

文章编号: 1006-9941(2012)03-0263-10

特约来稿

新一代起爆药设计与合成研究进展

盛涤伦, 朱雅红, 蒲彦利

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 700061)

摘要: 高氮杂环化合物是火工品新一代起爆药,表现出优异起爆点火性能,可替代现役叠氮化铅、斯蒂芬酸铅,同时满足绿色环保要求。研究关键技术是高氮杂环中间体或配体、高氮杂环配位化合物及其系列盐设计与合成。新一代起爆药主要配体是5-硝基四唑(5-NT)、5-胍基四唑(5-HT)、1,5-二氨基四唑(1,5-DAT)及三唑类,它们具有芳香性,生成热高、氮含量达61%~85%,可以设计成配阳离子、配阴离子和盐3类高能钝感起爆药。高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(Ⅲ)(BNCP)已应用于激光、半导体桥(SCB)等先进火工品。5-NT配体的Ni/Cu/ZnBNCP同系物、DAT铜、铁、钴、镍配阳离子起爆药、5-NT亚铁及铜、钴、镍配阴离子起爆药、胍基四唑三唑Hg、Cu、Co、Ni、Cd盐类起爆药、DTA硝酸、高氯酸盐类起爆药均是国外新一代起爆药研究重点。其典型起爆药有: $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DAT})_5(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。

关键词: 有机化学; 高能杂环化合物; 配位化合物; 起爆药; 设计; 合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.001

1 引言

起爆药是最敏感也是首先作用的起爆点火材料,它控制着火工品的感度、猛度和各种作用效果,故其安全性、可靠性与效能倍受关注,炸药以及普通含能材料难以替代。

长期以来,起爆药作为一门独立学科没有取得突破性进展。100多年来,叠氮化铅、斯蒂芬酸铅仍然是应用于军用火工品的两个品种。随着武器弹药用火工品安全性的要求越来越高,叠氮化铅、斯蒂芬酸铅在性能上的缺陷也越来越明显。叠氮化铅机械感度过高,无约束条件下受轻微刺激直接产生爆轰,火焰针刺感度也较差。斯蒂芬酸铅对静电极为敏感,静电放电起爆能量仅为 10^{-4} J。这些常常导致火工品及药剂勤务处理和使用时发生重大事故,也阻碍了先进火工品的发展。

从环保效果分析,火工品面临没有环保型起爆药可选的局面。统计现已生产定性的20余种单质起爆药当中,只有二硝基重氮酚(DDNP)、四氮烯不含金属成分,二硝基苯并氧化呋喃钾(KDNBF)含有轻金属钾。其它

起爆药均含汞、铅、钡、镉等有毒金属成分。而DDNP由于极限药量大而仅限于在民爆工程雷管中应用,且合成过程中产生大量废水污染环境。四氮烯仅作为机械感度敏化剂使用,用量仅为配方的5%,不能单独使用。KDNBF由于起爆能力、感度性能、流散性等多方面的缺陷而极少量地应用于动力源火工品的电点火头。

随着现代战争环境的恶劣和火工品新起爆技术的发展,现役起爆药难以满足先进火工品技术指标要求。特别是精确打击与速射武器弹药引信火工品、耐高过载火工品、激光、半导体桥、冲击片火工品几乎没有适用性的含能材料可选。

因此,急需制备安全、感度适宜与高能输出、环保型的新一代起爆药品种。

美国从1999年^[1]就启动了取代叠氮化铅工程,设计了100种以上起爆药作为候选的分子结构。最终筛选合成出双呋喃硝基酚钾(FBFNP),叠氮硝基三唑的铜配位化合物,双叠氮硝胺基三唑铷与铯,1,5-二氨基四唑铁与铜配合物等10余种起爆药,完成了它们的雷管应用试验。俄罗斯^[2-6]近年来也大量研究多氮杂环配位体的高氯酸盐系列配位化合物起爆药,对20余种新合成的化合物进行了性能研究并探索了其在安全电雷管和激光雷管的应用。典型新型起爆药是氨基胍基三唑、四唑的过渡金属配位化合物。

收稿日期: 2011-05-03; 修回日期: 2011-07-09

作者简介: 盛涤伦(1956-),男,研究员,硕士,主要从事新型起爆药研究与应用开发工作。e-mail: shdl1998@sina.com

由于高氮化合物含有大量的 N—N、N—C 高能量的化学键, 具有很高的正生成焓, 低碳氢含量利于迅速达到零氧平衡, 可提高分子密度及能量, 且分解产物污染小。特别是高氮杂环配位化合物的结构, 可以通过非铅低毒中心金属离子的选择设计化合物的稳定性, 高氮杂环配体结构和数量的选择设计爆炸威力, 外界氧化离子的选择或成盐效应设计调节化合物的反应活性与感度。因此, 高氮杂环化合物是一类很有潜力和前途的起爆药。

本文概述了新一代高氮杂环起爆药的合成研究进展及其在火工药剂领域的应用技术研究。

2 重要中间体或配体的合成与应用

新一代高氮杂环类起爆药所选用的中间体与配体需要专门合成, 有独特的要求, 工业部门难以采购。研究与掌握多氮杂环爆炸性配位体和中间体的分子设计和合成技术是研制新一代起爆药的关键技术。

2.1 5-硝基四唑 (5-NT)

5-硝基四唑是最为重要的一种中间体或配体。四唑结构形成了芳香性环, 5 位碳上的氢被硝基取代增强了酸性, 利于 1 位氢能被各种基团取代或与金属离子相结合, 形成各种四唑类及其金属盐衍生物。根据阳离子电离电位越高, 成盐时生成热越高, 就越具有起爆药的爆炸性能规律, 选择适当的金属阳离子, 可以设计不同感度和性能的起爆药。

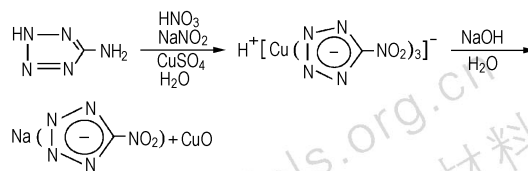
一价金属钾、钠等离子电离电位低, 不具有起爆药特性。大多数重金属, 如铅、银、铁、钴、镍、镉、铜等具有很高电离电位, 都表现出起爆药性能。如果四唑环上硝基或氢被—N₃、—N=N—、—NH₂ 等取代, 化合物的生成热、输出威力增加, 表现出具有炸药的性能。

5-NT 是一种很强的负离子配体, 用它可设计成绿色高能配位起爆药。5-NT 的氮含量达 61%, 分解反应产生大量的 CO₂ 和 N₂ 气体 (Scheme 1), 氧平衡为零 (OB = 0%)。



Scheme 1

5-NT 用作为合成中间体或配体时, 常常使用含水的钠盐 (5-NaNT), 合成产率为 71.5%^[7] (Scheme 2)。外观为白色结晶, 脱水吸热峰为 75 ~ 76 °C, 分解峰为 247.29 °C (10 °C · min⁻¹)。



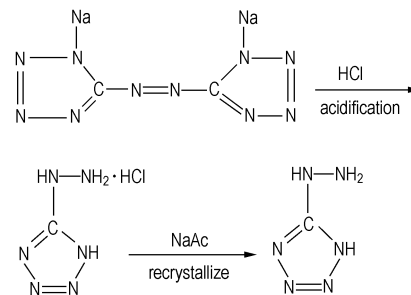
Scheme 2

2.2 5-胍基四唑 (5-HT)

5-HT 与 5-NT 相比, 是将硝基 N—O 键改为 N—N 键。其中 N—N 键能为 159 kJ · mol⁻¹; N—O 键能为: 230 kJ · mol⁻¹。N—N 比 N—O 键弱, 胍基四唑具有更高的热焓。

5-HT 中氮质量分数高达 84%, 四唑环为平面结构, 具有芳香性。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。因此, 5-HT 作为合成激光敏感起爆药的主要原料之一受到关注。

以 5,5'-偶氮四唑钠为原料, 经过盐酸酸化, 采用乙酸钠重结晶提纯, 可得到 5-HT (Scheme 3)。产率 60%。5-HT 为白色或淡黄色菱状晶体, 熔点为 196.9 ~ 198.9 °C, 吸热峰为 202.7 °C, 分解峰为 204.8 °C、250.3 °C (10 °C · min⁻¹)^[8-9]。



Scheme 3

2.3 1,5-二氨基四唑 (1,5-DAT)

1,5-DAT 氮含量与 5-HT 相同, 达到 84%, 属于同分异构体, 是氨基四唑类含氮量最高的化合物。1,5-DTA 是一种中性分子的配体, 芳香特性使得它的热稳定性较好^[10]。由于氮上的孤对电子使其配位能力很强, 成盐和形成配位化合物后可设计成多种起爆药。1,5-DTA 的合成方法报道较多^[11], 先前合成方法在反应过程中易生成叠氮化铅的副产物或剧毒易爆的叠氮酸, 2005 年 Juan^[12] 提出了一种不用 PbO 合成 1,5-DTA 的新方法 (Scheme 4), 以二氨基胍盐酸盐为原料, 与亚硝酸钠、浓盐酸在低温条件下重氮化制备 1,5-DTA, 用固体碳酸钠调节反应的 pH 值, 得率达到

58%。1,5-DTA 为白色晶体,熔点 186 ~187 °C。

2.4 其它三唑类配位体

多种三唑类化合物近年来也经常用作起爆药的良好配位体。它们是: 3,5-二硝基-1,2,4-三唑(DNT)、5-叠氮-3-硝基-1,2,4-三唑(ANT)、3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑(HAT)、4-氨基-3-胍基-5-甲基-1,2,4-三唑(AHMeT)、4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑(AHMrT)等等,其结构简式见图 1。

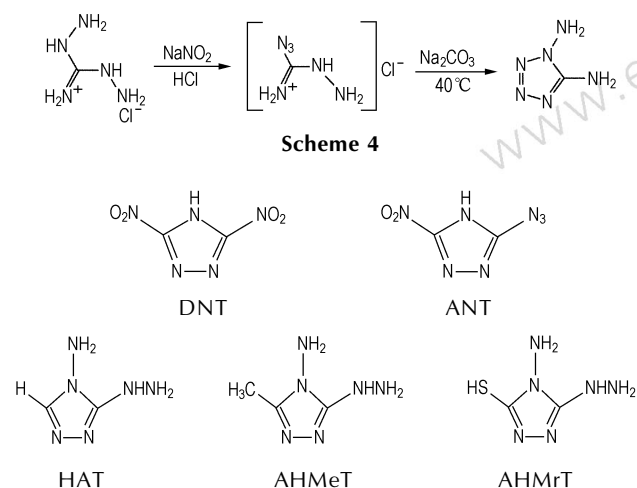


图 1 三唑类配位体结构式

Fig.1 Constitutional formulas of triazole ligands

3 配阳离子类起爆药的合成与应用

3.1 设计原则

金属中心离子同带孤对电子的分子或离子以配位键方式结合起来,形成复杂化学质点,称为配合离子(简称配离子),组成了配位化合物内界。配离子的电荷数等于金属中心离子和配位体总电荷的代数和。因此,高氮杂环配位化合物根据配位化合物内界配离子的电荷有三种类型:配阳离子、中性内界分子、配阴离子。对于配阳离子、配阴离子,为了保持配位化合物的电中性,必然有电荷相等、符号相反的外界离子同其结合。这就涉及到配位化合物起爆药的设计方法、燃烧转爆轰机理以及输出性能。

中心金属离子电荷数一般为 +2、+3,如果选择四唑配体电荷数为 -1,则高氮杂环唑类配体的最高

数为 3。在设计时需要选择氧化能力很强的外界阴离子,例如高氯酸根,提高它的反应性。如果选择中性四唑配体,高氮杂环唑类配体最高数达到 6。在设计时匹配的外界阴离子时可选择含氮的硝酸根。

配阳离子形成的配位化合物起爆药的结构通式为:
 $[M^{+2 \text{ or } +3}(R)_{3-5}(X^{-1})_{1-3}]Y_{0-2}$; $[M^{+2 \text{ or } +3}(R)_{0-5}(X)_{1-6}]Y_{0-3}$
 其中,① 金属中心离子 M 主要提供接受价电子的空轨道,影响配位起爆药的化学稳定性。② 配体 X 是设计时引入含 N 元素的爆炸性官能团,通过还原性能影响化合物的感度。③ 外界离子 Y 参与分子的外层电子的转移,反应活性高,通过氧化性影响起爆药的感度。

3.2 典型设计与应用实例

3.2.1 CP 与 BNCP 起爆药

高氯酸·五氨·2-(5-氰基四唑)合钴(III)(CP)与高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)的结构对比见图 2。

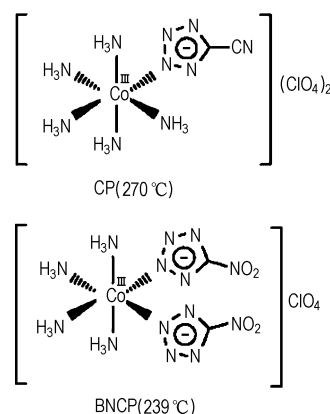
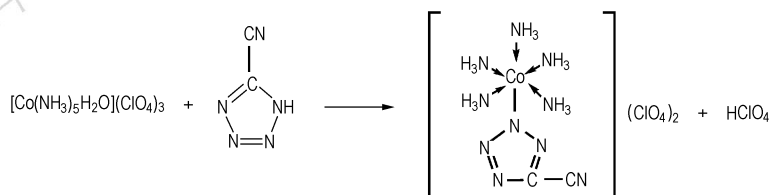


图 2 CP 与 BNCP 的结构对比

Fig.2 Structure comparison of CP and BNCP

CP 是 20 世纪 80 年代美国首先研制的典型钝感起爆药^[13],我国 20 世纪 90 年代进行了仿研^[14]。它在未压装时具有猛炸药的安全性能,而加以约束限制后能可靠点火、起爆的“准”起爆药。CP 曾用于起爆和点火元件中。虽然 CP 是一种较安全的起爆药,但是由于它有较长的燃烧转爆轰(DDT)距离、较小的能量输出以及合成过程中的毒性问题而限制了它的使用。CP 的合成路线见 Scheme 5。



Scheme 5

BNCP 是 20 世纪 90 年代解密的新型钝感起爆药, 首先是由美国 Sandia 国家实验室合成^[15] (Scheme 6)。它的特点是 DDT 距离比 CP 短, 输出能量比 CP 大, 机械感度敏感于 CP, 钝感于 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, 所需外壳约束比 CP 弱, 甚至在塑料管壳中都可以完成 DDT 过程。BNCP 可以取代 CP, 并进一步有望取代 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 。

BNCP 在美国已用于 DDT 雷管, SCB 雷管, 激光起爆器以及点火元件中^[16]。笔者所在课题组 2000 年完成了 BNCP 的研制^[17], 目前已用于激光雷管、点火器、推销器等多种火工品。

按照 GJB772A-97 方法 601.3 (12 型工具) 测定 BNCP 的撞击感度见表 1^[17]。

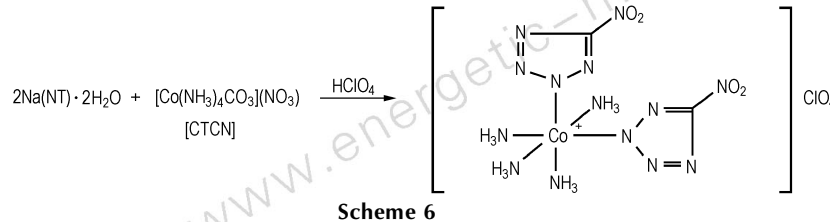


表 1 BNCP 的机械感度及与某些药剂的比较^[17]

Table 1 The comparison of the mechanical sensitivity of BNCP with other primary explosives

sample	BNCP	CP	LA(lead azide)	PETN	RDX	tetryl
characteristic height H_{50} / cm	17.0(0.12)	20.9(0.12)	4.0	12.0	24.0	38.0

Note: testing condition: 2.5 kg drop hammer, sample quantity: 35 mg.

3.2.2 BNCP 的 Ni/Cu/Zn 的同系物起爆药

BNCP 是以 Co 为中心离子的, 因此以其它过渡金属为中心离子也可设计成多种 BNCP 的同系物。国外已经成功研制了 Ni/Cu/Zn 为中心离子的同系物起爆药^[18]。高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合镍(III) (BNNiP)、高氯酸·三氨·单(5-硝基四唑)合铜(II) (MNCuP) 及高氯酸·三氨·单(5-硝基四唑)合锌(II) (MNZnP) 的结构简式见图 3。

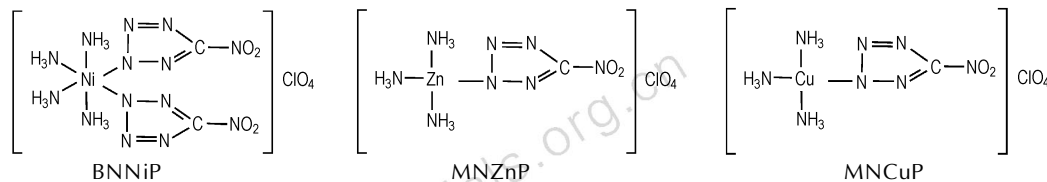


图 3 BNCP 的 Ni/Cu/Zn 的同系物结构

Fig. 3 Constitutional formulas of Ni/Cu/Zn homologous compounds of BNCP

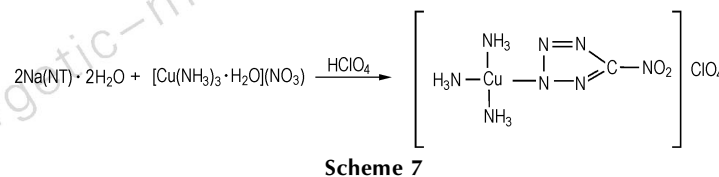


表 2 BNCP 及其三种同系物性能对比

Table 2 The properties comparison between BNCP and three homologous compounds

properties	BNCP	BNNiP	MNCuP	MNZnP
apparent density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.3 - 0.6	0.54	0.65	0.85
decomposing temperature / $^{\circ}\text{C}$	268	278	260	120
impact sensitivity H_{50} % / cm	32	30	30	36
friction sensitivity ¹⁾ / kg	3	3	4.8	14

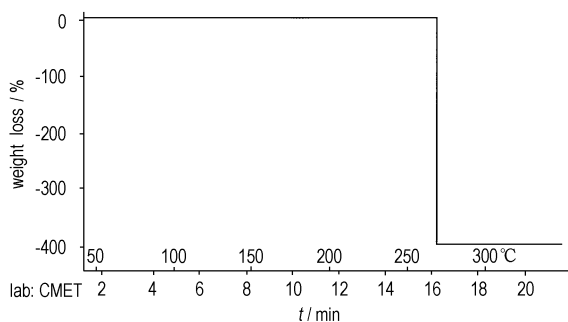
Note: 1) BAM test.

BNNiP 的合成类似于 BNCP, 原材料改用 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ 即可。MNCuP、MNZnP 合成按照下列反应步骤(以 MNCuP 为例, Scheme 7)。

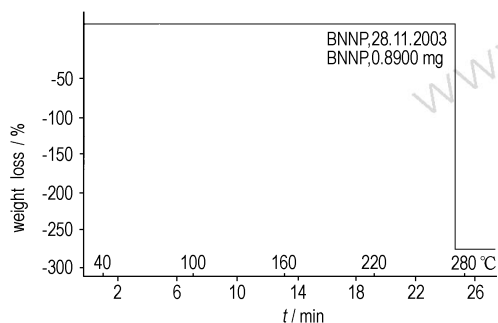
上述三种同系物的性能对比见表 2。

三种同系物热重分析见图 4, 其中 MNZnP 没有表现出热重损失。

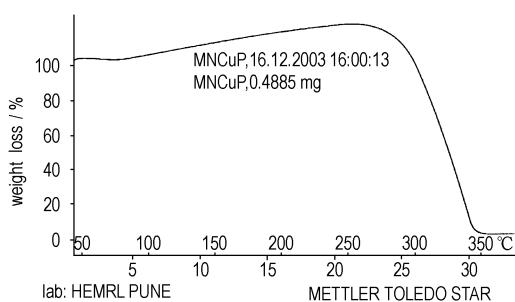
综合对比, MNZnP 的实用性较差, BNNiP、MNCuP 性能类似于 BNCP。



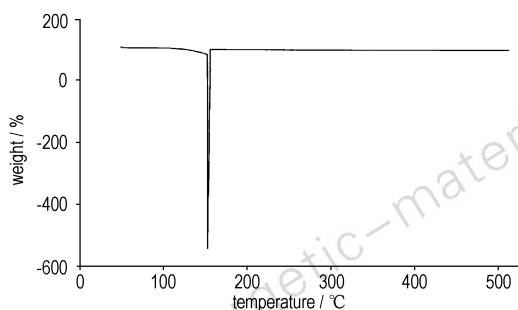
a. BNCP



b. BNNiP



c. MNCuP



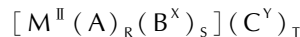
d. MNZnP

图4 BNCP的Ni/Cu/Zn的同系物的热重分析^[18]

Fig.4 Thermogravimetric analysis (TGA) of Ni/Cu/Zn homologous compounds of BNCP

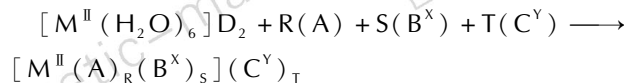
3.2.3 DAT的配阳离子类起爆药

DAT为配体类起爆药是美国近年研究的热点^[19]。美国专利报道的这类化学通式为:



式中, M是钴、铜、铁、镁、镍、锌; A是1,5-二氨基四唑(DTA); B与C均为多氮阴离子配体。R为5或6; S为0或1; T为1或2; X为0或-1; Y为-1或-2; 且X+Y=-2; R+S=6。

上述配位化合物的合成反应通式为:



专利^[19]成功研制了典型4种新型起爆药是: 高氯酸·五(1,5-双氨基四唑)水合铜(II)(a)、硝酸·五(1,5-双氨基四唑)硝酸合铜(II)(b)、高氯酸·六(1,5-双氨基四唑)合铁(II)(c)、高氯酸·六(1,5-双氨基四唑)合铜(II)(d)。上述4种新型起爆药分子结构见图5。

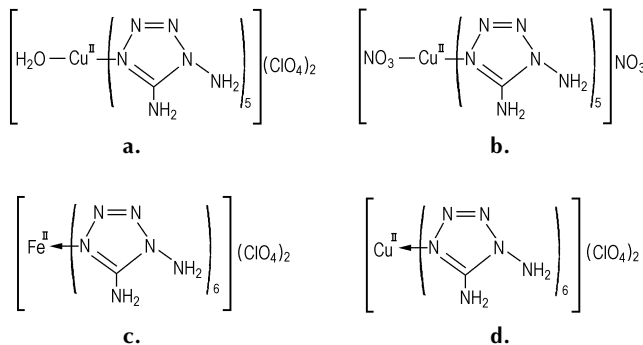


图5 4种新型起爆药分子结构

Fig.5 Constitutional formulas of four new primaries

它们的制备反应方程见Scheme 8。其主要性能对比见表3。



Scheme 8

这4种起爆药均可用作无铅起爆药。特别是硝酸·五(1,5-双氨基四唑)硝酸合铜(II)不含高氯酸根,满足环保起爆药的基本要求,感度处于起爆药的范围,有进一步研究的价值。

表 3 4 种新型起爆药的主要性能对比^[19]

Table 3 The comparison of the main properties of four primary explosives

primary explosives	density /g · cm ⁻³	decomposing temperature/°C (DSC)	impact sensitivity ¹⁾ /cm	friction sensitivity ²⁾ /g	static sensitivity ³⁾ /J
[Cu ^{II} (DAT) ₅ (H ₂ O)](ClO ₄) ₂	1.98	224	5	15	0.06875
[Cu ^{II} (DAT) ₅ (NO ₃)]NO ₃	2.08	228	10	2.0	3.125
[Fe ^{II} (DAT) ₆](ClO ₄) ₂	2.03	194	5	<10	0.0375
[Cu ^{II} (DAT) ₆](ClO ₄) ₂	2.14	232	5	<10	0.03125

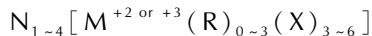
Note: 1) 12 type impact instrument; 2) mini BAM test; 3) ABL static discharge.

4 配阴离子类起爆药的合成与应用

4.1 设计原则

中心金属离子电荷数为 +2、+3, 如果选择四唑配体电荷数为 -1, 在设计时选择的配体数如果为 3~6, 必然有带正电荷的外界离子, 例如 Na⁺、NH₄⁺ 等, 同其结合, 形成配阴离子类配位起爆药。

配阴离子形成的配位化合物起爆药结构通式为:



对于配阴离子化合物含能材料, 外界阳离子是通过成盐效应影响起爆药的感度。最大的结构特点是不含高氯酸根外界负离子。不仅达到了无铅无钡的基本环保要求, 而且能够达到不含有毒金属和高氯酸根的现代绿色起爆药要求。

4.2 典型设计与应用实例

4.2.1 5-NT 亚铁系列配阴离子起爆药

美国对绿色环保起爆药有 6 项标准要求: 耐湿、

耐光、敏感但安全、耐温 200°C、长贮性好、不含有毒金属和高氯酸根。因此, 研究了高氮杂环 3 配位及以上配阴离子起爆药。中心离子首选无毒的亚铁离子与铜离子^[20-22]。

文献[21]报道了 5-NT 亚铁系列配阴离子起爆药, 其结构如图 6 所示。

文献[21]报道了 5-NT 亚铁系列配阴离子起爆药, 其结构如图 6 所示。
cat[Fe^{II}(NT)₃(H₂O)₃], cat²[Fe^{II}(NT)₄(H₂O)₂], cat³[Fe^{II}(NT)₅(H₂O)], and cat⁴[Fe^{II}(NT)₆]. cat 为阳离子, 以碱金属、碱土金属或有机阳离子进行电荷平衡。常用钠盐和铵盐。合成方法是以氯化水和亚铁与 5-NT 的相应盐进行反应(Scheme 9)。

5-NT 亚铁铵盐系列配位化合物的性能对比见表 4。5-NT 亚铁钠盐系列配位化合物的性能对比见表 5。

5-NT 亚铁铵盐系列配位化合物与钠盐对比, 摩擦感度的负荷值均提高很多, 说明钠系列盐对摩擦更加敏感。而热分解、静电撞击感度性能类似。

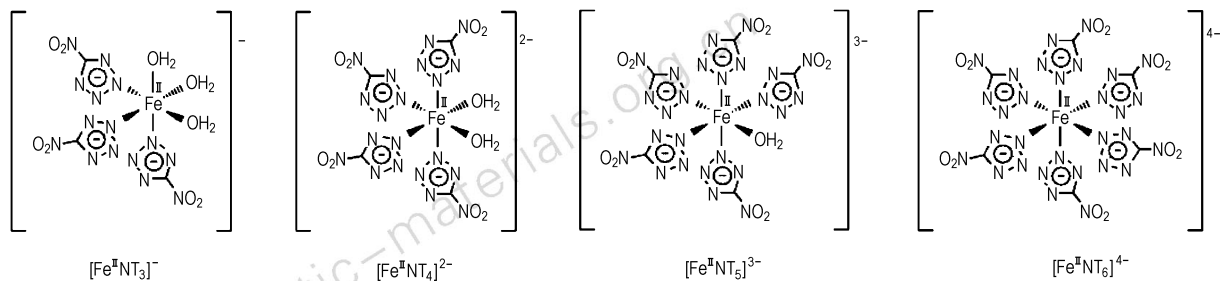
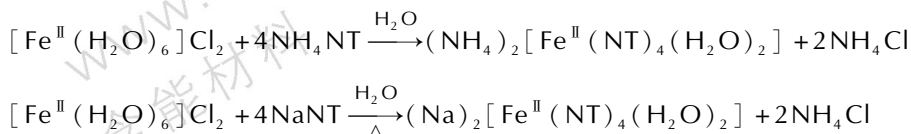
图 6 5-NT 亚铁系列配阴离子起爆药结构^[21]

Fig. 6 Constitutional formulas of a series of 5-NT ferrite primaries



Scheme 9

表 4 5-NT 亚铁铵盐系列配位化合物的性能对比^[20-21]

Table 4 Properties of 5-NT ferrous iron ammonium salts coordination complexes

property	$\text{NH}_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_3]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_4]$	$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_5]$	$(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_6]$
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.10	2.2	2.34	2.45
decomposing peak ¹⁾ / $^{\circ}\text{C}$	261	255	253	252
static sensitivity/J	>0.36	>0.36	>0.36	>0.36
friction sensitivity/kg	4.2	2.8	1.3	0.8
impact sensitivity/cm	15	12	10	8

Note: 1) Heating rate is $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ by DSC.

表 5 5-NT 亚铁钠盐系列配位化合物的性能对比^[20-21]

Table 5 Properties of 5-NT ferrous iron sodium salts coordination complexes

performance	$\text{Na}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_3]$	$(\text{Na})_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_4]$	$(\text{Na})_3[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_5]$	$(\text{Na})_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_6]$
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.15	2.25	2.38	2.47
decomposing peak ¹⁾ / $^{\circ}\text{C}$	255	250	252	250
static sensitivity/J	>0.36	>0.36	>0.36	>0.36
friction sensitivity/kg	0.036	0.020	0.017	0.012
impact sensitivity/cm	14	12	8	6

Note: 1) Heating rate is $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ by DSC.

4.2.2 5-NT 铜、钴、镍系列配阴离子起爆药

铜、钴、镍离子也可形成类似的配阴离子化合物^[23], 5-NT 铜、钴、镍等配阴离子起爆药结构如图 7 所示。Cat⁺ 为 NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺ 或 Cs⁺。

铜盐与铁盐的类似化合物晶体结构见图 8, 其主要性能的对比见表 6。

由表 6 可见, 这几种起爆药具有较高的分解温度, 较

低的感度, 有望用作新型的绿色起爆药。特别是 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的摩擦感度、静电火花感度很低, 具有研究价值。

美国已将 HN_4FeNT 和 HN_4CuNT 应用于铝管壳火帽电点火起爆猛炸药^[23]。结果说明, 25 mg 的铜盐与铁盐化合物能够起爆达到爆轰 (图 9)。

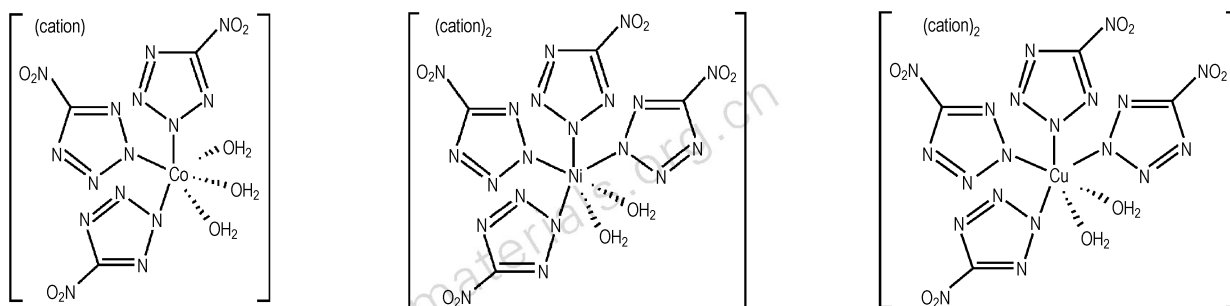
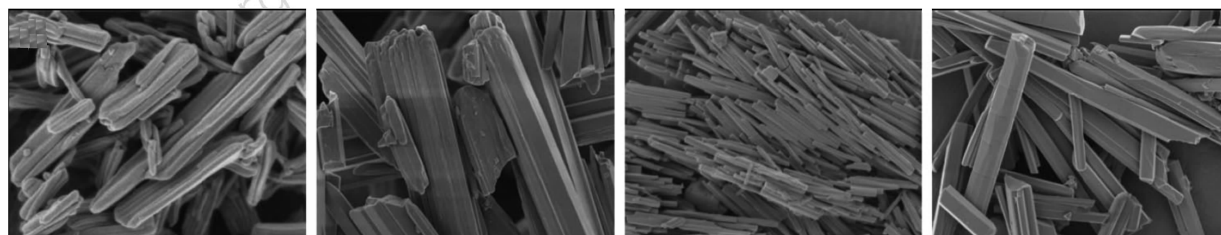


图 7 5-NT 铜、钴、镍等系列配阴离子起爆药结构图^[23]

Fig.7 Constitutional formulas of 5-NT Cu/Co/Ni coordination complexes



$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ $(\text{Na})_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ $(\text{Na})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

图 8 铜盐与铁盐化合物晶体结构^[23]

Fig.8 Crystal textures of cupric and ferrous salts

表 6 5-NT 铜、钴、镍及铁等系列配阴离子起爆药性能对比^[23]

Table 6 Properties of 5-NT Cu/Co/Ni coordination complexes

complex	decomposing temperature/°C (DSC)	impact sensitivity/cm	friction sensitivity/g	static sensitivity/J	density /g · cm ⁻³	detonate velocity/km · s ⁻¹
(NH ₄) ₂ [Fe ^{II} (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	255	25	2800	>0.36	2.2	7.7
(Na) ₂ [Fe ^{II} (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	250	12	20	>0.36	2.2	—
(NH ₄) ₂ [Cu ^{II} (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	265	23	600	>0.36	2.0	7.4
(Na) ₂ [Cu ^{II} (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	259	12	40	>0.36	2.1	—
NH ₄ [Co ^{II} (NT) ₃ (H ₂ O) ₃]	270	22	800	>0.36	2.0	6.7
(NH ₄) ₂ [Ni ^{II} (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	270	18	1500	>0.36	2.4	7.0
Na[Co ^{II} (NT) ₃ (H ₂ O) ₃]	264		<<500	>0.36		
(Na) ₂ [Ni ^{II} (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	265		<<500	>0.36		
LA(lead azid)	315	10	6	0.0047	4.8	5.5
LS(lead styphnate)	282	14	40	0.0002	3.0	5.2

Note: The impact sensitivity and friction sensitivity of PETN is 14 cm and 5800 g, respectively.

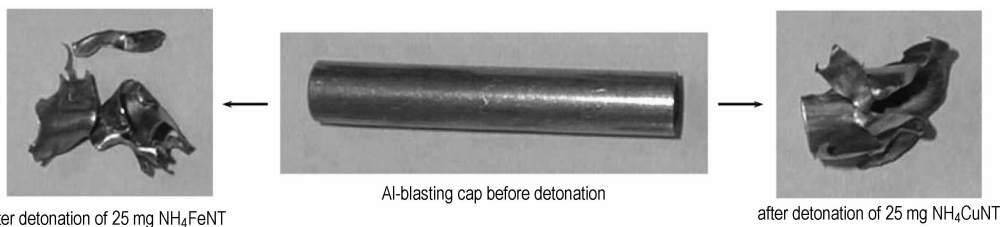


图 9 铜盐与铁盐化合物应用试验

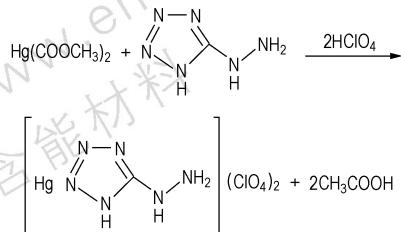
Fig. 9 Using test of cupric and ferrous salts

5 重要高氮杂环配体盐类起爆药合成与应用

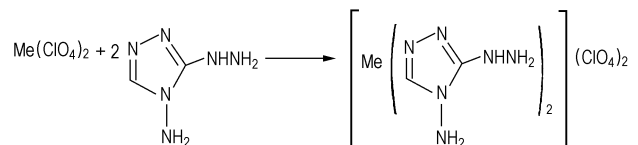
5.1 胍基四唑、三唑盐类起爆药

高氮杂环配体具有很强酸性,可以直接形成盐用作起爆药。俄罗斯研究者对 5-HT、三唑盐类起爆药进行了大量研究,获得多种激光起爆药(主要应用于激光火工品^[24-25]),如,以 5-HT 和醋酸汞为原料,可以反应(Scheme 10)得到高氯酸·5-胍基四唑汞(5-HTHg)。其中,Hg 可以被 Cu、Ag、Co、Ni、Cd、Fe、Zr 等金属离子替代。这些新化合物的激光敏感度均比较敏感。其中,5-HTHg 发火能量最低,达到 0.1 mJ(脉冲时间约 30 ns)。

3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑(HAT)也可以进行类似的反应(Scheme 11)得到系列配合物。



Scheme 10



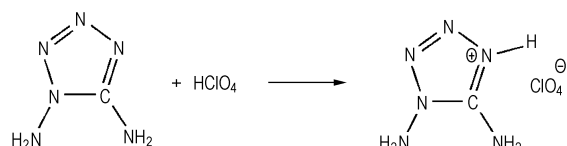
Scheme 11

Me 为 Cu、Co、Ni、Cd、Hg 等金属离子。

胍基四唑、三唑盐类起爆药的激光发火能量表现出如下规律: $\text{Hg} < \text{Cu} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Co}$ 。汞盐和铜盐是激光敏感度最高的。这类化合物为激光敏感起爆药提供了研究方向。

5.2 二氨基四唑盐类起爆药

1,5-二氨基四唑(1,5-DAT)的 4 位氢容易被质子化形成 $[\text{TDA}] \text{H}^+$,它可以与阴离子直接结合形成盐类起爆药。Juan^[12]研究了 1,5-二氨基四唑的硝酸盐和高氯酸盐 2 种起爆药, Gregory^[26]专门研究了 1,5-二氨基四唑高氯酸盐的合成、性能及其理论研究。典型的合成反应式见 Scheme 12。



Scheme 12

这2种起爆药的主要性能见表7。

根据文献[26]的判别标准:对于撞击感度 >40 J,钝感; ≥ 35 J,不敏感; ≥ 4 J,敏感; ≤ 3 J,非常敏感。对于摩擦感度 >360 N,钝感; $=360$ N,不敏感; <360 N,敏

感; ≤ 80 N,非常敏感; ≤ 10 N,特别敏感。

由表7可见,这2种DTA盐类化合物的撞击、摩擦感度都属于起爆药的量级,但爆压、爆速属于炸药的量级。可以用作为高能量密度的起爆药。

表7 DTA盐类起爆药的性能

Table 7 The properties of DTA coordination complexes

complex	impact sensitivity/J	friction sensitivity/N	detonate pressure/GPa	detonate velocity/ $m \cdot s^{-1}$
1,5-diaminotetrazole nitrate	9	192	33.3	8774
1,5-diaminotetrazole perchlorate	7	60	32.3	8383

6 结论与展望

高氮杂环配位和盐类化合物具有安全钝感、高能量密度、环境友好(无铅无钡)等特点,必将成为下一代起爆药重要研究方向。以5-硝基四唑、5-胍基四唑、1,5-二氨基四唑为配体的Cu、Co、Ni、Fe金属离子配位化合物以及它们的金属、硝酸盐中部分新型化合物有着优良的理化和爆炸性能,反映出在先进火工品中具有很大的潜在应用前景。

分析高氮杂环含能材料的研究动态,发现还存在一些问题需要解决。某些化合物综合性能有局限性,仍然难以克服输出能量与感度、勤务安全性的本质矛盾。火工品作用功能的多样化,也为某些特殊敏感的材料找到了最合适的用途。例如:5-胍基四唑类盐类材料对激光特殊敏感可用于激光火工品,5-硝基亚铜摩擦感度稍敏感可用于枪弹底火。四唑、三唑中间体的工业化生产局限性大,合成步骤多,有一定的危险性,常规化工生产难以胜任,合成技术停留在实验室阶段。

因此,建议行业加大对高氮杂环绿色高能起爆药的设计、合成与应用的基础研究,全面挖掘其应用潜力,综合考虑这类含能材料的起爆点火能力、特征感度、稳定性、相容性以及合成方便和安全等各方面的因素,筛选出多种性能优异的高氮含能起爆药,替代目前危险性高、毒性大的铅钡盐类起爆药,早日实际应用于火工品。

参考文献:

[1] Magdy Bichay, John Fronabarger, Mike Williams, et al. Lead azide replacement program NDIA [C] // Fuze Conference April, 2005.

[2] Ilushin M A, Petrova N A, Tselinsky I V. The correlation between thermal decomposition and laser ignition parameters for complexes of HAT [J]. *Energetic Materials*, 1993, 1(4): 41-43.

[3] Smirnov A V, Ilyushin M A, Tselinskii I V. Synthesis of cobalt (III) ammine complexes as explosives for safe priming charges [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, 77(5): 794-796.

[4] Ugryumov I A, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. Synthesis and properties of photosensitive complex perchlorates of d-metals with 3(5)-hydrazino-4-amino-1, 2, 4-triazole as ligand [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, 76(3): 439-441.

[5] Zhilin A Yu, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. Synthesis and properties of tetraammine-bis(1-methyl-5-aminotetrazole-N3, N4) cobalt(III) perchlorate [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, 75(11): 184931851.

[6] Ilyushin M A, Tselinsky I V, Bachudna I V, et al. Laser initiation of complex perchlorates of d-metals with heterocyclic ligands [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 401-406.

[7] William H, Gilligan, Mortimer J, et al. Synthesis of mercuric 5-nitrotetrazole. AD-A036086 [R]. NSWC/WOL/TR 76-146, 9, 1976.

[8] Barratt A J. Some reactions of the azotetrazole anion with dilute mineral acids. AD-752370 [R]. Springfield: NTIS, 1971.

[9] 朱雅红, 盛涤伦, 陈利魁, 等. 含能中间体5-胍基四唑的合成及表征 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(6): 39-41.

ZHU Ya-hong, SHENG Di-lun, CHEN Li-kui, et al. Synthesis and characterization of energetic intermediate 5-hydrazinotetrazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(6): 39-41.

[10] Levchik S V, Balabanovich A I, Ivashkevich O A, et al. The thermal decomposition of aminotetrazoles. Part 2. 1-methyl-5-aminotetrazole and 1, 5-diaminotetrazole [J]. *Thermochimica Acta*, 1993, 225: 53-65.

[11] Gaponik P N, Karavai V P. Synthesis and properties of 1, 5-diaminotetrazole [J]. *Khim Geterotsikl Soedin*, 1984, 12: 1683-1686.

[12] Juan C G, Gerhard H, Konstantin K, et al. Derivatives of 1, 5-diamino-1H-tetrazole: A new family of energetic heterocyclic-based salts [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 4237-4253.

[13] 盛涤伦, 于天义. 安全钝感药剂: 高氯酸五氮[2-(5-氰基四唑)]合钴(III)及其同系物(CP及同系物) [J]. *火工品*, 1989(4): 4-8.

SHENG Di-lun, YU Tian-yi. Insensitive primaries: Tetraammine bis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate and its homologous compounds (CP) [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1989(4): 4-8.

[14] 盛涤伦, 刘晓惠, 于天义. 高氯酸五氮[2-(5-氰基四唑)]合钴(III)的制备 [J]. *火工品*, 1991(4): 1-6.

SHENG Di-lun, LIU Xiao-hui, YU Tian-yi. Preparation of tetraammine bis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate [J]. *Initiators*

- & *Pyrotechnics*, 1991(4): 1–6.
- [15] John Fronabarger, Alex Schuman, Robert D Chapman, et al. Chemistry and development of BNCP, a novel DDT explosive [C] // International Symposium Energetic Materials Technology, March 21–24, 1994, Florida, USA.
- [16] John W, Fronabarger, William B, et al. Recent activities in the development of the explosive-BNCP [C] // 22nd International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins Colorado 15–19 July 1996.
- [17] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能 [J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100–103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100–103.
- [18] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic co-ordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N²) tetraammine cobalt (III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, A120: 25–35.
- [19] My Hang V Huynh. Explosive complexes; US Patent US7592462B2 [P]. 2009.
- [20] My Hang V Huynh, Michael A Hiskey, Thomas J Meyer, et al. Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes [J]. *PNAS*, 2006, 103(14): 5409–5412.
- [21] My Hang V Huynh, Michael D Coburn, Thomas J Meyer, et al. Green primary explosives: 5-Nitrotetrazolato N²-ferrate hierarchies [J]. *PNAS*, 2006, 103(27): 10322–10327.
- [22] John W Fronabarger, Michael D Williams, William B Sanborn. Lead free primary explosive composition and method of preparation: World Patent WO2008048351 [P]. 2008.
- [23] Michael A Hiskey, My Hang V Huynh. Explosive complexes; US Patent US20060030715A1 [P]. 2006.
- [24] Ilyushin M A, Tselinsky I V, Zhilin A Yu, et al. Coordination complexes as inorganic explosives for initiation systems [J]. *Energetic Materials*, 2004, 12(1): 15–19.
- [25] Ugryumov I A, Ilyushin M A, Tselinsky I V, et al. Study of sub-micron structured photosensitive primary explosives for laser initiation systems [C] // New Trends in Research of Energetic Materials, Proceeding of the VIII Seminar, 307–317.
- [26] Gregory W Drake, Tommy W Hawkins, Jerry Boatz, et al. Experimental and theoretical study of 1,5-diamino-4-H-1,2,3,4-tetrazolium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(2): 156–163.

Development of a New-generation Primary Explosives Designing and Synthesis

SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, PU Yan-li

(Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 700061, China)

Abstract: Nitrogen-rich heterocycle compounds are new generation primary explosives. They have excellent initiating and firing properties and environment friendship. The research key point is to design and synthesize the intermediates or ligands of nitrogen-rich heterocycle, nitrogen-rich heterocycle ligand complex compounds as well as their salt forms. The ligands of the new generation primaries are 5-nitrotetrazole (5-NT), 5-hydrazinotetrazole (5-HT), 1,5-diaminotetrazole (1,5-DAT) and triazoles. They all have the similar performances such as aromaticity, high heat of formation and high nitrogen content (61%~85%) which could be designed to high-energy insensitiveness primary explosives as complex cation, complex anion and salts forms. Tetraammine bis(5-nitrotetrazolato) cobalt (III) perchlorate (BNCP) is already used in laser and semi-conductor bridge (SCB) detonators. Homologous compounds of BNCP (5-NT ligand based Ni/Cu/Zn), DAT ligand based Cu/Fe/Co/Ni complex cation and 5-NT ligand based ferrous/Cu/Co/Ni complex anion, hydrazinotetrazole or hydrazinotriazole ligand based Hg/Cu/Co/Ni/Cd and DTA ligand nitrate/perchlorate are widely researched. The typical primary explosives are $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DAT})_3(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Key words: organic chemistry; energy-rich heterocycle compound; coordination complex; primary explosive; design; synthesis

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.001