

文章编号: 1006-9941(2006)03-0161-04

## 新型起爆药 DACP 的合成及其主要性能

盛漆伦, 马凤娥

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 合成了新型起爆药高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)(DACP)。通过 IR、<sup>1</sup>HNMR 等对 DACP 的结构进行了表征, 测定了 DACP 的主要性能。结果表明: DACP 的性能类似于高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP), 而且其合成比 BNCP 简单, 是一种性能优良的起爆药, 可取代 BNCP 和 Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 应用在某些火工品中。

**关键词:** 有机化学; 配位化合物; 高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)(DACP); 合成; 性能

**中图分类号:** TJ55; TQ563; O611

**文献标识码:** A

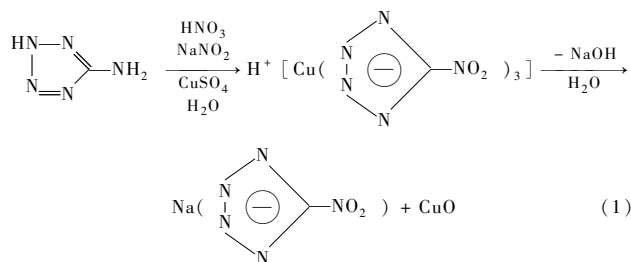
### 1 引言

近几十年来, 以高氯酸·五氨·(5-氰基四唑)合钴(III)(CP)为代表的安全钝感类起爆药的研究一直比较活跃<sup>[1,2]</sup>。美国 Sandia 国家实验室于 1969 年即开始了相关的专题研究, 1980 已将其应用于军事领域。它的特点是散状燃烧而压装能够迅速转为爆轰。俄国于 20 世纪末期也合成了 CP 以及其它配位类的安全钝感起爆药<sup>[3]</sup>。但是, 由于 CP 的输出威力小、燃烧转爆轰(DDT)时间较长, 最终未能取代 Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。另一方面, 由于氰气受到了严格的限制而停止了生产, 现已被高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)代替。BNCP 是 Sandia 国家实验室于 1994 年首先合成的, 其主要特点是结构中增加了一个爆炸性的配位体, 其 DDT 过程比 CP 短, 输出能量比 CP 大, 机械感度高于 CP, 低于 Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 所需的外壳限制条件比 CP 弱, 甚至在塑料管壳中都可以完成 DDT 过程, BNCP 的耐温性能也很好<sup>[4]</sup>。BNCP 是 90 年代以后最具应用前景的一种新型起爆药, 主要适应于热桥丝发火和激光点火, 在美国已经应用于 DDT 雷管, SCB 雷管, 激光起爆器以及多种点火元件中<sup>[5]</sup>。

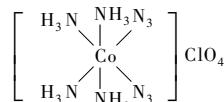
我们于 20 世纪 90 年代也完成了 CP 的研制<sup>[6]</sup>, 于 2000 年完成了 BNCP 的合成<sup>[7]</sup>, 目前 BNCP 的制备工艺已达到了百克量级以上。它在激光雷管和 SCB 雷管中的应用正在研制中, 并已经应用于多种石油民爆产品中。

由于 BNCP 爆炸性配位基团是两个 5-硝基四唑,

需要合成 5-硝基四唑钠(NaN<sub>3</sub>T), 而 NaN<sub>3</sub>T 不能够直接购买, 需要按照下列路线自行合成, 造成合成步骤较多, 成本较高。



叠氮基是一种性能良好的爆炸性配位基团。因此, 我们设计如下结构的起爆药, 化学名称为: 高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)([Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>, 简称 DACP)。



[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>(DACP)

图 1 DACP 的化学结构

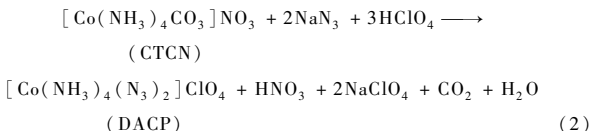
Fig. 1 The chemical structure for DACP

该化合物及其合成方法迄今未见国内外文献报道。本实验研究了该化合物的合成及其主要性能。

### 2 合成原理

采用硝酸·四氨·碳酸根合钴(III)(CTCN)和叠氮化钠(NaN<sub>3</sub>)为原料合成 DACP。

合成反应原理为:



CTCN 的制备方法参见文献[7]。叠氮化钠、高氯

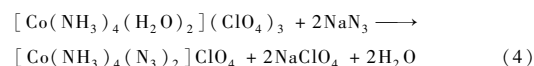
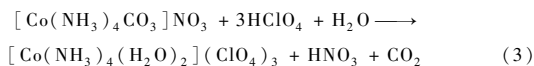
收稿日期: 2005-11-14; 修回日期: 2006-03-05

基金项目: 十五武器装备预先研究项目(预 2001429)

作者简介: 盛漆伦(1956-), 男, 研究员级高工, 硕士, 主要从事新型火工药剂的研究与应用开发工作。

酸可直接购买。

DACP 的合成是典型的引入阴离子反应。可以通过下列两步反应过程来实现:



### 3 实验部分

#### 3.1 试剂与设备

CTCN: 红色至胭脂红色, 自制;  $\text{NaN}_3$ : 试剂或工业品, 纯度 95%;  $\text{HClO}_4$ : 化学纯或分析纯, 70% ~ 72%; 温度计: 0 ~ 100 °C; 恒温水浴锅; 搅拌器。

#### 3.2 实验步骤

在稳定地搅拌下, 将稀  $\text{HClO}_4$  慢慢加入到一定浓度的 CTCN 悬浮液中, 放出  $\text{CO}_2$  直至无气泡。反应液的 pH 值为 2。然后, 将水浴温度升到  $(50 \pm 5)$  °C, 慢慢地加入稍过量的  $\text{NaN}_3$  溶液。反应液在恒温搅拌下继续反应 0.5 h, 析出紫色结晶。然后冷却到室温, 过滤出产品, 用乙醇洗涤, 在  $(60 \pm 5)$  °C 烘干。产率在 86.0% 以上。

#### 3.3 分析表征

##### 3.3.1 DACP 外观和结晶外貌

DACP 是紫黑色大结晶体, 流散性很好。DACP 的结晶外貌是多棱柱状结构(见图 2)。

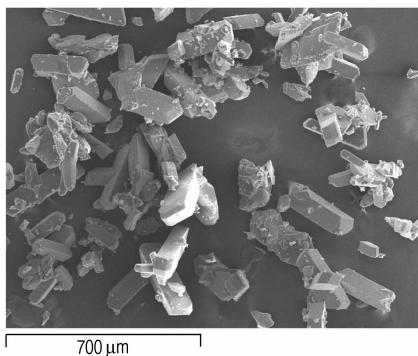


图 2 DACP 的结晶外貌

Fig. 2 The crystal appearance of DACP

##### 3.3.2 DACP 的化学成分分析

DACP 由四类基团组成:  $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 。分析其中 3 项就能够确定 DACP 的纯度。DACP 百克量稳定批的分析结果见表 1。

最大绝对误差为 0.81%。说明制备的 DACP 与设计的分子结构相符, 并且纯度大于 99.0%。

##### 3.3.3 DACP 的红外分析

采用美国 Nicolet 公司的 Magna-760 型号的红外分析仪对 DACP 样品进行分析, 结果如图 3 所示。

从图中可知:  $\nu_{\text{NH}_3} = 3326 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3259 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{NH}_3} = 1628 \text{ cm}^{-1}$ 。  $\nu_{\text{ClO}_4^-} = 1102 \text{ cm}^{-1}$ ,  $623 \text{ cm}^{-1}$ 。  $\nu_{\text{N}_3^-} = 2035 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1314 \text{ cm}^{-1}$ 。

表 1 DACP 化学成分分析结果

Table 1 Analytical results of chemical components of DACP

components	$\text{Co}^{3+}$	$\text{NH}_3$	$\text{ClO}_4^-$
analytical value/%	18.80	22.71	31.82
calculated value of molecular formula/%	18.97	21.90	32.02
analyzing error/%	0.17	-0.81	0.20

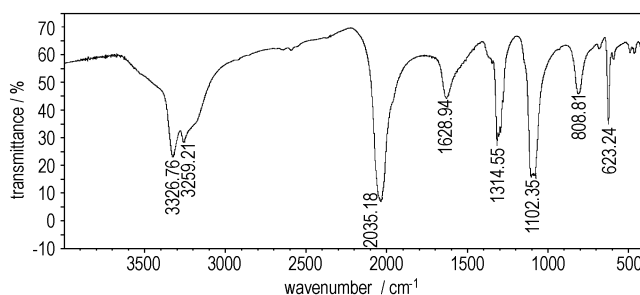


图 3 DACP 的红外光谱图

Fig. 3 The infrared spectrum of DACP

##### 3.3.4 DACP 的核磁共振分析

DACP 在重水中的  $^1\text{H}$ NMR 光谱分析有两类质子峰, 分别位于 2.98 ppm 和 3.39 ppm(见图 4)。BNCP 在  $^1\text{H}$ NMR 图谱上分别是位于 3.79 ppm 和 4.29 ppm<sup>[7]</sup>。

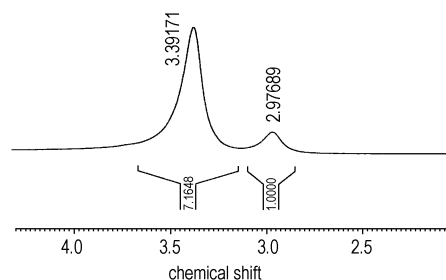


图 4 DACP 的核磁共振分析

Fig. 4 The nuclear magnetic resonance analysis for DACP

在 DACP 的结构中, 有 4 个中性氨分子配位体, 由于受到 2 个叠氮配位体的影响, 氨分子中的质子处于两种电磁环境, 导致在核磁共振图谱中出现两个峰。

##### 3.3.5 DACP 的热分析

采用美国 TA 公司的 TA2100 热分析系统对 DACP 样品进行分析, 结果如图 5 所示。

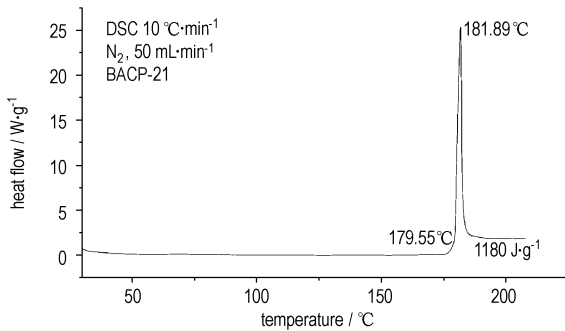


图 5 DACP 的 DSC 分析图

Fig. 5 DSC curve of DACP

从图 5 可知: DACP 在未达到分解温度以前, 比较稳定。当达到 180 °C 时, 受热分解迅速, 峰形尖锐, 具有起爆药的显著特征。

## 4 DACP 的主要性能

### 4.1 DACP 的主要性能测试

分别按照起爆药或高能炸药性能标准试验方法, 测定了 DACP 的主要性能, 测试结果见表 2。

为便于对比, 表中还列出了常用起爆药、高能炸药的性能数据。

表 2 DACP 与常用起爆药、炸药的主要性能比较

Table 2 The comparison of the main properties of DACP with other common primary explosives and high explosives

testing items	explosion heat /J · g <sup>-1</sup>	specific volume /ml · g <sup>-1</sup>	explosion temperature for 5 s /°C	detonation velocity (density) /m · s <sup>-1</sup> (g · cm <sup>-3</sup> )	impact sensitivity H <sub>50</sub> /cm	friction sensitivity explosion percent/%	flame sensitivity 50% firing height/cm	static discharge 50% firing energy/J	hot bridgewire sensitivity 50% firing current/J
testing method	Q/AH0171-93	Q/AH0171-93	WJ/Z109-82	WJ/1875-89	GJB772A-97	WJ/1872-89	WJ/1872-89	WJ/1869-89	WJ/1874-89
DACP <sup>1)</sup>	4430	493	214	7540(1.75) <sup>3)</sup>	14.8	28	18.1	0.029 ~ 0.038	397
BNCP	4378	487	362	6233(1.82) <sup>3)</sup>	13.8	24	<2	0.78 ~ 0.91	395
CP					20.9	12	4.2	0.54 ~ 0.64	100% no firing
LA <sup>2)</sup>	1534	308	327	5180(4.0) <sup>3)</sup>	4.0	64	10.7	0.007	406
LTNR <sup>2)</sup>	1910	368	282	5200(2.9) <sup>3)</sup>		70	54	0.0009	
TC <sup>2)</sup>	2771	1190	160			70	15(100% firing)		
DDNP <sup>2)</sup>	5200	865	170	6600(1.6) <sup>3)</sup>					
PETN					12.0				
RDX					24.0				
Tetryl					38.0				

Note: 1) The tested sample of DACP is the product of the enlarged lot and is not treated by any fining or recrystallizing. 2) LA, lead azide; LTNR, lead 2,4,6-trinitroresorcinate; TC, tetracene; DDNP, diazodinitrophenol. 3) The data in bracket is the density value.

### 4.2 DACP 与常用起爆药、高能炸药主要性能的对比分析

DACP 的平均爆热和比容分别为: 4430.0 J · g<sup>-1</sup> 和 493 ml · g<sup>-1</sup>, 与 BNCP 相当, 但比叠氮化铅、斯蒂芬酸铅要大得多, 这有利于提高输出威力。DACP 的爆速为 7540 m · s<sup>-1</sup> (密度 1.75 g · cm<sup>-3</sup>, 钢凹深度 0.93 mm), 比 BNCP、叠氮化铅、斯蒂芬酸铅等常用起爆药都高, 已接近于常用高能炸药, 因此, DACP 具有高能炸药的输出性能。

DACP 的 5 s 延滞期爆发点为 214 °C, 比 BNCP、叠氮化铅和斯蒂芬酸铅低, 但比四氮稀和 DDNP 高。DACP 火焰感度 (50% 的发火率) 为 18.1 cm, 标准偏差为: 2.5 cm, 比 BNCP、CP 和叠氮化铅敏感, 比斯蒂芬酸铅钝感。因此, DACP 的耐热性能和火焰感度适中。

DACP 的特性落高 (H<sub>50</sub>) 为 14.8 cm, 标准偏差为 0.06 cm (试验条件为 2.5 kg 落锤、35 mg 药量), 相当于 BNCP, 比叠氮化铅、PETN 钝感; 比 CP、RDX 敏感。

DACP 摩擦感度的平均发火率为 28%, 相当于 BNCP, 比叠氮化铅、斯蒂芬酸铅和四氮烯钝感, 比 CP 敏感。

DACP 的静电感度为: 正极 (1.00 mm 间隙、0.01 μF、240 kΩ): 50% 发火能量为 0.038 J, 标准偏差为 0.000264 J, 负极 (1.00 mm 间隙、0.01 μF、240 kΩ): 50% 发火能量为 0.029 J, 标准偏差为 0.000392 J。DACP 的静电感度比常规起爆药钝感得多, 但比 BNCP 和 CP 敏感。因此 DACP 属于钝感起爆药。

DACP 桥丝起爆感度的 50% 发火电流为: 397.31 mA, 标准偏差为: 35.74 mA (Φ30 μm 的 Ni-Cr 丝, 电阻 1 ~ 2 Ω, 20 mg 的药量, 电极塞内径为 5.6 mm)。DACP 的桥丝发火感度相当于 BNCP, 大大地敏感于 CP, 比叠氮化铅还稍微敏感。因此, DACP 完全可以应用于桥丝类火工品。

## 5 结果与讨论

(1) DACP 的合成工艺比 BNCP 简单,污染少。避免了合成 5-硝基四唑中间体,可直接应用工业原料叠氮化钠,缩短了合成路线。

(2) DACP 的安全性好,在合成、勤务处理以及产品制造中的危险性比常规起爆药要小得多。其性能与 BNCP 相当,属于安全钝感型起爆药。DACP 的机械感度处于叠氮化铅、PETN 和 CP、RDX 之间。火焰感度较敏感,静电火花感度比常用的起爆药钝感。DACP 的起始分解温度低,这有利于热桥丝发火和激光点火。并且 DACP 能代替  $Pb(N_3)_2$  可靠地起爆桥丝雷管。DACP 的爆速以及爆热、比容均比常用起爆药大,可设计成单一装药的雷管。

(3) 经过进一步应用试验证明: DACP 可以代替 BNCP 以及叠氮化铅用于各种钝感型雷管和工程雷管中。可以代替 CMC-叠氮化铅用于各种桥丝式雷管,能够起爆泰安、黑索今等炸药,达到完全爆轰;可以代替 DS 共晶起爆药(叠氮化铅和斯蒂芬酸铅共晶)、KD 起爆药(苦味酸铅和叠氮化铅复盐共晶)、DDNP 等用于工程雷管,用点火头和导火索点火均可达到完全爆轰。

### 参考文献:

- [1] 盛涤伦,于天义,许碧英,等. 安全钝感剂: 高氯酸五氨·[2-(5-氨基四唑酸根)]合钴(III)[J]. 火工品,1989,(4): 4-8.

SHENG Di-lun, YU Tian-yi, XU Bi-ying, et al. A safe insensitive explosive: 2-(5-Cyanotetrazolato) pentaamine cobalt(III) perchlorate [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1989, (4): 4-8.

- [2] Lieberman M L, Froonabarger J W. Status of development of 2-(5-cyanotetrazolato) pentaamine cobalt(III) perchlorate for DDT devices [A]. Proc. 7th Intl. Pyro. Seminar [C], July 14-18, 1980.

- [3] Smirnov A V, Ilyushin M A, Tselinsky IV. Inorganic explosives [A]. Proceeding of the 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics [C], Chengdu, China, 5-8 Oct. 1999, 5-9.

- [4] John Fronabarger, Alex Schuman, Robert D Chapman, et al. Initiating chemistry and development of BNCP [A]. A Novel DDT Explosive International Symposium Energetic Materials Technology [C], March 21-24, 1994, Florida, USA.

- [5] John W Fronaberger, Willian B Sanborn, Tom Massis. Recent activities in the development of the explosive: BNCP [A]. Twenty-Second International Pyrotechnics Seminar [C], Fort Collins Colorado, 15-19 July, 1996.

- [6] 盛涤伦,刘晓惠,于天义,等. 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.

SHENG Di-lun, Liu Xiao-hui, YU Tian-yi, et al. The preparation of 2-(5-cyanotetrazolato) pentaamine cobalt(III) perchlorate [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1991, (4): 1-6.

- [7] 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 the synthesis and main properties of a new initiating explosive: Tetraamminebis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate (BNCP) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100-103.

## Synthesis and Main Properties of New Initiating Explosive DACP

SHENG Di-lun, MA Feng-e

(Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** A new initiating explosive-tetraamminediazido cobalt(III) perchlorate (DACP) was synthesized. Its structure was characterized by the IR,  $^1\text{H}$ NMR etc. And the main properties were measured by the various methods. The results show that DACP is an excellent primary explosive similar to tetraamminebis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate (BNCP) in functions. Synthetic method of DACP is much simpler than that of BNCP. In some initiating devices, DACP may be a substitute for BNCP and  $Pb(N_3)_2$ .

**Key words:** organic chemistry; coordination compound; tetraamminediazido cobalt(III) perchlorate (DACP); synthesis; property