

文章编号: 1006-9941(2010)06-0654-06

## 新型起爆药 5-硝基四唑亚铜工艺优化及性能研究

蒲彦利, 盛涤伦, 朱雅红, 陈利魁, 杨斌, 王燕兰, 徐珉昊

(中国兵器工业集团第二一三研究所, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 以氯化亚铜、5-硝基四唑钠等为原料合成了一种新型绿色环保起爆药 5-硝基四唑亚铜(CuNT), 对其合成工艺进行了研究, 通过单因素实验分析得到合成的较佳工艺条件。对 CuNT 的物理性能、热性能和爆炸性能研究结果表明, CuNT 具有较好的流散性, 吸湿性和耐热性均较好, 机械感度、火焰感度及静电感度较钝感, 摩擦感度相对较高; CuNT 的爆热与比容值均大于叠氮化铅和斯蒂芬酸铅等常规起爆药; CuNT 对结晶 RDX 的极限起爆药量为 20 mg。

**关键词:** 有机化学; 绿色起爆药; 5-硝基四唑亚铜(CuNT); 合成工艺; 性能

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.010

### 1 引言

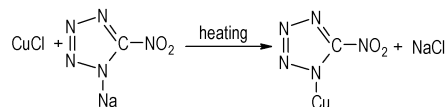
现役的起爆药叠氮化铅和斯蒂芬酸铅由于含有重金属铅, 在生产和使用过程中对人体和环境都造成了一定的危害。因此, 寻找一种对环境友好的绿色起爆药成为火工药剂工作者现在研究的主要方向之一<sup>[1]</sup>。其中, 5-硝基四唑类起爆大部分感度适中, 并且可以通过成盐的不同调节其感度, 其作用后产生的气体为无毒的氮气和毒性低的气体, 对环境危害较小, 而越来越受到起爆药研究者的重视<sup>[2-3]</sup>。5-硝基四唑类起爆药中, 现已定型的药剂有 5-硝基四唑汞(MNT), 但因其含有毒重金属汞而使应用受到限制<sup>[4-5]</sup>。

本研究采用 5-硝基四唑钠(NaNT)与氯化亚铜(CuCl)反应合成了一种新型环保起爆药-5-硝基四唑亚铜(CuNT), 并对其合成工艺和性能进行了初步研究。CuNT 不含有重金属元素, 爆炸产物对人体和环境不产生危害, 符合绿色起爆药要求, 国内尚无其相关报道。

### 2 实验部分

本研究采用 5-硝基四唑钠、氯化亚铜等原理合成出

了 CuNT, 并对其进行了结构表征与验证(见文献[6])。其合成原理如下:



在 CuNT 的合成过程中, 通过查阅资料及初步实验, 确定了对反应过程、产率、纯度及晶形等方面影响较大的几个因素, 如加料方式、反应温度、反应时间及溶液浓度等。

#### (1) 加料方式

在起爆药的合成过程中, 由于加料次序的改变会引起反应介质、饱和度等条件的改变, 实际上是反应环境和晶体生长环境的变化, 在不同的介质环境中晶体的生长差别很大, 因此在进行工艺摸索前必须首先确定加料次序。不同加料顺序得到的产物视频显微镜图片见图 1。由图 1 得知, 以 CuCl 为底液, 滴加 NaNT 时, 得到的产物中含有较多淡蓝色物质, 这是因为原料 CuCl 极易被氧化, 产物中可能含有铜的高价化合物。而以 NaNT 为底液, 添加 CuCl 反应得到的产物中则基本不含有。所以本研究采用向 NaNT 溶液中添加 CuCl 进行反应。

#### (2) 反应温度

图 2 列出了随着反应温度的升高得到的产物视频显微镜图片。由图 2 可知, 反应温度主要对产物的产率影响较大, 温度太低(反应温度为 60 °C 时), 反应不能进行完全。而随着温度的升高(反应温度为 100 °C

收稿日期: 2009-01-09; 修回日期: 2010-04-15

基金项目: 火工品安全性可靠性重点实验室基金(预 2008854)

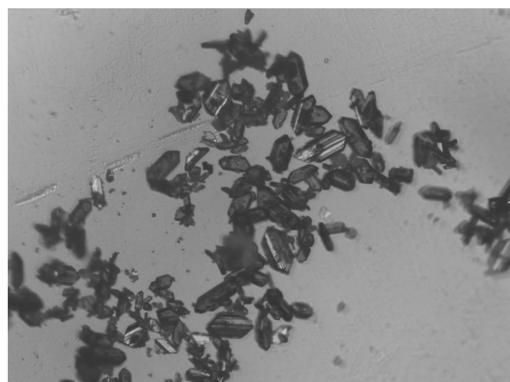
作者简介: 蒲彦利(1985-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事火工药剂方面的研究。e-mail: mafiapyl@yahoo.com.cn

通讯联系人: 盛涤伦(1956-), 男, 研究员级高工, 主要从事新型火工药剂的研究与开发。e-mail: dilunsheng@yahoo.com

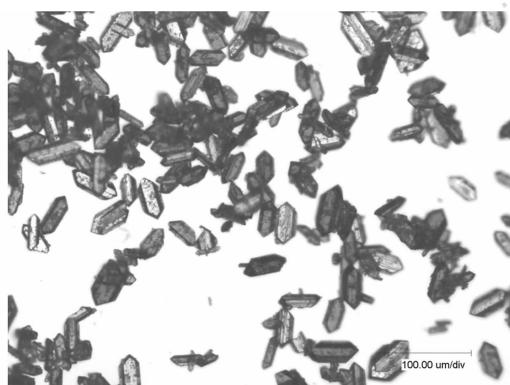
时),产物的晶体较大,这是因为随着结晶介质温度升高,固液两相之间的界面张力 $\sigma$ 降低,扩散系数 $D$ 增大,降低了晶核生成速度并提高了晶体成长速率,因而有利于获得大的晶体。此外,温度升高,溶质的溶解度增大,可以改变难溶电解质的多相离子平衡,使平衡向溶解方向移动,同样有利于获得大的结晶。所以,在制备工艺允许的情况下,适当提高反应温度,有利于获得较大而均匀的晶体,本研究选择在约95~100℃时进行反应。

(3) 反应时间

在研究中发现,反应时间对CuNT的产率影响较大(见表1)。由表1可知,随着反应时间的增加,产物的产率先增高后降低。因为当溶液中同时存在微小晶体与较大晶体时,如果溶液对较大晶体是饱和的,对小晶体则未饱和,于是小晶体先溶解、大晶体优先生长,所以得率增加,且有利于获得大的晶体。而当反应进行到2h时,得率不升反降,且产物中含有较多杂质。这是因为随着反应的进行,部分未反应的CuCl被氧化而反应生成了其他的化合物,导致得率下降。

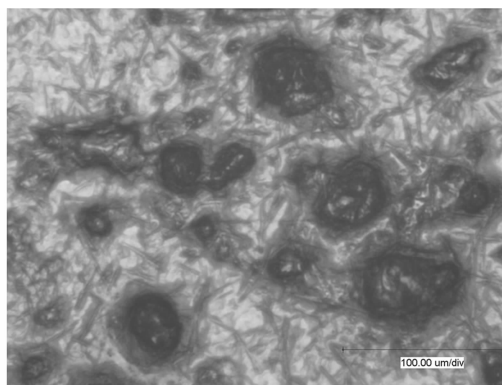


a. NaNT adding in CuCl solvent

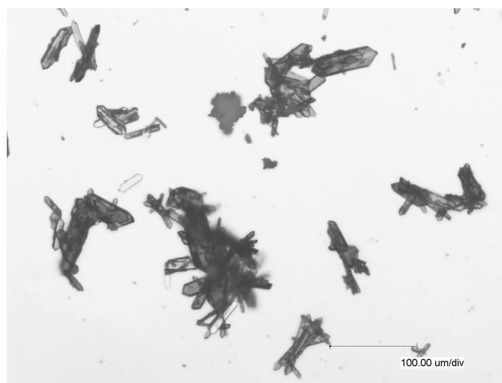


b. CuCl adding in NaT solvent

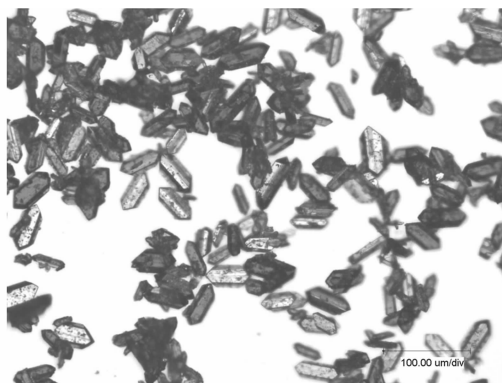
图1 不同加料顺序得到的产物视频显微镜图片(×500)  
Fig.1 Micrographs of CuNT in different feeding order (×500)



a. 60 °C



b. 90 °C



c. 100 °C

图2 不同反应温度得到的产物视频显微镜图片(×500)  
Fig.2 Micrographs of CuNT yield at different temperature(×500)

表1 不同反应时间下产物的产率

Table 1 Yields of product with different reaction times

reaction time/h	yield/%
0.5	77
1.0	81
2.0	66

#### (4) 反应液浓度

不同反应浓度下的产率结果列于表 2 中。由表 2 可知,随着反应液浓度的增加,产物的产率明显提高。由质量作用定律可知,反应液的浓度越大,则化学反应速率高,在单位时间内生成的起爆药多。但溶液中离子的过饱和度大,反应过程中易发“凝胶”现象,且所得到的起爆药晶体比较细小而不均匀(当 NaNT 浓度为 10% 时,反应过程中出现凝胶现象)。故本研究选择 NaNT 溶液的质量浓度为 5.0%,此时得率为 81%。

表 2 不同反应浓度下的产率

Table 2 Yields of product with different reaction concentration

NaNT reaction concentration / %	yield / %
2.5	74
5.0	81
10.0	86

专利<sup>[1]</sup>中曾报道了 CuNT 的合成方法,但实验得到的产物纯度较低,流散性较差。本研究通过对加料方式、反应温度、反应时间及溶液浓度等不同影响因素的逐步优化,最终得到一种较简单的合成工艺:当底液(NaNT 溶液)质量浓度为 5.0% 时,匀速添加 CuCl,在约 95~100 °C 时反应 0.5~1 h,此时得到的 CuNT 产率和纯度较高,流散性较好。

### 3 CuNT 的性能研究

#### 3.1 密度测试

CuNT 的结晶呈六边形棱柱状(见图 3),按 GB/T13390-2008<sup>[8]</sup>,在氮气吸附条件下,测得 CuNT 的真密度为:  $2.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。按 GJB5891.2-2006<sup>[9]</sup>测定 CuNT 的假密度为:  $\sim 0.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,流散性较好。

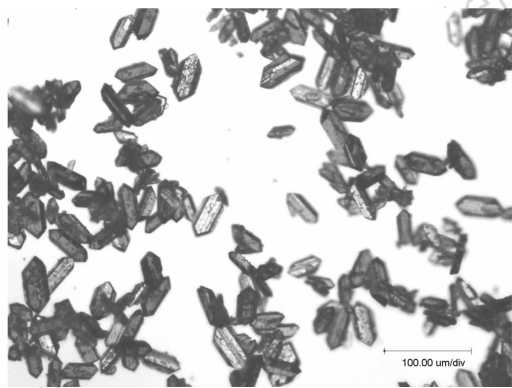


图 3 CuNT 的视频显微镜照片( $\times 500$ )

Fig. 3 Digital micrograph of CuNT( $\times 500$ )

#### 3.2 粒度分布测试

按 Q/AH0303.339-2006<sup>[10]</sup>,采用 MasterSize 5004 型激光粒度仪,分散介质为水,测得 CuNT 样品的体积平均粒径为 28.00  $\mu\text{m}$ ,粒度分布曲线见图 4。

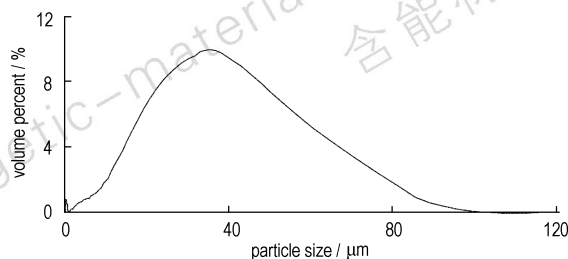


图 4 CuNT 的粒度分布曲线

Fig. 4 Particle size distribution curve of CuNT

#### 3.3 吸湿性试验

药剂的吸湿性测定是将定量的被测药剂置于盛有硝酸钾饱和溶液的干燥器中吸湿,测定其达到吸湿平衡后的质量增量,并计算质量增量分数,以此评价被测药剂的吸湿性。本研究按 GJB5891.9-2006<sup>[11]</sup>,测得在 30 °C 条件下吸湿 120 h, CuNT 的吸湿增重百分数为 0.07%,且在 96 h 达到吸湿增重平衡。

CuNT 及其相关药剂的吸湿增重百分数见表 3。由表 3 可知, CuNT 有着良好的耐湿性,比叠氮化铅好,而与 MNT 相当。

表 3 CuNT 及其相关药剂的吸湿增重百分数

Table 3 Comparison of hygroscopy of CuNT with other common primary explosives

sample	hygroscopy / %
CuNT	0.07
MNT	0.01
CMC-LA	0.35
Dextrin LA	0.42

#### 3.4 DSC 分析

本研究采用德国耐驰公司 DSC204F1 测试仪,样品量 0.100~0.200 mg,升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,常压,载气为氮气气氛,测得 5-硝基四唑亚铜的 DSC 曲线如图 5 所示<sup>[7]</sup>。由图 5 可知, CuNT 样品的分解没有经过一个熔化吸热过程,而是直接在 324 °C 附近直接发生剧烈的分解反应,释放大量的热,分解峰呈尖锐状,初始分解温度 291 °C,峰温 324 °C。

CuNT 及其相关药剂的 DSC 试验结果见表 4。由表 4 可知, CuNT 的热分解温度比 MNT、BNCP 高,而稍

低于叠氮化铅(LA),表明 CuNT 具有较好的热稳定性。

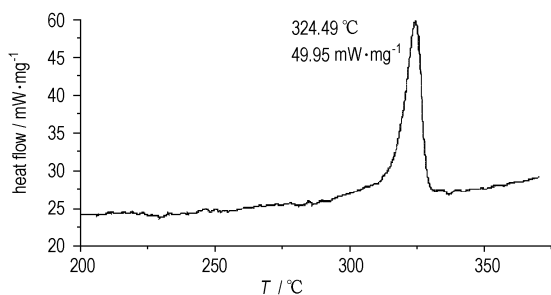


图 5 CuNT 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of thermal decomposition of CuNT at 10 °C · min<sup>-1</sup>

表 4 CuNT 及其相关药剂的热分解温度

Table 4 Comparison of the thermal decomposition of CuNT with other common primary explosives

sample	peak temperature/°C
CuNT	324
Cu(NT) <sub>2</sub>	287
MNT	237
BNCP	290
LA	336

### 3.5 耐热性试验

#### (1) 75 °C 加热试验

按 GJB5891.13-2006<sup>[12]</sup>,在 75 °C 下,48 h 加热质量损失百分数仅为 0.04%,试验过程中未发现爆炸等异常现象。

CuNT 及其相关药剂的 75 °C 热失重试验结果见表 5。由表 5 可知,CuNT 的 75 °C 热失重与 5-硝基四唑汞(MNT)、高氯酸·四氮·双(5-硝基四唑)合钴(Ⅲ)(BNCP)相当,其耐热性较好。

#### (2) 5 s 爆发点测试

按 GJB5891.20-2006<sup>[13]</sup>,测得 CuNT 的 5 s 延滞期爆发点为 351 °C,与有关药剂的对比见表 6。CuNT 的 5 s 延滞期爆发点比 BNCP 和高氯酸·五氮·(5-氰基四唑)合钴(Ⅲ)(CP)低,但比 MNT、LA、斯蒂芬酸铅(LTNR)及四氮烯(tetrazene)都高。结果表明,CuNT 的耐热性较好。

#### (3) 高温真空安定性试验

为进一步证实 CuNT 的耐热性,在试验条件为:温度 200 °C,试样量 0.20 g,加热时间 140 min,测试了 CuNT 的高温真空安定性。试验结果产气量为 0.70 mL · g<sup>-1</sup>,表明 CuNT 在产品中能耐 200 °C 的高温。

表 5 75 °C 下 CuNT 及其相关药剂的热失重

Table 5 Comparison of thermal mass loss of CuNT with other common primary explosives at 75 °C

sample	mass loss/%
CuNT	0.04
MNT	0.01
BNCP	0.03

表 6 CuNT 的 5 s 延滞期爆发点及其与有关药剂的对比

Table 6 Comparison of the explosion temperature for 5 s of CuNT with other common primary explosives

sample	explosion temperature for 5 s/°C
CuNT	351
MNT	248
BNCP	362
CP	358
LA	327
LTNR	268
tetrazene	160

### 3.6 感度测试

参照 GJB5891.22-2006<sup>[14]</sup>、GJB5891.24-2006<sup>[15]</sup>和 GJB5891.25-2006<sup>[16]</sup>感度试验方法对 CuNT 的撞击、摩擦和火焰感度进行了测试,结果见表 7。结果表明,CuNT 的撞击感度比 MNT 钝感;摩擦感度相对 LA,而较 MNT 钝感;火焰感度比 LA 和 MNT 钝感。

本研究根据 GJB5891.27-2006<sup>[17]</sup>中规定的方法,电容为 500 pF,电极间隙为 0.12 mm,串联电阻为 0 kΩ,在充电至 10.0 kV 情况下(0.0250 J),未见发火现象;然后,在 0.12~1.5 mm 范围内调整电极间隙,在 40~160 kΩ 范围内调整串联电阻值,分别选择 0.01 μF、0.47 μF、0.1 μF 和 0.22 μF 的电容器,充电电压至 7.0 kV(5.39 J),继续试验,仍未见发火现象。结果表明,CuNT 对静电火花作用钝感。

表 7 CuNT 及其相关药剂的感度数据

Table 7 Comparison of sensitivities of CuNT with other common primary explosives

sample	H <sub>50</sub> <sup>1)</sup> /cm	friction sensitivity <sup>3)</sup> /%	sensitivity to flame, 50% firing height <sup>4)</sup> /cm
CuNT	14.4	54	5.9
LA	-	64 <sup>2)</sup>	10.7
MNT	6.5	78	20.5

Note: 1) impact sensitivity; 800 g drop hammer, 20 mg sample; 2) 70° angle, 1.23 MPa pressure, 20 mg sample; 3) 50° angle, 0.64 MPa pressure, 20 mg sample; 4) sensitivity to flame; 20 mg, standard black powder.

### 3.7 爆热与比容测定

按 GJB5891.29 - 2006<sup>[18]</sup> 和 GJB5891.30 - 2006<sup>[19]</sup> 测定了 CuNT 的爆热和比容, 及其有关药剂的对比见表 8。从表中数据可知, CuNT 的爆热和比容值比 BNCP 和 CP 稍低, 但比 LA、LTNR、四氮烯及 MNT 等要大的多, 这有利于提高输出威力。

表 8 CuNT 的爆热与比容及其与有关药剂的对比

Table 8 Comparison of explosion heat and specific volume of CuNT with other common primary explosives

sample	explosion heat/J · g <sup>-1</sup>	specific volume/mL · g <sup>-1</sup>
CuNT	3874	454
MNT	3070	384
BNCP	4378	487
CP	4030	486
LA	1536	308
LTNR	1864	368
tetrazene	2316	1190

### 3.8 极限起爆药量试验

参考 WJ1877 - 89 标准<sup>[20]</sup> 初步测定了 CuNT 的极限起爆药量。实验采用电极塞(Φ4.10 mm, Ni-Cr 丝: Φ30 μm, 电阻 1 ~ 2) 压制雷管测量标准铅板(Φ35 × 2 mm) 炸孔直径, 雷管中装药的次序依次为: CuNT, 松装 RDX, 第 2 层 RDX, 第 1 层 RDX, 如图 6 所示。实验条件和结果见表 9。

对 CuNT 极限起爆药的初步试验表明, 在 55 MPa 的压力下, 20 mg 的 CuNT 就能起爆结晶 RDX, 铅板炸孔直径平均值为 8.07 mm (分别为: 8.08、8.33 和 7.81 mm)。与相关药剂对比见表 10, 表明 CuNT 有较强的起爆能力。

### 3.9 CuNT 与有关火工品材料的相容性试验

按 GJB5891.16 - 2006<sup>[21]</sup> 测定: 100 °C、连续 40 h、真空状态下, 测定放气量。CuNT 与有关火工品

材料的相容性试样见表 11。由结果可知, CuNT 与 RDX、HMX、不锈钢、45# 钢及 LC4 铝等相容。

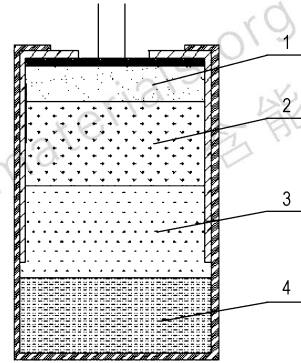


图 6 极限起爆药试验雷管装药

1—CuNT, 2—松装 RDX, 3—第 2 层 RDX, 4—第 1 层 RDX

Fig. 6 The charge of flash detonator for determination of minimum quantity of primary explosive

1—CuNT, 2—incompact RDX, 3—the second layer of RDX, 4—the first layer of RDX

表 9 CuNT 极限起爆药量试验

Table 9 Determination of minimum quantity of primary explosive of CuNT

No.	1	2	3	p/MPa
CuNT/mg	30	20	15	55
incompact RDX/mg	30	30	55	50
second layer of RDX/mg	20	20	20	73
first layer of RDX/mg	30	30	30	114
fire number (sample number)	3(3)	3(3)	2(3)	-

表 10 CuNT 及其相关药剂的极限起爆药量

Table 10 Comparison of minimum quantity of CuNT with other common primary explosives

sample	CuNT	BNCP	Dextrin LA
RDX minimum quantity/mg	20	30	17

表 11 CuNT 与有关火工品材料的相容性试验

Table 11 Compatibility tests of CuNT with other related materials

sample	CuNT	HMX	RDX	stainless steel	45# steel	LC4 alloy
gas volume/mL · g <sup>-1</sup>	0.09	0.23	0.08	0.02	0.02	0.04
sample		HMX/CuNT	RDX/CuNT	stainless steel/CuNT	45# steel/CuNT	LC4 alloy/CuNT
gas volume/mL · g <sup>-1</sup>		0.25	0.12	0.26	0.08	0.08
the additional amount of gas/mL · g <sup>-1</sup>		-0.07	-0.05	0.15	-0.03	-0.05
compatibility evaluation		compatible	compatible	compatible	compatible	compatible

Note: According to the GJB5891.16 - 2006, it is compatible when the additional amount of gas is lower than 0.6 mL.

## 4 结 论

(1) 通过对加料方式、反应温度、反应时间及溶液浓度等不同影响因素的逐步优化,最终得到一种较简单的合成工艺,合成得到了纯度较高、流散性等较好的 CuNT。

(2) 对 CuNT 的性能评估表明,CuNT 拥有较好的流散性;吸湿性和耐热性均较好;机械感度、火焰感度及静电感度较钝感,但摩擦感度相对较高;CuNT 的爆热与比容值均大于叠氮化铅和斯蒂芬酸铅等常规起爆药,而与 BNCP、CP 相当;对 CuNT 的极限起爆药量的初步试验显示,20 mg CuNT 就能起爆结晶 RDX,其起爆能力较强;且与 RDX、HMX、不锈钢、45# 钢及 LC4 铝等火工品材料均相容。

(3) CuNT 具有良好的物理性能、感度性能及输出能力,在代替叠氮化铅用于各种军用桥丝雷管、SCB 雷管和点火元件中,以及环保击发药方面有较大的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 盛涤伦. 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. Study on synthesis and main properties of BNCP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000,8(3): 100-103.
- [2] Thomas M K, Carles M S, Jan M W. Alkali metal 5-nitrotetrazolate salts: Prospective replacements for service lead(II) azide in

explosive initiators [J]. *Dalton Trans*, 2008, 7 (45): 6372 - 6380.

- [3] Magdy B, John F, Mike W, et al. Lead azide replacement program [C]//The 49th Annual Fuze Conference. USA: NDIA (National Defense Industrial Association), April, 2005. Seattle, WA.
- [4] Calvin L S, Howard S L. Single chemical electric detonator: USP 3965951 [P]. 29 June 1976.
- [5] Talawar M B, Chhabra J S, Agrawal A P, et al. Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation of mercuric-5-nitrotetrazole (MNT) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, A113: 27-33.
- [6] 蒲彦利, 盛涤伦, 朱雅红, 等. 5-硝基四唑亚铜的合成与表征[J]. 火工品, 2009, 10(5): 43-45.  
PU Yan-li, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Synthesis and characterization of copper(II) nitrotetrazolate [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2009, 10(5): 43-45.
- [7] Fronbarger J W, Williams M D, Sandorn W B. Lead-free primary explosive composition and method of preparation: WO 2008/048351 A2 [P]. 20 February 2007.
- [8] GB/T13390-2008. 真密度测试[S].
- [9] GJB5891.2-2006. 堆积密度测定[S].
- [10] Q/AH0303.339-2006. 粒度分布测试[S].
- [11] GJB5891.9-2006. 吸湿性测定[S].
- [12] GJB5891.13-2006. 热安定性试验 75℃加热法[S].
- [13] GJB5891.20-2006. 起爆药爆点测定 5s 延滞期法[S].
- [14] GJB5891.22-2006. 机械撞击感度试验[S].
- [15] GJB5891.24-2006. 摩擦感度试验[S].
- [16] GJB5891.25-2006. 火焰感度试验[S].
- [17] GJB5891.27-2006. 静电火花感度试验[S].
- [18] GJB5891.29-2006. 燃烧热和爆热测定 恒温法[S].
- [19] GJB5891.30-2006. 气体比容测定 压力传感器法[S].
- [20] WJ1877-89. 起爆药极限药量测定法[S].
- [21] GJB5891.16-2006. 相容性试验 压力传感器法[S].

## Synthesis Process and Property of New Primary Explosive Copper ( I ) Nitrotetrazolate

PU Yan-li, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, CHEN Li-kui, YANG Bin, WANG Yan-lan, XU Min-hao

(The 213 Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** A new green primary explosive copper ( I ) nitrotetrazolate ( CuNT ) was synthesized from cuprous chloride, sodium 5-nitrotetrazolate, etc. The synthesis process was studied through single factor experiment. The results show that CuNT is of good free-running property, hygroscopicity and thermal stability. The compound is insensitive to impact, flame and static discharge. Also, the minimum quantity experiment shows that the CuNT has a fairly high explosion capacity that only 20 mg could detonate the RDX. In some initiating devices, CuNT may be a substitute for Pb( N<sub>3</sub> )<sub>2</sub> and lead styphnate.

**Key words:** organic chemistry; green primary explosive; copper ( I ) nitrotetrazolate ( CuNT ); synthetic process; property

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.010