

文章编号: 1006-9941(2009)02-0169-04

激光敏感起爆药高氯酸·5-胍基四唑汞的合成和性能

朱雅红, 盛涤伦, 杨 斌, 陈利魁, 马凤娥

(中国兵器工业第 213 研究所, 陕西 西安 710061)

摘要:以 5,5'-偶氮四唑钠为原料,采用盐酸酸化、乙酸钠重结晶的方法得到了 5-胍基四唑中间体,5-胍基四唑再与醋酸汞和高氯酸经过配位反应得到了高氯酸·5-胍基四唑汞(HTMP)。利用红外光谱分析仪、能谱分析仪、元素分析仪等表征了其结构,并测定了其热性能。采用兰利法测试了 HTMP 的激光感度,结果表明,在不掺杂情况下,HTMP 50% 发火能量为 972 mJ,高氯酸·四氮·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)则不发火;当掺杂 5% 碳黑后,HTMP50% 发火能量为 2.56 mJ,BNCP 为 59 mJ。HTMP 的机械感度与 BNCP 相当。

关键词:有机化学;起爆药;合成;性能;激光感度

中图分类号:TJ55;TQ536;O611

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.010

1 引 言

使用激光火工品是提高武器系统安全可靠性的的重要途径之一。火工药剂感度有两个显著的特点:(1)不同火工药剂对某一外界作用的敏感程度有很大的差别;(2)相同火工药剂对不同形式的初始刺激能具有一定的选择性。激光敏感药剂应具备对输入激光刺激能敏感,而对环境(如机械、热、电磁辐射等)刺激能钝感的特性,从本质上提高了火工品的安全性和可靠性。

目前,用于研究激光感度的起爆药主要有高氯酸·五氮·2-(5-氰基四唑)合钴(III)(简称 CP)和高氯酸·四氮·双(5-硝基四唑)合钴(III)(简称 BNCP)。由于在合成过程中产生氰气,CP 现已停止生产,完全由 BNCP 来代替。BNCP 的激光感度受粒度、晶型等物理因素影响较大,需要加入感光剂提高其激光感度,而且还存在其他一些安全性方面的缺陷,并不是一种非常理想的激光敏感起爆药。因此,需要寻找一种性能优良的激光敏感起爆药^[1]。

许多配位化合物都具有对光敏感的特征。5-胍基四唑是四唑环骨架 C 原子的 H 被胍基所取代,其氮含量高、热焓高,含氮量高达 84%。当配合物以 5-胍基四唑为配体,Cu、Co、Cd、Ni、Hg 等金属离子为中心离子,高氯酸根为外围阴离子时,对激光较为敏感^[2-7]。本文研究了高氯酸·5-胍基四唑汞的合成和激光感度特性。

收稿日期:2008-09-10;修回日期:2008-12-22

作者简介:朱雅红(1971-),女,高级工程师,主要从事火工药剂的研究与开发。e-mail: wzyhmm@126.com

2 合成实验

2.1 试剂和仪器

主要试剂:盐酸、无水乙醇、乙酸钠、醋酸汞、高氯酸为分析纯化学试剂;5,5'-偶氮四唑钠,实验室自制。

主要仪器:旋转蒸发器;METTLER TOLEDO 公司在线颗粒度分析仪;美国尼高力公司 Magna-760 付立叶红外光谱仪(KBr 压片,扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1});德国 Elementar 公司 Vario ELIII 型元素分析仪;英国牛津仪器公司 INCA-300 能量色散谱仪(分辨率 129 eV,元素分析范围 $\text{Be}^4 \sim \text{U}^{92}$);美国 TA 公司 Q1000 型 DSC 分析仪(N_2 气氛,流速为 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。

2.2 合成原理

HTMP 的合成分两步进行。第一步,采用盐酸酸化 5,5'-偶氮四唑钠,5,5'-偶氮四唑钠在盐酸中分解为 5-胍基四唑的盐酸盐、氮气和甲酸。然后采用乙酸钠重结晶的方法得到了 5-胍基四唑(5-HT)。第二步,在高氯酸存在的强无机酸性环境中,5-胍基四唑与醋酸汞发生配合反应,得到高氯酸·5-胍基四唑汞(HTMP)。

2.3 实验步骤

第一步合成具体操作见文献[8],得率 55% ~ 60%。第二步具体操作如下:将 10 g 醋酸汞和 6.3 g 5-胍基四唑溶于 100 mL 水中,在 10 $^\circ\text{C}$ 水浴中,向黄色溶液中缓慢滴加浓度为 70% 高氯酸 150 mL,待滴加完毕继续反应 30 min,停止搅拌,静置。滗去反应液中上清液,过滤,取滤出物,用大量水洗至中性,无水乙醇洗涤,60 $^\circ\text{C}$ 烘干。得白色或淡粉色细粉状固体,得率 90% 以上。

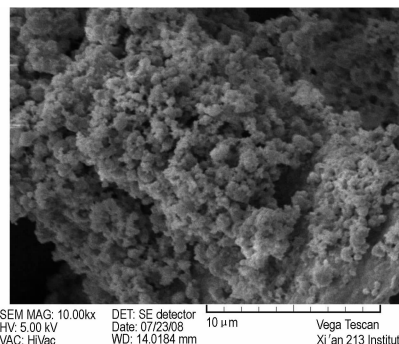
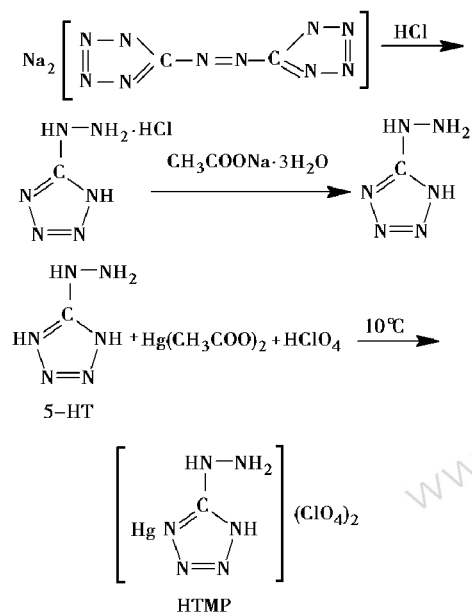


图2 HTMP的扫描电镜图

Fig. 2 SEM photograph of HTMP

值相符,表明所得产物为目标化合物。

HTMP的能量色散谱分析结果见图3。O、Cl、Hg理论含量分别为25.6%、14.19%、40.15%,实测值分别为28.5%、14.26%、36.6%。实测值和理论含量有些偏差,是由于能谱只能对样品中元素进行定性分析。

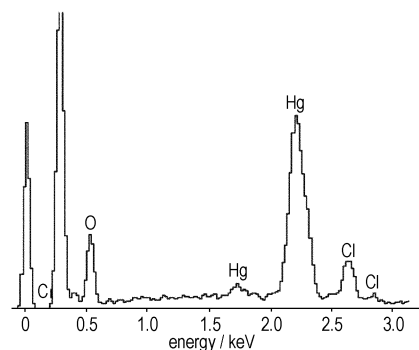


图3 HTMP的能谱分析

Fig. 3 Energy dispersive spectrum analysis of HTMP

3 分析表征

3.1 HTMP的结晶形貌和粒度分析

HTMP是一种以Hg为中心金属离子的配位化合物,配有一个5-肼基四唑配位体,外围阴离子为高氯酸根离子。通过化学合成出的HTMP为白色或乳白色、粒度均匀的细粉体。检测HTMP平均粒度为6.80 μm(最小检出粒径为1 μm,见图1),基本为正态分布。为了验证在线颗粒度分析仪的有效性,用扫描电子显微镜观察同样产品粒度为1 μm(见图2)左右。两种方法检测的粒径基本吻合,HTMP属于微米级或亚微米级粉体起爆药,具有超细的物理特性。

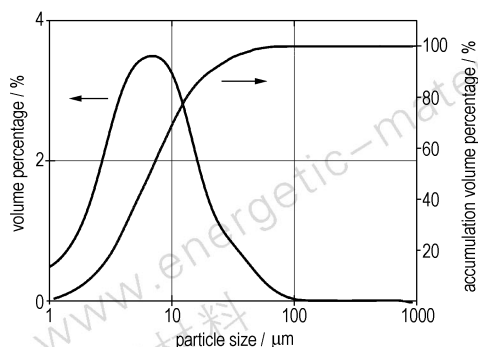


图1 HTMP粒度分布

Fig. 1 The particle size distribution of HTMP

3.2 HTMP的元素含量分析

HTMP的分子式为 $\text{CH}_4\text{N}_6\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Hg}$,分子量为499.5。C、H、N理论含量分别为2.40%、0.81%、16.82%,元素分析实测值分别为2.68%、0.81%、16.55%,理论值与实测

3.3 HTMP的红外分析

5-HT和HTMP的红外图谱如图4所示。可以看到,由于HTMP与5-HT的化学结构明显不同,它们的红外图谱也出现明显的不同。四唑环本身具有共轭性, Hg^{2+} 具有吸电子性, Hg^{2+} 与四唑环上N原子的孤对电子形成共价键后,—NH—NH₂上N—H的极性明显减弱,同时位于四唑环上N—H的极性也发生了变化。因此,位于2250~3000 cm^{-1} 处—NH—NH₂上N—H伸缩振动所产生宽吸收带消失了,3347 cm^{-1} 处四唑环上N—H伸缩振动所产生尖锐吸收峰消失了;同时,位于指纹区900~1100 cm^{-1} 处N—N、N—H单键的伸缩振动以及N—H单键的弯曲振动几乎消失。但位于1200~1700 cm^{-1} 处代表四唑环的扭曲和伸缩振动的吸收峰仍存在。 ClO_4^- 的吸收峰位于1085 cm^{-1} 和626 cm^{-1} 处。

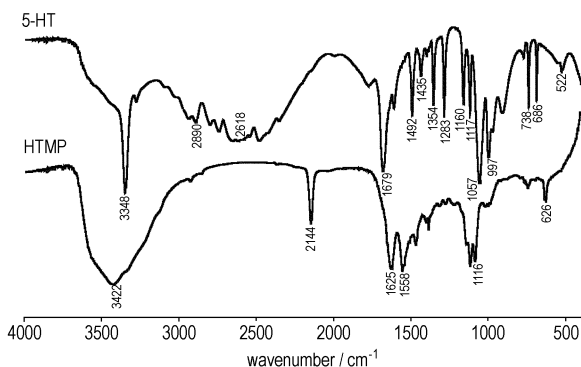


图 4 5-HT 和 HTMP 的红外图谱

Fig. 4 FTIR spectra of 5-HT and HTMP

3.4 HTMP 的热分析

HTMP 的 DSC 分析图谱如图 5 所示,可以看出,在未达到分解温度以前,比较稳定。HTMP 初始放热温度为 $190.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,放热峰顶温度位于 $195.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,放热量为 $28.4\text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。HTMP 的热分解过程不经过吸热相变过程,直接分解,而且分解放热峰型尖锐,温度跨度小,放热量大,出现突变现象,表示 HTMP 在 $190\sim 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内发生了剧烈的放热分解反应,表明 HTMP 具有显著的起爆药放热特征。

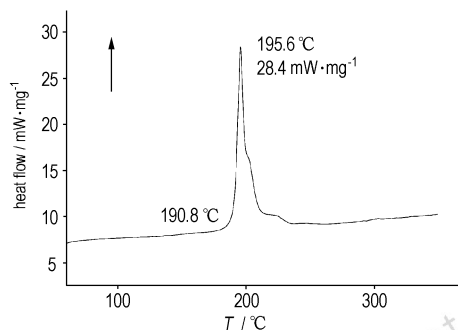
图 5 HTMP 的 DSC 分析曲线 ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig. 5 DSC curve of HTMP

4 HTMP 的激光感度特性

4.1 实验元件制作及测试方法

采用实验室自建测试系统测量 HTMP 和 BNCP 激光感度,装置见图 6。实验样品的准备:不掺杂时,HTMP 样品为直接合成出样品,粒度为 $6.80\text{ }\mu\text{m}$,BNCP 样品为经机械研磨后样品,粒度为 $6.0\text{ }\mu\text{m}$;掺杂时,对 HTMP 纯样品和 BNCP 纯样品分别掺入 5% 碳黑。实验元件的制作:用 40 MPa 的压力将 30 mg HTMP 或 BNCP 样品压入带有有机玻璃窗口的铝壳内,不装填输出炸药,再将铝壳压入钢套管内,对钢套

管收口,作为激光敏感起爆药起爆元件。数据处理方法:每个样品制作 18 发为一组,采用兰利法^[9]测试激光感度,并对试验数据进行处理,计算发火能量。

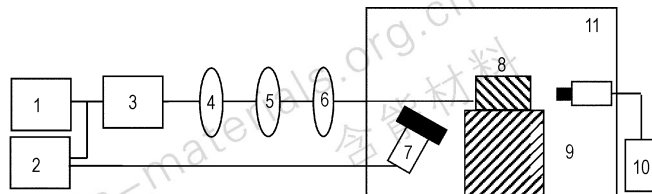


图 6 激光感度实验装置图

- 1—脉冲控制器, 2—数字示波器, 3—半导体激光器, 4—聚焦透镜, 5—衰减片, 6—护镜, 7—光电探头, 8—样品, 9—样品台, 10—激光能量计, 11—爆炸箱

Fig. 6 The experimental set-up of Laser sensitivity

- 1—pulse controller, 2—digital oscilloscope, 3—semiconductor Laser, 4—focus lens, 5—attenuation lens, 6—protecting lens, 7—photoelectricity receiver, 8—sample, 9—sample support, 10—Laser energy unit, 11—explosive box

4.2 HTMP 的激光感度

采用波长为 915 nm ,功率为 1.590 W 的半导体激光器对 HTMP 样品和纯 BNCP 样品进行激光感度测试(见表 1)。由表 1 可见,在不掺杂情况下,HTMP 50% 发火能量为 972 mJ ,而常用激光敏感药 BNCP 则不发火;当掺杂 5% 碳黑后,HTMP 50% 发火能量仅为 2.56 mJ ,BNCP 50% 发火能量为 59 mJ ,可见 HTMP 对激光刺激能很敏感,比 BNCP 敏感得多。

表 1 HTMP 激光感度测试结果 (50% 发火能量)

Table 1 Testing results of Laser sensitivities of HTMP

	(50% firing energy)		mJ
sample	HTMP	BNCP(contrastive)	
pure	972	no ignition	
doping 5% carbon black	2.56	59	

4.3 HTMP 的撞击、摩擦和静电感度

分别按照 GJB5891.22-2006、GJB5891.24-2006 和 WJ1869-1989,对 HTMP 和 BNCP 撞击、摩擦和静电感度进行测试(见表 2)。

由表 2 可见,HTMP 的特性落高 (H_{50}) 为 23.7 cm ,钝感于 BNCP。HTMP 摩擦感度平均发火率为 92% ,略敏感于 BNCP。HTMP 静电感度为正、负极 50% 发火能量为 0.026 J ,比 BNCP 敏感。

表 2 HTMP 与常用起爆药主要性能比较
Table 2 The comparison of the main properties of HTMP with that of common primary explosives

testing items	impact sensitivity H_{50}/cm	friction sensitivity explosion percent/%	static discharge sensitivity 50% firing energy/J
HTMP	23.7	92	0.026
BNCP(contrastive)	13.8	86	0.78 - 0.91

Note: test condition: impact sensitivity, 20 mg, 500 g hammer; friction sensitivity, 50° swing angle, 0.64 MPa intensity of pressure; static discharge sensitivity, 1.00 mm clearance, 0.01 μF , 120 k Ω .

5 结 论

(1) 以 5,5'-偶氮四唑钠为原料,经酸化、重结晶、配合反应合成出高氯酸·5-胍基四唑汞(HTMP),总得率为 50%~54%。HTMP 外观为白色或乳白色,属微米级或亚微米级粉体起爆药。

(2) HTMP 的机械感度与 BNCP 相当,激光感度比 BNCP 敏感得多。参杂 5% 碳黑发火能量仅为 2.56 mJ,是一种极具前途的激光敏感起爆药。

参考文献:

- [1] Everett S Hafenrichter, Billy W Marshall, Kevin J Fleming. Fast Laser diode ignition of confined BNCP[R]. AIAA2003-245: 2003.
- [2] Skocypiec R D, Mahoney A R, Glass M W, et al. Modeling laser ignition of explosives and pyrotechnics effects and characterization of radiative transfer[C] // Proceedings of the 15th International Pyrotechnic Seminar, 1990: 877 - 894.
- [3] Ugryumov I A, Ilyushin M A, Tselinsky Zhilin I V, et al. Study of sub-micron structured photosensitive primary explosives for laser initiation systems[C] // Proceeding of the VI. SEMINAR "New Trends in Research of Energetic Materials", University of Pardubice, 2004: 307 - 314.
- [4] Mikhail A Ilyushin, Igor V Tselinsky, Irina V Bachurina, et al. Laser initiation of complex perchlorates of d-metals with heterocyclic ligands [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 401 - 405.
- [5] Ilyushin M A, Tselinsky I V, Zhilin A Yu, et al. Coordination complexes as inorganic explosives for initiation systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 15 - 19.
- [6] Ilyushin M A. Method for preparing 5-hydrazinotetrazole-mercury (II) perchlorate: RU, 2225840 C2[P], 20.03.2004.
- [7] 陈利魁, 盛涤伦, 马凤娥, 等. BNCP 粒度对固体激光起爆感度和延期时间的影响[J]. *含能材料*, 2007, 15(3): 217 - 219.
CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, MA Feng-e, et al. Effects of particle size of BNCP on the Laser initiation sensitivity and delay time [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 217 - 219.
- [8] 朱雅红, 盛涤伦, 陈利魁, 等. 含能中间体 5-胍基四唑的合成和表征[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(6): 39 - 41.
ZHU Ya-hong, SHENG Di-lun, CHEN Li-kui, et al. Study on synthesis of energetic materials intermediate 5-hydrazinotetrazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2008, 31(6): 39 - 41.
- [9] 感度试验用数理统计方法[S]. GJB/Z377A - 1994.

Synthesis and Properties of Laser Sensitivity Primary Explosive 5-Hydrazinotetrazole Mercury Perchlorate

ZHU Ya-hong, SHENG Di-lun, YANG Bin, CHEN Li-kui, MA Feng-e
(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: 5-Hydrazinotetrazole as an intermediate was synthesized from 5,5'-azotetrazolate by acidizing of hydrochloric acid and recrystallizing of sodium acetate, respectively. 5-Hydrazinotetrazole mercury perchlorate (HTMP) was synthesized from 5-hydrazinotetrazole by complex reaction with mercury acetate and perchlorate. Its structure was characterized by using Fourier transform infrared (FTIR), energy dispersive spectrum (EDS) and elemental analysis. Thermal decomposition of HTMP was discussed. The laser sensitivity of HTMP was tested by Langlie method. Results show that HTMP is sensitive to laser. Under no-doping condition, the 50% ignition energy of HTMP is 972 mJ, while BNCP could not be ignited. When doping 5% carbon black by weight, the 50% ignition energy of HTMP and BNCP are 2.56 mJ and 59 mJ. Mechanical sensitivity of HTMP is similar to that of BNCP.

Key words: organic chemistry; primary explosive; synthesis; property; laser sensitivity