

文章编号: 1006-9941(2011)04-0473-06

## 绿色四唑类起爆药研究的最新进展

张光全

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 长期以来,一直沿用叠氮化铅和斯蒂芬酸铅作起爆药,对炮场和射击场造成了铅污染;因此在军事和民用炸药中,含铅起爆药的运用对环境和健康都会造成危害。因此,近来人们一直在寻找绿色环保起爆药,本文综述了四唑类起爆药的研究进展,发现对人体健康不会产生危害、对环境几乎无污染硝基四唑阴离子亚铁配合物、硝基四唑亚铜适宜于取代含铅类起爆药。

**关键词:** 有机化学;起爆药;硝基四唑(NT);5-四唑肼(HDT);配合物

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

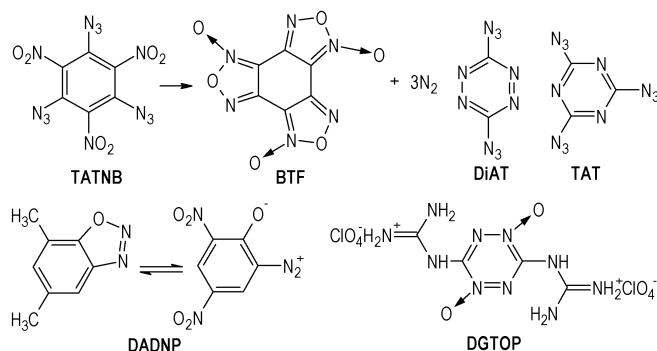
**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.027

## 1 引言

在 20 世纪初期,叠氮化铅(LA)和斯蒂芬酸铅(LS)用于取代雷酸汞作起爆药,以消除汞的毒性和改善炸药储存等方面的性能<sup>[1-2]</sup>。虽然以这两种铅类为基的起爆药配方广泛地运用于军用和民用炸药,但是它们对环境的污染和健康的危害及高感度的危险性依然存在,因此人们一直在寻找它们的替代物<sup>[3]</sup>。单是美国陆军每年消耗的铅类起爆药就超过了 453.5 kg (其中含铅 71%),1991 年的一份调查显示,美国一个 FBI 射击场工作的员工体内血液中铅含量是美国政府限额标准的十倍<sup>[4]</sup>。但是,要找到爆炸性能与叠氮化铅相当、爆轰性能与斯蒂芬酸铅相当、同时满足健康和安全的起爆药是一种挑战。

现有的几种铅盐替代物的起爆药(Scheme 1)包括有机化合物、超级铝热剂和配位化合物。1,3,5-三叠氮基-2,4,6-三硝基苯在阳光下不稳定,再脱氮重排生产次级炸药苯并三-1,2,5-氧二茂-1,4,7-三氧化物(BTF)<sup>[5]</sup>;重氮基二硝基苯酚(DADNP)暴露在阳光下颜色会迅速变深<sup>[5]</sup>;3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪(DiAT)和 1,3,5-三叠氮基-2,4,6-三嗪(TAT)虽然能量高,但是热稳定性差,对撞击、摩擦和静电火花的感度高<sup>[6-7]</sup>;3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物的高氯酸盐(DGTOP)热稳定性一般,合成步骤多<sup>[8]</sup>;纳米铝和重金属氧化物的混合物感度适中,但

是对空气中的氧和水稳定性差、大规模制备存在安全隐患和残余重金属污染阻止了它们作为铅盐的替代物<sup>[9-11]</sup>。



**Scheme 1** Representative examples of known primary explosives

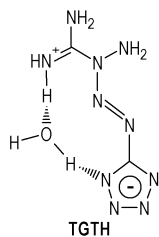
除了以上这些化合物以外,四唑类起爆药也是替代铅类起爆药的研究重点,如 1-(5-四唑基)-4-脒基四氮烯水合物(TGTH)(Scheme 2)在沸水中就会降解,已被排除<sup>[12]</sup>;AgNT 静电火花感度高,易于形成死压,再加上银盐是重金属,有毒,不符合现在所提倡的绿色起爆药的要求<sup>[13-14]</sup>。硝基四唑汞(Mercuric salt of Nitro Tetrazole,  $\text{Hg}(\text{NT})_2$ )即使在潮湿环境里,还具有优良的可燃性,而且二氧化碳的存在也不会影响它的稳定性,静电起爆感度比现有的起爆药都低,也不会形成死压,是叠氮化铅的理想替代物,特别适合于中等口径的炮弹<sup>[15]</sup>;但是汞是重金属,有毒,也不符合绿色起爆药的要求。高氯酸五氨·[2-(5-氰基四唑酸根)]合钴(III)((5-cyno-tetrazolato- $\text{N}^2$ ) pentaamminecobalt(III) perchlorate; CP)的火焰感度与特屈尔

收稿日期: 2010-04-16; 修回日期: 2011-02-17

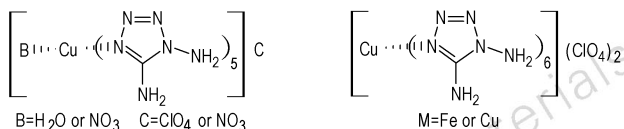
作者简介: 张光全(1970-),工程师,从事含能材料情报方面研究。

e-mail: zgq677@126.com

相当,摩擦感度低于常规的起爆药、比炸药敏感,撞击感度与三硝基间苯二酚相当,CP的热安定性良好;CP可用桥丝、火焰或火花点火,也能用于飞片雷管和柔性导爆索,能满意地完成传爆功能<sup>[16-17]</sup>;但是制备CP所需的5-氨基四唑需要进行氰化反应,毒性很大,同时也污染环境,因此国外的环保部门禁止5-氨基四唑的生产<sup>[18]</sup>。高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(Tetraammine-cis-bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N<sup>2</sup>) cobalt(III) perchlorate, BNCP)的火焰感度和静电火花感度都比常用的起爆药钝感,现广泛应用于DDT雷管、SCB雷管、激光起爆器及点火元件中用于替代Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和CP<sup>[19-23]</sup>;但是BNCP属于高氯酸盐化合物,有毒性,对人的甲状腺功能有明显影响,也不符合绿色环保起爆药的要求<sup>[24]</sup>。近几年发现的二氨基四唑(DAT)配合物起爆药[Cu<sup>II</sup>(DAT)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、[Fe<sup>II</sup>(DAT)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>和[Cu<sup>II</sup>(DAT)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Scheme 3)同样含有高氯酸根,不符合绿色环保起爆药的要求,[Cu<sup>II</sup>(DAT)<sub>5</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)(Scheme 3)虽然属于绿色起爆药,但是容易吸潮,且耐水性太差<sup>[25]</sup>。为了寻找符合现在所提倡的绿色起爆药,本文对三类四唑起爆药的研究状况进行了综述。



Scheme 2 Molecular structure of TGTH



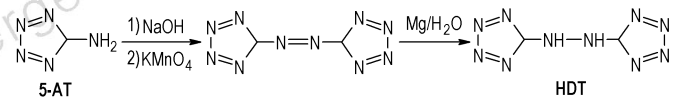
Scheme 3 Some structures of primary explosives based on diaminotetrazole (DAT)

## 2 5,5'-二四唑肼

5,5'-二四唑肼(5,5'-hydrazodi-1H-tetrazole, HDT),密度 $1.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。50%特性落高20 cm,撞击感度(Ball & Disc Test)50 cm;摩擦感度(Energy Paper Test)大于 $3.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;静电火花感度(标准试验)在0.045 J下开始燃烧。点火温度 $215 \text{ }^\circ\text{C}$ ,DSC初始分解温度 $218 \text{ }^\circ\text{C}$ , $238 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始燃烧,热安定性好。

在最大密度下计算的爆压 $p_{CJ}$ 高达 $4.05 \times 10^7 \text{ Pa}$ ,表明它有很高的起爆能量,并且起爆性能良好,一旦起爆,立刻发生快速完全地分解<sup>[13]</sup>。

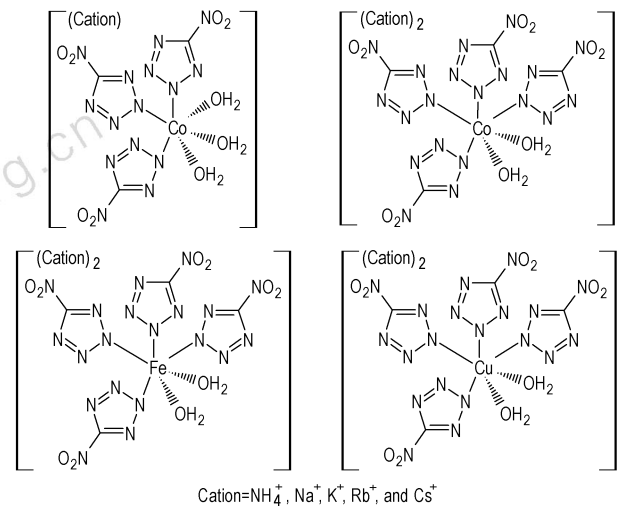
HDT具有良好的热安定性和起爆性能,是斯蒂芬酸铅理想的取代物,但是其合成得率太低,限制了应用。Scheme 4就是其报道的合成路线,虽然合成步骤只有两步,但是即使采用最优化的技术,得率也只有30%左右<sup>[13,26]</sup>。



Scheme 4

## 3 硝基四唑阴离子为配体的配合物

引言中提到含四唑的起爆药配位部分为阳离子,结合阴离子 $\text{ClO}_4^-$ 组成,得不到绿色环保的起爆药。Hiskey等<sup>[27]</sup>改变思路,构想用配位部分为阴离子,再结合阳离子 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 等可能得到绿色环保的起爆药,由此他们设计了硝基四唑阴离子为配体的配合物,其结构通式为 $(\text{Cat})_y^+ [\text{M}^{2+} (\text{NT})_x^- (\text{H}_2\text{O})_{6-x}]$ 。其中 $x$ 为3或4; $y$ 为1或2; $M$ 为Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr或Mg; $\text{Cat}^+$ 为 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 或 $\text{Cs}^+$ 。Scheme 5显示了其中四种有代表性的这类化合物。



Scheme 5 Four series of complexes based on 5-nitrotetrazolato-N<sup>2</sup> hierarchies

这类配合物的制备方法通常是把金属盐的水溶液与需要量的5-硝基四唑盐在搅拌下回流一定的时间(一般大约1 h),得到的沉淀通过简单的过滤和水洗

就能得到得率超过 90% 的纯物质。这类化合物中,阳离子能影响它们的感度和热安定性,铵盐有更低的感度和略低的热安定性,碱金属  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  或  $\text{Cs}^+$  的感度则高出几十倍、热安定性略好,所有的化合物 DSC 分解温度都超过了 250 °C,密度都超过了  $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。与亚稳态分子间复合物 (MIC) 为基的起爆药相比,它们对  $\text{H}_2\text{O}$  是没有反应的,因为存在的水已经结合在配位体中,不会与之发生进一步反应;事实上,水很好地

降感了这些材料,能对它们进行安全加工<sup>[27]</sup>。

在表 1 中显示了  $\text{NH}_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 、 $\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 、 $\text{Na}_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  八种配合物与叠氮化铅和史蒂芬酸铅的性能对比,制备它们的反应式分别如下<sup>[24,27]</sup>:

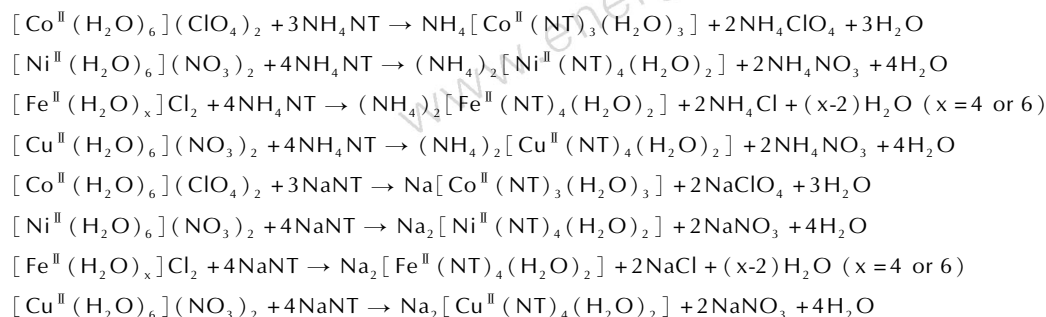


表 1 多硝基四唑阴离子为配体的配合物的性能对比

Table 1 Physical property, sensitivity, and explosive performance of complexes based on 5-nitrotetrazolato- $\text{N}^2$  hierarchies comparing with LA and LS<sup>[24,27]</sup>

complexes	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	spark / J	friction / kg	impact / cm	$T_p$ (DSC) / °C
$\text{NH}_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	2.04	6.74 <sup>1)</sup>	>0.36	0.8	22	270
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.44	7.02 <sup>1)</sup>	>0.36	1.5	18	270
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.18	7.14 <sup>1)</sup>	>0.36	2.8	25	255
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	1.94	7.39 <sup>1)</sup>	>0.36	0.6	23	265
$\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	-	-	>0.36	≤0.5	-	264
$\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	-	-	>0.36	≤0.5	-	265
$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.2	-	>0.36	0.02	-	250
$\text{Na}_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.1	-	>0.36	0.04	-	259
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	4.80	5.50 <sup>2)</sup>	0.0047	0.01	9.6	315
$[\text{Pb}(\text{styphnate})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.02	5.20 <sup>3)</sup>	0.0002	0.04	14	282

Note: 1) detonation velocity with  $\rho = 1.64 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 2) detonation velocity with  $\rho = 3.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 3) detonation velocity with  $\rho = 2.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

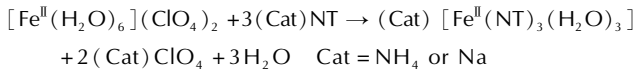
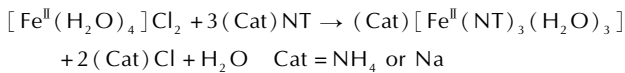
多硝基四唑阴离子为配体的配合物作起爆药,由于不含有毒金属、不含高氯酸盐,完全满足绿色起爆药的要求。那么多硝基四唑阴离子中选用含哪一种金属作配位体才能得到性价比较好的起爆药呢? Hang 等<sup>[28-29]</sup>的研究显示硝基四唑阴离子高配位的亚铁配合物具有不同的性能,铁又是常见易得的金属,因此他们研究得到了  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ 、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_6]^{4-}$  的铵盐和钠盐 (Scheme 6),并对它们进行了性能对比 (表 2)。

从表 2 中的硝基四唑阴离子亚铁配合物,可以看

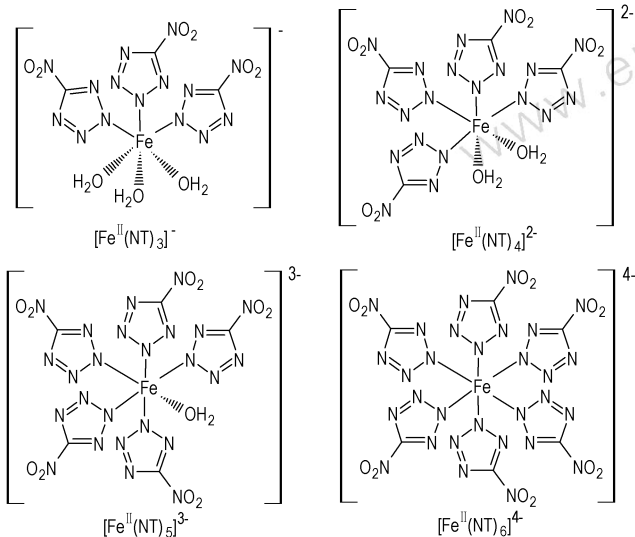
出它们具有不同的感度,这正好能满足不同需求,并且当它们用水润湿后完全钝感,使得它们的运输传送很安全。它们对水、光和热 (即使在 250 °C 下也能稳定很长的时间) 都是稳定的,同时对大部分常见有机溶剂和水都不溶解并能稳定存在。一旦爆轰,它们的爆轰产物不会释放出有毒的金属和有害的气体。因此,完全满足绿色起爆药的要求<sup>[28]</sup>。

硝基四唑阴离子亚铁配合物为基的起爆药除了完全满足绿色起爆药的要求外,同时它们的制备很环保,并且也容易得到。其中  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  的铵

盐和钠盐分别有两种制备方法,分别如下<sup>[29]</sup>:



用同样的方法能得到  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  和  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_6]^{4-}$  的铵盐和钠盐,只是后二者须用无水乙醇代替水作溶剂<sup>[29]</sup>。



**Scheme 6** Structures of some primary explosives based on 5-nitrotetrazolato- $\text{N}^2$ -ferrate hierarchies

**表 2** 硝基四唑阴离子亚铁配合物的性能<sup>[28-29]</sup>

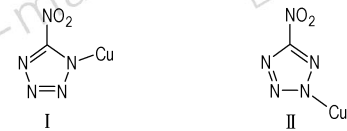
**Table 2** Physical property, sensitivity, and explosive performance of primary explosives based on 5-nitrotetrazolato- $\text{N}^2$ -ferrate hierarchies<sup>[28-29]</sup>

complexes	$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>	spark /J	friction /g	impact /cm	$T_p$ (DSC)/°C
$\text{NH}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	2.10 ± 0.02	>0.36	4200	15	261
$\text{Na}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	2.15 ± 0.03	>0.36	36	14	255
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.20 ± 0.03	>0.36	2800	12	255
$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.25 ± 0.03	>0.36	20	12	250
$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_5(\text{H}_2\text{O})]$	2.34 ± 0.02	>0.36	1300	10	253
$(\text{Na}_4)_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_5(\text{H}_2\text{O})]$	2.38 ± 0.03	>0.36	17	8	252
$(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_6]$	2.45 ± 0.02	>0.36	800	8	252
$\text{Na}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_6]$	2.47 ± 0.03	>0.36	12	6	250

#### 4 硝基四唑亚铜(CuNT)

硝基四唑亚铜(Copper(I) nitrotetrazolate, CuNT)是 Fronabarger 等<sup>[30]</sup> 2008 年才报道的新型硝基四唑类起爆药<sup>[30]</sup>。硝基四唑亚铜有两种异构体,如

Scheme 7 所示,研究证实 1-取代四唑比 2-取代四唑更稳定。Fronabarger 等人也制备出了硝基四唑亚铜,得到的是两种异构体的混合物;他们没有对它们进行分离,因此推断得到的硝基四唑亚铜是以 1-取代硝基四唑亚铜为主的混合物;其制备反应式如下<sup>[30]</sup>:



**Scheme 7** Two kinds of isomers for CuNT

上面的反应中 CuCl 也可以用 CuBr 代替,NaNT 也可以用 KNT 代替。溶剂可以为水、二甲基亚砜(DMSO)或其它的极性有机溶剂,水最为常用。上面的反应中也可以加酸作催化剂,适应的酸有盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸和乙酸,盐酸最好。Fronabarger 等人<sup>[30]</sup> 对该反应进行过详细的研究,他们发现 CuCl 和 NaNT 的摩尔比为 1: 1 ~ 1: 1.2 最好,反应温度为 80 ~ 130 °C 最优;当水为反应溶剂时,NaNT 的初始浓度应在 0.05 ~ 0.5 M 之间,0.3 M 最佳。反应完后,可以采用简单的滤纸过滤,也可以采用沉降过滤;粗产物可以采用水或异丙醇清洗数次,或者二者分别清洗几次,最后得到的产物在 65 ~ 80 °C 干燥即可。

通过该方法得到的是 CuNT 两种异构体的混合物,因此反应条件不同,得到的两种异构体的比例也就不同。表 3 是 CuNT 与叠氮化铅的性能对比。

CuNT 的热分解温度超过了 300 °C,热安定性良好。John 等<sup>[30]</sup> 的研究显示 CuNT 与叠氮化铅的性能很接近,适用于用作起爆药。与其它的叠氮化铅的替代物相比,CuNT 具有成本低、制备容易、毒性低等优点,同时其晶体结构也适宜于加工装药,并且完全满足绿色环保起爆药的要求,可广泛用于军用炸药和民用炸药<sup>[30]</sup>。

**表 3** CuNT 与叠氮化铅的感度对比<sup>[30]</sup>

**Table 3** Sensitivity Testing for CuNT comparing with Lead azide (LA)

items	CuNT	Lead azide(LA)
Friction Sensitivity Testing (small Julius Peters BAM tester)	Low Fire Level: 10 g No Fire Level: 0 g	Low Fire Level: 10 g No Fire Level: 0 g
Impact Sensitivity Testing (Ball Drop Instrument)	(0.040 ± 0.010) J	(0.050 ± 0.004) J
Strong Confinement / Dent Block Testing	Avg. Dent: 0.037 m Avg. Fuction Time: 46 μs	Avg. Dent: 0.033 m Avg. Fuction Time: 45 μs

## 5 结 论

四唑类起爆药是叠氮化铅和斯蒂芬酸铅替代物研究的一个重要方向,从最初的毒性低于叠氮化铅、仍对健康有危害的 BNCP 开始,到近两三年出现的二氨基四唑为基的配合物、硝基四唑阴离子配合物(包括硝基四唑阴离子亚铁配合物)和硝基四唑亚铜为基的起爆药,使得四唑类起爆药替代叠氮化铅和斯蒂芬酸铅成为可能。

5,5'-二四唑肼具有良好的热安定性和起爆性能,是最先得到的绿色四唑类起爆药,但是合成得率太低,限制了它的应用。硝基四唑阴离子配合物中的亚铁配合物,可以得到具有不同的感度起爆药,能满足不同需求,并且当用水润湿后完全钝感,使其运输传送很安全;它们对水、光和热(即使在 250 °C 下也能稳定很长的时间)都是稳定的,同时对大部分常见有机溶剂和水都不溶解并能稳定存在;一旦爆轰,其爆轰产物不会释放出有毒的金属和有害气体,完全满足绿色起爆药的要求。CuNT 与叠氮化铅的性能很接近,适应作起爆药,同时具有成本低、制备容易、低毒性的优点,并且晶体结构也适宜于加工装药,也满足绿色环保起爆药的要求,可用于军用炸药和民用炸药中。因此,从这些新型的四唑类起爆药来看,能够得到可以替代含铅起爆药的绿色起爆药,但是它们的研究也才刚刚开始,还有待进一步深入研究。

### 参考文献:

- [1] Fedoroff B T, Sheffield O E. Encyclopedia of explosives and related items[M]. Picatinny Arsenal, Dover, NJ. 1966, 6: F217-F223.
- [2] Fedoroff B T, Sheffield O E. Encyclopedia of explosives and related items [M]. Picatinny Arsenal, Dover, NJ. 1966, 5: D1588.
- [3] Giles J. Green explosives: Collateral damage[J]. *Nature*, 2004, 427: 580-581.
- [4] Barsan M E, Miller A. Lead Health Hazard Evaluation, HETA Report (Nat. Inst. for Occupational Safety and Health, Cincinnati), No. 91-0346-2572[R]. 1996.
- [5] Davis T L. The chemistry of powder and explosives[M]. Angriff, Los Angeles. 1943: 443-446.
- [6] Huynh M H V, Hiskey M A, Archuleta J G, et al. 3,6-Di(azido)-1, 2, 4, 5-tetrazine: a precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5658-5661.
- [7] Kessenich E, Klapotke T M, Knizek J, et al. Characterization and crystal structure of 4, 6-bis( triphenyl) phosphamine-tetrazolo [1, 5,  $\alpha$ ]-1, 3, 5, triazine[J]. *Eur J Inorg Chem*, 1998, 12: 2013-2016.
- [8] Chavez D E, Hiskey M A, Naud D L. Tetrazine explosives[J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2004, 29: 209-215.
- [9] Diaz E, Brousseau P, Ampleman G, et al. Polymer nanocomposites from energetic thermoplastic elastomers and alex[J]. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2003, 28: 210-215.
- [10] Dixon G P, Martin J A, Thompson D. Lead free precussion primer mixes based on metastable interstitial composite (Mic) technology. United States: 5717159[P]. 1998.
- [11] Clapsaddle B J, Zhao L, Gash A E, et al. Synthesis, characterization and properties of energetic/reactive nanomaterials[C]// Materials Research Society Proceedings. Editor: Armstrong R W, Thadhani N N, Wilson W H, et al. Bostor: Materials Research Society, 2003, 800: 91-96.
- [12] Fedoroff B T, Sheffield O E. Encyclopedia of explosives and related items[M]. Picatinny Arsenal, Dover, NJ. 1966, 6: C169-C172.
- [13] Millar R W. Lead-free initiator materials for small electro-explosive devices for medium caliber munitions. Final report 04 June 2003. QinetiQ/FST/CR032702/1.1[R].
- [14] Brown M E, Swallowe G M. The thermal decomposition of the silver( I ) and mercury( II ) salts of 5-nitrotetrazole and of mercury( II ) fulminate[J]. *Thermochimica Acta*, 1981, 49: 333-349.
- [15] 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.
- [16] 王锦明, 吕巧莉. 钝感药剂 CP 的性能及评价[J]. *火工品*, 1994, (2): 18-22.  
WANG Jin-ming, LU Qiao-li. Performance and evaluation of insensitive composition-CP[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1994, (2): 18-22.
- [17] Lieberman M L, Fronabarger J W. Status of the development of 2-(5-cyano-2H-tetrazolato) pentaammine cobalt ( III ) perchlorate for DDT devices[C]// Proceedings of the Seventh International Pyrotechnic Seminar, Colorado, USA, 1980: 322.
- [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-N<sup>2</sup> ) 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] Fronabarger J W, Sanbern W B, Massis T. Recent activities in the development of the explosive BNCP[C]// Twenty Second International Pyrotechnics Seminar. Fort Collins Colorado, 15-19 July, 1996.
- [20] 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.
- [21] David W Ewick, Brendan M. Walsh. Initiator with loosely packed ignition charge and method of assembly. United States: 6408759[P], 2002.
- [22] David W Ewick, Steven L Olson, Gus Bateas, et al. Laser ignitable ignition and initiator devices and assemblies comprising the same. World Patent: 9900343[P]. 1999.
- [23] 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*, 2000, 8(3): 100-103.
- [24] My Hang V Huynh, Michael A Hiskey, Thomas J Meyer, et al. Green primaries; environmentally friendly energetic complexes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(14): 5409-5412.
- [25] My Hang V Huynh. Explosive complexes. United States; 2008200668[P]. 2008.
- [26] Spear R J, Elischer P P. Studies of stab initiation. Sensitization of lead azide by energetic sensitizers[J]. *Austral. J. Chem.*, 1982, 35: 1-13.
- [27] Michael A Hiskey, My Hang V Huynh. Primary explosives. United States; 20060030715[P]. 2006.
- [28] My Hang V Huynh, Michael A Hiskey, Thomas J Meyer, et al. Green primary explosives; 5-Nitrotetrazolato-N<sup>2</sup>-ferrate hierarchies [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27): 10322-10327.
- [29] My Hang V Huynh. Lead free primary explosives. World Patent; 2008054538[P]. 2008.
- [30] John W Fronabarger, Michael D Williams, William B Sanborn. Lead free primary explosive composition and method of preparation. World Patent; 2008048351[P]. 2008.

## Recent Progress in Green Tetrazoles Primary Explosives

ZHANG Guang-quan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Long term use of lead azide and lead styphnate as primary explosives has resulted in lead contamination. Substantial synthetic efforts have long been focused on search for greener primary explosives. Some series of tetrazoles which could be used as primary explosives are reviewed, and their properties are described. Copper(I) nitrotetrazolate and some series of 5-nitrotetrazolato-N<sup>2</sup>-ferrate hierarchies which do not pose health risks to mankind and cause much less pollution to the environment are interesting, and they might be suitable to replace lead primary explosives.

**Key words:** organic chemistry; primary; nitrotetrazole; 5,5'-hydrazodi-1H-tetrazole; complex

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.027



## 2011 欧洲烟火研讨会暨第 37 国际烟火研讨会在法国兰斯召开

2011 年欧洲烟火会议 (Europyro 2011) 暨第 37 届国际烟火研讨会 (37th International Pyrotechnics Seminar) 于 2011 年 5 月 16 日~19 日在法国兰斯 (Reims, France) 召开。此次会议由法国烟火专业组 (GTPS) 主办, 国际烟火协会 (IPS) 出资赞助的国际会议。会议主席由 GTPS 协会主席、CNES 空间中心资深专家 Dennis DILHAN 担任。会议学术委员会由 25 名含能材料及火工烟火领域的专家组成。来自法国、德国、美国、日本、中国等 13 个国家的科研机构参加了会议, 国内方面, 南京理工大学、化工材料研究所、计算数学与应用物理中心等单位 200 余人参加了会议。

本次会议重点关注含能材料及火工烟火相关领域的最新技术及研究进展。通过论文报告形式, 科研工作者介绍了他们在含能材料的制备与工艺过程控制、新型起爆装置的设计与制造 (包括 EFI、激光、MEMS、微型化及纳米技术)、固体推进剂、钝感含能材料的设计、测试及评价方法、爆轰与冲击理论等方面所开展的研究工作、获得的成果以及未来的研究计划; 通过圆桌会议的形式, 专家及参会者互动式地探讨了欧洲烟火行业未来的挑战与发展, 相关标准的编写所遇到的问题, 以及加强国际间合作的方法与形式等。本届大会共收录了 98 篇报告论文和 20 篇海报论文, 并制作了电子版会议论文集《Europyro 2011 Proceedings》。

该会议为含能材料与火工烟火领域的科研工作者们提供了相互交流, 相互了解、相互促进, 共同提高的平台, 对促进含能材料及火工烟火技术的发展起了重要的推动作用。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 王亮 供稿)