

# 耐热炸药 PCS 的合成及应用

邓明哲, 叶志虎, 赵省向, 田战怀

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**以 2,4,6-三硝基氯苯和硫代硫酸钠为原料,经缩合反应生成中间体 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯硫(DPS),再经三氧化铬在硝酸中氧化合成耐热炸药 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯砷(PCS),反应总收率大于 85%。DSC 热分解峰温为 360.1℃,纯度为 98.3%。经测试,PCS 在 200℃、48h 耐热试验中减量只有 0.62%。真空安定性为 120℃、48h 放气量 0.35 mL/5g,撞击感和摩擦感度分别为 100%和 94%。制备了以 PCS 为主体炸药的混合耐热炸药 JF1,应用试验表明,JF1 混合炸药可以代替常规炸药用于石油爆破器材中。

**关键词:**有机化学;耐热炸药;2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯砷;合成;性能

中图分类号:TJ55;TQ564

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)05-0042-03

## Synthesis and Application of the Heat-resistant Explosive PCS

DENG Ming-zhe, YE Zhi-hu, ZHAO Sheng-xiang, TIAN Zhan-huai

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The heat-resistant explosive 2,2',4,4',6,6'-hexanitro-diphenyl sulfone (PCS) was synthesized by oxidation with  $\text{CrO}_3$  as oxidant in  $\text{HNO}_3$  medium of a intermediate, 2,2',4,4',6,6'-hexanitro-diphenyl sulfide (DPS), which was prepared by condensation reaction using 2,4,6-trinitrochlorobenzene and sodium thiosulfate as starting materials. The total yield was over 85%. The DSC exothermic peak temperature of the product was 360.1℃, and its purity was 98.3%. In heat-resistant test under the condition of 200℃ and 48h, the mass loss of PCS was only 0.62%. The vacuum stability test result under the condition of 120℃ and 48h was 0.35 ml/5g. The impact and friction sensitivity were 100% and 94%, respectively. The charge density of the mixed heat-resistant explosive JF1 that mainly based on PCS was prepared. The application test results show that JF1 can completely replace ordinary explosive to use in oil explosive materials.

**Key words:** organic chemistry; heat-resistant explosive; 2,2',4,4',6,6'-hexanitro-diphenyl sulfone; synthesis; performance

## 引 言

耐热炸药是一种在航天、核技术和石油深井勘探等高技术领域不可缺少的特殊材料,自 20 世纪 60 年代起,世界各先进国家进行了大量的研究,已开发成功的有 40 多个品种<sup>[1]</sup>,但能满足使用要求、技术经济合理并已付诸工业化生产的新品种不超过 10 种。2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯砷(PCS)具有优良的热安定性、流散性好、便于装药,与 PYX 和 HNS 相比,其生产成本低、压药密度大且爆速高,因此,在石油射孔弹和导爆索装药及耐热雷管中具有广阔的发展前景<sup>[2]</sup>。

PCS 最早是 1912 年被合成出来,并应用于第一

次世界大战,但产品质量较差,熔点为 307~320℃,且合成工艺较复杂<sup>[3]</sup>。20 世纪 60 年代以后,国内外文献对该化合物的合成进行了报道<sup>[4-5]</sup>,产品质量有所提高,但根据文献,多次实验,纯度只有 94%左右,且产品收率低。用丙酮或乙酮重结晶后,纯度低于 98%。本研究在文献<sup>[3-5]</sup>的基础上,经优化工艺,采取硝酸精制法合成 PCS,产品纯度达到 98%以上,DSC 分解峰温大于 360℃,大幅度提高了产品质量,为 PCS 产品的工业化打下良好的基础。

## 1 实验与结果

1.1 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯硫(DPS)的合成  
室温下在装有水浴、温度计、机械搅拌和回流冷

凝器的500 mL圆底三口烧瓶中加入150 mL质量分数为95%的乙醇溶剂,在搅拌下依次加入30.0 g(0.12 mol)苦基氯、15.0 g(0.06 mol)硫代硫酸钠、7.3 g(0.07 mol)反应促进剂,慢慢升温至回流温度,保温1 h。将反应液降至室温,过滤,滤饼用质量分数为10%盐酸水溶液悬浮中和,至不产生气泡为止。滤饼用热开水充分洗涤至滤液呈无色,再用质量分数为95%的乙醇淋洗2次,抽干,产品在80~100℃烘干,得25.5 g DPS产品,收率为92.4%,熔点为234.2℃。

### 1.2 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯砜(PCS)的合成

室温下在装有水浴、温度计、机械搅拌和回流冷凝器的250 mL圆底三口烧瓶中,加入70 mL质量分数大于95%的浓硝酸,搅拌下依次加入21.0 g DPS、7.8 g 三氧化铬,慢慢升温至70℃,并在70~75℃保温1 h后,降温至65℃,在65~70℃开始滴加16 mL水,滴加完毕将反应液降温至30℃以下,过滤。滤饼用热开水充分洗涤至滤液无色,再用质量分数为95%的乙醇淋洗1次,抽干,粗品在100℃烘干。

在机械搅拌下将34.0 g粗品加入到100 mL质量分数为97%的浓硝酸中,再加入6.0 g 三氧化铬,将反应液加热至70℃,并在70~75℃保温1 h。然后降温至65℃,在65~70℃滴加45 mL水,降温至30℃以下过滤。滤饼用热开水充分洗涤至滤液呈无色,抽干。

将所得固体物料置于盛有300 mL水的1000 mL三口烧瓶中,搅拌下加热至90~95℃,煮沸1 h后热过滤,并用热开水洗涤至pH值为中性,然后用质量分数为95%的乙醇淋洗,抽干。将产品在100℃烘干,得21.0 g PCS,收率为93.3%,DSC放热峰温为360.1℃,纯度为98.3%。

### 1.3 性能测试

**真空安定性试验:**采用GJB772A-501.2-压力传感器法,在120℃,48 h条件下放气量为0.35 mL/5 g。

**耐热试验:**采用Q/AY178-91方法,在170℃/200℃,48 h、药量1.0 g条件下,试验结果为不燃不爆,热减量分别为0.24%(170℃,48 h),0.62%(200℃,48 h)。

**撞击感度试验:**采用GJB772A-97 601.1方法,落锤10 kg,药高25 cm,药量50 mg,爆炸概率为100%。

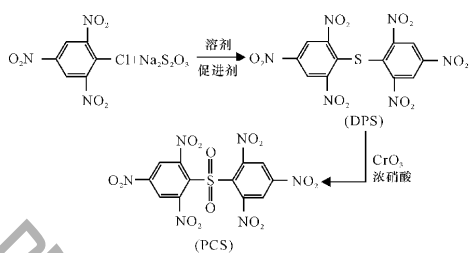
**摩擦感度试验:**采用GJB772A-97 602.1方法,表压3.92 MPa,摆角90℃,药量20 mg,爆炸概率为

94%。

## 2 分析与讨论

### 2.1 反应机理

PCS制备分两步进行,第一步是以苦基氯和硫化剂如硫脲、硫代硫酸钠为主的缩合反应,生成2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯硫(DPS);第二步是将DPS通过三氧化铬或重铬酸钠在硝酸中氧化制备2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯砜,反应如下:



在缩合反应中,用硫脲或硫代硫酸钠作硫化剂,促进剂一般选用碱金属或碱土金属的碳酸盐或酸式碳酸盐,缩合反应在极性质子化溶剂中进行。因为苦基氯分子中的氯原子非常活泼,在水中加热时可发生部分水解,生成苦味酸,由此可见,水解反应将与正常的缩合反应竞争苦基氯。因此,在确定工艺条件时,应尽可能避免发生水解反应,防止消耗体系中的苦基氯。缩合反应中生成大量的氯化氢,促进剂的作用不仅是加快反应速度,而且可以从反应混合物中除去氯化氢。因氯化氢可与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作用,分解成 $\text{SO}_2$ 、S和 $\text{H}_2\text{O}$ 。促进剂所选用的碱不能是强的亲核试剂,即本身不与苦基氯发生反应,也不能太活泼,与反应溶剂生成共轭碱。因此,所选择的碱必须有足够的活性,既能与氯化氢作用,但又不能太活泼,以防止与苦基氯反应。

在氧化反应中,一般选用三氧化铬或重铬酸钠及重铬酸钾作氧化剂,硝酸起氧化剂和溶剂的作用,硝酸的浓度不能太低,否则会影响反应收率和产品质量。

### 2.2 缩合反应的影响因素

#### 2.2.1 促进剂的影响

从正交实验结果来看,第一步缩合反应中对收率影响最大的因素是促进剂。常用的促进剂有碳酸钙和碳酸氢钠,从收率考虑,应选择碳酸钙作为反应的促进剂。用碳酸氢钠作反应促进剂时,反应收率为63.4%,产品熔点为226℃;用碳酸钙作促进剂时,

收率高达92.4%，产品熔点为231℃。

### 2.2.2 反应时间的影响

反应时间对缩合反应的收率影响较大，延长反应时间，可以使反应更完全，对提高产品质量有利，但过长的反应时间对收率几乎没有影响。反应时间取1h。

### 2.2.3 其他因素的影响

硫化剂选用硫代硫酸钠，因为以硫脲为硫化剂参加的缩合反应，产品的熔点普遍较低，且外观不好，质量差。硫代硫酸钠的用量对反应收率影响最大，增加硫代硫酸钠的用量，有利于提高反应收率，但产品熔点相对较低，纯度较差，颜色发暗，不利于提高产品质量。硫代硫酸钠与苦基氯的摩尔比取1:2为最佳。

乙醇浓度虽然对反应收率影响较小，但高浓度的乙醇有利于原料三硝基氯苯的溶解，对反应趋于均相化有利，从而提高反应速率。乙醇浓度较低时，系统中存在较多的水，在回流温度下会引起苦基氯的水解。因此选择质量分数为95%的乙醇作溶剂。

### 2.3 氧化反应的影响因素

影响第二步反应收率和产品质量的主要因素是三氧化铬含量和硝酸浓度。当三氧化铬的含量较低时，反应收率较低；当含量增大时，虽然反应收率有所提高，但废液中 $\text{Cr}^{6+}$ 的浓度增加。当硝酸浓度低于95%时，收率明显降低，所以硝酸浓度应不低于95%。DPS与浓硝酸的质量比以1:5为佳。为了保证产品收率和产品质量，采取浓硝酸氧化精制法，可使产品纯度达到98%以上。

## 3 应用研究

西安近代化学研究所采用溶液水悬浮法制备工艺<sup>[6-8]</sup>，用乙酸乙酯作溶剂，偏氟乙烯-全氟丙烯共聚物与偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物的共混物作黏结剂，用石蜡作钝感剂研究出以PCS为主体炸药的耐热炸药配方。用该混合药装填89型射孔弹，炸高60mm，穿钢靶实验结果见表1。

由表1可知，JF1炸药的穿深比Y971和S992高，但比R852低。

表1 JF1炸药与油田常用炸药的穿孔深度

Table 1 The shooting depth of the perforator packed by JF1 and ordinary explosive used in oil production

名称	穿孔深度/mm										平均穿孔深度/mm
JF1	133	90	106	123	98						110
R852	150	149	150	150	150						150
Y971	100	100	100	100	99.5	90	94	69	77		92.2
S992	110	105	102	101	83	93	109	95	100		99.8

## 4 结论

(1) 在缩合反应中，用硫代硫酸钠作为硫化剂，可提高产品质量；用碳酸钙作促进剂，不仅提高反应收率，而且质量稳定可靠。缩合反应收率为94%，比文献值提高12%以上。

(2) 在氧化反应中，采取浓硝酸氧化精制法，产品纯度大幅提高，达到98%以上，氧化反应收率达到90%，提高10%以上。

(3) PCS单质炸药具有优良的耐热性能，流散性和成型性好，以PCS为主体炸药的JF1混合炸药能量较高，在200℃以下高温环境中，完全可以代替常规耐热炸药。

### 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] 刘家骢, 黄桂枝. 我国油、气井射孔器材的现状和发展[J]. 爆破器材,1995(6):27-31.
- [3] Hughes J E, Bridgepoet, Thatcher D N, Sewell N J. Explosive;US,2952708[P]. 1960.
- [4] Nixon T D, Sewell N J. Free flowing crystalline organic fluorine polymers; US,3291666[P]. 1966.
- [5] 吴培义. 2,2',4,4',6,6'-六硝基二苯砜的合成及性能[J]. 火炸药学报(原火炸药),1989(2):17-19.
- [6] 孙国祥. 高分子混合炸药[M]. 北京:国防工业出版社,1984.
- [7] 董黎明. 氟橡胶粘结TATB/HNS配方及表面界面性能的研究[D]. 西安:西安近代化学研究所,2003.
- [8] 封雪松. 高聚物粘结耐热炸药HNS的配方研制及表面界面性能的研究[D]. 南京:南京理工大学,2001.