

高能量密度化合物

High Energy Density Compounds

欧育湘 刘进全 著 陈博仁 审定



国防工业出版社

<http://www.ndip.cn>

高能量密度化合物

High Energy Density Compounds

欧育湘 刘进全 著
陈博仁 审定

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

高能量密度化合物 / 欧育湘, 刘进全著. —北京: 国防工业出版社, 2005. 1

ISBN 7-118-03551-3

I. 高... II. ①欧... ②刘... III. 化合物
IV. 0621

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 079451 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 14½ 260 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—2500 册 定价: 48.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: 68428422

发行邮购: 68414474

发行传真: 68411535

发行业务: 68472764

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需

要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金

第四届评审委员会组成人员

名誉主任委员	陈达植			
顾问	黄宁			
主任委员	刘成海			
副主任委员	王峰	张涵信	张又栋	
秘书长	张又栋			
副秘书长	彭华良	蔡镛		
委员	于景元	王小谟	甘茂治	冯允成
(按姓名笔画排序)	刘世参	杨星豪	李德毅	吴有生
	何新贵	佟玉民	宋家树	张立同
	张鸿元	陈火旺	侯正明	常显奇
	崔尔杰	韩祖南	舒长胜	

前 言

高能量密度材料(HEDM)是20世纪80年代~90年代出现的一类新型含能材料,它不仅能量密度高,而且具有可满足使用要求的其他性能。HEDM的应用,可对提高武器系统的威力作出重大贡献,且有可能使推进剂、发射药及高能低感混合炸药的配方逐步实现最佳化,这对保持一个国家的国防优势是十分重要的。因此,目前一些工业发达国家都制订了研制HEDM的规划,并为实现这一规划提供了必要的经费、基础措施和技术保障。

HEDM基本组分是高能量密度化合物(HEDC),HEDC的分子设计、合成、生产工艺及性能评估是发展HEDM的关键技术和瓶颈工程。没有性能优异的HEDC(及与之适用的各类添加剂),HEDM就是无米之炊。目前人们称谓的HEDC,一般是指能量和密度可比奥克托今(HMX)高5%以上的含能化合物。当然,能付诸实用的HEDC,除了能量水平外,安全性和安定性也是绝对不可忽视的。而且,尽管能量和安全两者都是含能化合物永恒的主题,但当能量与安全矛盾时,人们往往只能选择后者。

就HEDC的能量水平而言,主要取决于三个因素,一是晶体密度;二是标准生成焓;三是氧平衡。有利于提高上述三个因素的分子组成和分子结构(构型和构象),是设计HEDC的首选对象。1941年G. F. 赖特(Wright)和W. E. 巴克曼(Bachmann)所发现的HMX,其晶体密度达 $1.90\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,标准生成焓达 $250\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,氧平衡为 -21.6% ,最大爆速及爆压分别可达 $9.0\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 39.0GPa ,至今仍是炸药家族中的骄子。第二次世界大战后,各国炸药合成工作者锲而不舍,期望合成出综合性能超过HMX的HEDC。虽然也有所收获,合成出了多个晶体密度达 $1.95\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上,最大爆速达 $9.20\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上的炸药,如2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛二酮-3,7(四硝基甘脲)($2.01\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $9.20\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ ($1.95\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)), 2,5,7,9-四硝基-2,5,7,9-四氮杂双环[4.3.0]壬酮-8(K-56)($1.99\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环[7.3.0.0^{3,7}]十二烷二酮-5,11($1.99\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\sim 2.07\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $9.30\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ ($1.960\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$))等,但由于各种不同的原因,均尚未获正式军用,且它们的综合性能,恐也不能完全与HMX媲美。特别值得提及的是,在这一时期,我国在新炸药合成方面一直处于世界前列,有不少今天仍可跻身于HEDC行列的化合物,我国早于美国及俄罗斯多年就合成

成功。

1987年,在 HEDC 合成上取得了一个突破性的进展,被誉为炸药合成史上的一个里程碑。当年,美国的 A. T. 尼尔森(Nielsen)博士合成出了一个笼形多环硝胺——六硝基六氮杂异伍兹烷(简称 HNIW,俗称 CL-20)。 ϵ -HNIW 的晶体密度达 $2.04\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \sim 2.05\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,标准生成焓约为 $900\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,氧平衡为 -10.95% ,这几个参数均优于 HMX。 ϵ -HNIW 的最大爆速及爆压可分别达 $9.5\text{km}\cdot\text{s}^{-1} \sim 9.6\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 及 $43\text{GPa} \sim 44\text{GPa}$,能量输出可比 HMX 高 $10\% \sim 15\%$ 。HNIW 一问世,即引起了各国的极大重视,随后法国、英国、中国、瑞典及日本等国也相继合成出 HNIW。从 HNIW 问世 17 年来,人们对它的性能、合成路线、生产工艺及应用进行了大量的、卓有成效的研究,现在 HNIW 的生产工艺已趋于成熟,生产已达一定规模,并已有商品出售。HNIW 的实际应用,估计也是指日可待的。作者从 1990 年起,即与北京理工大学诸同仁合作,涉足 HNIW 的合成及应用研究,其成果已获多项国家专利,并于 2002 年被授予国防科工委科技进步一等奖。鉴于 HNIW 在目前 HEDC 中独占鳌头的地位,本书的主要篇幅是用于叙述 HNIW 的性能、合成与制备、应用三方面。

自 20 世纪 80 年代以来,人们还合成了一些引人注目和具有优异性能的含能化合物,如 1999 年合成的八硝基立方烷(ONC),1984 年合成的 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ),20 世纪 70 年代即为苏联广泛研究、80 年代末到 90 年代中为各国相继合成的二硝酰胺铵(ADN),1982 首次报道的聚叠氮缩水甘油醚(GAP),1998 年首次发表的 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(DADNE,FOX-7)等,也都在本书中予以扼要介绍。

近年来,大量含能化合物的分子结构研究及计算技术的飞速发展,为 HEDC 的合成提供了很多基本数据和有价值的信息,人们已能够设计出所需性能的 HEDC,其中有些可望成功地合成。现在,HEDC 仍处于蓬勃发展的初起阶段,我国的这一领域也正受到有关部门的高度重视,作者从事 HEDC 的研究已历多年,久有志撰写一本 HEDC 的专著,为我国 HEDC 及 HEDM 的发展略尽微劳。历两载辛劳,笔耕不辍,多次增删,今日夙愿得偿,欣慰之情,盖当然也。在此,我首先要感谢北京理工大学“高能量密度材料技术研究”课题组的全体同仁,特别是于永忠教授、陈博仁教授、赵信岐教授及陈树森教授,是他们创造性的科研成果,丰富了本书的内容。其次,我要再一次感谢陈博仁教授,他是我半个世纪以来的良师、挚友,他非常认真负责地为本书审定,他渊博的知识和严谨的治学态度使本书增色。再次,我感谢我的博士生潘则林、贾会平、郑福平、王才、徐永江、刘利华、陈江涛、李战雄、王建龙、刘进全、韩卫荣、吕连营、吴玉凯等,他们在长期的 HEDC 的科研中,与我甘苦共尝,忧乐与共,而且本书中的很多成果,都是我与他们多年共同劳动的结晶。最后,我要衷心感谢“国防科技图书出版基金”评审委员会的专家们,没有他们的指导、关心和

厚爱,本书难有今日。

本书第一~第三章由欧育湘撰写,第四、第五章由刘进全撰写,全书由欧育湘统稿,陈博仁审定。

在成书过程中,作者一直力图以翔实的科研成果及最新的文献资料(1998年~2003年)对 HEDC,特别是 HNIW 以较系统和全面的论述和评价,但限于作者水平,书中不尽人意、甚至不妥和错误之处在所难免,祈望读者斧正。

欧育湘

2004年4月于北京理工大学材料科学与工程学院

内 容 简 介

本书为论述高能量密度化合物(HEDC)的专著,全书的重点为六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20),但也涉及了 20 世纪 80 年代后出现的一些新型 HEDC。全书共有 5 章,第一章为综述,第二~四章分述 HNIW 的性能、合成与制备、应用,第五章简要介绍其他 HEDC。全书内容系统、全面、翔实,既反映了作者近 10 年来的诸多科研成果,又囊括了 1998 年-2003 年的最新文献资料。

本书可供从事含能材料研究、生产及使用的工程技术人员使用,也可作为高等学校有关专业研究生和高年级本科生的教材或教学参考书。

This book is a monograph on high energy density compounds(HEDC), focusing on hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20). In addition, a number of HEDCs synthesized since 1980 are also covered. There are 5 chapters in this volume. The first chapter reviews the development of HEDC during the last two decades. The following three chapters deal with the properties, synthesis and preparation, and applications of HNIW respectively. The fifth chapter introduces and discusses some other HEDCs which seem promising in potential uses. This monograph has brought HEDC up to date and its contents are scientific, systematic and practical, composing of both research results of the authors achieved during the last decade and the latest information of the period from 1998 to 2003.

This book is a reference for technologists engaged in high energy density material's (HEDM) synthesis, production and applications. It can also be used as a textbook for postgraduates and senior collegians specialized in HEDM.

目 录

缩略词表	1
第一章 高能量密度材料及高能量密度化合物	5
1.1 高能量密度材料	5
1.2 高能量密度化合物研究进展	6
1.2.1 进展概况	6
1.2.2 近年合成的一些含能化合物	9
1.3 六硝基六氮杂异伍兹烷	11
1.4 其他高能量密度化合物	12
1.4.1 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)	12
1.4.2 二硝酰胺铵(ADN)	13
1.4.3 笼形多硝基化合物	13
1.4.4 多硝基六氮杂金刚烷及多硝基六氮杂伍兹烷	14
1.4.5 呋咱系硝基化合物 DNIF	14
1.4.6 高氮杂环化合物	14
1.4.7 氮原子簇	15
参考文献	16
第二章 六硝基六氮杂异伍兹烷的性能	17
2.1 分子结构	17
2.1.1 分子结构的稳定性	17
2.1.2 分子构型的理论分析	18
2.2 多晶型及晶型转化	19
2.2.1 多晶型	19
2.2.2 ζ -HNIW	25
2.2.3 在溶剂中的转晶	29
2.2.4 β -HNIW 的转晶	30
2.2.5 α -HNIW 的转晶	31
2.2.6 ϵ -HNIW 的转晶	33
2.2.7 混合 HNIW 的转晶	33

2.2.8	γ -HNIW 转晶为 ξ -HNIW 的可能性	34
2.2.9	晶型的定性鉴别与定量分析	34
2.3	光谱	37
2.3.1	傅里叶变换红外光谱	37
2.3.2	远红外及激光喇曼光谱	39
2.3.3	核磁共振波谱	41
2.3.4	质谱	44
2.3.5	紫外光谱	47
2.4	溶解性	48
2.4.1	测定方法	48
2.4.2	溶解度	49
2.4.3	溶解度测定中的晶型转变	51
2.4.4	讨论	52
2.5	吸湿性	53
2.6	加合物	54
2.7	热安定性	57
2.7.1	一般热行为特征	57
2.7.2	等温 TGA 法测定的热分解动力学	61
2.7.3	等温 FTIR 法测定的热分解动力学	64
2.7.4	布氏压力计法测定的热分解	66
2.7.5	热分解反应机理	68
2.7.6	热分解残余物的特征	71
2.8	相容性	74
2.9	感度	75
2.9.1	机械感度	75
2.9.2	热感度	77
2.9.3	静电火花感度	77
2.9.4	冲击波感度	77
2.9.5	HNIW 感度与其他几种炸药感度的比较	80
2.10	爆炸性能	81
2.10.1	热爆炸	81
2.10.2	爆燃转爆轰 (DDT)	82
2.10.3	爆炸产物组成及爆热	84
	参考文献	85
	第三章 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及制备	87

3.1 六苄基六氮杂异伍兹烷的合成及制备	87
3.1.1 醛胺缩合反应	88
3.1.2 缩合历程	90
3.1.3 缩合工艺条件	91
3.1.4 实验室合成及制备方法	94
3.2 六苄基六氮杂异伍兹烷的脱苄	96
3.2.1 三级苄胺的脱苄方法	96
3.2.2 HBIW 的催化氢解脱苄研究进展	106
3.2.3 HBIW 催化氢解脱苄机理	110
3.2.4 HBIW 催化氢解脱苄的操作程序	112
3.2.5 HBIW 催化氢解脱苄工艺条件的优化	112
3.2.6 溴化物在 HBIW 催化氢解脱苄中的作用	116
3.2.7 HBIW 催化氢解脱苄动力学	118
3.2.8 制备 HBIW 脱苄产物实例	123
3.3 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及制备	126
3.3.1 叔胺及叔酰胺的硝解	126
3.3.2 HNIW 的制备	131
3.4 六硝基六氮杂异伍兹烷的转晶	142
3.4.1 转晶的良溶剂和不良溶剂	142
3.4.2 晶体粒度及形貌	143
3.4.3 实验室转晶	145
3.4.4 工业装置转晶	146
3.5 六硝基六氮杂异伍兹烷的纯度测定	149
3.5.1 校正曲线法	150
3.5.2 内标法	150
3.5.3 归一法	151
3.5.4 测定条件的选择	151
3.5.5 方法准确度	153
3.5.6 方法精密度	153
参考文献	155
第四章 六硝基六氮杂异伍兹烷的应用	157
4.1 以六硝基六氮杂异伍兹烷为基的 PBX	157
4.1.1 以 Estane 或 EVA 为粘结剂的 PBX	157
4.1.2 以 GAP 或 HTPB 为粘结剂的 PBX	163
4.1.3 以聚氨酯为粘结剂的 PBX 的飞片冲击引发	168

4.1.4 以 HNIW 为基的其他高能混合炸药	169
4.2 高性能、低特征信号固体推进剂	170
4.2.1 HNIW 推进剂的能量特征及燃气组成	170
4.2.2 HNIW 与固体推进剂组分的相容性	171
4.2.3 含 HNIW 与固体推进剂组分混合物的机械感度	172
4.2.4 HNIW 推进剂的燃速及压力指数	172
4.3 发射药	173
4.3.1 能量水平和安全性能	173
4.3.2 燃烧特征	175
参考文献	176
第五章 其他高能量密度化合物	177
5.1 笼形多硝基烷烃	177
5.1.1 多硝基立方烷	177
5.1.2 多硝基金刚烷	179
5.2 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷	180
5.2.1 性能	180
5.2.2 合成	183
5.2.3 用途	185
5.3 二硝酰胺铵	188
5.3.1 性能	188
5.3.2 合成	191
5.3.3 应用	193
5.4 聚叠氮缩水甘油醚	193
5.4.1 性能	194
5.4.2 实验室制备	195
5.4.3 应用	196
5.5 多环硝胺	197
5.5.1 2,5,7,9-四硝基-2,5,7,9-四氮杂双环[4.3.0] 壬酮-8	197
5.5.2 2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂 三环[7.3.0.0 ^{3,7}]十二烷二酮-5,11	199
5.5.3 2,4,7,9,11,14-六硝基-2,4,7,9,11,14-六氮杂 三环[8.4.0.0 ^{3,8}]十四烷-5,6,12,13-并双氧化呋咱	200
5.5.4 2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0] 辛二酮-3,7	201

5.6 多氮杂环化合物	201
5.6.1 呋咱及氧化呋咱系衍生物	202
5.6.2 四氮杂并环戊二烯衍生物	203
5.7 低感高能量密度化合物	205
5.7.1 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯	205
5.7.2 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物	207
5.7.3 <i>N</i> -脒基脲二硝酰胺	208
参考文献	210

Contents

Abbreviation	1
Chapter 1 High Energy Density Materials and High Energy Density Compounds	5
1.1 High Energy Density Materials	5
1.2 Recent Developments of High Energy Density Compounds	6
1.2.1 Review	6
1.2.2 Some Energetic Compounds Synthesized during the Last Two Decades	9
1.3 Hexanitrohexaazaisowurtzitane	11
1.4 Other High Energy Density Compounds	12
1.4.1 1,3,3 – Trinitroazetidine (TNAZ)	12
1.4.2 Ammonium Dinitramide (ADN)	13
1.4.3 Caged Polynitrocompounds	13
1.4.4 Polynitrohexaazadamantane and Polynitrohexaazawurtzitane	14
1.4.5 Furazano-nitro-compounds DNTF	14
1.4.6 Heterocyclic Compounds with High Nitrogen Contents	14
1.4.7 Nitrogen Cluster	15
References	16
Chapter 2 Properties of Hexanitrohexaazaisowurtzitane	17
2.1 Molecular Structure	17
2.1.1 Stability of Molecular Structure	17
2.1.2 Theoretical Analysis of Molecular Configuration	18
2.2 Polymorphs and Their Transition	19
2.2.1 Polymorphs	19
2.2.2 ζ – HNIW	25
2.2.3 Polymorphic Transition in Solvents	29
2.2.4 Polymorphic Transition of β – HNIW	30
2.2.5 Polymorphic Transition of α – HNIW	31

2.2.6	Polymorphic Transition of ϵ - HNIW	33
2.2.7	Polymorphic Transition of Mixed HNIW	33
2.2.8	Feasibility of Polymorphic Transition from γ - HNIW to ξ - HNIW	34
2.2.9	Identification and Determination of Polymorphs	34
2.3	Spectra	37
2.3.1	Fourier Transform Infrared Spectra	37
2.3.2	Far Infrared and Laser Raman Spectra	39
2.3.3	Nuclear Magnetic Resonance Spectra	41
2.3.4	Mass Spectra	44
2.3.5	UV Spectra	47
2.4	Solubility	48
2.4.1	Determination Methods	48
2.4.2	Solubility	49
2.4.3	Polymorphic Transition in Solubility Determination	51
2.4.4	Discussions	52
2.5	Hydroscopicity	53
2.6	Adducts	54
2.7	Thermal Stability	57
2.7.1	General Thermal Behaviors	57
2.7.2	Thermal Decomposition Kinetics by isothermal TGA Method	61
2.7.3	Thermal Decomposition Kinetics by Isothermal FTIR Method	64
2.7.4	Thermal Decomposition by Manometer	66
2.7.5	Mechanism of Thermal Decomposition	68
2.7.6	Characteristics of Thermal Decomposition Residue	71
2.8	Compatibility	74
2.9	Sensitivity	75
2.9.1	Mechanical Sensitivity	75
2.9.2	Thermal Sensitivity	77
2.9.3	Sensitivity to Electrostatic Spark	77
2.9.4	Sensitivity to Shock Wave	77
2.9.5	Comparison of HNIW's Sensitivities with Other Explosives	80
2.10	Explosive Performances	81
2.10.1	Thermal Explosion	81
2.10.2	Deflagration to Detonation Transition (DDT)	82