

文章编号: 1006-9941 (2017)09-0732-06

4,6-二硝基-7-氧-苯并氧化呋咱钾一水合物 (KDNP · H₂O) 的合成、晶体结构与性能

张诗欣, 盛涤伦, 朱雅红, 倪德斌, 徐栋, 于国强

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅 (LTNR) 的主要缺点是静电感度过高以及含铅对人体、环境造成危害。为了寻找 LTNR 的替代物, 采用两步法合成了 4,6-二硝基-7-氧-苯并氧化呋咱钾一水合物 (KDNP · H₂O)。利用溶剂蒸发法获得了该化合物的单晶。利用元素分析、红外光谱法、核磁共振氢/碳谱法和单晶 X-衍射对其结构进行了表征。按国军标 GJB-5891 测试了其感度, 计算了爆热。根据 Kamlet-Jacobs 方程计算了该化合物的爆轰参数。结果表明, 该晶体为三斜晶系, 空间群为 *P*-1, 有一个结晶水。该起爆药撞击感度为 21.3 cm, 静电感度为 0.69 J, 摩擦感度为 56%, 火焰感度为 24.7 cm, 爆热为 3.50 kJ · g⁻¹, 爆速为 6.77 km · s⁻¹, 爆压为 21.25 GPa, 显示 KDNP · H₂O 是一种无铅安全环保的起爆药。

关键词: 4,6-二硝基-7-氧-苯并氧化呋咱钾一水合物 (KDNP · H₂O); 晶体结构; 爆轰性能; 起爆药

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.006

1 引言

2, 4, 6-三硝基间苯二酚铅 (斯蒂芬酸铅, LTNR) 是目前使用最广泛的军用起爆药, 火焰感度高^[1-3], 但同时其静电感度高, 容易产生静电积聚, 常常造成静电火花放电而发生爆炸事故^[4-5], 并且其含有的重金属铅会严重危害环境及人体健康, 因此寻找新型高性能并且无铅的安全起爆药以替代 LTNR 具有重大的现实意义^[6]。2011 年, 美国率先研制了无铅型起爆药 (4,6-二硝基-7-氧-苯并氧化呋咱钾)^[7] (KDNP), 报道其具有耐热性好 (分解温度 285 °C)、易于制备、安全 (撞击感度、摩擦感度、静电感度均优于 LTNR)、环境友好的特点, 同时符合 NAVSEAINST 8020.5C^[8] 的军用标准, 具有良好的军事应用前景^[9]。目前国内对这种新型起爆药相关研究尚少。本课题组已对 KDNP 的合成、结构与性能进行了相关研究^[10], 在对 KDNP 的性能评估中发现, KDNP 常常会以稳定的结晶水化合物 KDNP · H₂O 的形式出现, 晶体构型为 *P*-1, 这与外国文献^[9]报道的 *P*2₁/c 结构不同。为了对 KDNP · H₂O 的性质进行初步探讨,

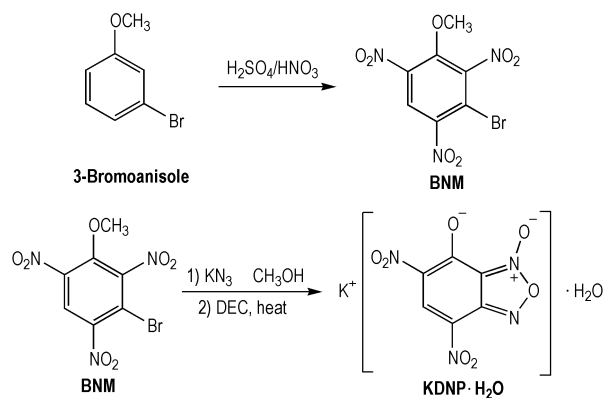
本研究培养了 KDNP · H₂O 单晶并获得其晶体学数据, 按国军标方法测试了其感度, 利用量子化学的计算方法对爆轰性能进行了理论预测。

2 实验部分

2.1 KDNP · H₂O 的合成

2.1.1 反应原理

KDNP · H₂O 的合成步骤 (Scheme 1) 主要分为两步: 第一步硝化 3-溴苯甲醚得到中间体 3-溴-2,4,6-三硝基苯甲醚; 第二步参考文献^[9]的实验方法, 将中间体 3-溴-2,4,6-三硝基苯甲醚溶解在甲醇溶液中并与叠氮化钾发生取代反应, 叠氮基取代溴。然后此



Scheme 1 The synthetic approach of KDNP · H₂O

收稿日期: 2017-02-22; 修回日期: 2017-04-19

作者简介: 张诗欣 (1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事新型火工药剂技术的研究。e-mail: 17602971618@163.com

通信联系人: 盛涤伦 (1956-), 男, 研究员, 主要从事新型起爆药研究应用与开发工作。e-mail: shengdilun@163.com

中间体在碳酸二乙酯(DEC)溶液中热解形成苯并氧化呋喃环。

2.1.2 试剂与仪器

主要试剂: 3-溴苯甲醚, 北京百灵威科技有限公司; 发烟硝酸和浓硫酸, 西安福晨化学试剂有限公司; 丙酮和异丙醇, 四川西陇化工有限公司; 无水乙醇, 西安化学试剂厂; 甲苯, 成都科龙化工试剂厂; 甲醇, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 叠氮化钾, SIGMA-ALORICH 公司; 碳酸二乙酯, 国药集团化学试剂有限公司, 以上试剂均为分析纯。

主要仪器: 国华 HJ-3 型恒温磁力搅拌器, 常州国华电器有限公司; SHB-III 型循环水式多用真空泵、RE-5299 型旋转蒸发仪, 巩义市予华仪器有限责任公司; DU-80L 型隔油式培养箱, 金坛市华城恒磊实验仪器厂; JHS-1190 型电子恒速搅拌器, 杭州市仪表电机厂; WKY-SX 型电子节能控温仪, 郑州长城科工贸有限公司; DSC TA Q2000 测试仪, TA 公司; VHX-100 数码显微镜, 基恩士公司; SMART-APEXIIICCD 型单晶衍射仪, 德国布鲁克公司。

2.1.3 实验

2.1.3.1 3-溴-2,4,6-三硝基苯甲醚的制备

在 100 mL 三口圆底烧瓶中加入浓硫酸 9 mL, 放入冰箱冷藏 0.5 h 左右, 置于冰水浴中, 再缓慢加入发烟硝酸 6 mL。开启磁力搅拌, 向反应瓶中缓慢滴加 3 g(0.016 mol) 3-溴苯甲醚, 滴加完毕后保持反应温度在 0~5 °C 内反应 0.5 h。后升高温度至 50~60 °C, 反应 2~3 h。停止加热和搅拌, 自然冷却到室温, 得到无色溶液且分层。将该溶液缓慢倒入冰水混合液中, 边倒边用玻璃棒搅拌冰水混合物。迅速有大量的黄色固体析出。过滤, 水洗。将得到的黄色固体溶于 13 mL 丙酮中, 加入 5 mL 无水乙醇冷却结晶后旋转蒸发得黄色晶体 2.315 g。收率 77.1%。

¹H NMR (Acetone-*d*₆, 500 MHz) δ: 9.00(1H), 4.33(3H); IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3094, 1603, 1584, 1557, 1392, 1341, 727, 640; Anal. calcd. for C₇H₄O₇N₃Br: C 26.095, N 13.047, H 1.243; found: C 26.260, N 12.450, H 1.041。

2.1.3.2 4,6-二硝基-7-氧-苯并氧化呋喃钾一水化物(KDNP·H₂O)的制备

参照文献[9]的方法进行实验。将 2.32 g(0.007 mol) 3-溴-2,4,6-三硝基苯甲醚溶于 40 mL 甲醇中, 加入 1.28 g(0.016 mol) 叠氮化钾, 于 90 °C 回流加热 1 h。得到橙黄色溶液, 缓慢冷却, 旋转蒸发

移去甲醇, 得到橙黄色的固体。该固体用最小量的丙酮溶解后过滤, 得到亮黄色的滤液, 旋转蒸发此滤液除去丙酮。将得到的产物溶于 40 mL 碳酸二乙酯中, 加热回流至 150 °C 2h, 缓慢冷却至室温, 冰水浴冷却 0.5 h 后过滤, 用异丙醇反复洗涤多次, 在室温下自然烘干。该产物加入到 80 mL 的丙酮中, 加热至 50 °C。快速加入 90 mL 40 °C 的热甲苯溶液, 溶液变浑浊得到橙黄色的 KDNP·H₂O 溶液。缓慢冷却至室温后用冰水浴冷却至 0 °C 左右, 过滤, 异丙醇洗涤多次, 60 °C 烘干。得到产物 0.83 g, 收率 63.83%。

¹H NMR (Acetone-*d*₆, 500 MHz) δ: 9.02(1H), 2.05(2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 161.69, 148.33, 135.19, 127.54, 115.18, 111.41; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3589, 1645, 1576, 1527, 1474, 1373, 1342, 1299, 1237, 1127, 1022, 995, 916, 829, 811, 785, 752, 729, 698; Anal. calcd. for C₆H₃KN₄O₈: C 24.165, N 18.787, H 1.014; found: C 25.260, N 18.030, H 0.740。

2.2 KDNP·H₂O 的单晶培养与结构测试

2.2.1 单晶培养

将一定量的 KDNP·H₂O 溶解在去离子水中, 配制成饱和溶液, 过滤得到亮黄色透明溶液, 将滤液自然蒸发 20 d 左右, 得到亮黄色块状单晶 KDNP·H₂O 用于结构测定, 如图 1 所示。

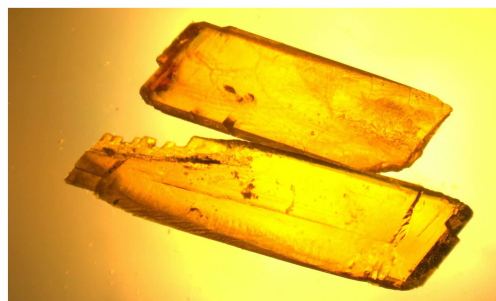


图 1 数码显微镜下的晶体形貌(100×)

Fig. 1 Crystalline morphology of video microscope(100×)

2.2.2 晶体结构的测定

选取 0.37 mm×0.25 mm×0.18 mm 的晶体, 采用德国布鲁克 SMART-APEXIIICCD 型单晶衍射仪, 以石墨单色器单色化的 MoK α 射线($\lambda=0.071073\text{ nm}$)为光源, 在 296(2) K, $1.93^\circ\leq\theta\leq 25.10^\circ$, 通过 ω - θ 扫描方式收集 2905 个衍射点, 其中 2118 个独立衍射点 [$R_{\text{int}}=0.0106$], 所有强度数据进行 L_p 因子及经验吸收校正。晶体结构通过直接法由 SHELX-97 解析得到, 并由全矩阵最小二乘法精修由软件精修程序

SHELX-97 完成。非氢原子由直接法获得, 氢原子通过理论加氢获得。详细参数见表 1。

表 1 KDNP · H₂O 的晶体结构数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for KDNP · H₂O

complex	KDNP · H ₂ O
formula	C ₆ H ₃ KN ₄ O ₈
formula mass	298.22
temperature /K	296(2)
crystal system	triclinic
space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	4.567(1)
<i>b</i> /Å	10.617(2)
<i>c</i> /Å	11.769(3)
α /(°)	115.545(3)
β /(°)	95.629(3)
γ /(°)	91.429(3)
<i>V</i> /Å ³	511.0(2)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> /g · cm ⁻³	1.938
reflections collected	2905
unique reflections	2118
<i>R</i> _{int}	0.0106
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ¹⁾	0.0343
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ²⁾	0.1075
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0398
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1261
GOF on <i>F</i> ²	1.017
completeness (data)	0.975

Note: 1) $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

2) $wR_2 = [\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \sum w[(F_o)^2]]^{1/2}$.

3 结果与讨论

3.1 KDNP · H₂O 的晶体结构

KDNP · H₂O 晶体属于三斜晶系, 空间群 *P*-1, *Z* 值为 2, 其结构及晶胞堆积如图 2 和图 3 所示。

结合图 2 图 3 可以看到, KDNP · H₂O 的晶胞结构中有两个分子片段层。这两个片段层是平行但不重合分布。每一个分子片段层是零维结构, 由苯并氧化呋喃环、K⁺、H₂O 分子组成。K⁺ 分别与苯环骨架上 C(6) 位上的 O(5) 原子、氧化呋喃环骨架 N(3) 位上的 O(6) 原子、硝基 N(1) 位上的 O(1) 原子、硝基 N(2) 位上的 O(3) 原子, 水分子中的 O(7) 原子以及相邻晶胞中的 K(1)—O(1)、K(1)—O(7)、C(6)—O(5) 原子相连。

部分键长键角数据列于表 2 ~ 表 3。

由于苯并氧化呋喃环分子大 π 键的形成、共轭效应的出现, 导致整个分子中平均 C=N, C=C 键的键长 (1.326, 1.408 Å) 比常规 C=N, N=N 键长 (1.270, 1.340 Å) 长, 而 C—C 键的键长 (1.432 Å) 比一般 C—C 键的键长 (1.540 Å) 短, C=N, C=C、C—C 键长也趋于平均化。KDNP · H₂O 的六元环骨架原子形成的键角在 109 ~ 128° 变化, 键角偏离 120°, 表明该六元环骨架内存在一定的张力。由于双键包含的电子较多, 斥力较单键大, 结果使分子内包含多重键的夹角增大, 单键间的夹角变小, 即 C(4)—C(5)—C(6)、C(1)—C(2)—C(3)、C(2)—C(1)—C(6) 键角的增大, C(3)—C(4)—C(5) 键角的减小。而 C(1)—C(6)—C(5) 键角的减小则是由于 C(1)—C(6)、C(5)—N(3) 的双键形成共轭结构, 电子云部分重叠, 在环张力的作用下减小 (C(2)—C(3)—C(4) 键角减小也是由于类似的原因); KDNP · H₂O 的呋喃环骨架原子形成的键角在 106° ~ 112° 内变化, 键角偏离 120° (正常 *sp*² 杂化) 而接近于正五边形的内角 108°。这表明呋喃环内存在一定张力, 同样由单双键的原因使得键角增大和减小。由此分析, KDNP · H₂O 分子内存在张力。

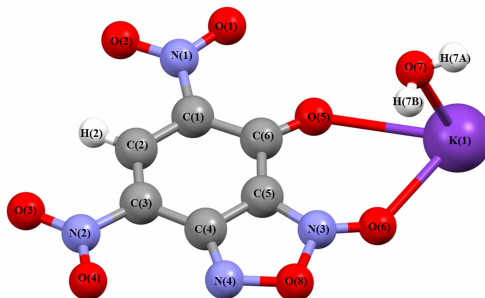


图 2 KDNP · H₂O 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure for KDNP · H₂O

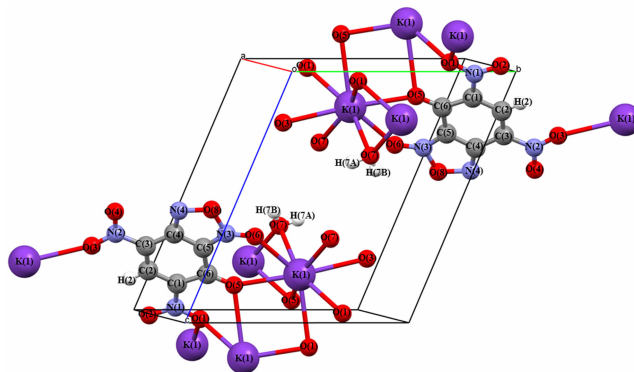


图 3 KDNP · H₂O 的晶胞堆积

Fig. 3 Packing diagram of KDNP · H₂O

表 2 KDNP·H₂O 的部分键长

Table 2 Selected bond lengths for KDNP·H₂O

bond	length/Å	bond	length/Å
N(1)—O(1)	1.238(3)	C(1)—C(6)	1.445(3)
N(1)—O(2)	1.233(3)	C(2)—C(3)	1.371(3)
N(2)—O(3)	1.226(3)	C(3)—C(4)	1.425(3)
N(2)—O(4)	1.227(3)	C(4)—C(5)	1.426(3)
N(3)—C(5)	1.332(3)	C(5)—C(6)	1.470(3)
N(4)—C(4)	1.320(3)	C(2)—H(2)	0.9300(0)
C(1)—C(2)	1.407(3)		

表 3 KDNP·H₂O 的部分键角

Table 3 Selected bond angle for KDNP·H₂O

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
C(1)—C(2)—C(3)	123.30(20)	N(4)—O(8)—N(3)	108.43(15)
C(2)—C(3)—C(4)	119.04(19)	O(6)—K(1)—O(5)	63.19(5)
C(3)—C(4)—C(5)	116.74(19)	O(6)—K(1)—O(7)	71.66(6)
C(4)—C(5)—C(6)	127.33(19)	O(5)—K(1)—O(7)	71.15(6)
C(1)—C(6)—C(5)	109.88(18)	K(1)—O(7)—H(7A)	97.00(300)
C(2)—C(1)—C(6)	123.06(20)	K(1)—O(7)—H(7B)	101.00(200)
N(4)—C(4)—C(5)	111.53(19)	C(6)—O(5)—K(1)	140.11(15)
N(3)—C(5)—C(4)	107.18(18)	N(3)—O(6)—K(1)	133.84(14)
C(5)—N(3)—O(8)	106.76(16)	H(7A)—O(7)—H(7B)	100.00(400)
C(4)—N(4)—O(8)	106.10(16)		

3.3 KDNP·H₂O 的性能测试与预估

3.3.1 KDNP·H₂O 的热性能

试验温度为常温 ~ 500 ℃, 升温速率为 10 ℃·min⁻¹, 在氮气保护下, 测试样品的 DSC 分解曲线, 结果如图 4 所示。从图 4 可看出, 其分解放热过程始于 227.00 ℃, 峰顶温度为 267.62 ℃, 分解终于 277.00 ℃。

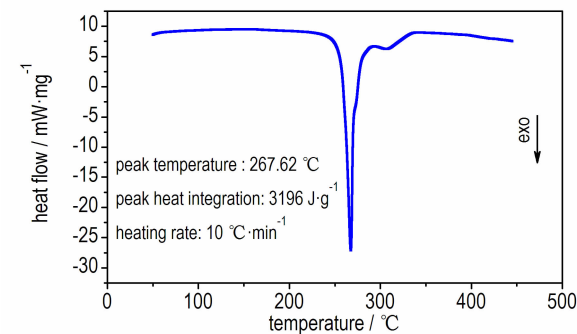


图 4 KDNP·H₂O 的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of KDNP·H₂O

3.3.2 KDNP·H₂O 的感度性能测试

按照 GJB-5891.22-2006^[11]、GJB-5891.24-2006^[12]、GJB-5891.27-2006^[13] 以及 GJB-5891.25-2006^[14], 测试了所制备的 KDNP·H₂O 的撞击感度、摩擦感度、静电感度和火焰感度。撞击感度的测试条件为 20 mg 药量, 800 g 落锤, 试验 30 发; 摩擦感度测试条件为 70°摆角, 1.23 MPa, 20 mg 药量, 两组平行试验, 试验 50 发; 静电感度测试条件为电容 0.22 μF, 电极间隙 1.0 mm, 串联电阻 100 kΩ, 药量 25 mg, 试验 30 发; 火焰感度测试条件为 20 mg 药量, 试验数 30 发。按以上测试条件同时测得 LTNR 撞击感度、静电感度和火焰感度, KDNP·H₂O 与 LTNR 感度结果对比见表 4。

表 4 KDNP·H₂O 与 LTNR 的感度结果对比

Table 4 Comparison of sensitivity results for KDNP·H₂O and LTNR

primary explosives	impact sensitivity <i>H</i> ₅₀ /cm	electrostatic sensitivity <i>E</i> ₅₀ /J	friction sensitivity /%	flame sensitivity /cm
KDNP·H ₂ O	21.3	0.69	56	24.7
LTNR	14.7	0.40	52 ^[15]	39.3

由表 4 可见, 所制备的 KDNP·H₂O 的撞击感度比 LTNR 明显钝感、静电感度比 LTNR 钝感 72.50%, 摩擦感度与 LTNR 相当, 而火焰感度比 LTNR 钝感 37.15%, 即撞击感度、静电感度钝感, 摩擦感度相当, 而火焰感度略有不足, 综合性质优于 LTNR。

3.3.3 爆轰性质的理论预测

采用 Dmol3 中的 GGA-PBE 算法对 KDNP·H₂O 晶体结构进行计算, 得到分解热量 *X* 为 0.70 kcal/g (1 kcal=4.18 kJ), 代入文献[16]的线性回归方程 (*Y*=1.127*X*+0.046) 计算爆热 *Y* 为 0.83 kcal/g (即 3.50 kJ·g⁻¹), 进而由广义 Kamlet-Jacobs 公式^[17] 计算爆速为 6.77 km·s⁻¹, 爆压为 21.25 GPa。

$$D=1.01\Phi^{1/2}(1+1.30\rho)$$

$$\rho=1.558\Phi\rho^2$$

$$\Phi=31.68N(MQ)^{1/2}$$

式中, *D* 为爆速, km·s⁻¹; *p* 为爆压, GPa; Φ 为示性参数; ρ 为药剂密度, g·cm⁻³; *N* 为每克炸药爆轰生成气体的物质的量, mol·g⁻¹; *M* 为气体产物的平均摩尔质量, g·mol⁻¹; *Q* 为药剂的爆热, kJ·g⁻¹。

4 结 论

(1) 通过硝化反应、叠氮基取代溴, 然后热解邻硝

基叠氮苯,合成得到了 KDNP,并发现 KDNP 是带一个结晶水的化合物 $\text{KDNP} \cdot \text{H}_2\text{O}$,结晶属于三斜晶系, $P-1$ 空间群。

(2) $\text{KDNP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的撞击感度 H_{50} 为 21.3 cm,静电感度 E_{50} 为 0.69 J,摩擦感度为 56%,火焰感度为 24.7 cm,综合性质优于 LTNR。

(3) $\text{KDNP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的理论爆轰参数为:爆热 $3.50 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 、爆速 $6.77 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 、爆压 21.25 GPa。

上述结果表明,该起爆药在撞击感度、静电感度性能方面优于 LTNR,是一种无铅安全环保、感度性能优异的起爆药。

参考文献:

- [1] 张建国, 张同来. 三硝基间苯二酚铅发展概况[J]. 火工品, 1999(2): 33-38.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai. The survey and development of lead trinitroresorcinat [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1999(2): 33-38.
- [2] 劳允亮, 盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011: 107.
LAO Yun-liang, SHENG Di-lun. The science of initiating explosives and relative composition[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011: 107.
- [3] 韦爱勇. 单质与混合火工药剂[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2014: 111-112.
WEI Ai-yong. Simplex and Mixed Pyrotechnics[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2014: 111-112.
- [4] 周铭锐, 李志敏, 张同来, 等. 火工药剂静电积累量的测试[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 244-248.
ZHOU Min-rui, LI Zhi-min, ZHANG Tong-lai, et al. Electrostatic accumulation test of initiating explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 244-248.
- [5] 黄业令. 含能材料静电起电积累特性研究[D]. 中北大学, 2016: 2-3.
HUANG Ye-ling. Research on energetic materials electrostatic electrification characteristics [D]. North University of China, 2016: 2-3.
- [6] 盛涤伦, 朱雅红, 陈利魁. 绿色火工含能材料的发展与评述[C] // 中国科协年会. 2014: 1-7.
SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, CHEN Li-kui. Development and comment on green loading materials for initiating devices[C] // The sixteenth session of the annual meeting of the association of China. 2014: 1-7.
- [7] 任晓雪, 柏席峰, 彭翠枝, 等. 国外新型火工药剂安全技术研究进展[J]. 爆破器材, 2013(5): 43-47.
REN Xiao-xue, BAI Xi-feng, PENG Cui-zhi, et al. latest achievements and application status of foreign pyrotechnics safety technologies[J]. *Explosive Materials*, 2013(5): 43-47.
- [8] NAVSEAINST 8020.5C. Qualification and final(type) qualification procedures for Navy Explosives [S]. C. Peletski, SEA 91MH2 Naval Sea Systems Command Insensitive Munitions Office 2531 Jefferson Davis Highway Arlington, VA 22242-5160.
- [9] Fronabarger J W, Williams M D, Sanborn W B, et al. KDNP-A lead free replacement for lead styphnate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 459-470.
- [10] 张诗欣, 盛涤伦, 朱雅红, 等. KDNP 与 $\text{KDNP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量子化学研究[J]. 火工品, 2016(6): 48-52.
ZHANG Shi-xin, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. The properties prediction of KDNP and $\text{KDNP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ by using quantum chemistry calculation[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2016(6): 48-52.
- [11] GJB5891.22-2006. 机械撞击感度试验[S]. 国防科学技术工业委员会, 2006.
GJB5891.22-2006. Test method of loading material for initiating explosive device-part 22: mechanical impact sensitivity test[S]. Commission on Science, Technology, and Industry for National Defense, 2006.
- [12] GJB5891.24-2006. 摩擦感度试验[S]. 国防科学技术工业委员会, 2006.
GJB5891.24-2006. Test method of loading material for initiating explosive device-part 24: friction sensitivity test[S]. Commission on Science, Technology, and Industry for National Defense, 2006.
- [13] GJB5891.27-2006. 静电火花感度试验[S]. 国防科学技术工业委员会, 2006.
GJB5891.27-2006. Test method of loading material for initiating explosive device-part 27: electrostatic spark sensitivity test[S]. Commission on Science, Technology, and Industry for National Defense, 2006.
- [14] GJB5891.25-2006. 火焰感度试验[S]. 国防科学技术工业委员会, 2006.
GJB5891.25-2006. Test method of loading material for initiating explosive device-Part 25: Sensitivity to flame test[S]. Commission on Science, Technology, and Industry for National Defense, 2006.
- [15] 张至斌, 尹磊, 李彤, 等. 新型绿色起爆药 1,1'-二羟基-5,5'-连四唑钾的晶体结构及性能研究[J]. 含能材料, 2016(12): 1173-1177.
ZHANG Zhi-bin, YIN Lei, LI Tong, et al. Crystal structure and properties of a novel green initiation explosive dipotassium 5, 5'-bis(tetrazole-1-oxide) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016(12): 1173-1177.
- [16] Bushuyev O S, Brown P, Maiti A, et al. Ionic Polymers as a new structural motif for high-energy-density Materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1422-1425.
- [17] Zhang H, Zhang M, Lin P, et al. A highly energetic N-rich metal-organic framework as a new high-energy-density material[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(3): 1141-1145.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Potassium 7-Hydroxy-4, 6-dinitrobenzofuroxan Monohydrate (KDNP·H₂O)

ZHANG Shi-xin, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, NI De-bin, XU Dong, YU Guo-qiang

(The Institute of Shaanxi Applied Physics and Chemistry, Xi'an 710061, China)

Abstract: The main disadvantages of lead 2, 4, 6-trinitroresorcinat (LTNR) are too high electrostatic sensitivity and the harm to the human body and the environment caused by lead. In search of a replacement for LTNR, potassium 4,6-dinitro-7-oxygen-benzofuroxan monohydrate(KDNP·H₂O) was synthesized by two-step method. The single crystal of the compound was obtained by solvent evaporation method. Its structure was characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, ¹H NMR/¹³C NMR spectroscopy and X-ray single-crystal diffraction. Its sensitivities were measured according to the Chinese military standard test method GJB-5891. The heat of detonation was calculated. The detonation parameters of the compound were calculated by Kamlet-Jacobs equations. Results show that the crystal is triclinic, space group *P*-1 with one crystal water. For this primary explosives, the impact sensitivity (*H*₅₀) is 21.3 cm, the electrostatic sensitivity (*E*₅₀) is 0.69 J, the friction sensitivity is 56%, the flame sensitivity is 24.7 cm, the heat of detonation is 3.50 kJ·g⁻¹, the detonation velocity is 6.77 km·s⁻¹ and detonation pressure is 21.25 GPa, revealing that KDNP·H₂O is a primary explosives with lead-free, safe and environmental protection.

Key words: potassium 4,6-dinitro-7-oxygen-benzofuroxan monohydrate (KDNP·H₂O); crystal structure; detonation performance; primary explosives

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.006



《含能材料》“损伤与点火”征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部