

以苯环为母体的耐热炸药的研究进展

张梦娇¹, 邹芳芳¹, 张行程^{2*}, 胡文祥^{1,3,4*}

¹武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉

²信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳

³北京神剑天军医学科学院京东祥鹤微波化学联合实验室, 北京

⁴中国人民解放军战略支援部队航天系统部, 北京

Email: *zxc791114736@163.com, *huwx66@163.com

收稿日期: 2020年9月11日; 录用日期: 2020年9月22日; 发布日期: 2020年9月29日

摘要

本文详细介绍了常用单质耐热炸药三氨基三硝基苯(TATB)、2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS)、2,6-双(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)等的性能、合成工艺和优缺点。分三大类介绍了近5年来以苯环为母体的高温耐热炸药的研究进展, 列举了具有良好应用前景的高温耐热炸药, 如5,5'-二(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-(1,3,4-恶二唑)(TKX-55)、2-氟-1,3,5-三氨基-4,6-二硝基苯(ZXC-8)、PYX的羟胺盐等。最后阐述了耐热炸药的研究现状。

关键词

耐热炸药, 热稳定性, 爆轰性能, 苯环

Progress in Heat-Resistant Explosives with Benzene Ring as Matrix

Mengjiao Zhang¹, Fangfang Zou¹, Xingcheng Zhang^{2*}, Wenxiang Hu^{1,3,4*}

¹School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang Henan

³Jingdong Xianghu Microwave Chemistry Union Laboratory, Beijing Shenjian Tianjun Academy of Medical Sciences, Beijing

⁴Aerospace Systems Division, Strategic Support Troops, Chinese People's Liberation Army, Beijing

Email: *zxc791114736@163.com, *huwx66@163.com

Received: Sep. 11th, 2020; accepted: Sep. 22nd, 2020; published: Sep. 29th, 2020

*通讯作者。

Abstract

The performance, synthesis process, advantages and disadvantages of commonly used elemental heat-resistant explosives 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB), 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene (HNS), 2,6-hexanitrodiphenyl-amine-3,5-dinitropyridine (PYX) are introduced in detail. Three major categories were divided to introduce the research progress of high-temperature and heat-resistant explosives with benzene ring as the matrix in the past five years. High-temperature heat-resistant explosives with good application prospects are listed, such as 5,5'-bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole)(TKX-55), 2-Fluoro-1,3,5-triamino-4,6-dinitrobenzene(ZXC-8), PYX hydroxylamine salts, etc. Finally, the research status of heat-resistant explosives is expounded.

Keywords

Heat-Resistant Explosive, Thermal Stability, Detonation Performance, Benzene

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

耐热炸药是指经受长时间高温贮存后仍能有效起爆的一类炸药，这类炸药都具有较高的熔点或热分解温度点[1]，一般熔点或热分解温度在 300℃以上。因此通常简单地以熔点或热分解温度作为判断耐热炸药的依据，已被广泛应用于非常规油气开发和外层空间的探索中。随着航空航天和对非常规油气资源开采中安全需求的不断发展，对耐热炸药的要求也越来越高。国内外大量研究人员已对耐热炸药的合成及其性能进行了广泛的研究，追求在高热稳定条件下具有高爆轰性能的耐热炸药。1863年，Wilbrand报道了2,4,6-三硝基甲苯(TNT)的合成[2] [3]，自此开启了人类合成单质炸药的新纪元。一代又一代的专家和学者通过不懈的努力，合成出大量的单质炸药。2015年，周杰文等指出，考虑其性能、成本等因素，常用的耐热炸药只有PYX、HNS、TATB [4]。本文仅对PYX、HNS、TATB三种耐热炸药和近五年来获得的热分解温度超过或接近300℃的耐热炸药进行了概括和总结，力求为今后设计和合成新型耐热炸药提供借鉴。

2. 常用耐热炸药

2.1. 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯

Jackson 等于 1888 年首次报道了用 1,3,5-三溴-2,4,6-三硝基苯与氨的醇溶液反应制备 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)的方法，这时 TATB 并没有被作为炸药来使用。随着对 TATB 性能越来越深入的研究，作为高性能耐热炸药越来越被人们所接受。TATB 的密度 $\rho = 1.937 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，热分解温度 $T_d = 375^\circ\text{C}$ ，爆速 $D = 7.85 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ [5]。TATB 也是非常钝感的，俗称“木头炸药”，特性落高 $H_{50} \geq 320 \text{ cm}$ (2.5 kg)，有着非常重要的应用，如用作核武器起爆药和油气井开采用民用射孔弹等领域。按所取原料的不同将 TATB 的合成划分为含氯 TATB (包括含溴)和无氯 TATB 两种合成方法。

早期的 TATB 合成都是采用含氯(溴) TATB 的合成方法，以均三氯苯(或均三溴苯)为原料，经高温硝化制得中间体 1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(或 1,3,5-三溴-2,4,6-三硝基苯)，再将中间体与氨的醇溶液反应得

到产物 TATB。由于 TATB 中含有少量含氯(溴)等副产物[6] [7], TATB 的溶解性又非常差而难以除去, 导致 TATB 纯度不高, 稳定性较差。

为解决 TATB 中含氯化物对其热稳定性的影响, Mieczyslaw Makosza [8] 等于 1987 年采用 VNS 成功合成了具多胺基多硝基的芳香化合物 TATB。所采用的原料非常易得, 工艺简单, 反应条件温和, 但合成成本加大[9], 合成路线如图 1。

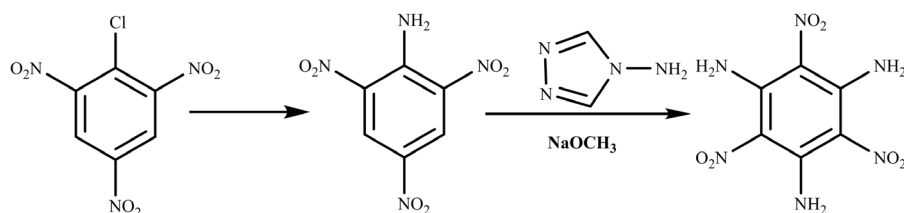


Figure 1. Synthesis of TATB
图 1. TATB 合成路线

2.2. 2,6-双(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶

2,6-双(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)的热分解温度达到 360°C [10], 特性落高为 63 cm (2.5 Kg 落锤), 密度为 $1.77\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速也达到 $7450\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。国内外都采用以苦基氯和二氨基吡啶为主要原料经缩合、100% 硝酸硝化等反应来制备的, 合成路线如图 2 [11]。PYX 为针状晶体[12] [13], 成形性差, 起爆感度低。国外采用 DMSO 为溶剂, 重结晶制备立方体、球形晶体, 能改善成形性和起爆感度。国内使用浓硝酸进行重结晶, 由于 PYX 成形性及感度的缺陷, 目前仅被用于石油射孔弹等领域。

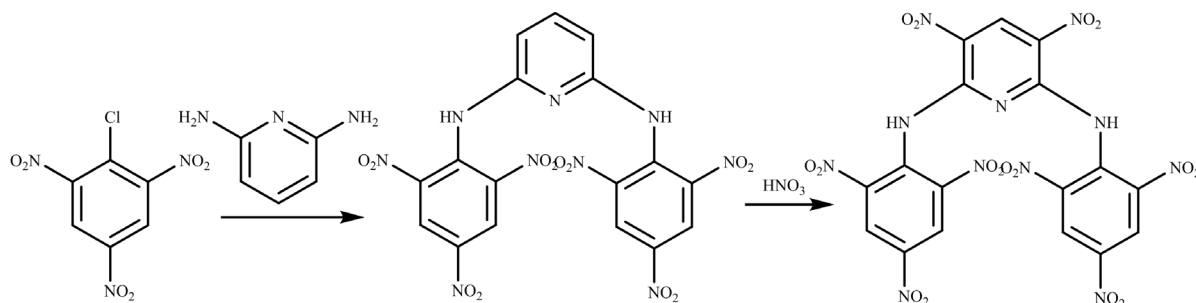


Figure 2. Synthesis of PYX
图 2. PYX 合成路线

2.3. 2,2',4,4',6,6'-六硝基芪

2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS), 密度 $1.74\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 热分解温度为 318°C , 黄色晶体, 爆速 $7240\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 是一种性能较好的耐热炸药。HNS 可与其他粘结剂制成新型混合炸药, 炸药威力得以提高。由于 HNS 良好的起爆性能和较好的成形性, 使其广泛应用于航天火工品, 军民两用导爆索, 射孔弹、TNT 晶型改进剂等领域[14]。1964 年, Shipp 等[15]首次报道了用溶解于四氢呋喃-甲醇混合溶液中的 TNT 与碱性次氯酸盐水溶液反应制备六硝基芪的合成方法。该方法具有操作简便, 反应迅速等特点。但是产物收率较低, 且溶剂不易回收, 致使该方法制备六硝基芪的合成成本较高。E.E.Gilbert 等[16]于 1980 年又报道一种六硝基芪的合成方法, 该方法主要分为两步: 第一步以 NaClO 溶液为氧化剂, 氧化 TNT 制得 2,2',4,4',6,6'-六硝基联苳(HNBB); 第二步在极性非质子性溶剂(如二甲亚砜, N,N-二甲基甲酰胺等)作用下, 氧化 HNBB

制得 HNS。陆明[17]等对上述合成方法进行了改进，他们以苯和吡啶为溶剂，以液溴作为氧化剂来制备 HNS，合成路线如图 3。“两步法”的成本较低，收率提高，但对环境的污染加大。

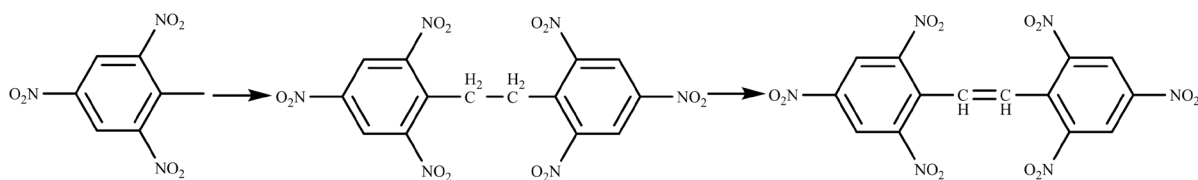


Figure 3. Synthesis of HNS

图 3. HNS 合成路线

3. 耐热炸药研究进展

基于这些耐热炸药的结构特点，将它们分为单环类，多环类，杯芳烃类。

3.1. 基于单苯环类耐热炸药的研究

单苯类耐热炸药是指化合物中只含有一个苯环的化合物，这是研究最早至今仍被广泛使用的一类含能材料，对人类社会来说具有重要的意义。

2019 年，张行程等[18]报道了关于 2-氟-1,3-二氨基-4,6-二硝基苯(ZXC-7)和 2-氟-1,3,5-三氨基-4,6-二硝基苯(ZXC-8)的合成方法。ZXC-7 和 ZXC-8 结构与耐热炸药 TATB 的结构非常相似，它们的热分解温度分别为 294.24℃和 304.86℃；密度分别 1.83 g·cm⁻³，1.85 g·cm⁻³；爆速分别为 7190 m·s⁻¹和 7220 m·s⁻¹；爆压分别为 22.62 GPa 和 22.83 GPa，略低于 TATB，但要高于三硝基甲苯(TNT)。ZXC-7 和 ZXC-8 的爆轰性能和热稳定性尽管比 TATB 要差一些，但是 ZXC-7 和 ZXC-8 合成方法要比 TATB 简单，产物的在大多数常用溶剂中的溶解性都比较好，易于纯化。ZXC-7 和 ZXC-8 更易于引爆，弥补了 TATB 作为民用射孔弹因为钝感而难于引爆的缺陷，因而具有潜在应用前景，合成路线如图 4。

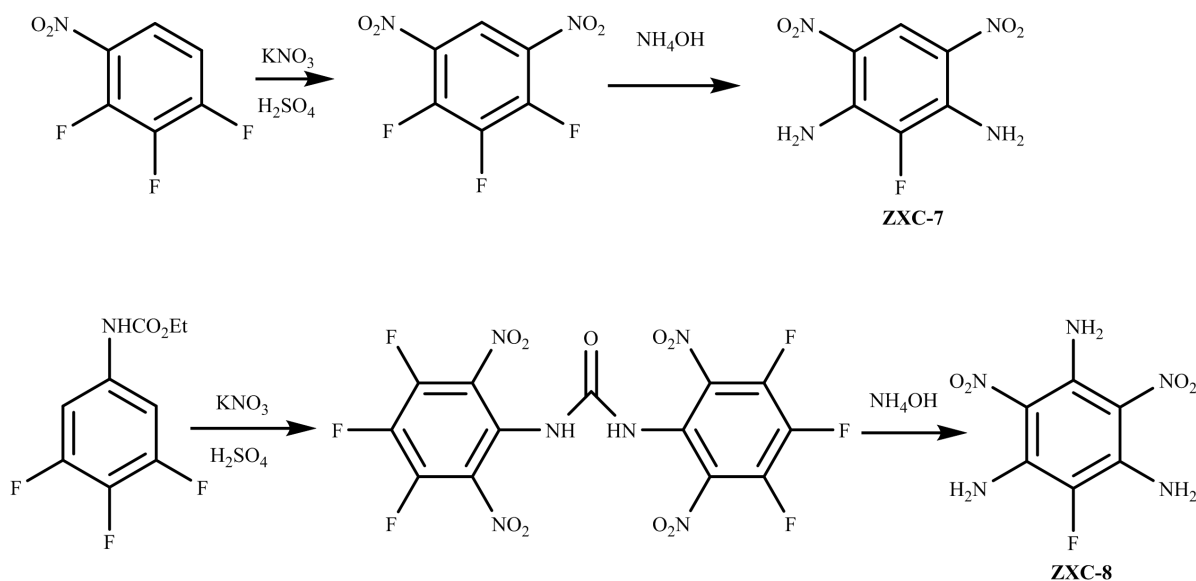


Figure 4. Synthetic route of ZXC-7 and ZXC-8

图 4. ZXC-7 和 ZXC-8 的合成路线

3.2. 多环类耐热炸药研究

多环类耐热炸药是由多个具芳香性的环直接或间接偶连在一起所形成的耐热炸药。

2016年, Klapötke 等[19]报道了 5,5'-二(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-二(1,3,4-恶二唑) (TKX-55)的合成方法, TKX-55 是以 2,4,6-三硝基甲苯为原料, 在硝酸和次氯酸钠共同作用下将 2,4,6-三硝基甲苯氧化为 2,4,6-三硝基苯甲酸, 再将酰氯化的 2,4,6-三硝基苯甲酰氯与乙二酰肼作用, 再通过成环反应得到目标化合物 TKX-55, 具体合成路线见图 5。

TKX-55 是一种热稳定性较好、密度较高的耐热炸药, 经测定其热分解温度达到 335℃, 室温下的密度为 1.837 g·cm⁻³ (尽管在 227 K 下的单晶密度只有 1.625 g·cm⁻³)。此外, TKX-55 含氮量超过 PYX 和 HNS, 达到 25.0%, 爆速和爆压值均高于 HNS 和 PYX 炸药, 分别为 8030 m·s⁻¹ 和 27.3 GPa。尽管 TKX-55 对摩擦不敏感, 但是撞击感度值还是较低的, 只有 5 J。

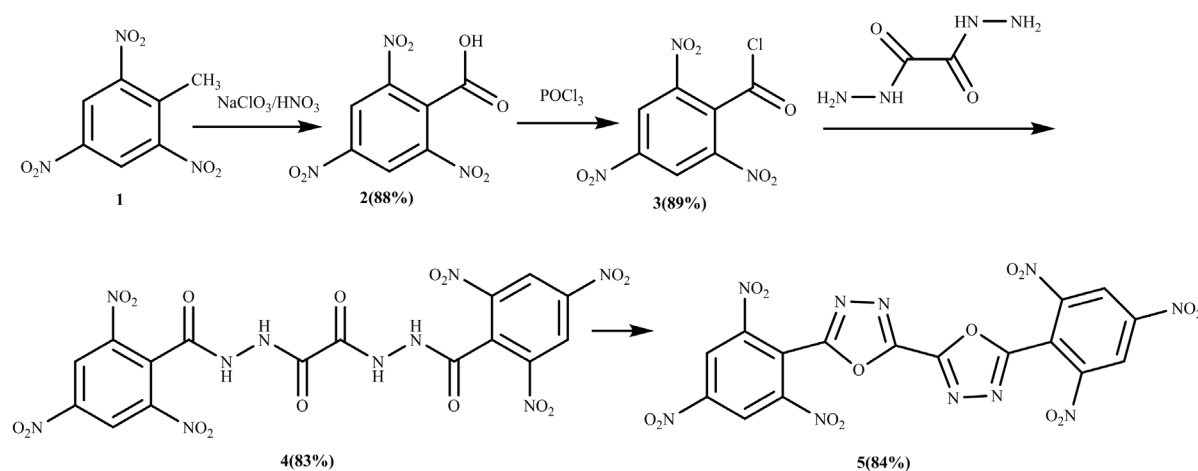


Figure 5. Synthesis of TKX-55

图 5. TKX-55 合成路线

3.3. 杯芳烃类含能化合物

3.3.1. 1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-八硝基-2,4,6,8-四氧桥连-1,3,5,7(1,3)-杯[4]芳烃

1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-八硝基-2,4,6,8-四氧桥连-1,3,5,7(1,3)-杯[4]芳烃(ONTOTBCO)是一类以杯芳烃为母体的新型耐热炸药, 爆速为 7865 m·s⁻¹, 热分解温度为 375.50℃, 爆压为 28.9 GPa, 与 TATB 相当, 远高于 PYX 和 HNS。ONTOTBCO 密度为 1.75 g·cm⁻³, 撞击感度为 43 J, 都略小于 TATB, 但高于 PYX 和 HNS [20], 表明 ONTOTBCO 是一种比现有耐热炸药 PYX 和 HNS 性能更为优越的耐热炸药。此外, ONTOTBCO 的合成简便(图 6), 在许多溶剂中都有较好的溶解度, 易于纯化, 尽管较为钝感, 但比 TATB 又易于引爆, 这些良好的特性决定 ONTOTBCO 具有较好的应用潜力。

3.3.2. 12,52-二氟-14,16,34,36,54,56,74,76-八硝基-2,4,6,8-四氧桥连-1,3,5,7(1,3)-杯(4)芳烃

张行程等[21]于 2020 年首次报道了 1²,5²-二氟-1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-八硝基-2,4,6,8-四氧桥连-1,3,5,7(1,3)-杯(4)芳烃(ZXC-20)的合成方法, 并对其性能进行了详细的研究。ZXC-20 是另一种杯芳烃类含能化合物, 其合成方法与 ONTOTBCO 相似, 也是非常简便的(图 7)。ZXC-20 热分解温度为 333.76℃, 比 ONTOTBCO 低了近 42℃, 但其爆速和爆压由于氟原子存在而高于 ONTOTBCO 和 TATB, 分别为 8070 m·s⁻¹, 30.7 GPa。ZXC-20 室温下的密度也达到了 1.912 g·cm⁻³, 非常接近于 TATB 的 1.937 g·cm⁻³, 远高

于 ONTOTBCO 的密度。此外, ZXC-20 撞击感度值(61 J)也高于 ONTOTBCO, 但依然低于 TATB, 可见 ZXC-20 也是一种重要耐热炸药。

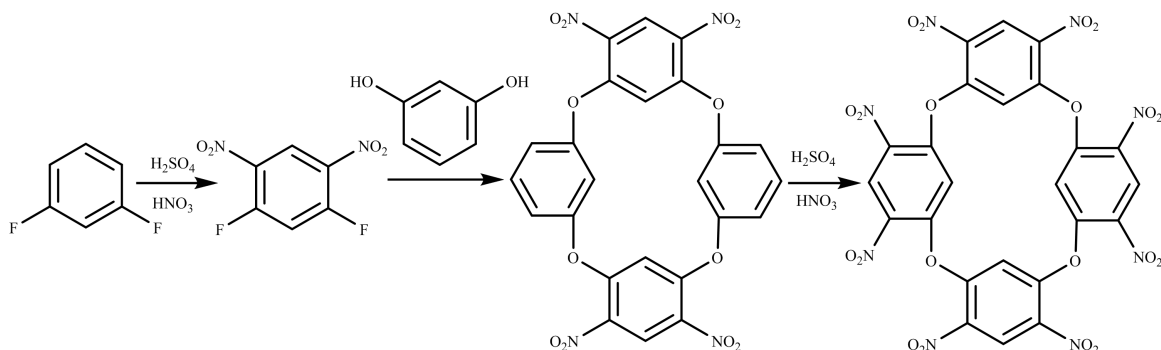


Figure 6. Synthesis of ONTOTBCO

图 6. ONTOTBCO 合成路线

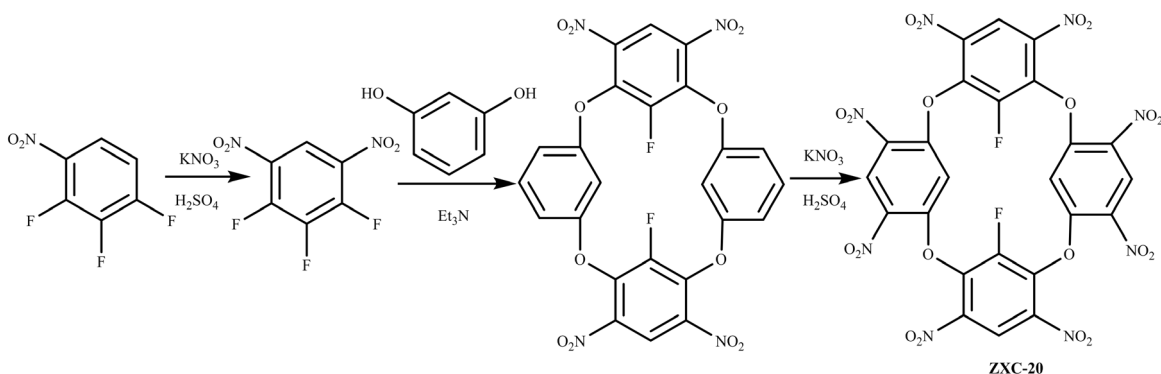


Figure 7. Synthesis of ZXC-20

图 7. ZXC-20 合成路线

3.4. 高稳定性的含能离子盐

高能离子盐研究的较多, 可作为耐热炸药的高稳定性离子盐却鲜有报道。2016 年, Klapötke [22]报道了 PYX 的羟胺盐(图 8), 该化合物的热分解温度为 333.0°C, 爆速为 7912 m·s⁻¹, 爆压为 26.4 GPa。这些值都高于常用耐热炸药 HNS, 尽管密度只有 1.71 g·cm⁻³(表 1)。这些数据表明 PYX 的羟胺盐有着较好应用潜力, 具有重要研究意义, 表 1 列举了已发现的具有较好应用前景的耐热炸药部分性能参数。

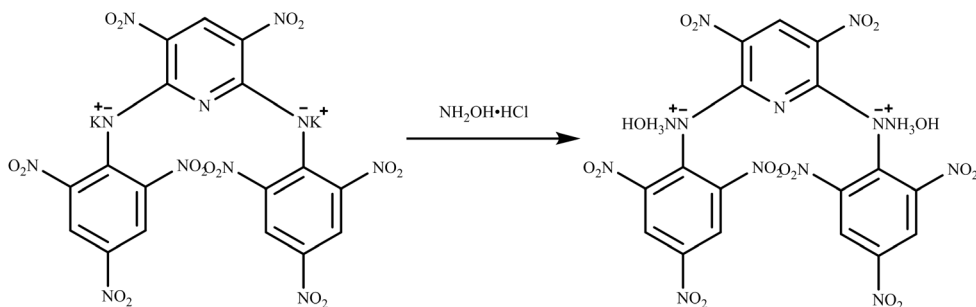


Figure 8. Synthesis of hydroxylamine salt of PYX

图 8. PYX 的羟胺盐合成路线

Table 1. Most promising heat-resistant explosives and their properties
表 1. 最有前途的耐热炸药及其性能

compound	molecular formula	$M.W.^1/g\cdot mol^{-1}$	IS^2/J	FS^3/N	$\rho^4/g\cdot cm^{-3}$	$\Delta_f H_m^5/kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta_f U^6/KJ\cdot kg^{-1}$	$T_d^7/^\circ C$	$V_{C-J}^8/m\cdot s^{-1}$	P_{C-J}^9/GPa
ZXC-7	$C_6H_5FN_4O_4$	216.03	60	360	1.83	377.7	4593	294	7190	22.6 ¹⁰
ZXC-8	$C_6H_6FN_5O_4$	231.04	60	360	1.85	423.8	4355	304	7220	22.8 ¹¹
TATB	$C_6H_6N_6O_6$	258.05	>60	360	1.94	455.78 ¹²	5181 ¹²	375	7880 ¹²	27.9 ¹²
PYX	$C_{17}H_7N_{11}O_{16}$	621.34	10	360	1.76	43.7	4993	360	7713	24.5
HNS	$C_{14}H_6N_6O_{12}$	450.23	5	240	1.74	78.2	5263	318	7545	23.6
TKX-55	$C_{16}H_4N_{10}O_{14}$	560.26	5	360	1.84	197.6	4961	335	8030	27.3
ONTOTBCO	$C_{24}H_6N_8O_{20}$	728.36	43	360	1.75	618.6	-	375	7865	28.9
ZXC-20	$C_{24}H_8N_8F_2O_{20}$	764.34	61	360	1.91	1000.6	-	334	8070	29.5
PYX-2NH ₂ OH	$C_{17}H_{13}N_{13}O_{18}$	687.36	5	324	1.71	382.1	5659	333	7910	26.4

Note: ¹Molecular weight. ²Impact sensitivity (BAM drophammer). ³Friction sensitivity (BAM drophammer, method 1 of 6). ⁴Density at 298 K. ⁵Standard molar enthalpy of formation. ⁶Heat of detonation. ⁷Temperature of decomposition. ⁸Detonation velocity. ⁹Detonation pressure [10]. The calculated value of detonation pressure when the density is 1.76 g·cm⁻³ [11]. The calculated value of detonation pressure when the density is 1.77 g·cm⁻³ [12]. The calculated value at $\rho = 1.83$ [g·cm⁻³].

4. 结论

由于芳香环特殊的不饱和环状结构，多硝基芳香族化合物具有较好的热安定性。近年来，随着航空航天和地下开采技术的发展，开发具有更好的热稳定性新型耐热爆炸材料是现代军事和民用领域的研究热点，目前大多耐热炸药还处在实验室的科研阶段，存在着生产成本昂贵、工艺复杂、对环境污染较大等问题，无法工业化生产。因此，科研工作者仍需对单质耐热炸药进行各方面的深入研究[23] [24] [25]，以取得更好的成果。

参考文献

- [1] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2000.
- [2] Wilbrand, J. (1863) Notiz über Trinitrotoluol. *European Journal of Organic Chemistry*, **128**, 178-179. <https://doi.org/10.1002/jlac.18631280206>
- [3] Klapötke, T.M., Preimesser, A. and Stierstorfer, J. (2015) Synthesis and Energetic Properties of 4-Diazo-2,6-Dinitrophenol and 6-Diazo-3-Hydroxy-2,4-Dinitrophenol. *European Journal of Organic Chemistry*, **2015**, 4311-4315. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201500465>
- [4] 周杰文, 张剑军, 王友兵, 等. 耐热炸药的现状及研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(3): 111-115.
- [5] 尉志华, 王建龙, 刁莹, 等. 单质耐热炸药的研究概况[J]. 当代化工研究, 2011, 8(5):14-16.
- [6] 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.
- [7] 陆增, 易景缙, 邱甬生. 降低 TATB 含氯量的研究[J]. 火炸药学报, 1996(4): 10-12.
- [8] Mieczyslaw, M. and Jerzy, W. (1987) Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen. *Accounts of Chemical Research*, **20**, 282-289. <https://doi.org/10.1021/ar00140a003>
- [9] 王友兵, 王伯周, 叶志虎. VNS 法合成 TATB [J]. 含能材料, 2011,19(2): 142-146.
- [10] Michael, D.C. and Jannie, L.S. (1972) Picrylamino-Substituted Heterocycles. V. Pyridines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **9**, 1039-1044. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570090514>
- [11] Pallanck, R.G. (1986) PYX Purification Technique. US Patent No. 4564405.
- [12] Nielsen, A.T., Norris, W.P., Atkins, R.L., et al. (1983) Nitrocarbons. 3. Synthesis of Decanitrophenyl. *The Journal of Organic Chemistry*, **48**, 1056-1059. <https://doi.org/10.1021/jo00155a025>
- [13] Liu, H., Wang, F., Wang, G.X., et al. (2012) Theoretical Investigations on Structure, Density, Detonation Properties,

- and Sensitivity of the Derivatives of PYX. *Journal of Computational Chemistry*, **33**, 1790-1796. <https://doi.org/10.1002/jcc.23006>
- [14] 惠君明. 六硝基芪炸药及其应用[J]. 爆破器材, 1990(4): 9-11.
- [15] Shipp, K.G. (1964) Reactions of α -Substituted Polynitrotoluenes. I. Synthesis of 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrostilbene. *The Journal of Organic Chemistry*, **29**, 2620-2623. <https://doi.org/10.1021/jo01032a034>
- [16] Gilbert, E.E. and Morristown, N.J. Preparation of Hexanitrostilbene. US Patent No. 4221745.
- [17] 陆明, 吕春绪, 惠君明. 提高六硝基芪得率的研究[J]. 含能材料, 1998, 6(2): 71-78.
- [18] Zhang, X.C., Zhang, Z., Ma, J.C., *et al.* (2018) 2-Fluoro-1,3-Diamino-4,6-Dinitrobenzene (ZXC-7) and 2-Fluoro-1,3,5-Triamino-4,6-Dinitrobenzene (ZXC-8): Thermally Stable Explosives with Outstanding Properties. *Chempluschem*, **84**, 119-122. <https://doi.org/10.1002/cplu.201800598>
- [19] Klapötke, T.M. and Witkowski, T.G. (2016) 5,5'-Bis(2,4,6-Trinitrophenyl)-2,2'-Bi(1,3,4-Oxadiazole) (TKX-55): Therm-Ally Stable Explosive with Outstanding Properties. *ChemPlusChem*, **81**, 357-360. <https://doi.org/10.1002/cplu.201600078>
- [20] Zhang, X.C., Xiong, H.L., Yang, H.W. and Cheng, G.B. (2017) Synthesis and Characterization of New Calixarenes Containing Explosives with High Temperature Stabilities. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, **42**, 942-946. <https://doi.org/10.1002/prop.201700030>
- [21] 张行程, 邹芳芳, 高畅, 等. 耐热炸药 ZXC-20 的合成与性能[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 198-202.
- [22] Klapötke, T.M., Stierstorfer, J., Weyrauther, M. and Witkowski, T.G. (2016) Synthesis and Investigation of 2,6-Bis(picrylamino)-3,5-Dinitro-Pyridine (PYX) and Its Salts. *Chemistry—A European Journal*, **22**, 8619-8626. <https://doi.org/10.1002/chem.201600769>
- [23] 胡文祥. 炸药的化学结构与耐冲击性能的关系[J]. 防化学报, 1994, 6(3): 12.
- [24] 刘明, 胡文祥. 爆炸性物质的测量测定技术方法[J]. 有机化学研究, 2015, 3(1): 77-83.
- [25] Zhang, X.C., *et al.* (2020) Synthesis and Investigation of 2,4,6-Trinitropyridin-3-ol and Its Salts. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. (in press)