

编号

B007/16

43 154

高性能单体炸药合成研究
的新方向

于永忠

江苏工业学院图书馆
藏书章

北京工业学院
一九八五年四月

三三三

中国兵工学会第一届学术年会
2000年度中国兵器研究

论文集

(2000)



一九九九年五月

用吸附和热扩散法从輕質潤滑油中分离 低凝固点油的研究*

于承志 宋俊林**

(中国科学院石油研究所兰州分所)

提 要

研究了从玉門輕質潤滑油中用硅胶、氧化铝、活性白土和活性炭作吸附剂的吸附和热扩散分离低凝固点油的方法。用硅胶、氧化铝、活性白土吸附分离时,所得大部分分离油的凝固点都高于原料油,仅分离出一少部分凝固点略低于原料油的油。活性炭是一种非常有效的分离低凝固点潤滑油的吸附剂,其中以撫順活性炭为最好。用撫順活性炭吸附分离时,得到了40%凝固点低于 -35° (原料油的凝固点)的馏分,最低凝固点可达 -63° 。热扩散也是一个有效分离低凝固点潤滑油的方法,但分离油最低凝固点只有 -55° 。

我們已經对玉門和克拉瑪依的輕質潤滑油馏分用溶剂脱腊和 Δ 素脱腊进行了研究^[1]。結果說明,用溶剂脱腊不能得到很低凝固点的相当于低粘度航空潤滑油的馏分。用脲素脱腊时,从克拉瑪依油可以得出比較滿意的結果,但对玉門油則結果較差。我們研究了用各种吸附剂和热扩散法分离所得油的凝固点。目的是为了了解天然潤滑油的凝固点究竟能低到什么程度,另一方面,为了找出比脲素脱腊更为有效的降低凝固点的方法。

实 驗 部 分

(一) 用吸附剂分离輕質潤滑油

近年来用各种吸附剂分离石油,特别是用硅胶分离油中的树脂和芳烴,已經得到了广泛的应用。因为吸附的方法可以将油按照其中各組分的結構特性不同加以分离,所以,各种分离油的物理化学性質也必然有所不同。据我們所知,用硅胶能分出粘度指数很高的油^[2]。但还很少看到关于油的凝固点和各种吸附分离方法之間关系的报道。預計经过适当的吸附分离,从已經脱腊的油中,将有可能得到凝固点更低的成分。以下分述用各种吸附剂分离玉門原油輕質潤滑油馏分的研究結果。

1. 用硅胶吸附分离

硅胶用量为油的1500%,顆粒度为28—200篩眼。活化条件是:用蒸餾水洗后,在 $40\sim 50^{\circ}$ 下烘30小时; 105° 下烘6小时; 150° 下活化5小时。硅胶先用沸点为 60° 前的精制石油醚潤湿,然后将用一倍量的 60° 前精制石油醚稀释的原料油注入硅胶中。接着,用同一石油醚冲洗,直到基本上沒有油被冲洗下为止,再用苯冲洗,最后用甲醇脫附。在冲洗过程中,分若干段收集冲洗液,然后蒸出冲洗液中的溶剂,并将蒸去溶剂后的油在真

一、前言

由于炸药分子本身固有矛盾的限制和武器设计及新材料的发展，对一般军事目的而言，以现有的单体炸药作主体药着力于改进其综合性能，基本上能满足使用的要求。应继续研究的是更经济的，高效率的现代生产工艺，同时要使炸药的生产和使用更加安全，消除污染。这将使至目前为止尚认为是成本昂贵而不能大量使用的炸药，如奥克托金逐步得到广泛的应用。利用这些已工业生产的单体炸药并适当加以组合，附加少量添加物以及改进混合炸药的综合性能，特别是发展低易损性炸药是炸药应用研究的另一重要方面。

对于尖端武器用的炸药，有一系列使用性能和加工成型性能方面的特殊要求，但现在仍是以现有的最优质炸药奥克托金为主体药，同时将高分子技术引入到炸药成型工艺里来，并加入少量添加剂以钝感，这形成了炸药应用技术中的一个新的领域。

尖端式器的发展要求合成出新的高性能单体炸药。然而由于这个问题的难度很大，到目前为止，包括美、苏在内，就我们所知还没有重大突破。美国在他们的刊物上曾透露了一些设想和提出过一些看法〔1〕〔2〕。总的来说新炸药合成的难度越来越大，成功的几率也很小，然而一旦有所突破，其意义也是十分巨大的。

二、对特殊用途的高性能炸药的要求

最初集中于高能量上，然而新合成出来的高能炸药化学稳定性、热稳定性都远不如奥克托金，因之，到目前为止虽然我们合成了许多在能量上接近或达到目的要求的化合物，但还没有在能量和化学稳定性两方面都超过奥克托金的。虽然N·N-二重（三硝基乙基）乙二胺就

其能量来说应当是超过HMX的。而它的稳定性和化学稳定性也都是可以使用的。然而它又有严重的感度问题。

美国在研制尖端武器过程中曾屡次发生爆炸事故，因而近年来特别强调感度问题。以致现在将钝感的要求放在首位。对高能的要求虽然并重，实际上放在感度之次了。所以目前美国对二氨基三硝基等(TATB)非常重视，同时认为硝基酚也是值得很重视的研究对象。

总的来讲对新的炸药的要求是“低感高能”，而且要求用各种测试方法表征的各项感度都越低越好。所以对新合成出来的理想炸药的要求就可概括为，感度尽可能低，或者容易接受钝感处理的，能量超过或不低于HMX，而热与化学稳定性与HMX相当。

三、按低感高能，高稳定性的要求，对三十余年来主要类型硝基化合物的衡量和评价

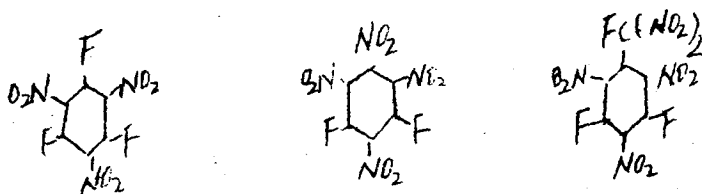
1. 多硝基芳烃

如果在三硝基苯的基础上再使能量提高，则会遇到重大的困难。因为在三硝基苯之上再引入第四个硝基必然形成连三硝基的结构，而连三硝基的中间硝基所连结的碳原子受周围强吸电子基团—硝基的影响，正电性大为增加，因而它成为亲核进攻的受体而易水解。极端的例子就是六硝基苯。它是零氧平衡的、无氮的、高密度、高能量的炸药〔9〕但由于易水解而限制了它的使用。

在苯环上引入多硝基烷侧链，多硝基胺侧链不仅在合成工艺上很繁难，性能上并无显著改进，且有的很不稳定。

将三硝基苯的三个氢以氨基取代则成为耐热的、最钝感的TATB以TATB为组份正在开发出新的可供实用的混合炸药。

在多硝基苯中引入氧原子也正在研究，如：



其中有的已报导。〔6〕这类化合物可望密度有所增加，热安定性有所改进，感度也可有所降低，这也是一种无氮炸药。

从多硝基芳烃中研究出来了许多耐热炸药，从1966—1976年左右仅美国LASL和美国海军水面武器研究中心（Kamlet等人）就发表了140多个化合物。目前二硝基三硝基苯，三硝基三硝基苯二硝基六硝基联苯，六硝基苯和四硝基二苯并四氮杂戊搭烯已经批量生产和实际应用。〔3〕

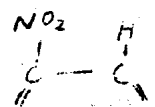
总结已为人们所熟悉的耐热炸药的结构可以看出，它们都是以均三硝基苯环为基础，适当插入氟基，式以适当的形式，如联苯， $>C=>C=C<$ ， $-O-$ 等将多硝基苯或氨基三硝基苯等连接起来。现在看来这些化合物既耐热同时感度也比较低。因为这类炸药由于苯环结构的特点以及分子内和分子间氢键的作用，使其熔点高，耐热，而且对于外界刺激钝感。

今后耐热炸药的研究可以与钝感炸药的研究结合起来。这是一个已经很有成绩的分野。并且今后还有希望能继续合成出一些耐热钝感具有适当能量的新化合物。但是对它们能量的要求不能过高。

多硝基苯并氧化吡嗪是另一类型的出自芳香族的无氮炸药。它的密度略高，能量比同一氧平衡的三硝基苯高（三硝基苯 $d = 1.67$ ， $D = 7347$ 米/秒，BTF $d = 1.90$ ， $D = 8485$ 米/秒），表现在圆筒试验的膨胀功上比HMX环大5%。但它的热稳定性，相

容性还不够好。感度 $H_{50}=11\text{cm}$ (12型工具) 比 H M X 高。

多硝基稠环芳香烃的性能与规律可按多硝基苯化合物类推。但由于稠环结构，能引入的硝基数按 NO_2/C 来表示小于苯环，能量上难以高于多硝基苯。

总的来说，多硝基芳香烃类炸药能量上只能以  为单元来考虑。这一单元的氢可以被 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{F}$ 等所取代，并可以将这个单元适当地连结起来而使之成为钝感的，热安定性良好的，能量略高于三硝基苯的多种耐热钝感炸药。

2. 脂肪族多硝基化合物

在四十年代后期到五十年代，对多硝基脂肪族化合物的研究曾盛极一时。基本的设想是以石油气为原料，要研究出廉价方便能代替 TNT、黑索金的优质炸药。然而经过了十余年的努力，未能达到目的。

在数以百计的经过评价的链状多硝基化合物中，绝大多数是热稳定不佳，感度高，而能量指标上也没有什么优越性。因为同一氧平衡水平的多硝基链状化合物其密度低于相应的环状化合物。

在这些链状多硝基化合物中只有少数化合物得到了应用。如 2, 2-二硝基丙烯酸酯 (DNPA) 的聚合物，2, 2-二硝基丙基缩甲醛和缩缩乙醛的最低共熔物 (DNPAF) 和 2-氟 2, 2-二硝基乙基缩甲醛 (FEFO) [1]。

现在值得注意的是上述一些链状多硝基化合物，已发展成另一类型的新材料。即含能粘结剂和含能增塑剂，而某些有 $-\text{CF}_3$ 结构的化合物，发现它们有钝感的作用 [4][5]。

近来在文献上出现的链状多硝基化合物的新动向是，除 $\text{FC}(\text{NO}_2)_3$

-基团的广泛应用外, 还有 -N₃ 基团的引入以及醚基的引入。见下表〔6〕:

表1. 脂肪族多硝基化合物

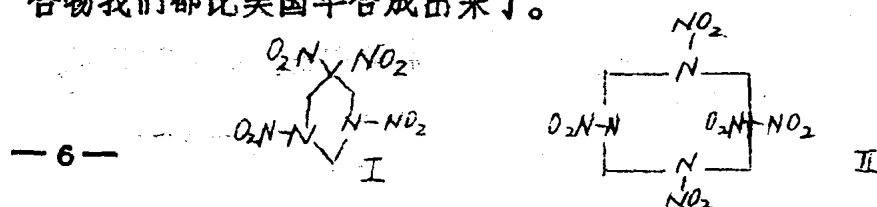
分子式	d^{25}	mp °C
$(NO_2)_3C(CH_2N(NO_2)CH_2CH_2CH_2N_3)$	1.51	—
$(NO_2)_3C(CH_2OCH_2N(NO_2)CH_2OCH_2C(NO_2)_3)$	1.83	110~111
$(NO_2)_3C(CH_2OCH_2OCH_2OCH_2C(NO_2)_3)$	1.74	69~70
$(NO_2)_3C(CH_2CH_2N(NO_2)CH_2OCH_2C(NO_2)_3)$	1.79	62~63
$F(NO_2)_2C(CH_2CH_2OCH_2N(NO_2)CH_2OCH_2C(NO_2)_2)F$	1.81	80~81

由于多硝基链状化合物前面谈到的弱点, 除其中少数有特殊用途外, 不可能成低感高能新炸药的研究方向。

3. 多硝基氮杂环化合物

3.1 在我们过去的论证和探索过程中, 对这一类型化合物都曾给以最优先的考虑。在过去二十余年里我国炸药合成工作者在这个领域中作出了重要贡献。请见次页图1〔7〕

这些研究成果不仅有理论上的价值, 也发展了有较好性能的新炸药。但比起HMX来说, 仍未能突破它。在同一时期国外炸药科研也同样重视这个领域, 并取得了和我们几乎相同的结果, 如下述两个化合物我们都比美国早合成出来了。



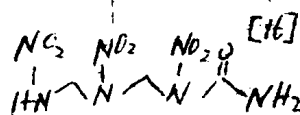
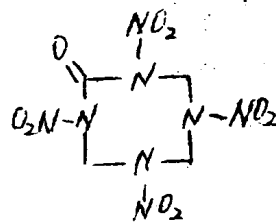
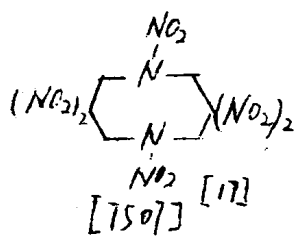
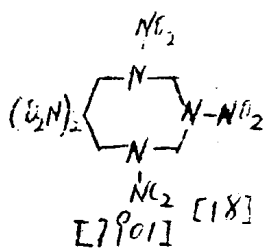
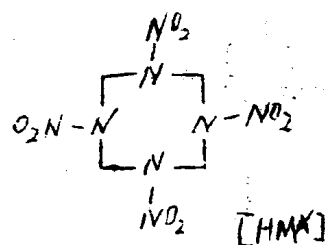
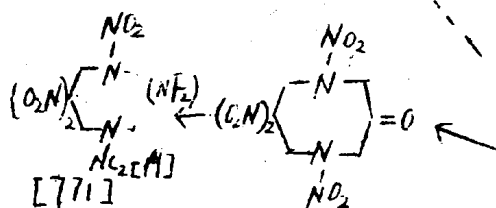
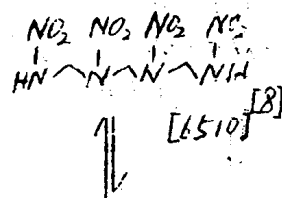
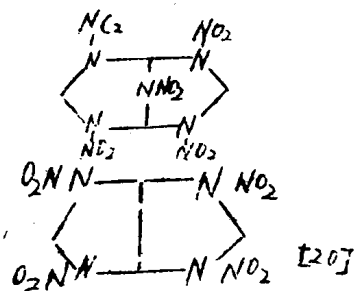
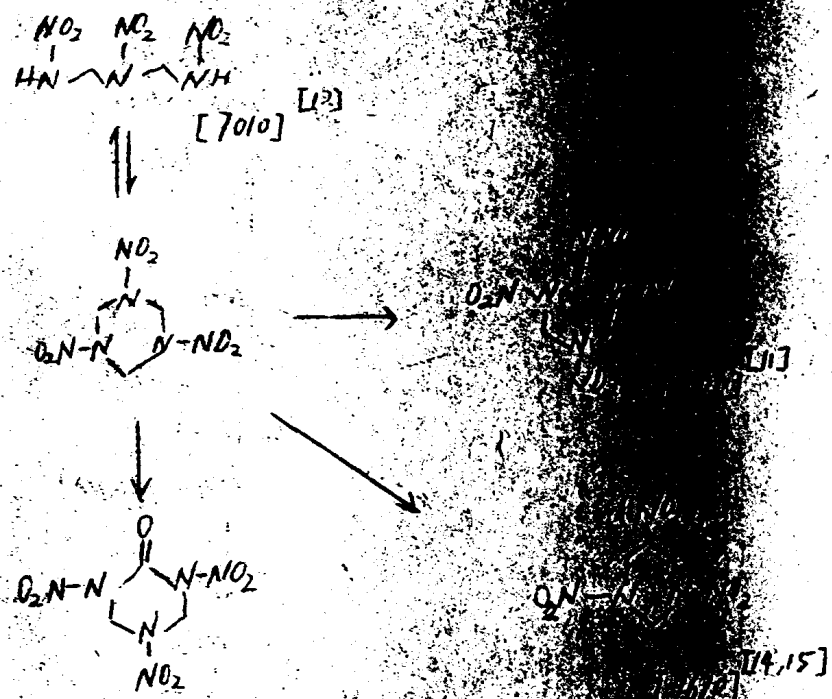


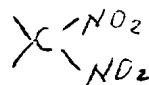
图 1



注：→表示已实现合成或相应的转化。

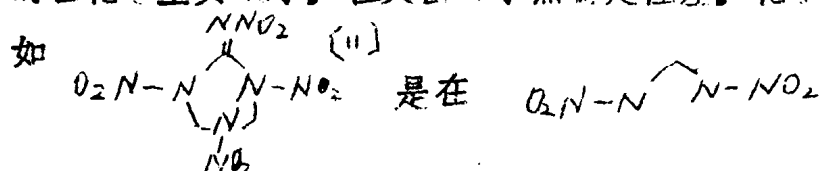
——→表示尚未实现合成或相应的转化

化合物 I 我国于 1976 年合成出来, 1982 年发表〔8〕, 美国比我们晚半年在 J. Org. Chem 发表〔9〕, 化合物 II 我国于 1975 年合成出来, 美国直到不久前才报导了这个化合物的合成和有关数据〔10〕, 这两个典型的化合物都说明以

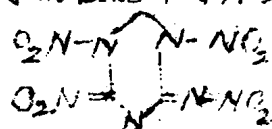


取代 $>N-NO_2$, 也只能得到性能相近的化合物。

我们在 HMX, RDX 结构基础上企图提高能量的一些设想, 有的在化学上实现了, 但又出现了热稳定性差, 化学稳定性差的问题,



结构上又强行引进了一个 $>N-NO_2$ 基, 从而使整个分子达到了零氧平衡。这在合成炸药化学的技巧上已臻于完善的地步, 然而这个分子的性能却与炸药的实用性能背道而驰了。后来我们又合成出

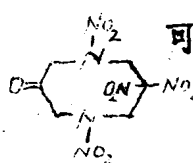


它的实测爆速 9250 米/秒, $\rho=1.88$,

因 $d=1.96$, 故理论爆速可达 9500 米/秒以上, 然而它也是非常不稳定的, 只能作为合成中间体使用

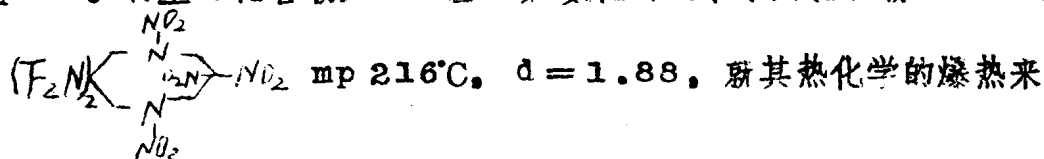
将 $(\text{O}_2\text{N}-\text{N} \quad \text{N}-\text{NO}_2)$ 改为 $\text{O}_2\text{N}-\text{NN} \quad \text{NNO}_2$ 的设想 在化学合成上也实现了, 即对应于 RDX 的化合物 662。它在能量上可与 HMX 相当, 热稳定性也相当好, 但在高温高湿度下以一定的速度水解, 在常温和通常的湿度下其水解速度几乎觉察不到, 在使用上是可以接受的。

与 HMX 相对应的含有一个或两个 $>=O$ 基的化合物至今尚未合成出来, 这是应当继续努力的。我国还合成出来了下列化合物〔19〕



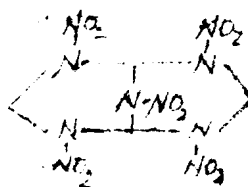
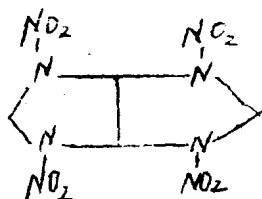
可是其比重较低, $d = 1.77$, 而能量上也不如

HMX。将上述化合物 ≥ 0 基 氟氮化得到了下列化合物〔19〕

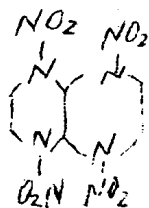


说应当超过HMX, 但表现为爆轰性能指标之一的爆速却不如HMX, 是令人失望的。加之 NF_2 基团的感度比较高, 所以含 NF_2 基团的化合物也不是新的低感高能炸药的主要探索方向。

在HMX结构基础上我们还可以设想下列结构, 〔20〕

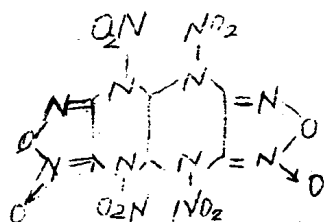


前者因为氧平衡比HMX稍有改善, 如果密度再有些改善则能量比HMX将有所提高, 而热加化学稳定性也不会有大的损伤。后者, 能量无疑会较大幅度的提高, 然而其结构 $O_2NN-\overset{+}{C}-NNO_2$ 中的碳原子受三个强吸电子基团 $\geq NNO_2$ 的影响必然正电性很强, 这个氢原子必然比较活泼, 因而这个化合物的化学稳定性、相容性以及热稳定性都会有所降低。可能出于同样的设想, 美国近年来也在试探上述类型的化合物而且报导了他们尚未成功的工作〔10〕。更有趣的是美国也用了我们发表的四硝基氨基乙烷〔22〕来试探合成双环奥克托金, 这本是我们国内试过多次未获成功的老路。由此可见在这些领域内, 我们和美国的炸药合成工作者的水平是大体相当的。此外, 美国合成了

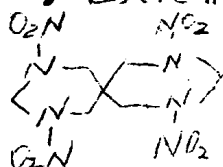


$d=1.80$ ，爆速可以预料到不会高于 RDx ，但感度低于

RDx 。在这个结构的基础上，又并合成了两个吡唑基团，合成出来了



这个化合物能量会高于 RDx 、 HMX ，但又是非常不安定的，不能实际应用。美国近来还合成出来了



硝基-2, 4, 6, 8-四氮杂螺[5.5]十一烷，它是已知硝胺化合物中冲击感度最低的。MP $242\sim 244^{\circ}C$ ， $d=1.72$ ，

$D=8280$ ，能量指标要低于 DDx 。

综合以上所述可以看出，以 RDx 、 HMX 结构为基础拟较大幅度提高其能量是有困难的。尽管化学上煞费苦心，将必要的基团引入到分子中去，可是也无法改变自然规律，难以使其稳定性达到使用要求。今后这类型化合物的改进方向是能量相当于，或稍低于 HMX ， RDx 而感度有所降低，稳定性上不下降或再有改善。虽然有些人们至今仍然认为它是高能炸药的一个主要研究方向，但实践证明，它的基本单元是 $\begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ -N-CH_2- \end{array}$ ，若要再增多硝基以大幅度提高能量，则热安定性化学安定性都要受到损坏，本来这类化合物的感度就比较高，增加爆炸基团后感度必然还要升高，所以若想在本类型化合物内合成出性能

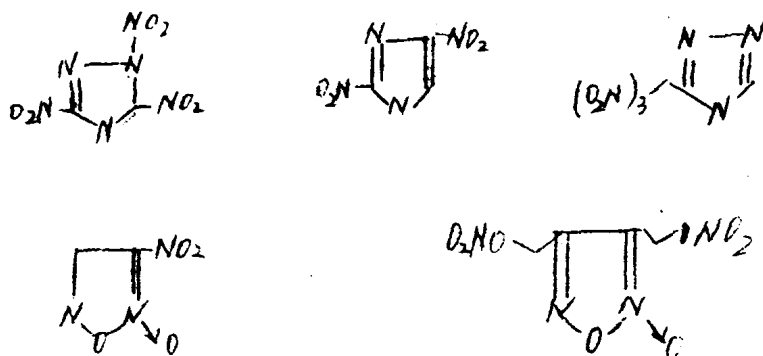
全面超过HMX的可能性很小。只是象双环HMX这样的化合物如果能合成出来，将比HMX略有改善。

3.2. 多硝基杂环硝胺

四硝基甘肼和六硝基六氮杂环十二烷二酮〔29〕(简称7201)是人们熟知的我国首先合成出来的高爆速新炸药。后者是已知炸药中爆速最高的，但也由于它们易于水解而在应用上受到限制，而含硝基数低的二硝基甘肼则得到了应用。这类环硝胺由于密度大，原料便宜，热安定性好而受到人们的重视。缺点是不仅易于水解而且感度也高。四硝基甘肼和7201的冲击感度都是100%。为了改进其水解稳定性所作的努力，例如7201的两个硝基的还原，只取得了部分成功〔23〕，还原了一个硝基。美国正在进行的环硝胺的酰基的还原也只得到部分的成功〔10〕

3.3. 多硝基芳香杂环

这类化合物由于它们含氮量高，密度大，生成焓大而有其特殊性质。有关调研报告〔6〕列举了多硝基咪唑类的多硝基氧化咪唑类。



以及多硝基氧化咪唑类 $R_2N-\left[\begin{array}{c} \bigcirc \\ | \\ N \end{array} \right]_n$ 国内这方面也有相当的进展已合成

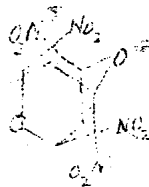
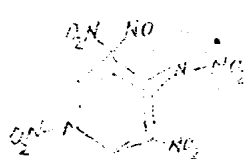
出三硝基咪唑〔24〕我们合成了新的性能良好的起爆药〔21〕。

但这类高氮含量的化合物适于作为推进剂的高能氧化剂，成气剂，一般都是敏感的化合物，有的可以作为起爆药，但它们是难于全面满足高能炸药的各种性能要求的。

4. 多硝基多面体脂环化合物

这类化合物由于它引入硝基的困难，过去研究得不多，直到近年来，对多硝基金刚烷的研究才引起人们的注意，见表2〔6〕。

国外对金刚烷衍生物在推进剂，巡航导弹的燃料方面的应用进行了研究，并证实了它们作为燃料的许多特点。而我们所关心的要从低感高能炸药的角度来评价它。首先应注意到四硝基金刚烷已合成成功〔25〕，MP 360~361°C，冲击感度150cm-240cm(TNT65±5cm)爆压195千巴(TNT207千巴)，五秒 爆点400°C(TNT400°C)。可见四硝基金刚烷具有和TNT同样的热稳定而比TNT钝感得多。文献报导用四硝基金刚烷为基础，再提高能量的研究应当是努力的方向，有文献报导拟合成〔10〕



2,2,6,6,9,10-六硝基-9,10-二氮杂金刚烷

2,2,6,6-四硝基-9,10-二氮

显然这两个化合物如能合成成功，能量上必将有相当大的提高，然而这距离高能的要求还相差很远。

表2. 硝基金刚烷

化合物	mp °C	化合物	mp °C
	157		214-215
	278-280		257-268
	361-362		

四、高性能单体炸药合成研究新方向的探讨

1. 高能量、稳定、钝感的新单体炸药

作为参照的标准取六硝基苯，要求新合成出的单体炸药能量和它相当。热稳定性良好不水解而感度低。

数年前美国大口径武器研究所含能材料研究室就开始了关于八硝基立方烷的论证〔30〕，并着手准备研究它的合成。八硝基立方烷（ $C_8N_8O_{16}$ ）是无色的，零氧平衡，估算密度 $d > 2$ 。我们按现有方法〔27〕估算其感度 H_{50} 为130 cm，相当于TNT的水平。它是多硝基多面体脂环化合物。根据现有对多硝基金刚烷的研究取得的数据，这类化合物密度高，熔点高，耐热性好，感度比较低。八硝基立方烷与六硝基苯除生成热不同有待测定外，它们的能量是同一水平。两者不同之处在于六硝基苯等的六个硝基通过苯环的大 π 键，它们有强烈的吸电子作用，从而使苯环的碳原子被极化，这是六硝基苯