

文章编号: 1006-9941(2016)04-0353-04

5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐的合成及性能

王小军^{1,2}, 张晓鹏¹, 鲁志艳¹, 王霞¹, 金韶华², 陈树森²

(1. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900; 2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 以乙二酸和氨基胍碳酸氢盐为原料, 通过成环、硝化、成盐反应合成了 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐 (CBNT)。采用红外光谱、核磁共振谱、元素分析表征了其结构。采用差热分析-热重法 (DTA-TG) 研究了 CBNT 的热行为, 并测试了其撞击感度和摩擦感度。结果表明, CBNT 的放热分解峰的温度为 229 °C, 它的撞击感度 H_{50} 为 89 cm, 摩擦感度 (爆炸百分数) 为 4% ~ 8%。

关键词: 含能材料; 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐 (CBNT); 合成; 热分解; 感度

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.007

1 引言

含能离子盐由于具有较高的生成焓、较低的蒸汽压, 不易挥发, 毒性小, 符合含能材料制备绿色化、环保化的要求^[1-3]。其中, 唑类化合物具有高氮含量、高生成焓、产气量大、爆轰产物清洁等特点, 目前已成为各国含能材料研究工作者重点关注的研究对象^[4-5]。联三唑 C—C 原子在成键时均采用 sp^2 杂化, 形成具有共轭体系的平面分子结构, 在提高热稳定性的同时, 降低了分子的机械感度与静电感度, 是制备高性能含能材料的重要中间体。但由于三唑环为缺电子共轭杂环, 导致 N—H 键具有较强的酸性, 限制了其在含能材料领域的广泛应用。通过在 N—H 位引入爆炸基团, 不仅能消除三唑环显酸性的缺点, 而且有可能形成氢键, 提高其稳定性。Dippold 等^[6-8] 报道了一系列关于三唑、联四唑类含能化合物的研究, 结果表明此类含能离子盐具有能量高、感度低的优点。Wang^[9] 等以草酸和氨基胍碳酸氢盐为原料通过五步法制备了 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐, 但此合成路线长不适合工业化生产。为了解决合成路线过长不适合工业化制备的问题, 本研究借鉴文献^[9] 研究方法, 优化合成路线, 通过三步法制备了 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼离子含能盐, 以 DTA-TG 研究其热分解性能并

收稿日期: 2015-03-15; 修回日期: 2015-05-07

作者简介: 王小军 (1981-) 男, 研究生, 工程师, 主要从事含能材料制备研究。e-mail: 598441523@qq.com

通信联系人: 金韶华 (1965-) 女, 教授, 主要从事含能材料制备、测试研究。e-mail: 1041976268@qq.com

测试了感度, 为 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐进一步开展应用研究提供理论基础。

2 实验部分

2.1 实验仪器与材料

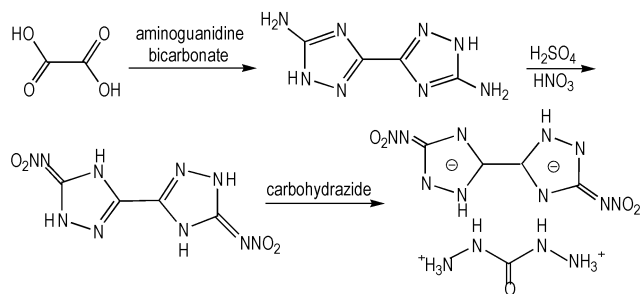
原材料: 乙二酸, 南京诚亿化工有限公司; 氨基胍碳酸氢盐, 天津中信凯泰化工有限公司; 冰乙酸, 济南浩天化工有限公司; 碳酰肼, 盐城市瑞杰化工有限公司; 盐酸、氢氧化钠、98% 硝酸、98% 硫酸均为北京化工厂产品; 上述试剂均为分析纯。

仪器: 美国 PE-2400 型元素分析仪, 瑞士 BRUKER 公司 AV300 型 (300MHz) 超导核磁共振仪, 日本岛津 DTG60 差热-热重分析仪, 湖北襄樊 42 所 WL-1 型撞击感度测试仪, 湖北襄樊 42 所 WM-1 型摩擦感度仪。

2.2 实验步骤

2.2.1 实验原理

5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐的合成路线如 Scheme 1 所示:



Scheme 1

2.2.2 5,5'-二氨基-3,3'-联-1,2,4-三唑(DABT)合成

500 mL 装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入盐酸 30 mL, 启动搅拌, 在 0 °C 加入乙酸 10 g, 在 0 °C 保温约 20 min, 控制温度在 0 °C 下缓慢分批加入氨基胍碳酸氢盐 22.7 g, 缓慢升温至 70 ~ 75 °C, 保温 1 ~ 1.5 h。待反应结束后, 将反应体系的温度降至室温, 过滤。滤饼用 100 mL 冷水洗涤一次。将滤饼加入到盛有 200 mL 蒸馏水的三口瓶中, 升温至 70 °C, 用氢氧化钠调节 pH 值为 11 ~ 12, 回流 1 h。反应体系缓慢降温至室温, 用冰乙酸调节 pH 值为 3 ~ 4, 过滤。滤饼用 100 mL 冷水洗涤一次, 自然晾干得白色粉末状 5,5'-二氨基-3,3'-联-1,2,4-三唑固体 15.1 g, 收率 69.4%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3116, 2862, 2783, 1709, 1660, 1601, 1487, 1268, 1105, 1061, 798, 735。¹H NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 6.51; ¹³C NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz), δ : 158.2; Anal. calcu. for $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_{10}$: C 28.92, H 3.64, N 28.72; Found C 28.01, H 3.59, N 28.33。

2.2.3 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑(DNABT)合成

250 mL 装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入 98% H_2SO_4 27 mL, 启动搅拌, 降温至 0 ~ 5 °C, 缓慢分批加入 5,5'-二氨基-3,3'-联-1,2,4-三唑 3 g, 搅拌 10 min, 在 0 ~ 5 °C 下滴加 98% HNO_3 9 mL, 硝酸加完后自然升温至室温, 保温 1 h。保温结束后, 将反应体系倾至约 100 mL 的碎冰上, 过滤。滤饼用 100 mL 冷水洗涤一次, 自然晾干得黄色 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑晶体 2.9 g, 收率 74%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3100, 1597, 1500, 1470, 1433, 1298, 1230, 1087, 997, 950, 855, 774, 752。¹H NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 5.53; ¹³C NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz), δ : 154.2; Anal. calcu. for $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_4$: C 18.75, H 1.56, N 54.68; Found C 18.69, H 1.61, N 54.78。

2.2.4 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼(CBNT)盐合成

250 mL 装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入蒸馏水 100 mL, 5,5'-二氨基-3,3'-联-1,2,4-三唑 2 g, 启动搅拌, 缓慢升温至 65 °C, 待 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑全部溶解后, 分批加入碳酰肼 1.4 g, 保温 1 h。保温结束后, 将反应体系降温至室温, 过滤。滤饼用 100 mL 冷水洗涤一次, 自然晾干得淡黄色

5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼晶体 1.9 g, 收率 70.4%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3336, 3099, 1689, 1626, 1528, 1496, 1445, 1418, 1276, 1245, 1164, 1074, 976, 768, 641。¹H NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 6.81, 8.57; ¹³C NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz), δ : 148.4, 156.2; Anal. calcu. for $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_{14}\text{O}_5$: C 17.3, H 2.91, N 55.64; Found C 17.19, H 2.83, N 55.72。

3 结果与讨论

3.1 合成机理探讨

文献[9]以草酸和氨基胍碳酸氢盐为原料通过五步法合成了 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐。在酸性体系中, 草酸受氢离子进攻形成碳正离子中间体, 同时氨基胍碳酸氢盐和盐酸反应生成亲核性很强的氨基胍分子, 碳正离子受亲核试剂氨基胍进攻。由于 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑结构中有易去质子化的活泼氢, 可以与活性很强的碳酰肼在适宜的温度下反应生成目标产品。故笔者将文献[9]中给出的合成路线前两步反应合并为一步, 以氢氧化钠代替碳酸钾碱化反应体系制备 5,5'-二氨基-3,3'-联-1,2,4-三唑(DABT)。5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑(DNABT)不经过钠盐制备环节直接与碳酰肼反应制得目标产品 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐(CBNT)。

3.2 热性能测试

采用 DTG 60 差热-热重分析仪, 样品量约 3 mg, N_2 流速 20 mL \cdot min⁻¹, 样品盘采用 Al_2O_3 坩埚, 参比坩埚使用空坩埚, 温度范围: 25 ~ 450 °C, 升温速率 5 °C \cdot min⁻¹ 的条件下对中间体 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑(DNABT)和目标产品 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐(CBNT)进行热稳定性分析, 结果如图 1 所示。

从图 1a 可看出, DNABT 的热分解为两个阶段, TG 曲线显示, 88 °C 开始 DNABT 样品质量减少, 样品失重量为 13.4%, 对应 DTA 曲线放热峰峰温为 108 °C; 180 °C 样品开始急剧失重, 失重量为 64.7%, 对应 DTA 曲线放热峰峰温为 201.1 °C 和 238 °C。从 DTA-TG 曲线可以看出 DNABT 不稳定, 温度高于 100 °C 时样品存在缓慢分解现象, 在进行样品干燥、试验过程中需谨慎应对。

从图 1b 可看出, CBNT 的热分解为一个阶段, TG

曲线显示,208 °C开始 CBNT 样品质量剧烈减少,样品失重量为 63.5%,250 °C以后样品失重曲线趋于平缓,对应 DTA 曲线上 208 °C开始样品急剧放热,峰温为 229 °C,这是由于 CBNT 分解放热所致,说明 CBNT 在 200 °C以前热稳定性良好。

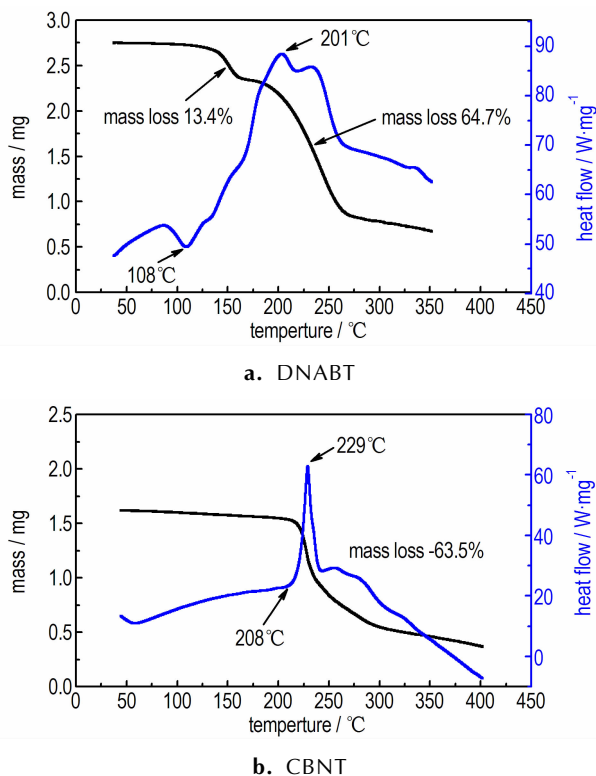


图1 DNABT 和 CBNT 的 DTA-TG 曲线
Fig.1 DTA-TG curves of DNABT and CBNT

3.3 爆炸性能

依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》中撞击感度测试方法 602.2,采用 WL-1 型撞击感度测试仪测定 CBNT 的特性落高 H_{50} ,其测试药量 30 mg,落锤重 5 kg。

依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》中摩擦感度测试方法 602.1 爆炸概率法,采用 WM-1 型摩擦感度仪测试 CBNT 的爆炸概率为 4%~8%,其测试药量 20 mg,90°摆角,表压 3.92 MPa。

CBNT 与 RDX 和 β -HMX 的性能^[10-11]对比见表 1。

从表 1 可以看出,CBNT 的撞击感度特性落高 H_{50} 为 89 cm,比 RDX、 β -HMX 均低,摩擦感度爆炸百分数为 4%~8%,较目前使用的 RDX、 β -HMX 摩擦感度低^[10-11],故判断 CBNT 可能是一种钝感炸药,在后续研究中将对其它性能全面测试。

表 1 CBNT 与 RDX 和 β -HMX 性能的对比

Table 1 Comparison of properties of CBNT, RDX and β -HM

compound	decomposition peak temperature/°C	impact sensitivity H_{50} /cm	friction sensitivity/%
CBNT	229	89	4~8
RDX ^[10-11]	210	26.1±0.3	80±8
β -HMX ^[10-11]	286	23.3±0.3	100

4 结论

以草酸和氨基胍碳酸氢盐为原料合成 5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐,以红外光谱、核磁共振谱、元素分析对其结构进行表征。用 DTA-TG 技术对目标产物进行热稳定性测试,5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑碳酰肼盐的热分解峰温为 229 °C;5 kg 落锤撞击感度特性落高 H_{50} 为 89 cm,摩擦感度爆炸百分数为 4%~8%,表明其可能为新型的钝感炸药。

参考文献:

- [1] Gao Y, Ye C, Twamley B, et al. Energetic bicyclic azolium salts [J]. *Chem Eur*, 2006, 35 (12): 9010-9018.
- [2] Gao H, Shreev J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chem Re*, 2011, 111: 7377-7436.
- [3] 刘晓建,张慧娟,林秋汉,等. 唑类含能离子化合物的合成研究进展[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(1): 6-10.
LIU Xiao-jian, ZHANG Hui-juan, LIN Qiu-han, et al. Progress of study on the synthesis of zole energetic ionic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(1): 6-10.
- [4] 阳世清,徐松林,黄亨健,等. 高氮化合物及其含能材料[J]. *化学进展*, 2008, 20(4): 526-537.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compounds and their energy materials [J]. *Chinese Journal of Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526-537.
- [5] 李玉川,庞思平. 全氮型超高能含能材料研究进展[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(1): 1-8.
LI Yu-chuan, PANG Si-ping. Progress of all nitrogen ultrahigh energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2012, 35(1): 1-8.
- [6] Dippold A A, Klapotke T M. Nitrogen-rich bis-1,2,4-triazoles-A comparative study of structural and energetic properties [J]. *J Chem Eur*, 2012, 52(18): 16742-16753.
- [7] Dippold A A, Klapotke T M, Martin F A. Synthesis and characterization of bis(triaminoguanidinium) 5,5-dinitrimino-3,3-azo-1H-1,2,4-triazolate—A novel insensitive energetic material [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2011, 637(52): 181-1193.
- [8] Dippold A A, Klapotke T M, Martin F A. Nitraminoazoles based on ANTA-A comprehensive study of structural and energetic properties [J]. *J Chem Eur*, 2012, 115(28): 2429-2443.
- [9] WANG Rui-hu, XU Hong-yan, GUO Yong, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)] based energetic salts: synthesis and

promising properties of a new family of high-density insensitive materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132 (34): 11904 – 11905.

[10] Wu Y Q, Huang F L. Retracted: frictional properties of single

crystals HMX, RDX and PETN explosive[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 183(12): 324–333.

[11] 金韶华, 松全才. 炸药理论[M]. 第二版. 西安: 西北工业大学出版社, 2010: 338–342.

Synthesis and Properties of 5,5'-Dinitramino-3,3'-bi[1,2,4-triazolate] Carbohydrazide Salt

WANG Xiao-jun^{1,2}, ZHANG Xiao-peng¹, LU Zhi-yan¹, WANG Xia¹, JIN Shao-hua², CHEN Shu-sen²

(1. Research Institute of Gansu Yinguang Chemical Industry Group, Baiyin 730900, China; 2. Colloge of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: 5,5'-Dinitramino-3,3'-bi[1,2,4-triazolate] carbohydrazide salt (CBNT) was synthesized via ring formation reaction, nitration reaction and salt formation reaction using oxalic acid and aminoguanidinium bicarbonate as starting materials. Its structure was characterized by IR, NMR and elemental analysis. The thermal behavior of CBNT was studied by differential thermal analysis /thermogravimetry (DTA-TG) and its impact sensitivity and friction sensitivity were measured. Results show that the temperature of exothermic decomposition peak for CBNT is 229 °C. Its impact sensitivity (H_{50}) is 89 cm, and friction sensitivity in explosion percentage is 4%–8%.

Key words: energetic materials; 5,5'-dinitramino-3,3'-bi[1,2,4-triazolate] carbohydrazide salt (CBNT); synthesis; decomposition; sensitivity

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.007



《含能材料》损伤与点火专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部