

無鉛起爆藥 KDNBF 形貌改良及應用效能之研究

劉永賢¹ 陳璿宇² 楊琮賢³ 李金樹^{3*} 陸開泰³

¹國防大學理工學院國防科學研究所化學工程組

²國防大學理工學院化學工程碩士班

³國防大學理工學院化學及材料工程學系

摘 要

傳統的起爆藥通常是重金屬鹽類，尤其是鉛鹽，如疊氮化鉛及史蒂芬酸鉛，會造成環境污染的問題，因此，含鉀的綠色起爆藥越來越受到關注，而 KDNBF 被認為是可取代史蒂芬酸鉛的起爆藥之一。然而 KDNBF 的合成產物大多為不規則的片狀，流動性和分散性較差影響裝填，因此，有必要改善合成產物的形貌。本研究首先合成 4,6-DNBF 因其無法商購取得，然後利用 4,6-DNBF、NaHCO₃ 及 K₂SO₄ 合成 KDNBF，並添加聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯醯胺(PAM)及聚山梨醇酯-20(Tween 20)等三種晶形調整劑改善合成產物的形貌。實驗結果顯示小粒徑球狀 KDNBF 合成產物的敏感度高於大粒徑合成產物，兩者均可作為起爆藥使用。此外，在 M42 火帽及 M97 雷管的爆粉成分以球狀 KDNBF 取代史蒂芬酸鉛的驗證測試顯示火藥鏈能正常作用。

關鍵詞：無鉛起爆藥、球狀KDNBF、晶形調整劑、粒徑大小、田口實驗設計法

Study on Morphology Improvement and Application Effect of Lead-free Primary Explosive KDNBF

Yung-Sheng Liu¹, Syuan-Yu Chen², Tsung-Mao Yang³, Jin-Shuh Li^{3*}, and Kai-Tai Lu³

¹ School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

² Master Program of Chemical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

³ Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

ABSTRACT

Traditional primary explosives are usually heavy metal salts, especially lead salts, such as lead azide (LA) and lead styphnate (LS), which can cause environmental pollution problems. Therefore, potassium-containing green primary explosives have attracted more and more attention. However, most of the synthesized products of KDNBF are irregular flakes with poor fluidity and dispersibility, which affects the filling. Therefore, it is necessary to improve the morphology of the synthesized products. In this study, 4,6-DNBF was synthesized because it was not commercially available. Afterward, KDNBF was synthesized using 4,6-DNBF、NaHCO₃ 及 K₂SO₄, and three kinds of crystal form modifiers including polyvinyl alcohol (PVA), polyacrylamide (PAM), and polysorbate 20 (Tween 20) were added to improve the morphology of synthesized product. The experimental results indicated that the spherical KDNBF with small particle size was more sensitive than the spherical KDNBF with large particle size. However, both can be used as primary explosives. In addition, the verification tests of replacing LS with spherical KDNBF in the blasting powder of M42 percussion cap and M97 detonator showed that the firing chain could function normally.

Keywords: lead-free primary explosive, spherical KDNBF, crystal form modifier, particle size, Taguchi experimental design method

一、前言

現役軍用火工品中使用的起爆藥主要以疊氮化鉛(Lead azide, LA)和史蒂芬酸鉛(Lead styphnate, LS)為主,惟兩者常導致火砲和射擊場的鉛污染,形成人員健康危害和環境污染的問題,因此,尋找更環保的綠色起爆藥成為新近研究的課題。近年來已經開發出許多雜環化合物來替代含鉛起爆藥[1],而含鉀的高能材料由於具有對環境無重金屬污染和適宜的敏感性等優點,越來越受到人們的關注[2-4]。4,6-二硝基苯並呋喃(4,6-Dinitrobenzofuroxan, 4,6-DNBF)於 1892 年首次製備,可作為合成其它高能材料的重要中間體,其中最重要的是 4,6-DNBF 的鉀鹽(Potassium 4,6-dinitro-7-hydroxy-7-hydrobenzofuroxanate, KDNBF),已被用於起爆藥和起爆混合物[5-6],由於其與其他起爆藥相比的環保優勢,KDNBF 有可能進一步成為 LA 和 LS 的綠色替代品[3]。

KDNBF 係由 Drost 於 1899 年首次合成,其結構則於 1965 年由 Brown 等人確認[7]。KDNBF 有直接和間接兩種合成方法,美國陸軍 MIL-P-50486 技術資料[8]曾載明直接合成的方法,係將 4,6-DNBF 懸浮於 20-50%的乙醇或丙酮水溶液中,然後滴入 KHCO_3 溶液,反應約在 40°C 或更低的溫度下進行,可獲得具有低體積密度的薄而不規則形狀的 KDNBF 晶體;間接法則是先合成 DNBF 的鈉鹽或鎂鹽,然後用鉀離子取替鈉離子或鎂離子合成 KDNBF[9],McGuchan[10]曾使用間接法獲得顆粒狀 KDNBF。由於高能材料的形貌對熱穩定性和能量特性有很大影響,尤其在密度和流散性[11],因此,在合成過程中調整晶體的形狀非常重要,馮金玲等人[12]曾藉由在反應溶液中加入不同的晶形調整劑,合成 KDNBF 的球形產物。由於 KDNBF 熱特性和應用相關的研究文獻很多[13-17],但有關其形態特性的文獻卻極少[12,18],因此,有必要針對不同形態 KDNBF 的最佳合成條件進行研究分析。

由於 KDNBF 的生產原料 4,6-DNBF 無法藉由商售管道取得,故本研究先運用前期研究成果獲得的最適合成方法及實驗條件,以苯並呋喃(Benzofuroxan, BF)為原料,經混酸硝化後製備高純度的 4,6-DNBF[19],所得產物利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、核磁共振光譜儀(NMR)、傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)、元素分析儀(EA)、紫外線-可見光光譜儀(UV-Vis)

及同步熱分析儀(STA DSC-TGA)等儀器進行鑑定;後續利用間接法以高純度 4,6-DNBF 為原料,先合成 KDNBF 的鈉鹽,然後用鉀離子代替鈉離子合成 KDNBF,由於球狀的起爆藥具較佳的流動性及裝填密度,在合成過程使用晶形調整劑控制 KDNBF 的晶形,並以田口實驗設計法評估大粒徑及小粒徑合成產物的最佳實驗條件,所得產物再利用 SEM、NMR、FTIR、EA 及 STA DSC-TGA 等儀器進行鑑定,最後進行落錘、摩擦及靜電敏感度測試,分析合成產物之粒徑與敏感度之關係,再以球狀 KDNBF 取代 M42 火帽及 M97 雷管所用爆粉成分的史蒂芬酸鉛進行效能驗證。

二、實驗

2.1 實驗藥品

- (1) 苯並呋喃(Benzofuroxan, BF, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$): Sigma-Aldrich 公司試藥級,淺黃色粉狀固體,純度 98%,合成 DNBF 的原料。
- (2) 發煙硝酸(Fuming nitric acid, HNO_3): Merck 公司試藥級,煙霧褐色液體,純度 95%,與發煙硫酸混合作為硝化劑。
- (3) 發煙硫酸(Sulfuric acid, fuming puriss. p.a., 20% SO_3 , H_2SO_4): Merck 公司試藥級,黃色發煙液體,純度 98%,作為脫水劑使用。
- (4) 碳酸氫鈉(Sodium bicarbonate, NaHCO_3): Sigma-Aldrich 公司試藥級,白色粉末,純度 99%,溶於水後作為鹼洗溶液使用。
- (5) 硫酸鉀(Potassium sulfate, K_2SO_4): Sigma-Aldrich 公司試藥級,白色結晶,純度 99%,合成 KDNBF 的原料。
- (6) 甲醇(Methanol, CH_3OH): Sigma-Aldrich 公司試藥級,無色液體,濃度 99%,作為溶劑使用。
- (7) 乙醇(Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Sigma-Aldrich 公司試藥級,無色液體,濃度 99%,作為溶劑使用。
- (8) 丙酮(Acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): Sigma-Aldrich 公司試藥級,無色液體,濃度 99.5%,作為溶劑或洗滌使用。
- (9) 聚乙烯醇 [Polyvinyl alcohol, PVA, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$]: Sigma-Aldrich 公司試藥級,白色粉末,濃度 98%,合成球狀 KDNBF 的晶形調整劑。

- (10) 聚丙 烯 醯 胺 [Polyacrylamide, PAM, (C₃H₅NO)_n]: Sigma-Aldrich 公司試藥級, 白色顆粒, 合成球狀 KDNBF 的晶形調整劑。
- (11) 聚山梨醇酯 20 (Polysorbate 20, Tween 20, C₂₆H₅₀O₁₀): Baker 公司試藥級, 淺黃色透明液體, 合成球狀 KDNBF 的晶形調整劑。

2.2 實驗設備

- (1) 合成實驗裝置: 自行組裝的反應設備, 包含三口雙層反應槽、恆溫循環水槽、電動攪拌機、溫度計、磁石加熱攪拌器、電子天平及熱風循環烘箱等。
- (2) 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM): 本研究使用 Hitachi S-3000H 型掃描式電子顯微鏡, 用於觀測合成產物的晶形結構。
- (3) 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR): 本研究使用臺大貴重中心 BRUKER AVIII-500MHz FT-NMR 型液態核磁共振光譜儀, 用於測定樣品的 ¹H 圖譜(500MHz)、¹³C 圖譜(125MHz)及 ¹⁵N 圖譜(600MHz), 將合成產物以氘化氯仿(Deuterated Chloroform, CDCl₃)溶劑溶解檢測, 可確定合成產物之有機分子結構, 本實驗委由臺灣大學貴重儀器中心代測。
- (4) 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR): 本研究使用 Varian 640-IR 型傅立葉轉換紅外線光譜儀, 掃描範圍: 4000-450 cm⁻¹, 用於量測合成產物的官能基吸收光譜, 藉以分析確認官能基的組成。
- (5) 紫外線-可見光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer, UV-Vis): 本研究使用 Chrom Tech CT-8600 型紫外線-可見光光譜儀, 可在 190-1100 nm 波長範圍區間掃描合成產物的吸光度及透光率。
- (6) 元素分析儀 (Element Analyzer, EA): 本研究使用臺大貴重中心 Heraeus CHN-O-Rapid 型元素分析儀, 燃燒管溫度 950°C, 還原管溫度 600°C。用於量測合成產物之元素成分及重量百分比, 本實驗委由臺灣大學貴重儀器中心代測。
- (7) 同步熱分析儀 (Simultaneous thermal

analyzer, STA DSC-TGA): 本研究使用德國 Netzsch 公司所生產的 STA 449 F3 型熱分析儀, 具備微差掃描熱卡計(Differential scanning calorimetry, DSC)及熱重分析(Thermogravimetric analysis, TGA)的功能, 用於分析合成產物的熱化學特性。

- (8) 落錘敏感度測試儀 (Drop Hammer Impact Tester): 本研究使用德國 BAM 公司的落錘敏感度測試儀, 其設備包含主體、落錘及樣品組件等三部分, 主體含基座、導桿(其中一支具刻度米尺)、錘體放鬆、暫時固定裝置及防護箱等, 落錘為 375g 鋼錘, 樣品組件則由中空柱、中心環、鋼柱、中心墊、鋼鉗及橡皮 O 型環(液體樣品使用)所組成, 用以鑑定合成產物之撞擊敏感度。
- (9) 摩擦敏感度測試儀 (Friction Sensitivity Tester): 本研究使用德國 BAM 公司摩擦敏感度測試儀, 設備由鑄鐵基座板、帶刻度槽的負載臂、摩擦部位固定用的陶瓷釘及活動陶瓷板所組成, 經由在不同的刻度槽外放置不同重量的法碼, 可獲得不同的負載壓力(0.5-36Kg), 用以鑑定合成產物之摩擦敏感度。
- (10) 靜電敏感度測試儀 (Electrostatic Spark Sensitivity Tester): 本研究使用 OZM RESEARCH X SPARK 10 型靜電敏感度測試儀, 用於精確測量靜電火花敏感度, 此設備放電能量範圍在 25 mJ 至 25 J 間, 最大電壓為 10 kV。測試時試樣放置於兩金屬電極間, 通過選定的電壓及電容, 產生火花測試合成產物引爆或引燃所需的能量。
- (11) 火工品效能測試設備: 本研究以球狀 KDNBF 取代 M42 火帽及 M97 雷管所用爆粉成分的史蒂芬酸鉛進行效能驗證, 以評估球狀 KDNBF 取代史蒂芬酸鉛導入火工品之可靠度。

2.3 實驗規劃

2.3.1 4,6-DNBF 的合成

本研究運用前期研究獲得的最適合成方法及實驗條件, 以 BF 為原料經混酸硝化後製備高純度 4,6-DNBF, 4,6-DNBF 合成的最佳參數組合為硝化溫度為 40°C、BF 與 H₂SO₄ 的質量比為 1:15、HNO₃ 與 H₂SO₄ 的體積比為 1:2.0

及反應時間為 4 小時[19]。

2.3.2 球狀 KDNBF 的合成

本研究利用田口實驗設計法，固定 4,6-DNBF 與 NaHCO_3 的莫耳比為 1:1.25 及 4,6-DNBF 與 K_2SO_4 的莫耳比為 1:1.25，選定四個控制因子包括晶形調整劑 PVA 的濃度(A)、反應溫度(B)、反應時間(C)及攪拌速率(D)，每個控制因子區分三個不同的水準，評估合成參數對產物粒徑的影響，實驗參數規劃如表 1 所示，接著利用 $L_9(3^4)$ 直交表的設計規劃 9 組實驗如表 2 所示，並設定產物粒徑為品質特性需求，利用 S/N(Signal-to-Noise Ratio)值分析最佳合成參數結合，最後再實施驗證性實驗確認田口實驗設計法的正確性。

表 1. 球狀 KDNBF 合成實驗參數規劃表

控制因子	水準		
	1	2	3
A.晶形調整劑 PVA 的濃度(wt.%)	2.6	2.8	3.0
B.反應溫度(°C)	55	60	65
C.反應時間(min)	5	10	15
D.攪拌速率(rpm)	200	300	400

表 2. 球狀 KDNBF 合成實驗規劃 $L_9(3^4)$ 直交表

實驗編號	A 晶形調整劑 PVA 的濃度 (wt.%)	B 反應溫度 (°C)	C 反應時間 (min)	D 攪拌速率 (rpm)
A1	2.6	55	5	200
A2	2.6	60	10	300
A3	2.6	65	15	400
A4	2.8	55	10	400
A5	2.8	60	15	200
A6	2.8	65	5	300
A7	3.0	55	15	300
A8	3.0	60	5	400
A9	3.0	65	10	200

2.3.3 合成產物的鑑定及特性分析

4,6-DNBF 的合成產物利用 SEM、NMR、FTIR、EA、UV-Vis 及 STA DSC-TGA 等儀器

進行分析鑑定。球狀 KDNBF 的合成產物則利用 SEM、NMR、FTIR、EA 及 STADSC-TGA 等儀器進行分析鑑定；後續再以落錘敏感度測試儀、摩擦敏感度測試儀及靜電敏感度測試儀進行球狀 KDNBF 的敏感度測試，分析敏感度與產物粒徑的關係；最後，利用火工品效能測試設備，以球狀 KDNBF 取代 M42 火帽及 M97 雷管所用爆粉成分的史蒂芬酸鉛進行效能驗證。

2.4 實驗步驟

2.4.1 4,6-DNBF 的合成實驗

本研究使用硝/硫混酸硝化法進行 4,6-DNBF 的合成實驗，運用本研究群前期研究的實驗程序[19]，先將苯並呋喃(BF)與發煙硫酸(H_2SO_4)充分混合後，緩慢加入硝/硫混酸溶液進行硝化反應，再經分離、洗滌及過濾程序，最後獲得 4,6-DNBF 合成產物，實驗步驟如圖 1 所示，詳述如下：

- (1) 量取發煙硫酸 20 ml，加至 250 ml 的三口雙夾套混合槽內，開啟恆溫循環系統使溫度降至 0°C，開啟機械化攪拌器，將 2.72 g 的 BF 加入攪拌至完全溶解，過程保持溫度不超過 5°C。
- (2) 將 5 ml 發煙硝酸加至 50 ml 三口雙夾套混合槽中，把 10 ml 發煙硫酸緩慢滴加與發煙硝酸充分混合，須避免升溫過快；將製備好之混酸緩慢滴加至 250 ml 槽內，藉由機械式攪拌裝置進行硝化反應，滴加過程藉由恆溫循環系統使溫度不超過 5°C。
- (3) 滴加完成後，持續攪拌 5 分鐘使硝化反應完全，再以加熱器緩慢加熱至 40°C，並持續攪拌反應 4 小時。
- (4) 反應結束後將混合物倒入置於 100 ml 燒杯的冰水中攪拌，會析出大量黃色固體，後續將混合溶液以抽氣過濾，再以去離子水洗滌後過濾，產物置於烘箱以 50°C 烘乾 12 小時。
- (5) 將 200 ml 乙醇加熱至沸騰(約 78.4°C)，採水浴法使反應產物溫度均勻，取沸騰之乙醇加至烘乾產物至完全溶解，過濾掉未能溶解部分，靜置降溫至室溫結晶，再以抽氣過濾方式取出最終產物，再置於烘箱以 50°C 烘乾 12 小時。

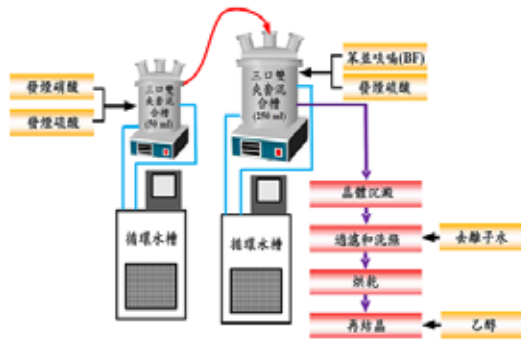


圖 1. 硝/硫混酸硝化法合成 4,6-DNBF 實驗程序[19]

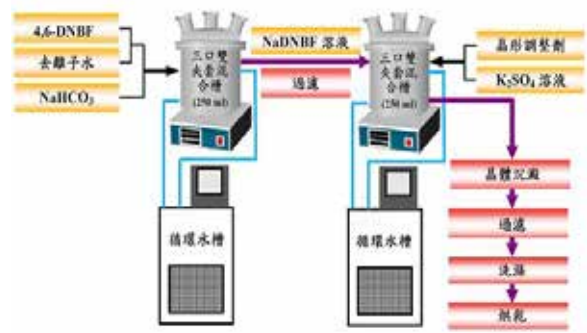


圖 2. 間接法合成 KDNBF 實驗程序[20]

2.4.2 球狀 KDNBF 的合成實驗

本研究使用間接法進行球狀 KDNBF 的合成實驗，運用本研究群前期研究的實驗程序[20]，先將 4,6-DNBF 溶液加熱後，與碳酸鈉 (NaHCO_3) 混合反應生成 NaDNBF 紅褐色溶液，經過濾去除雜質後，在保溫狀態下緩慢滴加 K_2SO_4 溶液，再經冷卻結晶、過濾、利用去離子水及乙醇洗滌及烘乾等程序，最後獲得 KDNBF 合成產物，實驗步驟如圖 2 所示，詳述如下：

- (1) 量取 2.26 g (0.01 mole) 4,6-DNBF 及 60 ml 去離子水，加至 250 ml 的三口雙夾套混合槽，開啟機械化攪拌裝置及恆溫循環系統使溫度升至 60°C ，並加蓋避免水分散失。
- (2) 量取 0.84 g (0.01 mole) 的 NaHCO_3 加入混合溶液，並在 60°C 持續攪拌 20 分鐘，後續關閉攪拌器及恆溫循環系統，冷卻到室溫，加去離子水將混合溶液 pH 值調整至 5.5，再將混合溶液抽氣過濾，可獲得紅褐色的 NaDNBF 溶液。
- (3) 將 NaDNBF 溶液倒回三口雙夾套混合槽，開啟機械攪拌裝置及恆溫循環系統升溫至 37°C ，將混合的晶形調整劑[4ml PAM (0.05 wt.%)、5ml PVA (2.6 wt.%, 2.8 wt.% 或 3.0 wt.%)、5.5ml Tween20 (0.5 wt.%)]加入溶液中，攪拌 10 分鐘後，把 K_2SO_4 溶液[1.305g (0.0125 mole) K_2SO_4 加 15ml 去離子水]緩慢加入 NaDNBF 溶液，持續攪拌反應 10 分鐘後，利用水浴將混合溶液冷卻至室溫析出固體產物。
- (4) 採抽氣過濾方式分離固體產物，再以去離子水洗滌兩次，以乙醇洗滌一次，後續置入 50°C 烘箱烘乾 4 小時可得產物球狀 KDNBF。

2.4.3 撞擊敏感度測試

球狀 KDNBF 合成產物的撞擊敏感度係藉由落錘測試儀進行測試，並將測試結果以布魯斯頓統計法(Bruceton statistic method)計算敏感度值(H_{50})，測試步驟採用定重量法，亦稱為上下法[21]，使用 0.375kg 落錘，以參考高度 (300 mm) 開始測試，若有發生反應時，則降低能階續測試，若無反應，則提高能階續測試，反覆測試 30 次。

2.4.4 摩擦敏感度測試

球狀 KDNBF 合成產物的摩擦敏感度係藉由摩擦敏感度測試儀採用美軍規範 MIL-STD-1751A 的六分之一法(1 of 6 method)進行量測，定義為從 6 次試驗中至少有 1 次獲得可聽或可見分解反應的最小負載，測試步驟係由最高負載(36 kgw)往低負載測試，若有一次反應發生，則降低負載繼續測試，直到下一階 6 次測試皆無反應時，此無反應一階的上一階(有反應發生)，即為最低反應負載，其計算方式為最低反應負載 $F(\text{Newton}) = mg = \text{負載強度}(\text{kgw}) \times \text{重力加速度}(\text{m/s}^2)$ 。

2.4.5 靜電敏感度測試

球狀 KDNBF 合成產物的靜電火花敏感度係藉由小型靜電火花敏感度測試儀進行量測，每次使用的樣品重量約為 5 mg，利用在測試樣品盤驅動電容放電的原理，選擇的電容器經由內置的高壓電源充電，產生所需的放電能量，通過導線電纜到達火花間隙，在測試樣品形成火花並影響放置在兩個電極之間的測試樣品，如果測試樣品有閃光、火花、燃燒、氣味或除儀器背景音量以外的噪聲，則應在下一個較低的放電量進行測試，直至連續 20 次放電

能量無法擊發樣品，上階能量即為該樣品之靜電敏感度，而放電能量的計算公式為 $E(\text{mJ})=1/2CV^2$ ，其中 C 為電容[nF]，V 為電壓[kV]。

2.4.6 在火工品使用的效能驗證

- (1) M42 火帽使用的爆粉重量為 18 ± 2.0 mg，其組成分包括金鋼砂、硫化銻、硝酸鉬、台塔生(Tetrazene)及史蒂芬酸鉛，本研究使用球狀 KDNBF 取代史蒂芬酸鉛進行 5 組效能驗證試驗。
- (2) M97 雷管的上層使用疊氮化鉛重量為 85 ± 2.0 mg，下層則使用 NOL 130 爆粉重量為 55 ± 2.0 mg，其中 NOL 130 爆粉的組成分包括疊氮化鉛、硫化銻、硝酸鉬、台塔生(Tetrazene)及史蒂芬酸鉛，本研究使用球狀 KDNBF 取代史蒂芬酸鉛進行 5 組效能驗證試驗。

三、結果與討論

3.1 合成產物 4,6-DNBF 的鑑定

3.1.1 SEM 圖像

使用 SEM 觀察合成產物 4,6-DNBF 的形態和尺寸如圖 3 所示，合成的 4,6-DNBF 粉體呈現針狀的形態。

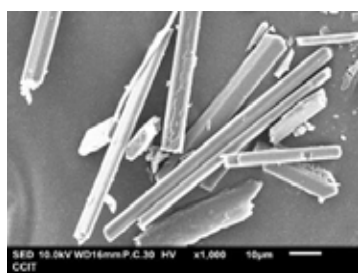


圖 3. 合成產物 4,6-DNBF 的 SEM 圖像

3.1.2 NMR 圖譜

合成產物 4,6-DNBF 可藉由 NMR 光譜分析結構進行鑑定，圖 4-6 分別為溶解於 DMSO-d₆ 之合成產物的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 ¹⁵N-NMR 光譜，圖 4 的 ¹H-NMR 光譜顯示在 8.919(H5) 和 9.234(H7) ppm 處有兩個訊號峰，對應於苯環中的氫原子，其他的兩個 2.474 和 3.485 ppm 訊號峰則分別對應 DMSO-d₆ 和

H₂O 中的 H 原子，此圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[19]；圖 5 的 ¹³C-NMR 光譜顯示在 116-145 ppm 區域內有六個訊號峰分別在 116.718(C8)、120.901(C7)、126.581(C5)、136.536(C4)、144.746(C6) 和 145.003(C9) ppm 位置，對應苯環中的碳原子，39-40 ppm 區域內的其他訊號峰則對應 DMSO-d₆ 的碳原子，其與本研究群前期研究的圖譜近似[19]；此外，圖 6 的 ¹⁵N-NMR 光譜也顯示在 359.46(N1)、361.81(N10)、363.83(N11) 和 375.47(N3) ppm 處有四個 N 原子的訊號峰，此圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[19]。經由上述 NMR 分析可確認合成產物為 4,6-DNBF，Terrier 等人[22]的研究也顯示相同的結果。

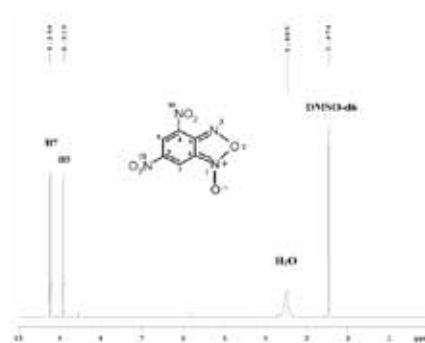


圖 4. 合成產物 4,6-DNBF 的 ¹H-NMR 圖譜

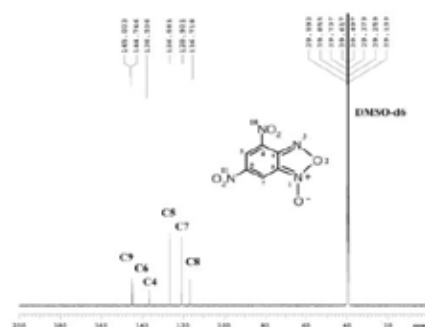


圖 5. 合成產物 4,6-DNBF 的 ¹³C-NMR 圖譜

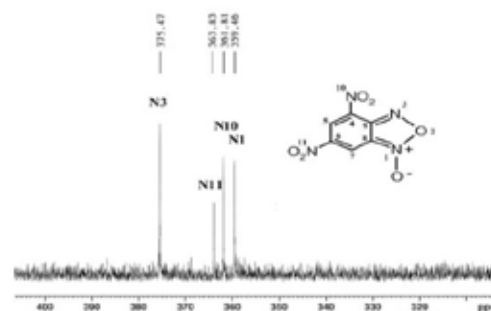


圖 6. 合成產物 4,6-DNBF 的 ¹⁵N-NMR 圖譜

3.1.3 FTIR 圖譜

合成產物 4,6-DNBF 可藉由 FTIR 光譜分析官能基結構進行鑑定，合成產物的 FTIR 光譜如圖 7 所示，在 1450、1521、1556 和 1600 cm^{-1} 處可觀察到芳香族苯環的 C=C 拉伸振動，表示苯環結構的存在；此外，在 3079 cm^{-1} 處發現 Ar-H 伸縮振動，在 1328 和 1534 cm^{-1} 處分別發現 Ar-NO₂ 對稱和非對稱伸縮振動，在 1566 和 1628 cm^{-1} 處發現-ONO 伸縮振動，此圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[19]。這些分析結果與 Sarlauskas 等人的研究報告相似[23]。因此，經由 FTIR 光譜可進一步驗證合成產物為 4,6-DNBF。

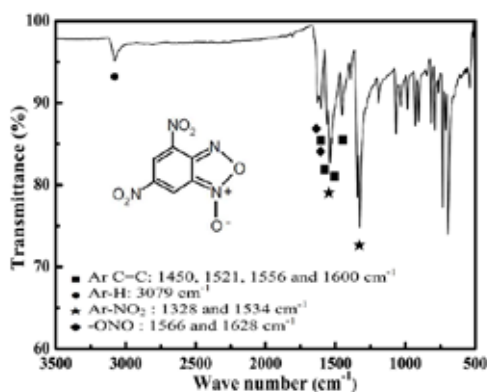


圖 7. 合成產物 4,6-DNBF 的 FTIR 圖譜

3.1.4 元素分析

合成產物 4,6-DNBF 可藉由 EA 分析元素組成進行鑑定，元素含量分析經由 3 次實驗取平均值列於表 3，分析結果顯示，合成產物含碳 31.87%、氫 1.04%、氮 24.43%和氧 42.66%，非常接近 4,6-DNBF 所含元素組成的理論值。其中，合成產物中的氫和氧的含量略高，可能是由於空氣中存在的水分。

表 3. 合成產物 4,6-DNBF 的元素分析

分子式 C ₆ H ₂ N ₄ O ₆ (莫耳分子量 226.1 g/mol)					
元素	Test 1	Test 2	Test 3	平均值	理論值
C (wt.%)	31.76	31.84	31.83	31.81	31.87
H (wt.%)	1.07	1.00	0.95	1.01	0.89
N (wt.%)	24.45	24.58	24.63	24.55	24.78
O (wt.%)	42.72	42.58	42.59	42.63	42.46

3.1.5 UV-Vis 光譜

合成產物 4,6-DNBF 另可藉由 UV-Vis 測量吸收光譜進行鑑定，圖 8 顯示合成產物溶於乙腈的 UV-Vis 光譜，在 300-600 nm 區域的 418 nm ($\lambda_{\text{max}}=418 \text{ nm}$)處有最大吸光度，此圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[19]。Asghar 的研究[24]也顯示了相同的實驗結果。

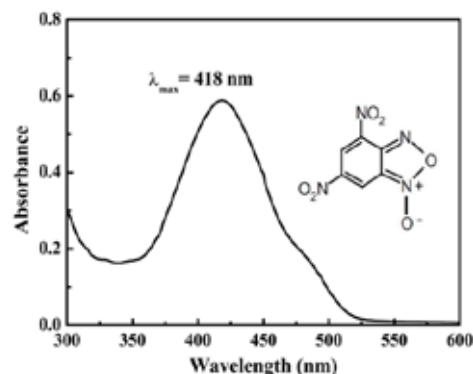


圖 8. 合成產物 4,6-DNBF 的 UV-Vis 光譜

3.1.6 TG-DSC 圖譜

合成產物 4,6-DNBF 可藉由 TG-DSC 分析熱化學性質進行鑑定，圖 9 為合成產物的 TG-DSC 曲線，DSC 曲線顯示在 171°C附近有一個吸熱峰，而 TG 曲線在該溫度下沒有重量變化，因此，該吸熱峰可合理的認定為合成產物的熔融現象，此與 4,6-DNBF 的熔點溫度相同；此外，合成產物的 DSC 曲線還顯示出熔點後 204°C附近有一個微弱的放熱峰和 246°C附近有一個吸熱峰，而 TG 曲線則顯示在這兩個階段有連續的重量損失，因此，可合理判定為 4,6-DNBF 的熱分解和分解產物氯化現象，此圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[19]。

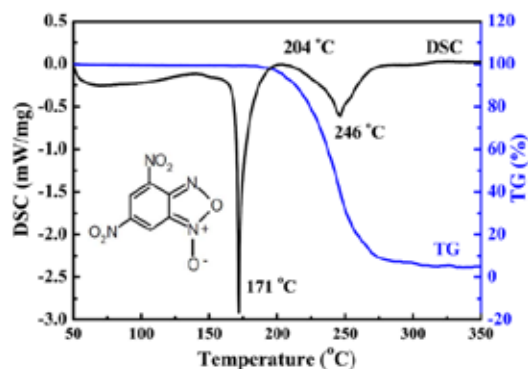


圖 9. 合成產物 4,6-DNBF 的 TG-DSC 圖譜

3.2 球狀 KDNBF 合成的田口實驗分析

KDNBF 的合成若未添加晶形調整劑，則合成產物呈現片狀團聚的形態如圖 10 所示。KDNBF 的合成添加晶形調整劑依田口法規劃的 9 組實驗條件進行，合成產物的形態和尺寸使用 SEM 觀察如圖 11 所示，各組實驗條件分別完成 3 次實驗，合成產物的平均粒徑列於表 4，其中以第 A1 組實驗條件所得球狀 KDNBF 的平均粒徑 52 μm 最大，第 A9 組實驗條件所得球狀 KDNBF 的平均粒徑 37 μm 最小。

實驗數據經由田口法分析轉換為 S/N 值，可獲得每個控制因子在不同水準下的平均粒徑如表 5 所示，四個控制因子中晶形調整劑 PVA 的濃度(A)、反應溫度(B)、反應時間(C)及攪拌速率(D)的差值分別為 7.14 μm 、5.17 μm 、5.98 μm 及 5.02 μm ，因此可知各控制因子對產物平均粒徑的影響程度為晶形調整劑 PVA 的濃度>反應時間>反應溫度>攪拌速率，個別控制因子對產物平均粒徑的影響趨勢則如圖 12 所示，其中每個控制因子的平均粒徑最大值即為大粒徑合成產物的最佳條件，四個控制因子及水準組合為 A1B2C1D1（晶形調整劑 PVA 的濃度 2.6 wt.%、反應溫度 60°C、反應時間 5 min 及攪拌速率 200 rpm）；而每個控制因子的平均粒徑最小值即為小粒徑合成產物的最佳條件，四個控制因子及水準組合為 A3B3C2D3（晶形調整劑 PVA 的濃度 3.0 wt.%、反應溫度 65°C、反應時間 10 min 及攪拌速率 400 rpm）。

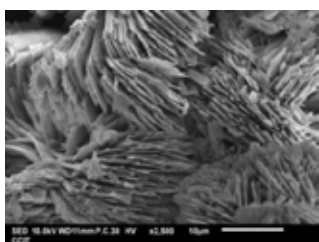


圖 10. 未添加晶形調整劑合成產物的 SEM 圖

為了確認田口實驗規劃的準確性必須實施驗證性實驗，以大粒徑合成產物最佳實驗參數組合條件 A1B2C1D1 及小粒徑合成產物最佳實驗參數組合條件 A3B3C2D3 分別進行三組平行實驗，實驗條件及結果如表 6 所示，實驗結果顯示在最佳實驗參數組合條件下，球狀 KDNBF 大、小粒徑合成產物的平均粒徑分別

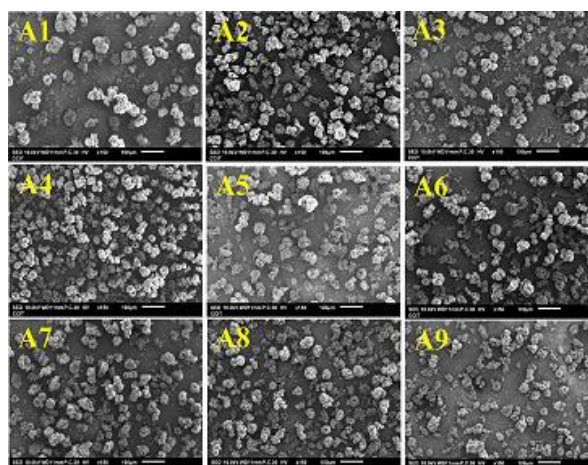


圖 11. 添加晶形調整劑依田口法規劃 9 組實驗條件合成產物 SEM 圖

表 4. 球狀 KDNBF 合成產物的平均粒徑

實驗編號	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
平均粒徑 (μm)	52	48	43	39	51	47	42	43	37

表 5. 球狀 KDNBF 產物平均粒徑之控制因子的範圍及貢獻等級（單位: μm ）

水準	控制因子			
	A 晶形調整劑 PVA 的濃度	B 反應溫度	C 反應時間	D 攪拌速率
1	47.91	44.50	47.63	46.85
2	46.05	47.70	41.65	46.05
3	40.77	42.53	45.45	41.83
Range	7.14	5.17	5.98	5.02
Rank	1	3	2	4

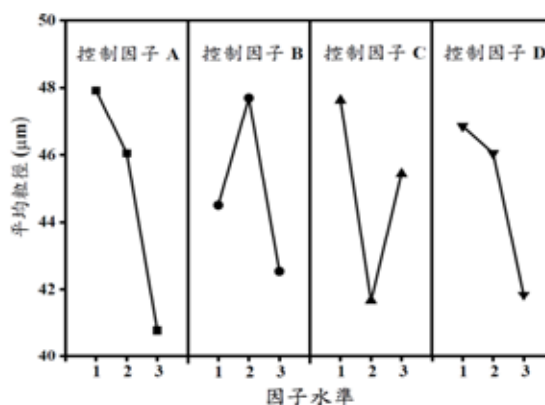


圖 12. 控制因子對平均粒徑的影響趨勢圖

為 64.2 及 32.3 μm ，其 SEM 圖像如圖 13 所示，分別大於或小於原田口實驗規劃的 9 組實驗條件。因此，田口實驗規劃法分析所得的最佳實驗參數組合條件得到驗證。

表 6. 球狀 KDNBF 合成確認實驗結果

最佳實驗參數組合	實驗編號	平均粒徑 (μm)
A1B2C1D1 (大粒徑)	B1	65.6
	B2	64.6
	B3	62.4
	平均值	64.2
A3B3C2D3 (小粒徑)	C1	32.9
	C2	32.4
	C3	31.6
	平均值	32.3

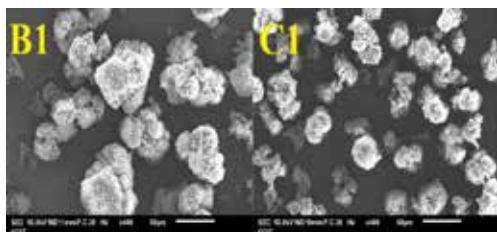


圖 13. 驗證實驗球狀 KDNBF 大、小粒徑合成產物的 SEM 圖像

3.3 合成產物球狀 KDNBF 的鑑定

3.3.1 NMR 光譜

合成產物球狀 KDNBF 可藉由 NMR 光譜分析結構進行鑑定，圖 14-16 分別為溶解於 DMSO- d_6 之合成產物的 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 ^{15}N -NMR 光譜，圖 14 的 ^1H -NMR 光譜顯示在 5.809(H7)、6.309(OH)及 8.545(H5) ppm 處有三個訊號峰，對應於苯環中的氫原子，其他兩個訊號峰則分別對應 DMSO- d_6 和 H_2O 中的 H 原子，此圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[20]，與任志奇等人[25]的研究文獻相符；圖 15 的 ^{13}C -NMR 光譜顯示在 57.481(C7)、109.765(C8)、113.356(C4)、128.107(C6)、130.563(C5)和 148.556(C9) ppm 位置，對應苯環中的碳原子，39-40 ppm 區域內的其他訊號峰則對應 DMSO- d_6 的碳原子，此圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[20]；此外，圖 16 的 ^{15}N -NMR 光譜也顯示在 352.785(N10)、359.033(N1)、360.847(N11)和 369.319(N3) ppm 處有四個 N 原子的訊號峰，此圖譜與本研究

群前期研究的圖譜近似[20]。經由上述 NMR 分析可確認合成產物為 KDNBF。

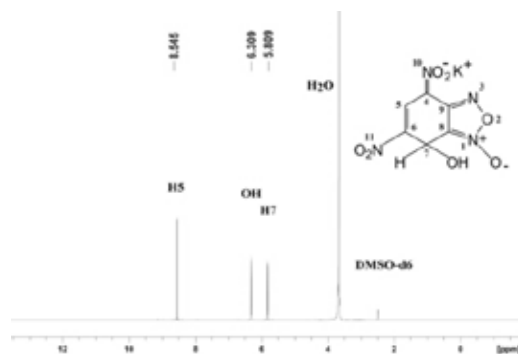


圖 14. 合成產物球狀 KDNBF 的 ^1H -NMR 圖譜

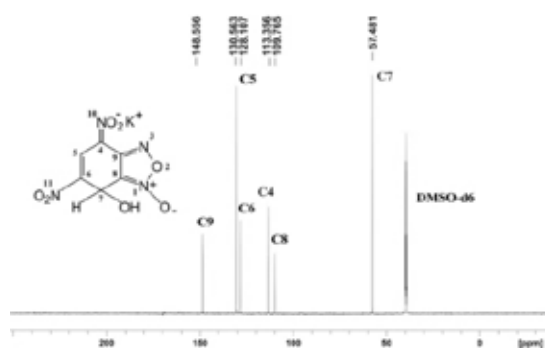


圖 15. 合成產物球狀 KDNBF 的 ^{13}C -NMR 圖譜

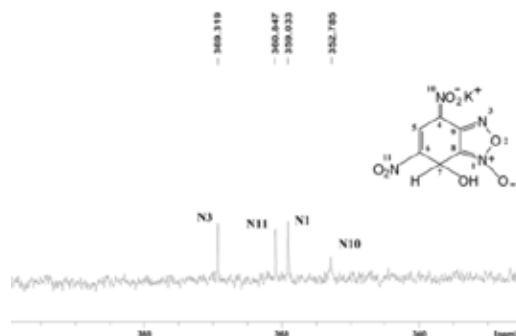


圖 16. 合成產物球狀 KDNBF 的 ^{15}N -NMR 圖譜

3.3.2 FTIR 光譜

合成產物球狀 KDNBF 可藉由 FTIR 光譜分析官能基結構進行鑑定，合成產物的 FTIR 光譜如圖 17 所示，在 1618 cm^{-1} 處觀察到芳香族苯環的 $\text{C}=\text{C}$ 拉伸振動，表示苯環結構的存在；此外，在 3082 cm^{-1} 處發現 Ar-H 拉伸振動， 3435 cm^{-1} 處發現 OH 拉伸振動， 1398 和 1547 cm^{-1} 處發現 Ar-NO_2 對稱和非對稱拉伸振動及在 1477 和 1590 cm^{-1} 處發現 $-\text{ONO}$ 拉伸振動，此圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[20]。

這些分析結果與 Šelešiovská 等人[26]的研究相近。因此，經由 FTIR 光譜可進一步驗證合成產物為 KDNBF。

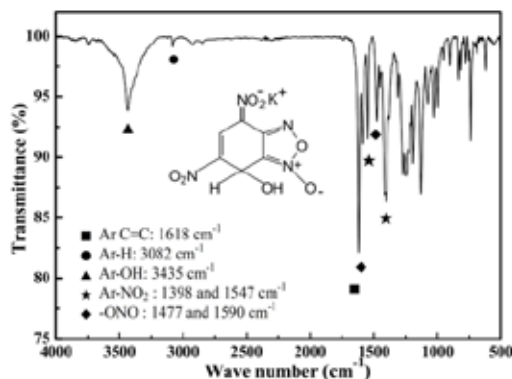


圖 17. 合成產物球狀 KDNBF 的 FTIR 光譜

3.3.3 元素分析

合成產物球狀 KDNBF 可藉由 EA 分析元素組成進行鑑定，元素含量分析由 3 次實驗取平均值列於表 7，分析結果顯示，合成產物含鉀 13.86%、碳 25.52%、氫 1.20%、氮 19.79% 和氧 39.63%，非常接近 KDNBF 元素組成的理論值。

表 7. 合成產物球狀 KDNBF 的元素分析

分子式 $\text{KC}_6\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_7$ (莫耳分子量 282.2 g/mol)					
元素	Test 1	Test 2	Test 3	平均值	理論值
K (wt.%)	13.72	14.02	13.84	13.86	13.85
C (wt.%)	25.66	25.28	25.62	25.52	25.54
H (wt.%)	1.23	1.19	1.19	1.20	1.07
N (wt.%)	19.87	19.67	19.83	19.79	19.85
O (wt.%)	39.52	39.84	39.52	39.63	39.69

3.3.4 TG-DSC 圖譜

合成產物球狀 KDNBF 可藉由 TG-DSC 分析熱化學性質進行鑑定，圖 18 顯示合成產物的 TG-DSC 曲線，DSC 曲線在約 214°C 顯示一個主要的放熱峰，且 TG 曲線在該溫度附近發生重量損失現象，此階段可判定為合成產物的主要熱分解反應；此外，DSC 曲線在主要熱分解反應之後仍有微弱的放熱現象，TG 曲線亦顯示出連續的重量損失，此階段可合理的判定為 KDNBF 主要分解產物的後續分解反應，此

圖譜與本研究群前期研究的圖譜近似[20]。

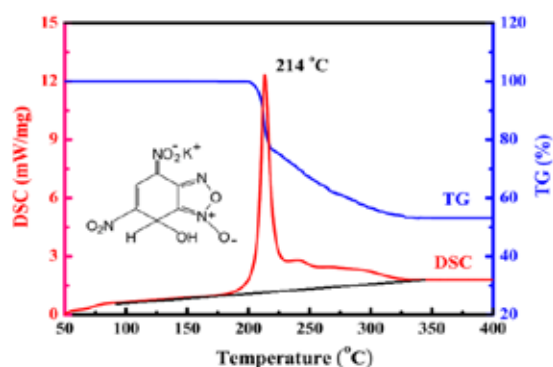


圖 18. 合成產物球狀 KDNBF 的 TG-DSC 曲線

3.4 合成產物球狀 KDNBF 的敏感度分析

3.4.1 撞擊敏感度

分別取大粒徑及小粒徑球狀 KDNBF 合成產物，利用落錘敏感度測試儀進行撞擊敏感度測試，再以布魯斯頓統計法計算敏感度 H_{50} ，實驗結果顯示大粒徑 (64.2 μm) 及小粒徑 (32.3 μm) 球狀 KDNBF 合成產物撞擊敏感度 H_{50} 分別為 16.4 及 13.5 cm，換算為撞擊能量則分別為 0.60 及 0.50 J，如表 8 所示，查史蒂芬酸鉛的撞擊敏感度為 1.6-3.5 J [27]，球狀 KDNBF 的撞擊敏感度略高於史蒂芬酸鉛。

3.4.2 摩擦敏感度

分別取大粒徑及小粒徑球狀 KDNBF 合成產物，利用摩擦敏感度測試儀進行摩擦敏感度測試，測試方法係由高負載往低負載測試，若有一次反應發生，則降低負載繼續測試，直到下一階 6 次測試皆無反應時，此無反應的上一階，即為最低反應負載，實驗結果顯示大粒徑 (64.2 μm) 及小粒徑 (32.3 μm) 球狀 KDNBF 合成產物的最低反應負載分別為 0.9 及 0.4 kgw，換算為摩擦敏感度則分別為 9 及 4 N，如表 8 所示，小粒徑 KDNBF 合成產物的摩擦敏感度較高，查史蒂芬酸鉛的摩擦敏感度為 1.45 N [26]，球狀 KDNBF 的摩擦敏感度略低於史蒂芬酸鉛。

3.4.3 靜電敏感度

分別取大粒徑及小粒徑球狀 KDNBF 合成產物，利用靜電測試儀進行靜電敏感度測試，

測試方法係由高放電量往低放電量測試，當連續 20 次放電能量無法擊發樣品，則上階能量即為該樣品之靜電敏感度，實驗結果顯示大粒徑(64.2 μm)及小粒徑(32.3 μm)球狀 KDNBF 合成產物的靜電敏感度分別為 122.5 及 62.5 mJ，小粒徑 KDNBF 合成產物的靜電敏感度較高，查史蒂芬酸鉛的靜電敏感度為 0.14 mJ [26]，其對靜電極為敏感，在製備或操作時具較高的爆炸風險，因此限制了史蒂芬酸鉛的應用範圍，而球狀 KDNBF 的靜電敏感度比史蒂芬酸鉛低，具相對較高的安全性。

表 8. 合成產物球狀 KDNBF 的敏感度分析

球狀 KDNBF	撞擊敏感度		摩擦敏 感度 (N)	靜電敏 感度 (mJ)
	H ₅₀ (cm)	E ₅₀ (J)		
大粒徑 (64.2 μm)	16.4	0.6	9	122.5
小粒徑 (32.3 μm)	13.5	0.5	5	62.5

3.5 球狀 KDNBF 在火工品使用效能驗證

球狀 KDNBF 具備在火工品的爆粉成分中取代史蒂芬酸鉛的潛能，本研究實際利用 M42 火帽及 M97 雷管進行驗證。

3.5.1 M42 火帽

M42 火帽使用爆粉的重量為 18 ± 2.0 mg，其組成分包括金鋼砂、硫化銻、硝酸鉬、台塔生(Tetrazene)及史蒂芬酸鉛。本研究使用小粒徑(32.3 μm)球狀 KDNBF 取代史蒂芬酸鉛進行效能驗證試驗，試驗結果顯示 5 組樣品均能順利擊發如圖 19 所示，因此，球狀 KDNBF 經初步驗證，具備取代史蒂芬酸鉛作為 M42 火帽爆粉組成成分的潛能，惟後續仍須交由產製單位進行嚴謹的效能分析及應用面評估。



圖 19. 球狀 KDNBF 在 M42 火帽的效能驗證結果

3.5.2 M97 雷管

M97 雷管裝藥有兩層，上層使用疊氮化鉛重量為 85 ± 2.0 mg，下層則使用 NOL 130 爆粉重量為 55 ± 2.0 mg，其中 NOL 130 爆粉的組成分包括疊氮化鉛、硫化銻、硝酸鉬、台塔生(Tetrazene)及史蒂芬酸鉛。本研究使用小粒徑(32.3 μm)球狀 KDNBF 取代 NOL 130 爆粉組成的史蒂芬酸鉛進行效能驗證試驗，試驗結果顯示 5 組樣品均能順利擊發如圖 20 所示，因此，球狀 KDNBF 經初步驗證，具備取代史蒂芬酸鉛作為 M97 雷管 NOL 130 爆粉組成成分的潛能，惟後續仍須交由產製單位進行嚴謹的效能分析及應用面評估。



圖 20. 球狀 KDNBF 在 M97 雷管的效能驗證結果

四、結論

本研究先行完成原料 4,6-DNBF 的製備，再使用製備的 4,6-DNBF 藉由添加晶形調整劑成功合成不同粒徑大小的球狀 KDNBF，合成產物經相關儀器鑑定確認，另球狀 KDNBF 特性的研究成果綜整如下：

- (1) 大粒徑球狀 KDNBF 合成產物的最佳合成參數：晶形調整劑 PVA 濃度為 2.6 wt.%、反應溫度為 60°C、反應時間為 5 min 及攪拌速率為 200 rpm，小粒徑球狀 KDNBF 合成產物的最佳合成參數：晶形調整劑 PVA 濃度為 3.0 wt.%、反應溫度為 65°C、反應時間為 10 min 及攪拌速率為 400 rpm，兩者的平均粒徑分別為 64.2 及 32.3 μm ；經由田口實驗分析顯示各控制因子對產物平均粒徑的影響程度為晶形調整劑 PVA 的濃度>反應時間>反應溫度>攪拌速率，其中產物的粒徑大小隨著調整劑 PVA 的濃度及攪拌速率的增加而降低，另較高的反應溫度有助於生成小粒徑的產物，而較短的反应時間則有助於生成大粒徑的產物。
- (2) 大粒徑球狀 KDNBF 合成產物的撞擊、摩擦及靜電敏感度分別為 0.60 J、9 N 及 122.5 mJ，小粒徑球狀 KDNBF 合成產物則分別為 0.50 J、5 N 及 62.5 mJ，小粒徑合成產物的敏感度高於大粒徑合成產物，但兩者均可作為起爆藥使用。

- (3) 以球狀 KDNBF 取代 M42 火帽及 M97 雷管爆粉成分的史蒂芬酸鉛的初步驗證測試顯示火藥鏈能正常作用，惟後續仍須交由產製單位進行嚴謹的效能分析。
- (4) 球狀 KDNBF 經由初步驗證具備可取代史蒂芬酸鉛作為武器系統火藥鏈之起爆藥的潛能，建議可依國軍建軍備戰需求將球狀 KDNBF 納入各式起爆、點火裝置研製之裝藥配方，以滿足作戰需求及環保趨勢。

致謝

本研究承蒙國防部 111 年「國防先進科技研究計畫」提供經費補助(計畫案號：NCSIST-ACOM-111-2141001)得以順利完成，特此致謝；另感謝葉早發教授及黃其清教授在數據分析期間給予指導。

參考文獻

- [1] Joule, J. A. and Mills, K., Heterocyclic Chemistry at a Glance, 2nd ed., John Wiley & Sons Press, Chap. 2, pp. 52-53, 2012.
- [2] Shinde, P. D., Mehilal, M., Salunke, R. B., and Agrawal, J. P., "Some Transition Metal Salts of 4,6- Dinitrobenzofuroxan: synthesis, characterization and evaluation of their properties," *Propellants Explos. Pyrotech.*, Vol. 28, No. 2, pp. 77-82, 2003.
- [3] Sabatini, J. J. and Oyler, K. D., "Recent advances in the synthesis of high explosive materials," *Cryst.*, Vol. 6, No. 1, Manuscript No. 5, 2016.
- [4] Ilyushin, M. A., Tselinsky, I. V., and Shugalei, I. V., "Environmentally friendly energetic materials for initiation devices," *Cent. Eur. J. Energetic Mater.*, Vol. 9, No. 4, pp. 293-327, 2012.
- [5] Meyer, R., Köhler, J., and Hombury, A., *Explosives*, 6th ed., Wiley-VCH Verlag GmbH Press, Chap. 1, pp. 24-25, 2007.
- [6] Spear, R. J. and Norsis, W. P., "Structure and properties of the potassium hydroxide-dinitrobenzofuroxan adduct (KDNBF) and related explosive salts," *Propellants Explos. Pyrotech.*, Vol. 8, No. 3, pp. 85-88, 1983.
- [7] Costain, T. S., Investigation of potassium dinitrobenzofuroxan (KDNBF) to provide data necessary for the preparation of a military specification, Technical report 4067, US Defense Technical Information Center Press, pp. 15-17, 1970.
- [8] Fronabarger, J., Williams, M., Sanborn, W., Sitzmann, M. Bichay, M., and Gilardi R., "Characterization and Output Testing of the Novel Primary Explosive, Bis(furoxano) nitrophenol, Potassium Salt," 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Session: ECS-1: Energetic Materials, Arizona, 2012.
- [9] Piechowics, T., "Preparation of 4, 6-dinitrobenzofuroxan - a useful initiating explosives," France Patent No. 1,579,799, 1968.
- [10] McGuchan, R., "Improvement in primary explosive compositions and their manufacture," *Proceedings of the 10th Symposium on Explosives and Pyrotechnics*, San Francisco, pp. 14-16, 1979.
- [11] Mehilal, A. K., Sikder, P. S., and Sikder, N. J., "Synthesis, characterisation, thermal and explosive properties of 4,6-dinitrobenzofuroxan salts," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 90, No. 3, pp. 221-227, 2002.
- [12] 馮金玲、張建國、張同來、李志敏、楊利、王紹宗，"KDNBF形貌控制及其對熱分解行為和感度的影響"，*物理化學學報*，第26卷，第10期，第2613-2618頁，2010。
- [13] Löbbecke, S., Keicher, T., Krause, H., and Pfeil, A., "The new energetic material ammonium dinitramide and its thermal decomposition," *Solid State Ion.*, Vol. 101-103, No. 2, pp. 945-957, 1997.
- [14] Jones, D. E. G., Feng, H. T., and Fouchard, R. C., "Kinetics studies of the thermal decomposition of KDNBF a primer for explosives," *J. Therm. Anal.*, Vol. 60, No. 3, pp. 917-926, 2000.
- [15] Carter, G. B., "Primer compositions containing dinitrobenzofuroxan compounds," US Patent No.: 5538569, 1996.
- [16] Fogelzang, A. E., Korolev, V. P., Egorshv, V. Y., Kolesov, V. I., Pochukaev, V. D., Baskakov, Y. M., Tokarev, A. S., Bibnev, N. M., Hovanskov, V. N., Evdokimova, I. F., and Voronin, Y. P., "Pyrotechnical percussion combustion composition for small arms ammunition primers," US Patent No. 6165294, 2000.
- [17] Bley, U. and Brede, U., "Use of a microjet reactor for manufacturing a primary explosive," European Patent No.: EP1505047A2, 2005.

- [18]Li, Y. F., Zhang, T. L., and Zhang, J. G., "Thermal decomposition processes and non-isothermal kinetics of KDNBF," *J. Energ. Mater.*, Vol. 12, No. 4, pp. 203-206, 2004.
- [19]Li, J. S., Chen, F. J., Yang, H. W., and Lu, K. T., "Optimization of the process parameters for the synthesis of high purity 4,6-Dinitrobenzofuroxan (4,6-DNBF)," *Propellants Explos. Pyrotech.*, Vol. 45, No. 7, pp. 1102-1110, 2020.
- [20]Li, J. S., Chen, F. J., Yang, H. W., and Lu, K. T., "Study on Synthesis and Characterization of Primary Explosive KDNBF with Different Morphologies," *Propellants Explos. Pyrotech.*, Vol. 45, No. 8, pp. 1113-1325, 2020.
- [21]Dixon, J. W. A. and Mood, M., "A method for obtaining and analyzing sensitivity data," *J. Am. Stat. Assoc.*, Vol. 43, pp. 109-126, 1948.
- [22]Terrier, F., Hallep, J. C., Pouet, M. J., and MacCormack, P., "A structural reinvestigation of 4,6-dinitrobenzofuroxan by ^1H , ^{13}C , and ^{15}N nuclear magnetic resonance," *Can. J. Chem.*, Vol. 67, pp. 503-507.
- [23]Sarlauskas, J., Anusevicius, Z., and Misiunas, A., "Benzofuroxan (Benzo[1,2-c] 1,2,5-oxadiazole N-oxide) derivatives as potential energetic materials: studies on their synthesis and properties," *Cent. Eur. J. Energetic Mater.*, Vol. 9, No. 4, pp. 365-386, 2012.
- [24]Asghar, B. H., "Kinetic study of nucleophilic reactivity of heterocyclic amines with 4,6-dinitrobenzofuroxan in acetonitrile," *Arab. J. Chem.*, Vol. 12, No. 8, pp. 2476-2483, 2019.
- [25]任志奇、于天義、許碧英, "新起爆藥4,6-二硝基苯並氧化呋咱的製備及其應用研究", *含能材料*, 第3卷, 第4期, 第9頁, 1995。
- [26]Šelešovská, R., Sokolová, R., Matyáš, R., and Janíková, L., "Voltammetric behavior of explosive potassium salt of 2,4-dinitrobenzofuroxan on electrodes with mercury surface," *36th International Conference on Modern Electrochemical Methods*, Pardubice, pp. 1-8, 2016.
- [27]Matyas, R. and Pachman, J., *Primary Explosives*, Springer Press, Chap. 1, pp. 11-36, 2013.

