

文章编号: 1006-9941(2000)03-0100-04

BNCP 起爆药的合成及其主要性能

盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 吕巧莉

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 研究了高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)起爆药的合成方法, 对 BNCP 的结构和主要性能进行了测试。

关键词: 高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP); 合成; 性能

中图分类号: TQ563; O611

文献标识码: A

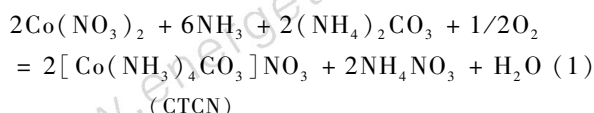
1 引言

BNCP 钝感起爆药于 1994 年由美国 Sandia 国家实验室首先合成^[1], 现已完成公斤级以上的中试。BNCP 的主要特点是 DDT 距离比高氯酸·五氨·(5-氰基四唑)合钴(III)(CP)短, 输出能量比 CP 大, 机械感度高于 CP, 而低于 $Pb(N_3)_2$, 雷管壳不需特殊材料, 甚至在塑料管壳中都可以完成 DDT 过程。因此 BNCP 有望取代 CP 和 $Pb(N_3)_2$ 。

虽然 BNCP 在美国已用于 DDT 雷管、SCB 雷管、激光起爆器及点火元件中^[2], 但合成方法和工艺目前尚未见报道。我们于 1995 年完成了 BNCP 的合成, BNCP 的制备已达到几百克量级, 它在激光雷管和 SCB 雷管中的应用正在研究中。

2 合成步骤

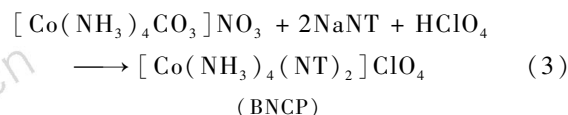
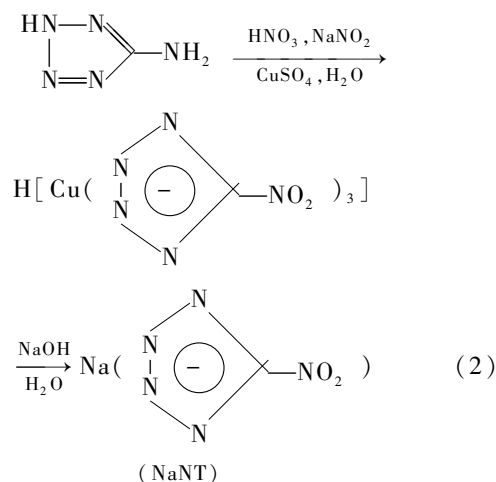
BNCP 分三步合成: (1) 制备 $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$ (CTCN); (2) 制备 $Na(N_4CNO_2)$ (NaNT); (3) 制备 $[Co(NH_3)_4(NT)_2]ClO_4$ (BNCP)。其反应式为:



收稿日期: 1999-11-30; 修回日期: 2000-03-30

基金项目: 兵器科技预研基金资助项目(96340)

作者简介: 盛涤伦(1956-), 男, 硕士, 主要从事新型火工药剂的研究与应用开发工作, 发表论文十余篇。



3 实验

3.1 CTCN 的制备

将 $Co(NO_3)_2$ 溶于水, 加到 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液和浓氨水中, 通氧气(或空气或过氧化氢)氧化 2.5 h。蒸发浓缩, 过滤去渣(钴的氧化物)后, 再在母液中逐步加 $(NH_4)_2CO_3$, 用冰浴冷却, 过滤, 用乙醇洗涤, 得紫红色至胭脂红色 CTCN。产率为 69.3%。DSC 分析: 在 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下进行, 吸热峰为 $215\text{ }^\circ\text{C}$ (放出 CO_2), 放热峰为 $227\text{ }^\circ\text{C}$ ($Co-NH_3$ 分解)。元素分析(%): $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$, 计算值: Co 23.67, NH_3 26.41, C 4.65, H 5.09, N 27.14; 实测值: Co 24.02, NH_3 26.18, C 4.48, H 5.22, N 27.26。

3.2 NaNT 的制备^[3]

配制 A 溶液: NaNO_2 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液; 配制 B 溶液: $\text{NH}_2\text{CN}_4\text{H}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 HNO_3 的水溶液; 配制 C 溶液: 稀 HNO_3 溶液; 配制 D 溶液: 50% NaOH 溶液。将 A 冷却到 5°C , 滴入 B, 低温搅拌反应后, 滴入 C, 搅拌反应后过滤, 酸洗, 水洗, 沉淀物加水, 滴入 D, 调至 $\text{pH}=9$, 煮沸 30 min, 过滤去渣, 母液调至 $\text{pH}=4$ 。用旋转蒸发器减压去水后, 冷冻母液得 NaNT 的白色结晶, 过滤出产品。产率为 71.5%。DSC 分析(升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): 吸热峰为 77°C (脱水), 放热峰为 247°C (分解)。元素分析(%): $\text{Na}(\text{N}_4\text{CNO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 计算值: C 6.94, H 2.33, N 40.47; 实测值: C 7.25, H 2.48, N 41.06; 对脱水后样品 $\text{Na}(\text{N}_4\text{CNO}_2)$ 计算值: Na 16.77; 实测值: Na 16.78。

3.3 BNCP 的制备

(1) 分步法: 即 CTCN 先和 HClO_4 反应, 然后再和 NaNT 反应。将 CTCN 和水加入三口瓶中, 搅拌下慢慢加入稀 HClO_4 溶液, 直至无气泡放出, 在此溶液中再加入过量 HClO_4 溶液。然后在搅拌下加入已配好的 NaNT 溶液。升温到指定温度, 反应 3 h。然后冷却, 过滤, 洗涤, 烘干产品。

(2) 综合法: 将 CTCN 和水以及一定浓度的 NaNT 溶液都加入到三口瓶中, 搅拌均匀形成悬浮液, 慢慢滴加 HClO_4 溶液, 充分赶出 CO_2 直至无气泡。然后升温到指定温度, 反应 3 h 后冷却, 过滤, 洗涤, 烘干产品。

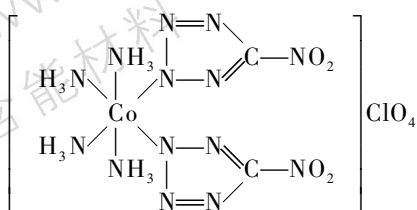
这两种方法均能得到合格的 BNCP, 得率均已达到 55% 以上。

元素分析(%): $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NT})_2] \text{ClO}_4$, 计算值: C 5.29, H 2.67, N 43.14; 实测值: C 5.36, H 2.62, N 42.86。

3.4 BNCP 的结构与性能

3.4.1 BNCP 的热分析与结构分析

BNCP 外观为橘黄色棒状结晶。它是典型的六配位八面体结构。化学结构为:



DSC 分析见图 1: 起始 269.13°C , 峰值 281.88°C , 301.72°C ; 文献值^[1]: 起始 269°C , 峰值 276°C , 301°C 。

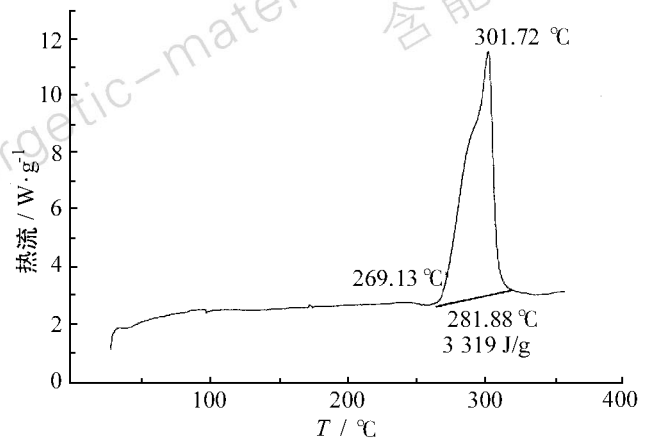


图 1 BNCP 的 DSC 曲线 ($20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 1 DSC curve of BNCP at heating rate of $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

核磁共振 ($^1\text{H NMR}$) 分析见图 2。在 BNCP 结构中, 有 4 个中性的氨分子配位体, 由于受到 2 个 5-硝基四唑配位体的影响, 氨分子中的质子处于两种电磁环境, 分别在核磁共振图谱中的 3.79 ppm, 4.29 ppm 出现两个峰, 这和文献值^[1]是一致的。图谱中的 2.53 ppm, 3.36 ppm 峰分别为分析使用的溶剂峰和溶剂中的水峰。

BNCP 的红外分析见图 3。其中 $3311, 2924 \text{ cm}^{-1}$ 为 NH_3 的振动带, $1546, 1321 \text{ cm}^{-1}$ 为 NO_2 的振动带, $1121, 635 \text{ cm}^{-1}$ 为 ClO_4^- 的振动带, 1656 cm^{-1} 为 $\text{N}=\text{N}$, 1628 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$, $1459, 1422, 840 \text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的振动带。

从以上图谱可以看出: BNCP 样品结构与报道一致。

3.4.2 BNCP 的感度

按照 WJ1870-89 标准和 WJ1871-80 标准测定了 BNCP 的机械感度, 结果见表 1。

按照 GJB772A-97 标准中方法 601.3 (12 型工具) 测定 BNCP 的撞击感度, 结果见表 2。

按照 WJ1869-89 标准测定 BNCP 的静电火花感度: 50% 静电发火能量为 0.99 J (正极) 和 1.18 J (负极) (间隙 1.25 mm, 电容 $0.22 \mu\text{F}$, 电阻 $160 \text{ k}\Omega$)。

按照 WJ1872-89 标准测定 BNCP 的火焰感度: 当测试距离 2 cm 时, 发火的概率为 80%。

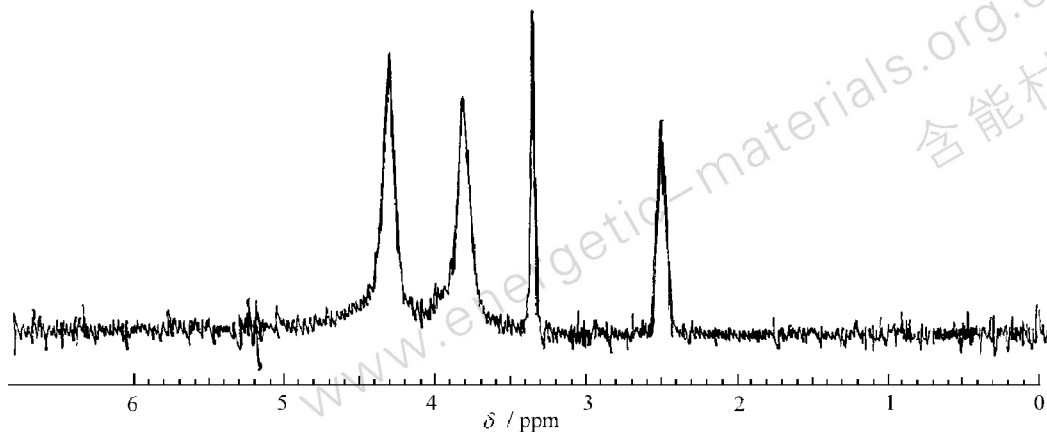


图2 BNCP的核磁共振图谱

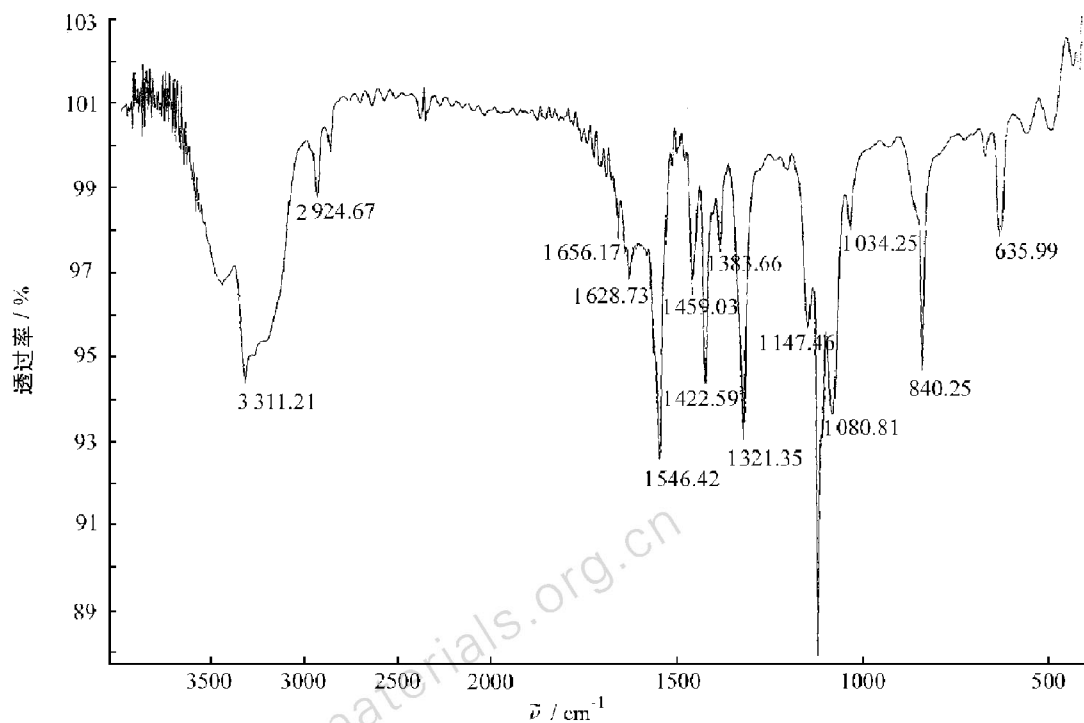
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of BNCP

图3 BNCP的红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of BNCP

表1 BNCP及某些药剂的机械感度

Table 1 Mechanical sensitivities of BNCP and some explosives

样品	H_{50}/cm	摩擦感度/%
BNCP	10.6	24
CP	13.3	8
CCP	12.3	54
NCP	7.9	66
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	—	64

注：撞击感度采用20 mg样品,800 g落锤。摩擦感度采用20 mg样品,摆角 70° ,1.23 MPa。

表2 BNCP及某些药剂的特性落高

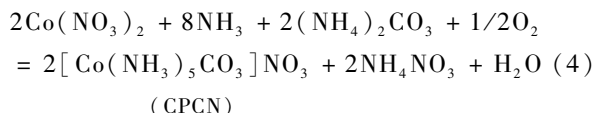
Table 2 Critical height H_{50} of BNCP and some explosives

试样	BNCP	CP	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	PETN	RDX	Tetryl
H_{50}/cm	17.0	20.9	4.0	12.0	24.0	38.0

注：试验条件为2.5 kg落锤,35 mg药量。

4 结果与讨论

(1) CTCN 的合成是本研究难点之一。

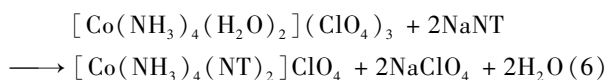
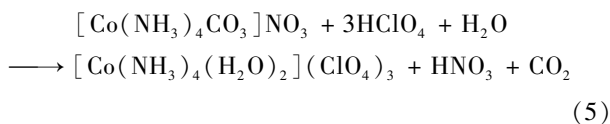


从反应式(1)、(4)可以看出,合成 CTCN 和 CPCN 所用原材料完全一样,只有靠设计不同的操作步骤和反应条件来促使生成 CTCN,而避免生成 CPCN,这是第一步合成的关键技术。

按文献[4],CPCN 是合成 CP 的主要原材料,合成时间需 96 h,我们现在采用的 CTCN 合成方法完全不同于 CPCN,氧化时间只需 2.5 h。

(2) NaNT 的合成参照文献[3],由于 NaNT 水溶性极大,且熔点很低,反应产物难于从水溶液中分离,因而 NaNT 的分离是第二步反应的关键。

(3) BNCP 是典型的引入阴离子反应。BNCP 的制备相对于 CP 的制备来说要更难一些,因为 BNCP 的制备涉及到在 CTCN 中引入两个大的配位体 5-硝基四唑,而 CP 的制备只在 CPCN 中引入一个配位体 5-氨基四唑。反应过程分两步:



关键技术是控制反应的 pH 值、温度、反应时间和母液浓度,控制不好仅得到微量产品。

(4) BNCP 的起始分解温度比 CP 低 20 ℃,有利于热桥丝发火和激光点火。

从表 1 和表 2 中可以看出:BNCP 的撞击感度比

CP 和 CCP 敏感,而比 NCP 钝感,摩擦感度比 CP 敏感,而比 CCP 和 NCP、 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 钝感。BNCP 的撞击感度处于 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 、PETN 和 CP、RDX 之间。

BNCP 的火焰感和静电火花感度都比常用的起爆药钝感。

BNCP 能代替 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 可靠地起爆桥丝雷管。在 SCB 雷管中,BNCP 的起爆条件为 27 V,28 μF。在激光雷管中,BNCP 的起爆能量为 3 mJ。

5 结论

含能配位化合物 BNCP 是一种性能优良的安全型起爆药。在初步应用中发现,它比 CP 更容易完成 DDT 过程,有更大的能量输出。各种感度数据表明,BNCP 能用于许多火工品中。它克服了 CP 的缺点,完全可以代替 CP,也可以代替 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ 应用于许多雷管中。

参考文献:

- [1] John Fronabarger, Alex Schuman, Chapman R D, et al. Chemistry and development of BNCP, a novel DDT explosive [C]. International Symposium Energetic Materials Technology, Flo-rida, USA, 1994.
- [2] Fronabarger J W, Sanbern W B, Massis Tom. Recent activities in the development of the explosive—BNCP [C]. Twenty-Second International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins Colorado, 15 - 19 July 1996.
- [3] Gilligan W H, Kamlet M J. Synthesis of mercuric 5-nitro-tetrazole [R]. AD-A036086, NSWC/WOL/TR 76 - 146, 9, Dec. 1976.
- [4] 盛涤伦. 高氯酸·五氨·[2-(5-氨基四唑酸根)]合钴(Ⅲ)的制备 [J]. 火工品, 1991(4): 1 - 6.

Study on Synthesis and Main Properties of BNCP

SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, Lü Qiao-li

(Shanxi Applied Physico-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: A method is introduced to synthesize a new primary explosive—tetraamminebis (5-nitrotetrazolato) cobalt (Ⅲ) perchlorate (BNCP). Its structure is identified and some properties are determined.

Key words: tetraamminebis (5-nitrotetrazolato) cobalt (Ⅲ) perchlorate (BNCP); synthesis; property