文章编号: 1006-9941(2006)06-0467-04

高能炸药 TEX 的研究进展

雷永鹏,徐松林,阳世清,张

(国防科技大学航天与材料工程学院,湖南 长沙 410073)

形 (2) 410073) 摘要: 综述了钝感高能炸药 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环 [5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]十二烷(TEX)的合 成方法,详细介绍了其爆炸性能、感度和热分解性能等,简述了其在钝感炸药方面的研究进展,对应用前景作了展望。 关键词: 有机化学; 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]十二烷(TEX); 钝感炸药; 综述 中图分类号: TJ55; TQ560.7 文献标识码: A

1 引 言

钝感高能炸药(IHE)的设计与合成是含能材料研 究人员长期以来不懈的追求[1]。美国以 TATB 为主要 成分的 IHE 被称作木头炸药,但能量仅相当于 HMX 的65%,不利于战略和战术核武器的小型化。70年 代,美国将 IHE 的合成重点放在了笼形化合物上,设 计了碳环笼形多硝基化合物和 N-杂环笼形多硝基化 合物,如八硝基立方烷(ONC),便具有高能量密度和 低感度的特征[1]。

1979年,我国的陈福波等^[2]首次合成了N-杂环笼 形多硝基化合物 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]十二烷(TEX)。TEX 是 典型的笼形 IHE,许多性能与 TATB 相似,可用作低易 损性炸药,其综合性能超过 NTO、NQ 等炸药,TEX 爆 轰性能好使其在浇铸和压装炸药中具有很大的应用价 值[3~5]。目前国内暂无 TEX 应用方面的研究报道,为 深入了解 TEX 及其应用,本文对 TEX 的合成、性能及 其应用研究进展进行了综述。

2 TEX 的合成

1990年, Ramekrishnan 等^[6]报道了 TEX 的合成工 艺。他们将温度控制在10~15 ℃,向二水合三聚乙二 醛和1,4-二(甲酰基)-2,3,5,6-四羟基哌嗪(DFTHP) 体系滴加浓硫酸,持续搅拌 5 h;将反应体系冷却到 0 °C,滴加浓硝酸,保持温度 0~10 °C 继续搅拌 2 h。 加热至25 ℃,持续搅拌45 h。将反应混合物倒至冰

收稿日期: 2006-07-19; 修回日期: 2006-08-24

基金项目: 中国工程物理研究院"NSAF"联合基金资助(10376042)

作者简介: 雷永鹏(1982 -),男,硕士,目前从事有机合成及含能材料

研究。e-mail: lypkd@ yahoo.com.cn

上,析出白色沉淀,乙腈洗涤,得到含 TEX 的混合产 物。合成路线如 Scheme 1 所示。

Scheme 1

该方法存在产物纯度低、收率不高等缺点,合成中使 用了大量的高浓度硫酸和硝酸,增加了反应的危险性;并 且反应时间长达 52 h,难以实现 TEX 的工业化生产。

1996 年, Highsmith 等[7] 对上述工艺做了改进。 50 ℃以下,将发烟硝酸和浓硫酸加入 DFTHP 与尿素 的混合物中,自然冷却至30℃后,倒至冰上,析出固 体。依次用水、饱和碳酸钠水溶液和甲醇洗涤,60 ℃ 干燥,得到浅黄色的 TEX,纯度约为 97%。经 NMR 分 析,该法制备的 TEX 和使用 Ramekrishnan 方法经多次 重结晶、提纯后的 TEX 几乎相同,但反应时间短,原材 料利用率高。他们还对 TEX 进行了进一步的提纯:将 97%的 TEX 和发烟硝酸混合,80 ℃下持续加热8 h,得 到黄色溶液后,冷却至室温,倒至冰上,经重碳酸钠和 大量水洗涤,干燥后的 TEX 纯度可达 99% 以上。

Highsmith 等[7] 还尝试了用以下不同原料制备 TEX。(1)以 DFTHP、浓硝酸和三氟乙酸为原料。氩 气保护下将新制得的100%硝酸滴入三氟乙酸中,0℃ 下反应 1 h 后,一次性投入 DFTHP,加入少量水,室温 搅拌过夜。甲醇多次洗涤、干燥后得到浅黄色油状 4, 10-二(甲基)-2,6,8,12-四氧-4,10 二杂四环十二烷 (DFIW)。将重结晶后的 DFIW 和发烟硝酸在室温下 反应一夜即得到 TEX。(2)用 DFTHP、AN 和浓硫酸为 原材料。向浓硫酸中分批加入干燥的AN,保持温度 低于 50 ℃,反应液澄清后分两次加入 DFTHP,室温搅 拌,过夜;再次加入AN,约4h放热过程结束后,处理得 到产物。(3)以 DFTHP、尿素、发烟硫酸和硝酸为原材 料。向 DFTHP 和尿素的混合物滴加硝硫混酸,待温度 降至 28 ℃ 后, 处理得到 TEX。(4) 以 1,4-二(甲磺酰 基)-2,3,5,6-四羟基哌嗪(DMTHP)为原材料。将发 烟硝酸和浓硫酸滴至 DMTHP 中,1.5 h 后体系温度上 升至100 ℃,将反应混合物倒至冰上,水洗、干燥得到 TEX。(5)以2,3,5,6-四羟基哌嗪-1,4-二磺酸钠 (THPDS)为原料。氩气保护下,用注射器向冰浴冷却 下的 SO₃ 中加入新制得的 100% 硝酸, 待 SO₃ 全部溶 解,得到浅黄色溶液,分批加入THPDS后撤去冰浴,继 续搅拌反应一夜,处理后得到被反应副产物严重污染 TEX。(6)以1,4-二(甲酰基)-2,3,5,6-四乙酰氧基哌 嗪(DFTAP)为原料。将 DFTAP 一次性加入发烟硝酸 和浓盐酸的混酸中,持续搅拌,反应一夜得到 TEX。 (7)以乙二醛、浓氨水和浓硝酸为原材料。40%乙二 醛和浓氨水反应得到棕色溶液,冰浴冷却后,真空抽去 水蒸气,用无水醋酸和100% 硝酸混合物处理得到4, 10-二(乙酰基)-2,6,8,12-四氧-4,10 二杂四环十二烷 (DAIW)。40 ℃下向 DAIW 中加入 100% 硝酸反应 2 h, 处理得到 TEX。

468

与 Ramekrishnan 的方法相比, Highsmith 等的方法 产率高, 需时短。Scheme 2 为部分原料的结构式。

Scheme 2

2000 年,Wardle 等^[8,9]探讨了原料的干燥程度、反应时间及硝化剂对不同哌嗪制备 TEX 结果的影响。他们发现,反应前将哌嗪在 1.33 MPa、 $50 \sim 60$ $^{\circ}$ 条件下干燥,降低反应物的水含量可提高 TEX 的产率,还发现反应温度是影响 TEX 产率的关键因素,温度过高过低都会导致 TEX 产率的下降。温度过低,如低于 55 $^{\circ}$ 、副产物增多;温度高于 70 $^{\circ}$ 、反应难以控制,产生大量硝烟。研究表明,通过下述操作可将产物纯度提高至 99.8%:反应前将 NO_x 净化剂(如 10% 的尿素,过多会生成副产物)加入反应体系能降低 NO_x 的生成量,缓和反应,也可通过惰性气体排出生成的 NO_x ;控制体系冷却速度可获得不同晶粒大小的 TEX

(如缓慢冷却可得到较大尺寸粒度)。

2003 年, Sanderson 等^[10]对上述方法作了改进,在NO_x 生成之前或刚开始生成时停止加热,防止体系迅速、大量地产生NO_x,这样无需使用NO_x 净化剂,同时减少了副反应和副产物。与以往的合成方法不同,Sanderson 等除使用硝酸外,不使用其它强酸,这样也能加快TEX 的生成,且所得TEX 纯度高于99.5%。

国内的李战雄等[11]报道了由不同取代哌嗪合成TEX的方法,优化了合成工艺,并对反应机理作了简单分析。他们从DFTHP出发,经氯化、酰化、叠氮化等反应,得到了一系列取代哌嗪衍生物,由烷氧基和酰氧基取代的哌嗪硝化均得到TEX。反应时不使用三聚乙二醛,利用取代哌嗪在混酸中分解释放出的乙二醛参加反应,结果TEX得率下降。这表明,取代哌嗪越不稳定,得率越低。

2006 年,徐容等^[12]以乙二醛和甲酰胺为原材料合成了 DFTHP,然后在质量分数 98% 的浓硫酸和发烟硝酸作用下,低温下加入 DFTHP,充分反应生成笼形化合物,再升温硝化得到 TEX,其总收率为 34.8%,纯度为 99.5%。他们认为 DFTHP 越干燥,对合成 TEX 越有利,加料温度 45~50 ℃为宜,最佳反应温度为 70~80 ℃。

目前国内外合成 TEX 一般以乙二醛和甲酰胺为原材料,用浓硝酸作为硝化剂。该法需时短,成本低且产物纯度高,适合规模化制备,美国已实现小规模生产[13]。

3 性 能

TEX 为白色至浅黄色晶体。Karaghiosoff 等^[14] 认为,其分子是封闭六元环的笼形结构,硝基占据了笼形分子内部的空隙。TEX 晶体密度为1.99 g·cm⁻³,标准条件下撞击感度为44%,摩擦感度为8%;TEX 爆轰性能良好,计算爆速8170 m·s⁻¹,爆压31.4 GPa,不溶于普通溶剂。真空安定性实验表明,TEX 具有很好的热安定性能,在许多性能上与 TATB 相似,这可能是 TEX 含有两对氢键和杂异伍兹烷结构的缘故^[15]。

美国 Thiokol 公司的 Lurd 等^[4]对 TEX 进行了大量研究。TEX 在装填密度分别为 $1.68~\rm g\cdot cm^{-3}$ 和 $1.65~\rm g\cdot cm^{-3}$ 时的实测爆速分别为 $7889~\rm m\cdot s^{-1}$ 和 $7776~\rm m\cdot s^{-1}$,接近 RDX 在密度为 $1.61~\rm g\cdot cm^{-3}$ 时的实测爆速 $7973~\rm m\cdot s^{-1}$,可见其爆轰性能良好。同时,通过隔板试验比较 TEX、NTO 和 RDX 的安定性,在隔板距离为 $17.78~\rm mm$ 时只有 TEX 不发生爆炸,可见 TEX 比后两种炸药都要钝感,其测试结果见下表 $1.60~\rm mm$

表 1 TEX、NTO 和 RDX 的隔板试验 Table 1 Card gap test of explosives containing TEX, NTO and RDX

explosive	cards gap	reaction type	detonation velocity $/$ m \cdot s $^{-1}$
TEX	0	sustaining detonation	6811
TEX	17.78	no detonation, no detonation burn	ı –
NTO	0	sustaining detonation	6263
NTO	17.78	sustaining detonation	5571
RDX	0	sustaining detonation	7844
RDX	17.78	sustaining detonation	7790

表 2 是 TEX、RDX 和 HMX 感度和差热分析测试结果^[4]。从中看出 TEX 的撞击感度明显比 RDX 和 HMX 低,热稳定性稍好,静电感度则相同。

表 2 TEX、HMX 和 RDX 的安全性能测试^[4]

Table 2 Comparison of safety tests for TEX, HMX and RDX

explosive	impact sensitivity, TC/cm	friction sensitivity, TC/lb	electrostatic discharge, TC/J	DSC base line departure
HMX	73.66	63	0.57	~240 ℃
RDX	55.88	63	0.43	~ 240 °C
TEX	>116.84	> 64	0.43	~260 ℃

Lund 等^[4]还计算了含/不含 TEX 混合炸药及单质炸药的爆炸性能,结果见表 3。由表 3 可看出,TEX 的爆轰性能比 NTO 和 NQ 优良,基本和 RDX 类似,略

次于 HMX,且含 TEX 的炸药一般较为钝感,因此 TEX 是非常重要的炸药添加剂。

捷克的 Jiń 等^[15,16]也对 TEX 的爆轰性能进行了研究,通过 Kamlet's 公式计算得到 NTO 和 TEX 的部分爆轰参数。结果表明 TEX 的爆轰性能确实比 NTO 优良,如表 4 所示。

表 3 含/不含 TEX 混合炸药的爆炸性能^[4]

Table 3 Explosive performance for some formulations with and without TEX

explosive	proportional	p _{C-J} ∕GPa	detonation velocity /m·s ⁻¹	density /g · cm ⁻³
TEX/TNT	75/25	33.29	8306	1.893
RDX/TNT	75/25	32.90	8435	1.773
NTO/TNT	75/25	29.20	7938	1.839
NQ/TNT	75/25	28.05	8146	1.695
$\mathrm{RDX/Al/D2wax/CaCl}_2$	74.2/20.6/4.7/0.5	28.05	7300	1.773
${\rm TEX/Al/D2wax/CaCl}_2$	74.2/20.6/4.7/0.5	23.59	7236	1.852
${\rm NTO/Al/D2wax/CaCl}_2$	74.2/20.6/4.7/0.5	21.90	7057	1.821
${\rm NQ/Al/D2wax/CaCl}_2$	74.2/20.6/4.7/0.5	21.80	7142	1.735
TNT/NTO/Al/ D2wax	40/40/20/trace	24.57	7312	1.903
TEX/NTO/Al/ D2wax	40/40/20/trace	26.37	7487	1.934
NQ/NTO/Al/ D2wax	40/40/20/trace	24.30	7384	1.818
TEX	-	37.49	8665	1.990
NTO	-	31.11	8120	1.910
NQ	-	29.02	8348	1.710
RDX	-	36.43	8802	1.820
HMX	-	39.78	9046	1.900

表 4 TEX 和 NTO 的爆轰参数^[15,16]

Table 4 Some detonation parameters of NTO and TEX

explosive	T _{m. p.} /℃	$\Delta H_{ m f}$ /kJ · mol - 1	$\Delta H_{\rm c}$ /kJ·mol ⁻¹	$ ho_{ m TMD}$ /g · cm ⁻³		<i>D</i> /km · s ⁻¹	р _{с − Ј} /GРа	γ	<i>u</i> /km ⋅ s ⁻¹
NTO	270	- 544.7	954.7	1.93	5.07	7.98	29.42	3.18	2.60
TEX	299	2271.7	2782.7	1.99	5.09	8.17	31.40	3.23	2.64

Note: ρ_{TMD} is the theoretical maximal density, u is the gurney velocity, D is the velocity of detonation, p_{CJ} is the pressure of detonation.

Jiń 等^[16]还研究 TEX 的压装性质: TEX(含 3% 石蜡)装药直径为 25 mm 时,装填密度可达到 1.87 g·cm⁻³(97% TMD),压装性质非常好,这为其广泛应用奠定了基础。同时研究了 TEX 和 NTO 在用于浇铸混合炸药时相同装填密度下药柱直径对爆速的影响,如表 5 所示(炸药质量配比均为 42.5/42.5/15,装填密度均为 98.7% TMD)。

由表5可看出,TEX 爆速的实测值低于计算值,而 NTO 的实测值要高于其计算值,Jiń 等认为这可能是使 用了碳氢类粘合剂的缘故;在TEX/HMX/HTPB装填

表 5 TEX 和 NTO 炸药相同装药直径时密度和爆速的关系^[16]
Table 5 Detonation velocities for cast mixtures of TEX
and NTO with different densities

explosive	charge diameter /mm	density /g · cm -3	detonation velocity /m · s -1	theoretic detonation velocity/ m·s ⁻¹
TEX/HMX/HTPB	27.4	1.635	6605	7479
NTO/HMX/HTPB	27.4	1.620	7582	7519
TEX/HMX/HTPB	42.4	1.635	6979	7479
NTO/HMX/HTPB	42.4	1.620	7790	7519
TEX/HMX/HTPB	59.4	1.635	7186	7479
NTO/HMX/HTPB	59.4	1.620	7719	7519

密度不变的情况下,爆速随着药柱直径的增大而增加, 这说明 TEX 的极限直径较大,且要大于 NTO,在实际 应用中,应尽可能增大 TEX 炸药的药柱直径。

4 应 用

TEX 的制备较简单,产率、纯度也较高,不需重结晶或进一步提纯便可直接用作炸药组分^[11],简化了炸药的制作工艺,降低了成本。Braithwaite 等^[5]认为TEX 是有前途的新型 IHE,研究了通过 TEX 和粘合剂,金属、氧化剂或其它常用炸药(如 TNT)制备廉价的熔铸性炸药,其典型配方为: TEX/粘合剂/氧化剂/反应性金属(30%~90%,10%~30%,0%~50%,0%~30%)。TEX 和少量粘合剂可用于制备压装炸药(TEX 质量含量高于 95%)或浇铸固化炸药^[17]。此外,Wallace 等^[18]认为,TEX 还可用作固体推进剂燃料或者起爆装置用药。

5 结束语

TEX 的能量、密度高于 RDX,部分性能略次于 HMX,以 TEX 为基的炸药综合性能已超过 NTO、NQ 基的炸药。TEX 的爆轰性能较好且较为钝感,在浇铸和压装炸药中具有很大的应用价值。以乙二醛和甲酰胺为原材料,与浓硝酸反应制备 TEX 成本较低。随着对其合成工艺不断改进,成本会进一步降低,再加上其优越的性能,TEX 在含能材料中将极具应用潜力。

参考文献:

- [1] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004(增刊): 1-11.
 - DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2004 (Supplement): 1 -11.
- [2] 陈福波, 段宝如, 于永忠. 兵器工业部第二一四研究所研究报告 汇编(1978-1980)[R]. 1983, 29. CHEN Fu-bo, DUAN Bao-ru, YU Yong-zhong. The 214 institute of weapon industrial department research report (1978-1980)[R]. 1983, 29.
- [3] Currie A C, Dinwoodie A H, Base-catalysed reactions of glyoxal. Part1. 1, 4-diformyl-snd1,4-bis-methylsulphonyl derivatives of 2,3, 5,6-tetrahydroxy piperazines [J]. Journal Chemistry Society, 1967: 491-496.
- [4] G K Lund, T K Highsmith, P C Braithwaite, et al. Insentive high performance explosive compositions P. US 5 529 649, 1996.
- [5] Braithwaite P C, Edwards W W. TEX: A promising new insensitive high explosive [A]. 28th International Annual Conference of ICT

- [C], Karlsruhe, 1997.
- [6] Ramekrishnan V T, Vedachalam M, Boyer J H. 4,10-Dinitro-2,6,8, 12-tetraoxa-4,10-Diazatetracyclo [5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}] Dodecane [J]. Heterocycles, 1990, 31(3): 478 – 480.
- [7] Thomas K Highsmith, W Wayne Edwards, Robert B Wardle. Synthesis of 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo [5.5.0. 0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane [P]. US 5 498 711, 1996.
- [8] Wardle, Robert, B., Hajik, Robert, M., Hinshaw, Jerald, C., et al. Process for the large-scale synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-te-traoxa-4,10-diazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane [P]. WO 00/09509.
- [9] Robert B Wardle, Robert M Hajik, Jerald C Hinshaw, et al. Process for the large-scale synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10diazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane [P]. US 6 107 483, 2000.
- [10] Andrew J Sanderson, Robert M Hajik, Thomas K Highsmith, et al. Synthesis for 4, 10-dinitro-2, 6, 8, 12-tetraoxa-4, 10-diazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}0^{3,11}]-dodecane[P]. US 6 512 113, 2003.
- [11] 李战雄, 欧育湘, 陈博仁. 由不同哌嗪合成 TEX[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 104-106.
 LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis of TEX from six kinds of different substituted piperazine [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2001, 9(3): 104-106.
- [12] 徐容,周小青,曾贵玉,等. TEX 的合成研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 26-28.

 XU-Rong, ZHOU Xiao-qing, ZENG Gui-yu, et al. Study on the synthesis of TEX[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(2): 26-28.
- [13] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2003,11(4):227-230. WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2003,11(4):227-230.
- [14] K Karaghiosoff, T M Klapötke, A Michailovski, et al. 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane (TEX): a nitramine with an exceptionally high density[J]. Acta Cryst, 2002, 58, 580 - 581.
- [15] Jiń VÁGENKNECHT. TEX A LOVA Explosive [J]. 含能材料, 2000, 8(2): 56-59.

 Jiń VÁGENKNECHT. TEX A LOVA Explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2000, 8(2): 56-59.
- [16] Jiń VÁGENKNECHT, Pavel Marecek, Waldemar A TRZCI ŃSKI. Sensitivity and performance properties of TEX explosives[J]. J Energ Mater, 2002(3): 245 - 253.
- [17] Paul C Braithwaite, Gary K Lund, Robert B Wardle. High performance pressable explosive compositions[P]. US 5 587 553, 1996.
- [18] Ingvar A. Wallace, Π, Jeffery Oyler. Nitrate ester plasticized energetic compositions, method of making and rocket motor assemblies containing the same [P]. US 6 632 378, 2003.

(下转474页)

References:

- Hagihara Y, Ito T. Grinding of ammonium perchlorate by ball mill
 Kogyo Kayaku (Sci Tech Energetic Materials), 1967, 28: 330 334. in Japanese.
- [2] Hagihara Y. Grinding of ammonium perchlorate by vibration ball mill
 [J]. Kogyo Kayaku (Sci Tech Energetic Materials), 1982,43:70 –
 74. in Japanese.
- [3] Klager K, Manfred R K, Lista E L. Burning Behavior of Pouros Ammonium Perchlorate [A]. 10th Iternational Conference of ICT [C], Karlsruhe, Germany, 1979.
- [4] Hagihara Y, Ito T. Studies on pouros ammonium perchlorate. I. Its preparation by treatment of heating at 315 centigrade under a reduced pressure[J]. Kogyo Kayaku (Sci Tech Energetic Materials), 1986, 47: 238-246. in Japanese.
- [5] Hagihara Y, Banki M. Effects of porous ammonium perchlorate on burning rate and slurry viscosity of AP-HTPB composite propellant [J]. Kogyo Kayaku (Sci Tech Energetic Materials), 1990,51:65-69. in Japanese.
- [6] Leu A Lu, Yeh T F, Chang F M, et al. Burning behavior composite solid propellant containing porous ammonium perchlorate[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1989,14: 108-112.
- [7] Kohga M, Hagihara Y. The preparation of fine porous ammonium perchlorate by the spray-drying method [J]. J Soc Powder Technol, Japan, 1996, 33: 273-278.
- [8] Kohga M, Hagihara Y. Burning behavior of composite propellant containing fine porous ammonium perchlorate [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1998, 23:182-187.

- [9] Kohga M, Hagihara Y. The preparation of fine ammonium perchlorate by the spray-drying method-effect of organic solvents on the particle shape and size[J]. J Soc Powder Technol, 1997, 34: 437-442. in Japanese.
- [10] Kohga M, Hagihara Y. The spray-drying of ammonium perchlorate by ultrasonic comminution [J]. J Soc Powder Technol, 1997,34: 522 527. in Japanese.
- [11] Hagihara Y. Preparation of ultra fine ammonium perchlorate by freezedry method using liquid nitrogen[J]. Kogyo Kayaku (Sci Tech Energetic Materials), 1989, 50: 431-435. in Japanese.
- [12] Kohga M, Hagihara Y. Ultra fine ammonium perchlorate prepared by freeze-dry method [J]. Kogyo Kayaku (Sci Tech Energetic Materials), 1992, 53: 295-300. in Japanese.
- [13] Kohga M, Hagihara Y. Preparation of fine porous ammonium perchlorate by freeze-drying[J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1997, 23: 163-169. in Japanese.
- [14] Hagihara Y, Kohga M, Suzuki M, et al. Crystal habit modifie-d ammonium perchlorate 2-processabilities and burning characteristics of propellants used these ammonium perchlorate [J]. Kayaku Gakkaishi (Sci Tech Energetic Materials), 1999,60: 279 285. in Japanese.
- [15] Hagihara Y, Ito T. Crystal habit modification of ammonium perchlorate by organic solvents [J]. Kogyo Kayaku (Sci Tech Energetic Materials), 1987, 48: 158-164. in Japanese.
- [16] Kohga M, Hagihara Y. Experimental of upper limit of AP content in AP/HTPB composite propellant[J]. Kayaku Gakkaishi (Sci Tech Energetic Materials), 2000,61: 157-166. in Japanese.

(上接470页)

Progress in High Energetic Explosive: TEX

LEI Yong-peng, XU Song-lin, YANG Shi-qing, ZHANG Tong

(College of Aeronautic and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: A high energetic explosive compound, 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane (TEX) synthesized by different routes is reviewed. The properties of TEX, such as explosive performance, thermal decomposition, friction sensitivity and impact sensitivity are summarized. It can be concluded that energy lever of TEX is higher than RDX, even exceeds TATB. Moreover, TEX is high solids pressable, extrudable explosive or simple castale explosive. It is expected that TEX has good potential applications in high performance, low sensitivity explosives.

Key words: organic chemistry; 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazaisowurtzitane(TEX); insentive explosive; review

更正

本刊 2006 年第 5 期第 355 页图 1 的第二步反应条件中 $NaNO_2$,应为 NaN_3 ;第 385 页中文摘要中"……释出的气体产物主要有: NO_2 , N_2O_3 , NO_3 , NO_4 , NO_5 , NO_5 , NO_6 ,