (MPa)	最大压力 (MPa)	平均压力 (MPa)
引进产品	200	10	5.15	6.36	6.06
新产品 ¹⁾	200	10	10.9	11.3	11.1

注: 1) 新产品系指改用 KDNBF 装药的电爆管, 以下同。

铅板凹坑试验表明新产品的威力也大于引进产品。

新产品试验结果表明,在电爆管中用KDNBF作主装药是可行的。但是压力过大,后经试验将KDNBF的用量调整为150mg左右时,压力能符合 (6.08 ± 0.51) MPa的要求。

由于电爆管外形尺寸和结构不得改动,主装药腔体容积也固定不变,故用KDNBF作主装药时,松装装满腔体需要180mg,这样大的装药量必然导致压力过大。另外,KDNBF呈粉状,不易装药。为解决这两个问题,我们对KDNBF进行造粒。

经过试验,选定了一种粘结剂。KDNBF经过造粒后呈颗粒状,改善了装药工艺。粘结剂的加入也减少了药剂爆燃后的气体压力。粘结剂含量不同对产品爆燃时压力的影响见表2。

表2 粘结剂含量对压力的影响

Table 2 Effects of binder content on the firing pressure

粘结剂含量 (%)	药量 (mg)	数量 (个)	最大压力 (MPa)	最小压力 (MPa)	平均压力 (MPa)
3	180	10	8.92	8.11	8.41
5	180	10	6.48	5.88	6.08
8	180	10	6.28	5.38	5.67

试验结果表明,粘结剂含量增加,爆燃后产生气体的压力减小。当粘结剂含量为5%时,新产品满足技术指标要求。

将KDNBF作为点火药头,造粒的KDNBF作为主装药的新电爆管,按产品技术指标要求进行测定,结果全部达标。

与引进产品比较,新产品有以下优点:

- (1) 新产品只用一种药剂,制备工艺简单,再现性好,提高了药剂的合格率,成本低。
- (2) 新产品作用时间短,精度高。如在5A电流作用下,新产品作用时间少于5ms,而引进产品的作用时间一般为5~10ms。
- (3) 新产品的压力精度也比引进产品的高。如表3所示。

表3 两种电爆管压力测定结果比较

Table 3. Firing pressure comparison for two kinds of electric squib

电爆管	主装药药量 (mg)	数量 (个)	最大压力 (MPa)	最小压力 (MPa)	平均压力 (MPa)	标准偏差 (MPa)
引进产品	200	10	5.38	5.17	6.08	3.1
新产品	180	30	6.48	5.88	6.08	1.2

此外,当电爆管作用后,哈龙灭火瓶封口的盲板被炸开。解剖发现,新产品的炸孔孔径比引进产品的要均匀圆滑。

4.2 在点火具中试用

图2是某型号点火具。装填的引燃药为氯酸钾(KClO_3)/硫氰酸铅($\text{Pb}(\text{CNS})_2$)。由于

混制不均匀,发火电流往往达不到技术指标要求。现改用 KDNBF 作为引燃药进行试验。

表 4 给出点火具装配工艺及 KDNBF 和 $\text{KClO}_3/\text{Pb}(\text{CNS})_2$ 分别为引燃药时性能测定的结果。

表 4 点火具装配工艺与性能测定结果

Table 4 Assembling conditions and properties of igniter

工 艺 参 数	引燃药	KDNBF	$\text{KClO}_3/\text{Pb}(\text{CNS})_2=55/45$
	药量/(mg)	50	50
	压药压力/(MPa)	21.2	21.2
	桥丝规格	6J20 50 μm	6J20 50 μm
	桥丝电阻值/(Ω)	$\bar{R}=1.1$	$\bar{R}=1.1$
测 试 项 目	50%发火电流/(mA)	490 $\pm$ 11.1	535 $\pm$ 31.1
	安全电流/(mA)	455 $\pm$ 15.8	431 $\pm$ 31.1
	99.9%发火电流/(mA)	531	652
	安全电流/(mA)	511.9	588
	0.01%发火电流/(mA)	449	418
	安全电流/(mA)	398.3	381

注: 1) 表中误差为标准偏差。

试验结果表明, KDNBF 作为引燃药的点火具能达到产品发火电流技术指标要求。两者相比, 用 KDNBF 作引燃药的点火具, 其发火电流精度高一些。

KDNBF 作为引燃药能引燃点火具中 B/KNO_3 点火药, 产品全项性能试验全部达到该点火具的技术指标要求。

5 结 论

5.1 从三种不同的原料都可制得二硝基苯并氧化呋咱, 推荐采用苦基氯为原料的方法。

5.2 二硝基苯并氧化呋咱钾是一种易点火, 产气性好的新型弱起爆药。

5.3 二硝基苯并氧化呋咱钾在电爆管和点火具中的应用研究是成功的。

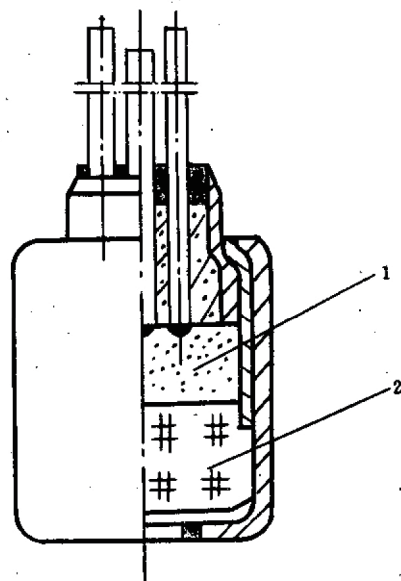


图 2 点火具

1——引燃药; 2——点火药。

Fig. 2 Igniter

1——Firing powder, 2——Ignition composition.

参 考 文 献

- 1 美国军事标准 MIL-P50486(MU), Potassium Dinitrohydroxy Hydrobenzofuroxan (For use in Ammunition). 19 March, 1971.
- 2 艾鲁群. 国外火工品手册(药剂和试验). 国家机械工业委员会兵器标准化研究所出版, 1988. 83~86
- 3 鲁明久, 刘鸿. 4,6-二硝基苯并氧化呋咱的制备和性能. 兵工学报(火化工分册), 1982(3): 12~14
- 4 唐玉海, 于天义. 制备二硝基苯并氧化呋咱的新方法. 火工品, 1994(3): 38~39
- 5 赖一才. KDNBF 分子结构的研究. 兵工学报(火化工分册 火工品专集), 1985(1): 15~20

PREPARATION AND APPLICATION
OF POTASSIUM DINITROBENZOFUROXAN

Ren Zhiqi Yu Tianyi Xu Biying

(The 213th Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061)

ABSTRACT Three ways for synthesis of 4,6-dinitrobenzofuroxan are discribed, and the preparation method of potassium 4,6-dinitrobenzofuroxan and its application in initiating devices are discussed as well.

KEYWORDS picryl chloride, dinitrobenzofuroxan, potassium dinitrobenzofuroxan, electric squib, igniter.