

文章编号: 1006-9941(2016)06-0528-04

耐热炸药 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐的合成及热分解

王小军^{1,2}, 张晓鹏¹, 尚凤琴¹, 鲁志艳¹, 马骁¹, 谭小艳², 金韶华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: 以乙二肼为原料, 用“一锅法”制备了 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO)的关键中间体二叠氨基乙二肼(DAG), 以复分解反应合成了 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐(PBTOX), 采用元素分析、红外光谱对其结构进行了表征, 用 DTA-TG 技术研究了 PBTOX 的热分解过程, 用原子力显微技术(AFM)和洛伦兹接触共振(LCR)成像技术测试了 PBTOX 晶体的表面形貌和晶体力学性能, 进行了感度测试。结果表明, PBTOX 的晶体结构为层状结构, 其 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的分解峰顶温度为 $383\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。撞击感度爆炸百分数和摩擦感度爆炸百分数均为 0%。

关键词: 耐热炸药; 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐(PBTOX); 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.1006-9941.2016.06.002

1 引言

耐热炸药是热安定性较高的一类炸药, 具有较高的熔点和较低的蒸汽压, 在长时间的高温或低温环境中贮存后仍能可靠起爆, 同时具有适当的撞击感度和较高的能量。耐热炸药广泛用于装填导弹战斗部、核武器、火箭及宇宙飞行器、飞船的分离和深井射孔等特殊需要^[1-2]。目前, 所使用的耐热炸药均或多或少存在缺陷, 如六硝基芪(HNS)合成过程中污染严重^[3], 2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)耐热性和爆炸性优于 HNS, 但工艺操作繁琐, 反应温度高, 工艺过程存安全隐患^[4], 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)制备成本高、价格高昂, 限制了广泛使用^[5]。四唑环类化合物分子结构中含有大量的 N—N 和 C—N 键, 因而具有较高的生成焓、且分子结构中的低碳、低氢含量使其更容易达到氧平衡^[6,7], 是制备高性能含能材料的优良母体。2010 年德国慕尼黑大学 Niko Fischer 等研究人员合成了 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO)及 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)^[8-9]。本工作借鉴 Niko Fischer 合成 BTO

的工艺方法, 以乙二肼为原料, 通过新法合成制备 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO)的关键中间体二叠氨基乙二肼(DAG), 并设计合成新型耐热炸药 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐(PBTOX), 初步研究了 PBTOX 的热性能和感度性能, 为进一步开展应用奠定基础。

2 实验部分

2.1 实验仪器, 试剂

乙二肼, 自制, 纯度 99.9%; 氯代试剂 A(郑州阿尔法化工有限公司)、氢氧化钾(北京化工试剂厂)、乙醚(北京化工试剂厂)、叠氮化钠(济南汇丰达化工有限公司)、乙醇(北京通广化工试剂公司)等均为分析纯; 氯化氢气体(高纯, 大连大特气体有限公司)。

美国 PE-2400 型元素分析仪, 瑞士 BRUKER 公司 AV300 型(300 MHz)超导核磁共振仪, 日本岛津 DTG60 差热-热重分析仪, 美国 Anasys 仪器公司 NanoIR2 系统(AFMIR)。

2.2 实验过程

2.2.1 实验原理

以乙二肼为原料合成 PBTOX 的路线见 Scheme 1。

2.2.1 二叠氨基乙二肼合成

500 mL 装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入乙二肼 10 g, 乙醇 100 mL, 启动搅拌, 在室温下缓慢分批加入氯代试剂 A 30 g, 待氯代试剂 A 全部溶解后, 搅

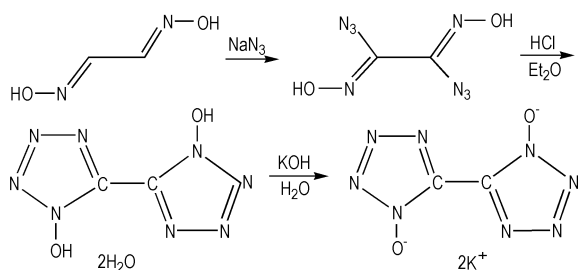
收稿日期: 2015-03-13; 修回日期: 2015-06-17

作者简介: 王小军(1981-)男, 工程师, 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, 从事含能材料制备、测试研究。

e-mail: 1041976268@qq.com



Scheme 1

拌,在室温保温 12 h。保温结束后,将反应体系降温至 0 °C,缓慢分批加入叠氮化钠 16 g。约 30 min 加完叠氮化钠。0 °C 保温 60 min。将反应液倾倒在 100 mL 的去离子水中,析出沉淀,过滤。滤饼再用 200 mL 的去离子水洗涤一次,自然晾干得到二叠氮基乙二肼 17.5 g,收率 91% (以乙二肼计),m. p 182 ~ 184 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 12.06; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz), δ: 136.7; Anal. Calcd for C₂H₂N₈O₂: C 14.12, H 1.19, N 65.88; Found C 14.36, H 1.45, N 66.04。

2.2.2 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物合成

500 mL 带有温度计的三口烧瓶固定在冰盐浴中,加入乙醚 200 mL,二叠氮基乙二肼 4.25 g,开启搅拌使料液完全混合均匀。降温冷却至 0 ~ 5 °C 时,通入 HCl 气体约 2 h,此时乙醚溶液达饱和状态。密封四口瓶,升温至室温,搅拌,保温 48 h。用旋转蒸发仪除去乙醚溶液,加入 250 mL 水洗涤,过滤除去不溶物,用蒸馏除去水,得到无色的 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物 3.1 g,收率 70%,m. p. 210 ~ 211 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆,300 MHz), δ: 6.78; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆,300 MHz), δ: 135.7; Anal. Calcd for C₂H₆N₈O₄: C 11.65, H 2.93, N 54.36; Found C 12.02, H 2.82, N 54.03。

2.2.3 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐合成

250 mL 带温度计的三口烧瓶固定在水浴中,向三口烧瓶中加入水 100 mL,5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物 4 g,开启搅拌,升温至 50 °C 使料液完全混合均匀。加入氢氧化钾 2.64 g,氢氧化钾加完后保温 1 h,缓慢降至室温,过滤,滤饼用冷水洗涤。自然晾干得到无色的 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐晶体 3.72 g,收率 78%。IR (KBr, ν/cm⁻¹): 2166, 1667, 1510, 1408, 1356, 1233, 1164, 1058, 997, 732, 502; Anal. Calcd. for C₂N₈O₂K₂: C 9.756, N 45.53; Found C 9.859, N 46.51。

3 结果与讨论

3.1 热性能测试

采用 DTG 60 差热-热重分析仪,样品量约 4.1 mg 左右,N₂ 流速 20 mL · min⁻¹,样品盘采用三氧化二铝坩埚,参比坩埚使用空坩埚,温度范围: 25 ~ 700 °C,升温速率 5 °C · min⁻¹ 的条件下对热稳定性进行测试,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,PBTOX 的热分解有两个阶段,在温度低于 340 °C,试样失重较少。TG 曲线从 350 °C 从开始样品 PBTOX 质量剧烈减少,样品失重量为 72%,400 °C 以后样品失重曲线趋于平缓,此时可能是残渣金属钾升华导致质量减少。在对应 DTA 曲线上从 285 °C 开始样品急剧放热,峰温为 383 °C,这是由于 PBTOX 分解放热所致,说明 PBTOX 热稳定性良好。从 535 °C 开始试样有明显吸热现象,此时为分解剩余残渣升华挥发吸热所致。

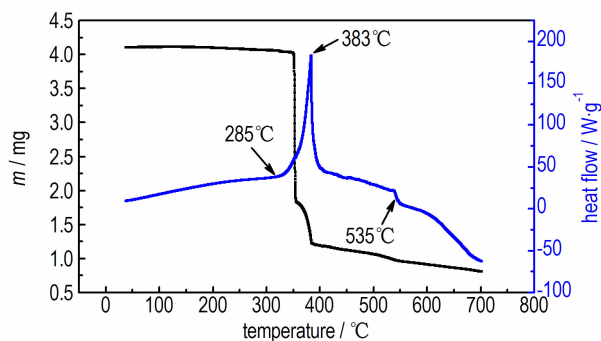


图 1 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐的 DTA-TG 曲线

Fig.1 DTA-TG curves of the potassium salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

3.2 晶体表面形貌与晶体机械性能

利用 Anasys 的 Nano IR2 系统中原子力显微技术 (AFM) 和洛伦兹接触共振技术 (LCR) 成像系统对 PBTOX 晶体进行晶体表面形貌和晶体颗粒机械性能测试。测量模式: LCR 模式。测试条件: ThermoLever AN2-300 探针; 扫描范围 1 kHz ~ 1 MHz; Sweep rate: 100 kHz/s; Data rate: 200 pt/s。

从图 2 的原子力显微镜高度图和图 3 的洛伦兹接触共振成像图可以看出,PBTOX 的晶体结构为层状结构。从图 4 的 LCR 谱图可以看出,PBTOX 的 LCR 谱向高频方向偏移,说明层间结构刚度更高,PBTOX 晶体颗粒机械强度高,在压装装药时不易产生碎裂现象,适宜作为耐压炸药。

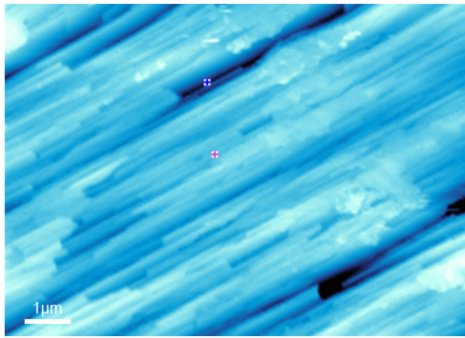


图2 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐晶体表面形貌

Fig.2 Surface topography of the potassium salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate crystal

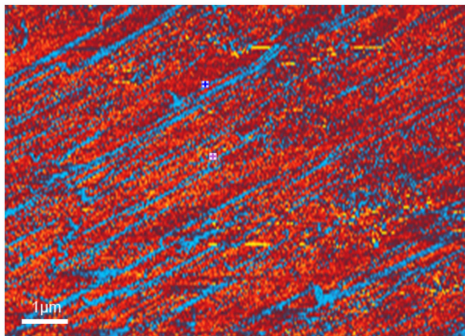


图3 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐的LCR成像

Fig.3 Lorentzian contact resonance (LCR) imagination of the potassium salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

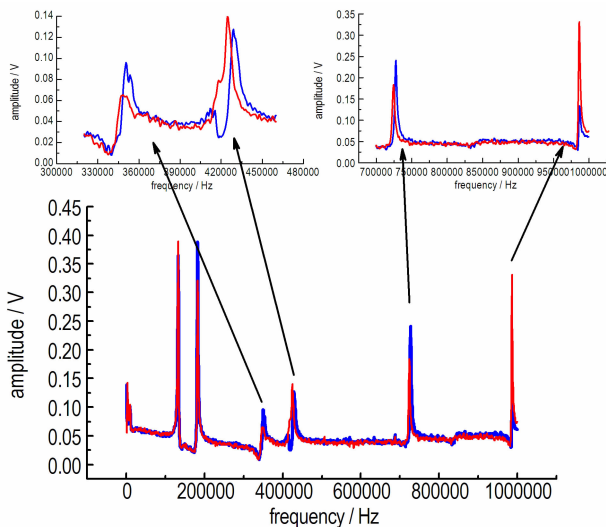


图4 PBTOX的LCR谱图

Fig.4 LCR spectra of PBTOX

3.3 爆炸性能测试

依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》602.2 爆炸概率法,采用 WL-1 型撞击感度测试仪,落锤质量为 5 kg,测定 PBTOX 的爆炸百分数,其测试药量 35 mg。

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,90°摆角,表压 3.92 MPa,测试 PBTOX 的爆炸概率为 0%,其测试药量 20 mg。在相同条件下测试 TATB、LLM-105、ANPYo 的撞击感度与摩擦感度。PBTOX 与其它几种耐热炸药的性对比见表 1。

表 1 PBTOX 与其它耐热炸药性能对比

Table 1 Comparison of the performances of PBTOX and some heat-resistance explosives

compound	PBTOX	HNS ^[5]	TATB	LLM-105	ANPYo
chemical formula	C ₂ N ₈ O ₂ K ₂	C ₁₄ H ₈ N ₆ O ₆	C ₆ H ₆ N ₆ O ₆	C ₄ H ₄ N ₆ O ₅	C ₅ H ₅ N ₅ O
formula mass	246.4	450.2	258.2	216.1	151
peak temperature of decomposition / °C	383	315	375	347	354
density / g · cm ⁻³	1.82	1.73	1.94	1.908	1.878
impact sensitivity / %	0	40 ¹⁾	0	0	24
friction sensitivity / %	0	36	0	0	20

Note: 1) The value of impact sensitivity was obtained under the conditions of hammer mass of 10 kg and drop height of 25 cm.

从表 1 可以看出, PBTOX 的热分解温度比目前所使用的耐热炸药热分解温度均高,而感度基本与 TATB 和 LLM-105 耐热炸药相当,可以预见其很有可能是新型的耐热单质炸药。

4 结论

以乙二醇为原料通过“一锅法”制备了合成 5,5'-联四唑-1,1'-二水合物(BTO)的关键中间体二叠氨基乙二醇,以 5,5'-联四唑-1,1'-二水合物和氢氧化钾发生复分解反应制得 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐,以元素分析、红外光谱对结构表征,结果与设计分子式一致,用 Nano IR2 系统中原子力显微技术(AFM)和洛伦兹接触共振技术(LCR)对 PBTOX 晶体表面形貌和晶体颗粒机械性能测试,结果表明 PBTOX 晶体表面结构为层状,且层与层之间强度较高。以 DTA-TG 技术测得 PBTOX 热分解峰顶温度为 383 °C; 5 kg 落锤撞击感度爆炸百分数为 0%,摩擦感度爆炸百分数为 0%,表明 PBTOX 具有耐热炸药的特征,有可能成为新型耐热炸药。

参考文献:

- [1] 王保国, 张景林, 陈亚芳. 超细 PYX 的制备和性能测试[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 198-200.
WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, CHEN Ya-fang. Preparation and performance test of ultra-fine PYX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 198-200.
- [2] 任雅琴, 李峰, 李瑞博, 等. 三维电极法处理六硝基芪生产废水[J]. 化工环保, 2014, 34(1): 28-31.
REN Ya-qin, LI Feng, LI Rui-bo, et al. Treatment of hexanitrostilbene production wastewater by three-dimensional electrode process [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2014, 34(1): 28-31.
- [3] 周芙蓉. 六硝基芪的合成工艺研究进展[J]. 化工中间体, 2013, 13(8): 4-7.
ZHOU Fu-rong. The progress of the hexanitrostilbene synthesis process[J]. *Chemical Intermediate*, 2013, 13(8): 4-7.
- [4] 王军, 黄靖伦, 廖龙渝, 等. 一种 PYX 制备新技术[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 480.
WANG Jun, HUANG Jing-lun, LIAO Long-yu, et al. A new technology of preparation PYX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 480.
- [5] 杨建钢, 赵丹丹. 耐热炸药的研究现状与进展[J]. 山东化工, 2012, 41(12): 54-56.
YANG Jian-gang, ZHAO Dan-dan. Status and progress of the study on the heat-resistance explosive[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2012, 41(12): 54-56.
- [6] 阳世清, 徐松林, 黄亨建, 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.
- [7] Li Y C, Cai Q, Li S H, et al. 1,1-Azobis-1,2,3-triazole: A high-nitrogen compound with stable N8 structure and photochromism [J]. *J Phys Chem*, 1995, A99: 187-194.
- [8] Niko Fischer, Dennis Fischer, Thomas M Klapotke, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5-bistetrazole-1,1-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 20418-20422.
- [9] Niko Fischer, Thomas M. klapotke, Marius Reymann, et al. Nitrogen-rich salts of 1H,1H-5,5-bitetrazole-1,1-diol; energetic materials with high thermal stability [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 12: 2167-2180.

Synthesis and Thermal Decomposition of a Heat-resistance Explosive Potassium Salts of 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate

WANG Xiao-jun^{1,2}, ZHANG Xiao-peng¹, SHANG Feng-qin¹, LU Zhi-yan¹, MA Xiao¹, TAN Xiao-yan², JIN Shao-hua²

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

Abstract: The key intermediate diazidoglyoxime (DAG) of synthesizing 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate dihydrate (BTO) was synthesized by "one pot" method using glyoxime as starting materials. The potassium salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (PBTOX) was synthesized by metathesis reaction. Its structure was characterized by IR and elemental analysis. DTA-TG technique was used to study the thermal decomposition of PBTOX. The surface morphology and mechanical properties of PBTOX crystal were tested by atomic force microscopy (AFM) and Lorentzian contact resonance (LCR) imaging technique. The sensitivity tests were performed. Results show that the crystal structure of PBTOX is layered one. Its decomposition peak temperature at a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ is $383\text{ }^{\circ}\text{C}$. Its explosion percentage is 0% for impact sensitivity and friction sensitivity.

Key words: heat-resistance explosive; potassium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (PBTOX); synthesins; thermal decomposition; sensitivity

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.002