

苦味酸钾的合成、性能及其应用

盛涤伦, 马凤娥

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 研究了粒状苦味酸钾的合成方法和工艺条件, 此工艺已扩大到几百克量级, 可满足于火工药剂的批量生产。测试和评估了其性能, 结果表明, 苦味酸分解温度为 358.85 °C, 热安定性好, 火焰感度很高, 静电感度很低, 燃烧稳定, 与相关材料的相容性符合要求。

关键词: 有机化学; 苦味酸钾; 火工药剂; 合成工艺; 性能评估

中图分类号: TQ560; O625.34

文献标识码: A

1 引言

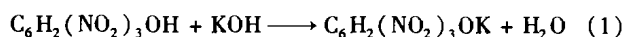
苦味酸钾(KP)是一种耐热炸药和性能良好的单体延期药和点火药。美、俄、英、日等国在火工品中均有应用。美国除了作点火、延期之外, 还报导了 KP 与许多炸药(如 PETN、HMX、HNS、PYX)混合在各种雷管(如 DDT、耐高温、飞片雷管甚至于低压桥丝雷管)和延期元件中的应用^[1]。KP 在英国的产品系列代号为 RD-1369M, 他们用加入晶体控制剂的方法改善了 KP 的流散性^[2]。

上世纪 80 年代, 我国曾对 KP 进行过初步的试验室小批量的探索^[3]。近年来, 作者重新研制了苦味酸钾的合成工艺及晶形控制技术, 确定了颗粒状 KP 较佳的百克量的合成工艺条件; 分析了 KP 的质量, 确定了该药剂的质量技术指标, 形成了企业标准; 较全面的测定了 KP 的物理化学性能及爆炸性能; 根据火工产品的应用要求(粒度、点火性能、延期时间)研制了 KP 与硝化棉(NC)的配方, 并确定了造粒工艺。

2 KP 的合成研究

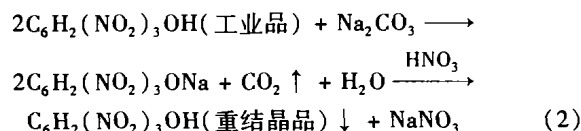
2.1 晶形控制剂的选择

KP 的传统合成方法是:



为了提高 KP 的纯度、改善 KP 的点火性能和延长时间精度, 第一步应将工业品苦味酸进行重结晶处理。

反应式如下:



用重结晶的苦味酸直接和 KOH 反应, 得到的 KP 是针状结晶(见图 1), 假密度小, 不利于造粒和装药, 且机械感度较敏感。所以在实际生产中, 需选用一种晶形控制剂来控制 KP 的晶体成长。

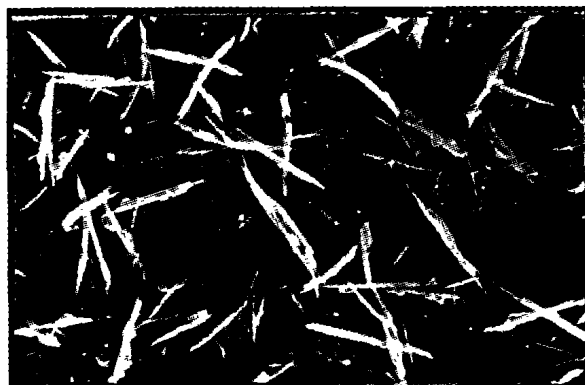


图 1 苦味酸钾的针状结晶

Fig. 1 The needle crystal of potassium picrate

常用于起爆药合成的晶形控制剂一般分为两类: 一类是非离子型, 它不与反应物作用而生成某种盐, 仅在反应的结晶过程中吸附在晶体的表面, 改变晶面的表面张力, 起到控制晶体某些晶面的生长速度, 使晶体的各个方向的生长速度趋于一致, 而形成球体形态的颗粒。另一类是离子型的, 在反应液中离解成阳离子和阴离子。如果合成反应是离子反应, 那么, 就有可能生成某种不溶性的金属盐, 这些微粒的存在可能成为

收稿日期: 2003-04-22; 修回日期: 2003-12-18

作者简介: 盛涤伦(1956-), 男, 硕士, 研究员级高工, 主要从事新型火工药剂的研究与应用开发工作, 发表论文二十余篇。

e-mail: shdl1998@sina.com

诱发的晶核或结晶中心,从而改变晶体的习性。同时,由于多层离子的吸附,也改变了晶面的表面张力,起到控制晶形的作用。

对于 KP 的合成来说,是一个离子交换反应。因此,首先考虑选用非离子型的晶形控制剂进行试验。晶形控制剂的用量跟该控制剂形成胶束的最低浓度——临界胶束浓度有关。大多数晶形控制剂的临界胶束浓度在 0.02% ~ 0.4% (质量百分比) 的范围。在使用晶形控制剂时,浓度要稍大于临界胶束浓度才能充分发挥晶形控制剂的作用。根据多数起爆药使用晶形控制剂的经验,我们选择晶形控制剂的浓度占总反应液的 0.2% ~ 0.4%。

通过选用晶形控制剂 D 的试验,顺利地获得了流散性很好的颗粒状 KP,见图 2。



图 2 颗粒状苦味酸钾的结晶外貌

Fig.2 The particle crystal of potassium picrate

2.2 KP 的合成工艺研究

2.2.1 苦味酸的重结晶

典型操作

将 106 g 的工业品苦味酸放入烧杯中,加入 1440 ml 的水,水浴加热至 $(85 \pm 5)^\circ\text{C}$,边搅拌边加入结晶碳酸钠,直到无 CO_2 气泡出现为止,大约加入 71 g。将上述溶液过滤去渣,滤液转入烧杯中,加入 65% ~ 68% 的硝酸至 $\text{pH} = 2$,大约加入 68 ml。沉淀出白色结晶,放置 2 h 过滤出苦味酸重结晶品,于水浴烘箱 60°C 烘干。得产品 95 g。产率为 90%,重结晶产品的熔点为 $122.0 \sim 124.0^\circ\text{C}$ ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。

主要控制的工艺条件为:结晶 Na_2CO_3 加入量以无 CO_2 放出为标准, HNO_3 的加入量控制在 $\text{pH} \leq 2$ 。

2.2.2 KP 的合成研究

(1) 小批量合成的操作

将晶形控制剂配成 3% 的溶液;将 KOH 配成 5% 的溶液;装好水浴锅,1000 ml 的反应烧杯、搅拌器和滴液漏斗等装置;将 23 g 重结晶的苦味酸和 450 ml 的水以及晶形控制剂 60 ml 加入反应烧杯中,搅拌 5 min 左右,使苦味酸均匀散开,加热水浴至 $35 \sim 40^\circ\text{C}$,滴加 KOH 溶液 300 ml,约 1 滴/s。加完 KOH 溶液之后,继续搅拌 10 min 左右,停止搅拌,取下反应烧杯,冷却至室温,过滤出产品,水洗 2 ~ 3 次,酒精洗一次,水浴烘箱 60°C 烘干。得 KP 在 24.2 g 以上,产率在 90.3% 以上。

各批 KP 的钾含量分析见表 1。由表 1 可见,各批 KP 的钾含量与计算值 14.60% 接近。

表 1 各批的钾含量分析表

Table 1 Analysis of potassium content in KP				%
lot number	KP-1	KP-2	KP-3 ~ 6	KP-7 ~ 8
potassium content	14.64	14.74	14.76	14.78
lot number	KP-9 ~ 12		KP-13 ~ 16	KP-17 ~ 19
potassium content	14.71		14.54	14.55
lot number	KP-21 ~ 23		KP-24 ~ 26	KP-27 ~ 29
potassium content	14.60		14.70	14.60

各批堆积密度均大于 $0.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,水分含量均小于 0.02%。

所以本文认为以上小批量(20 g 量级)合成工艺是成熟可行的。

(2) 大批量合成的操作

将 92 g 苦味酸的重结晶品和 1800 ml 蒸馏水加入到适当的反应器中,搅拌成悬浮液。再加入 3% 的晶形控制剂 240 ml。将水浴温度加热到 $35 \sim 40^\circ\text{C}$,慢慢滴加 5% 的氢氧化钾溶液 1200 ml。反应液的 pH 值为 11 ~ 12。加完料后,继续保温搅拌反应 20 min。然后将反应液冷却到室温,过滤出产品,分别用蒸馏水、乙醇洗。在水浴烘箱中于 60°C 烘干。得 KP 97 g,产率 90%。各批晶形和 K 含量分析全部合格。

2.2.3 KP 扩大批的连续合成工艺

用 1.2.1 的步骤制备出的苦味酸的重结晶品可以不经过烘干,其过滤后的湿饼用蒸馏水洗干净后可以直接转入反应器,按 1.2.2 的大批量 KP 合成方法制备,所有物料配比和工艺条件不变。产品的质量 and 产率相同。连续生产了近 10 kg 的 KP,产量稳定,质量合格。

3 NC 造粒 KP 的配方和造粒工艺研究

NC 和 KP 造粒工艺选择了传统的过筛造粒工艺。

将定量的 NC 放入小烧杯加入乙酸乙酯若干毫升,用玻璃棒搅拌、浸泡直至胶水状,倒入定量的 KP,用玻璃棒充分搅匀,在通风处凉至半干状,用橡皮刮子强制过 40(或 50)目筛,收集 20~70 目之间的造粒品。20~70 目之外的粉末,可加适当乙酸乙酯,再造粒一次。二次造粒品合并一起,于 60℃ 水浴烘箱中烘干。

NC 造粒 KP 药剂可供多种火工品使用,根据其作用的不同,NC 的加入量也不一样。延期管由于有延期时间的要求,NC 的加入量对延期时间有很大的影响,因而需要结合火工产品的应用才能确定配方。经过反复在产品中测试得出,以 5% 为较佳的配方,燃烧稳定,延期精度好。起点火作用的 NC 造粒 KP 药剂,NC 仅起到粘和、造粒的作用,因而固定 NC 加入量在 3% 就能满足应用要求。

4 KP 及 NC 造粒药剂质量技术条件的确定

根据所有在火工产品中应用合格的苦味酸钾 K 含量单项分析数据和误差来看,最低的 K 含量为 14.46%,最高的为 14.79%。说明苦味酸钾的合成工艺是相当稳定的,K 含量的波动是很小的。为了试验其上下限,人为地配制了 K 含量在 14.0% 和 15.0% 的苦味酸钾在产品中试用,不影响其作用功能。因此将 K 含量质量指标定为 $(14.6 \pm 0.5)\%$ 。

根据工艺、测试、应用等综合因素,本实验确定 KP 与 NC 造粒 KP 的质量指标如表 2 和表 3。并建立了相应的检验方法和所级标准。

表 2 KP 的质量指标

Table 2 The quality specifications of KP

item	value of requirement
appearance	homogeneous yellow crystals
apparent density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	≥ 0.5
water content/%	≤ 0.10
potassium content/%	14.6 ± 0.5

表 3 NC 造粒 KP 质量指标

Table 3 The quality specifications of the granulated KP with nitrocellulose

item	value of requirements
appearance	homogeneous yellow grains
water content/%	≤ 0.10
KP content/%	formula I: 95.0 ± 0.5 formula II: 97.0 ± 0.5

5 KP 的主要性能

(1) 热性能(DSC 图谱)

分解峰为 358.85℃ ($20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$);分解热为 $2574 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 5 s 爆发点

根据炸药实验方法 606.1 测试,使用仪器为 BDY-2 型爆发点测定仪。KP 的 5 s 爆发点为 664 K 即:391℃。

(3) 撞击感度

根据 WJ1870-89 标准测试(800 g 落锤,20 mg 装药量)。50% 发火感度 27.3 cm;KP 的撞击感度很钝感,相当于猛炸药。

(4) 摩擦感度

根据 WJ1871-89 标准(90° , 3.92 MPa, 20 mg 装药量)。平均发火率 2%;KP 的摩擦感度很钝感,相当于猛炸药。

(5) 火焰感度

根据 WJ1872-89 标准(20 mg 装药量)。50% 发火感度 38 cm;KP 的火焰感度很敏感,相当于斯蒂芬酸铅。

(6) 静电感度

根据 WJ1869-89 标准(1.25 mm 间隙,电容 0.22 μF ,电阻 240 k Ω)。正极:50% 发火电压 3.99 kV,50% 发火能量 1.75 J;负极:50% 发火电压 3.91 kV,50% 发火能量 1.68 J;KP 对静电很钝感。

(7) 30℃ 吸湿性试验

根据 GJB737.7-93 试验方法测定,30℃ 96 h 失重为 0.03%。

(8) 75℃ 热失重试验

根据 GJB737.7-93 试验方法测定,75℃ 48 h 失重为 0.00%。

(9) KP 的燃烧热和气体比容

执行标准 GJB737.9-93,取样量为 1 g,燃烧热为 $9232 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,气体比容为 $573 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(10) 安定性和相容性试验

100℃ 真空安定性、热相容性试验(VST 法):试验方法:GJB737.1-89, GJB737.13-94。苦味酸钾单体药热安定性好,放气量为 $0.21 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据两两混合物的真空安定性试验,苦味酸钾与硝化棉、铝、黄铜、611 药、斯蒂芬酸铅、超硬铝热相容性好。放气量均小于标准的规定值。热分析法测定热稳定性和热相容性,试验方法采用 GJB737.14-94。

苦味酸钾在各升温速率下的 DSC 分析见表 4。

表 4 苦味酸钾在各升温速率下的 DSC 分析
Table 4 DSC analysis of potassium picrate
at various heating rates

heating rate/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	2.5	5	10	20
temperature of the peak value/ $^{\circ}\text{C}$	327.86	338.71	348.83	356.95

上述数据说明苦味酸钾单体药耐温性能很好。

根据两两混合物的 DSC 放热峰值的飘移和活化能的变化试验判断:苦味酸钾与硝化棉、铝、斯蒂芬酸铅、611 药、超硬铝热相容性好;与黄铜的热相容性稍差。

6 结 论

KP 的分解温度高、热安定性好、火焰感度很高,其

它感度均很低,KP 的燃烧很稳定,与相关材料相容性合格,因而 KP 是一种优良的耐高温点火和延期药,在军民品的很多产品中能得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] Dineger, R. H., Ignition and initiation of potassium picrate and potassium picrate explosives mixtures [R]. Los Alamos, N. Mex., LA - UR - 78 - 1062 1978. 13pp
- [2] R. McGuchan., Improvement in primary explosive compositions and their manufacture [A]. Proceedings of the 10th symposium on explosives and pyrotechnics [C], 1979.2. 14 - 16.
- [3] 劳允亮. 颗粒状苦味酸钾的研制[J]. 兵工学报, 1981 (1): 34 - 38.
LAO Yun-liang. Development of the grained potassium picrate[J]. *Acta Armamentarii*, 1981 (1): 34 - 38.

Preparation, Properties and Applications of Potassium Picrate

SHENG Di-lun, MA Feng'e

(Shanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: This paper has studied the technological process for preparation of grain potassium picrate (PK), which can meet the requirements of production in batches. In this study, the technological conditions for preparation of grain PK, i. e. the recrystallization of PK, the reaction of picric acid with potassium hydroxide, the granulation of PK etc. were optimized. A number of properties of grain PK, including thermal stability, sensitivities for heat, impact, flame, friction and electrostatic spark, compatibility, heat of combustion, and detonation volume etc. were measured and evaluated. At present, the preparation has been scaled-up to several hundred grams. The product has already been applied to many ignition devices in the military industry.

Key words: organic chemistry; potassium picrate; preparation; granulation; ignition composition