

文章编号: 1006-9941(2008)04-0450-08

## 三氨基胍系列含能化合物的研究进展

敖国军, 刘振华, 张同来, 杨 利, 张建国

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 三氨基胍是一种非叠氮类、富氮型、可燃性化合物, 其系列含能化合物具有高的正生成焓、热稳定性好、氮含量高特点。参考了 53 篇文献对三氨基胍盐及其配合物的结构特点、制备方法、理化性质、爆炸性能及其在含能材料中应用的最新研究成果进行了综述, 为该类含能材料的研究和发展提供参考。

**关键词:** 有机化学; 三氨基胍; 三氨基胍盐; 三氨基胍配合物; 含能材料

**中图分类号:** TJ55; O623.73

**文献标识码:** A

### 1 引 言

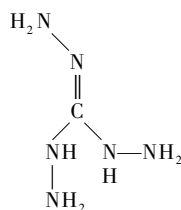
富氮化合物通常是指含氮量达到 20% 以上的化合物, 包括胍类化合物、叠氮化合物、偶氮化合物、唑类化合物、噁类化合物等<sup>[1-2]</sup>。当它们分子中含有强氧化性或爆炸性基团, 及外界对它的刺激能量超过一定阈值时, 易引起这类物质分子的快速分解、燃烧及爆炸。因此, 富氮化合物可用于炸药、火药、推进剂和起爆药等含能材料中<sup>[1]</sup>。随着富氮化合物用途不断扩大, 作为快速产气剂已经用在飞机驾驶员座椅弹射、各种站救生筏、石油天然气输送管道紧急关闸系统、铁路的紧急制动系统、民航应急安全滑梯、火星探测气、航天航空用低特征信号的推进剂、汽车安全气囊中等多方面的应用获得了广泛重视<sup>[2]</sup>。目前, 应用最广泛的气体发生剂是叠氮化钠/氧化剂组分, 它具有燃烧温度低、燃速快、产物主要为无毒氮气等优点。但是, 这类气体发生剂存在快速分解引起着火或爆炸的危险, 原材料叠氮化钠的毒性极大, 导致后续难处理等缺点。因此, 国内外都在开展非叠氮化物类富氮化合物的研究<sup>[3]</sup>。

本文综述了非叠氮类、富氮型、可燃性三氨基胍系列含能化合物的结构特点、制备方法、理化性质、爆炸性能及其在含能材料中应用, 为该类含能材料研究和参考。

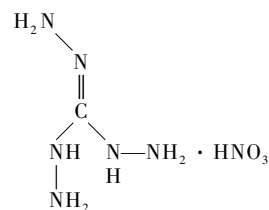
### 2 三氨基胍

三氨基胍: 白色晶体, 结构见 Scheme 1, 熔点为 118 ~ 120 °C<sup>[4]</sup>, 密度为 1.52 g · cm<sup>-3</sup>, 易溶于水, 不溶于常用有机溶剂, 如 *N,N*-二甲基甲酰胺, 甲醇, 乙醇

等<sup>[5]</sup>。在空气中不稳定, 易被氧化, 颜色由白色变为粉红色, 最后变为深紫色<sup>[5]</sup>。该化合物有三个端位氨基, 易作为多齿配体与金属离子形成螯合物。同时, 三氨基胍在水溶液中呈强碱性, 能与酸反应生成盐。



Scheme 1



Scheme 2

三氨基胍的氮含量高达 80.7%, 是一种非叠氮类、富氮型、可燃性化合物。三氨基胍在酸性条件下易质子化, 形成阳离子, 实验证明, 阳离子中电子发生离域形成大  $\pi$  键, 其分子变得更加稳定<sup>[6]</sup>。如与其它含能、或者强氧化性酸反应转化为盐, 则可提高分子的稳定性, 改善其相容性, 既可作为气体发生剂组分、也可做为氧化剂<sup>[7]</sup>应用于含能材料领域。

目前, 三氨基胍的主要制取方法是从三氨基胍硝酸盐、或硝酸盐(结构见 Scheme 2)通过强碱性离子交换树脂<sup>[8]</sup>、或者在水溶液法加入强碱(如氢氧化钠)反应制得<sup>[4]</sup>。利用树脂交换法得率高达 90% 以上, 且纯度高。但是, 交换树脂需要复杂的前处理, 该方法适合工业化生产。其它合成方法得率也可达到 76% 以上, 产品纯度高, 操作方法简单, 适合小批量、或实验室制备。

### 3 三氨基胍盐

三氨基胍盐为离子型化合物, 三氨基胍阳离子形成一个大  $\pi$  键, 分子稳定性提高, 该类化合物普遍具有高的正生成焓, 分子结构中氮含量高, 碳和氢的含量低, 使之更容易达到氧平衡, 燃烧爆炸时放气量大, 产物主要为

收稿日期: 2008-01-14; 修回日期: 2008-03-10

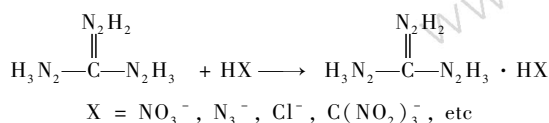
作者简介: 敖国军(1981-), 男, 硕士, 主要从事含能材料研究。

e-mail: asd997037@163.com

通讯联系人: 张同来, e-mail: ztlbit@bit.edu.cn

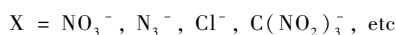
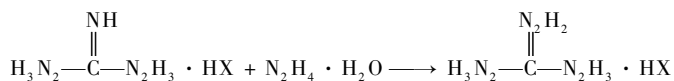
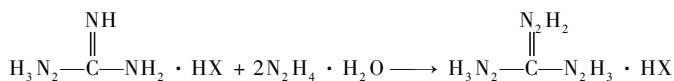
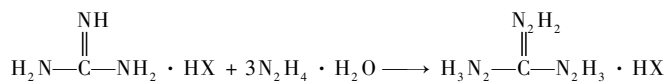
氮气、水和二氧化碳气体<sup>[9]</sup>。从文献[4,8,10-11]报道来看,三氨基胍盐合成路线主要有三种。

一是三氨基胍直接与相应的酸反应制得<sup>[10]</sup>,这是三氨基胍盐主要合成途径。该合成方法的反应温度低,在常温能进行反应,反应时间短,目标产物得率高达80%以上,产物中杂质含量少。但是,该方法也有其自身不足,首先,三氨基胍在空气中不稳定,不易保存,需先合成常用的硝酸盐或者盐酸盐保存,需要用时再转化成纯三氨基胍,增加了反应步骤;其次,需要在氮气保护或者真空条件下进行反应。其合成反应通式见 Scheme 3。



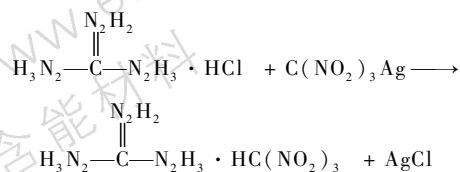
Scheme 3

二是应用相应的胍、氨基胍、二氨基胍盐分别与3,2,1 mol 水合肼反应制得<sup>[12]</sup>。该方法原料广泛,可用工业级原料,步骤少,产率能达70%以上,但要求反应温度高,需在溶剂沸点条件下反应,同时,反应中放出大量氨气,增加了反应过程的危险性和污染程度,其合成反应的通式见 Scheme 4。



Scheme 4

三是一种三氨基盐与另一种盐发生复分解反应<sup>[11]</sup>,制备出目标三氨基盐。该方法需要先合成出常见的三氨基胍硝酸盐或者盐酸盐,再寻找一种合适的盐,使反应利于向目标产物移动,产率能达70%以上。三氨基胍硝仿盐合成(TAGNF)<sup>[13]</sup>反应见 Scheme 5。



Scheme 5

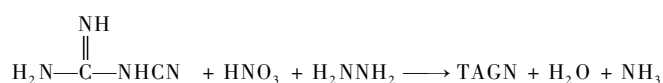
三种合成路线产率都高,合成路线主要根据原料特性和来源、实验条件等实际情况进行选择。

### 3.1 三氨基胍硝酸盐

三氨基胍硝酸盐(tiaminoguanidine nitrate, TAGN)为白色针状晶体(结构式见 Scheme 2),易溶于水,熔点为214~216 °C,密度为1.50 g·cm<sup>-3</sup>,是一种重要的含能材料,广泛用于推进剂<sup>[14]</sup>、气体发生剂和炸药添加剂<sup>[15-17]</sup>。TAGN在氮气气氛中,温度达到216 °C(5 °C·min<sup>-1</sup>)的条件下才开始分解<sup>[18]</sup>,表明该化合物具有很好的热稳定性,在空气中不吸湿,在使用前可长期贮存而不变质。

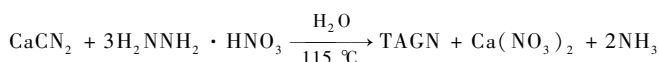
TAGN合成方法主要有双氰胺法、氰胺钙法、氰胺法、硝酸胍法。

(1) 双氰胺法<sup>[19]</sup>,反应见 Scheme 6。



Scheme 6

(2) 氰胺钙法<sup>[20]</sup>,反应见 Scheme 7。



Scheme 7

(3) 氰胺法<sup>[21]</sup>,反应见 Scheme 8。



Scheme 8

(4) 硝酸胍法<sup>[22]</sup>,反应见 Scheme 9。



Scheme 9

以上方法虽然产率都比较高,达到80%以上,但对反应物的纯度要求高,反应时间长,产率低,得到的产品质量差,需要重结晶。用作推进剂组分时,其产物的颗粒度偏大,需进一步机械粉碎,所有这些操作都增加了生产成本和危险性,不利于工业化生产。徐松林等人<sup>[19]</sup>于2006年对硝酸胍法进行了改进,成功地用低浓度工业级的水合肼和工业级的硝酸胍合成出了三氨基胍硝酸盐,一次产量达公斤级,质量好,收率高达94.8%。

三氨基胍硝酸盐被广泛应用于气体发生剂中,氮含量高达58.7%,又因分子中含有强氧化基团NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,故该化合物既可作为气体发生剂、也可作为氧化剂用于含能材料中。如配方为三氨基胍硝酸盐(34.9%),硝酸铵(59.2%)和碳酸铜(5.9%)的混合物时,其燃烧温度为2429 K,燃烧速度38.9 mm·s<sup>-1</sup>(9 MPa),生成的产物为氮气、二氧化碳和气态水<sup>[23]</sup>。

为了克服高氯酸铵(AP)气体发生剂会产生腐蚀性

气体氯化氢的缺点,将三氨基胍硝酸盐引入硝胺推进剂配方中,已经成功地研制出了 HMX 型气体发生剂<sup>[24]</sup>。利用三氨基胍硝酸盐稳定性较好的特点,20 世纪 80 年代后期成功地研制了用三氨基胍硝酸盐为氧化剂的高性能聚叠氮缩水甘油醚(GAP)气体发生剂<sup>[25-26]</sup>。

TAGN 具有很多特点,如可调节燃速、降低火焰温度<sup>[27-28]</sup>。由表 1 所示结果可以看出,配方中随着

TAGN 比例的提高,燃烧火焰温度降低。

三氨基胍硝酸盐是推进剂重要组成部分,是一种敏感性炸药<sup>[1]</sup>,撞击感度介于太安(PETN)与黑索今(RDX)之间<sup>[29]</sup>,因此,生产过程中要特别注意安全。为了解决这个问题,Joseph 等<sup>[30]</sup>用低氧化能力的  $\text{PO}_4^{3-}$  替代  $\text{NO}_3^-$ ,合成了三氨基胍磷酸盐、三氨基胍磷酸氢盐、三氨基胍磷酸二氢盐的三种形式盐<sup>[30]</sup>。

表 1 RDX 与 TAGN 不同比例的火焰温度  
Table 1 Flame temperatures of RDX-TAGN

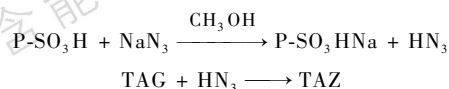
composition	ingredients/%				RDX	TAGN	flame temperature /K
	nitrocellulose	GAP	carbamite	resorcinol			
1	28	6	1	0	65	0	3530
2	28	6	0.7	0.3	45	20	3215
3	28	6	0.7	0.3	40	25	3140
4	28	6	0.7	0.3	35	30	3065

三氨基胍硝酸盐是合成含能材料重要的中间体。从三氨基胍硝酸盐出发,可以制得 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz),3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪(DGTZ)及其盐,3,3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAAT)等一系列四嗪类高氮含能化合物<sup>[31-33]</sup>。三氨基胍硝酸盐同时也是合成其它三氨基胍盐重要原料,如合成三氨基胍叠氮酸盐<sup>[4]</sup>,三氨基胍偶氮四唑<sup>[11]</sup>,三氨基胍四硝基乙烷盐<sup>[10]</sup>等一系列三氨基胍盐,都需要先合成三氨基胍硝酸盐,再转化成三氨基胍,最后与相应的酸反应制备目标产物。

### 3.2 三氨基胍叠氮酸盐

三氨基胍叠氮酸盐(triaminoguanidine azide, TAZ)为白色针状晶体<sup>[34]</sup>,氮含量高达 85.7%,其生成焓为  $414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于其  $\text{N}_3^-$  在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  迅速分解,放出  $367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  键能,而且放出大量的氮气,燃烧温度为  $2935 \text{ }^\circ\text{C}$ ,是提高比冲、降低燃烧温度的理想组分之一<sup>[35]</sup>。三氨基胍叠氮酸盐吸湿性极强,新制备的白色晶体很快变色,其颜色由白色变为粉红、最后变为红色氧化物<sup>[4]</sup>。

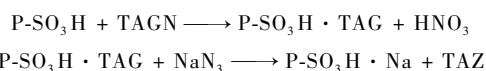
2000 年,余天祥等人<sup>[4]</sup>先用强酸性苯乙烯磺酸阳离子交换树脂( $\text{P-SO}_3\text{H}$ )制得了叠氮酸,然后在非水条件下,三氨基胍与叠氮酸反应制得三氨基胍叠氮酸盐,反应见 Scheme 10。



Scheme 10

余天祥等人<sup>[35]</sup>于 1998 年先用强酸性苯乙烯磺酸阳

离子交换树脂( $\text{P-SO}_3\text{H}$ )合成  $\text{P-SO}_3\text{H} \cdot \text{TAG}$ ,再用  $\text{NaN}_3$ /无水甲醇淋洗  $\text{P-SO}_3\text{H} \cdot \text{TAG}$  制得 TAZ,反应见 Scheme 11。



Scheme 11

以上两种合成 TAZ 方法相比,前者可以避免产生难以分离的叠氮化钠、硝酸钠等无机盐,有利于提高产品的纯度,具有工业化生产前景。

TAZ 同样是一个提高比冲,降低燃烧温度的理想的推进剂组分之一。John 等人<sup>[36]</sup>于 1974 年在该方面做了大量的工作,相关的研究结果见表 2。

表 2 不同比例的 TAZ 的性质

Table 2 Properties based on TAZ with different proportions

No.	propellant composition			combustion temperature /K	specific impulse /s
	TAZ	$\text{AlH}_3$	nitronium perchlorate		
1	10	36	54	4250	291.8
2	15	30	55	4238	296.1
3	20	36	44	3901	301.5
4	30	30	40	3722	300.2
5	40	24	36	3505	296.4

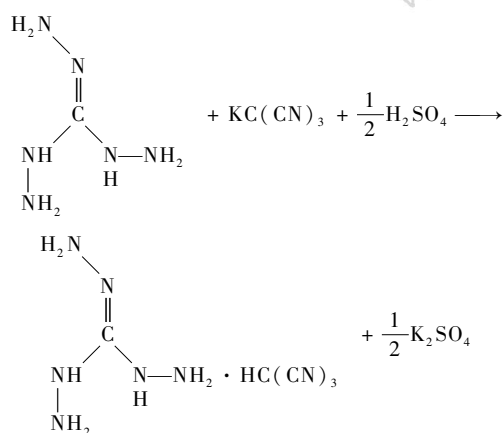
### 3.3 三氨基胍烷烃盐

当烷烃带有多个强吸电子基团时,形成了活泼氢而显酸性,与三氨基胍结合成高能量、高稳定性的强氧化性的盐,目前报道有三氨基胍三硝基甲烷盐(triaminoguanidinium nitroformate, TAGNF),三氨基胍三氰基甲烷盐(triaminoguanidine cyanofornate, TAGCY)及三氨基胍四硝基乙烷盐(bis-triaminoguanidinium tetranitroethane, BTATN)。

2007年,Gobel等人<sup>[13]</sup>报道了TAGNF的合成方法。三氨基胍盐酸盐悬浮于乙腈中,在0℃条件下滴加硝仿银乙腈溶液,制得亮黄色的TAGNF,反应见Scheme 5。

TAGNF密度为 $1.689\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,生成焓为 $247.04\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,熔点84℃,爆压33GPa,爆速 $8982\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (高于RDX的 $8882\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[13]</sup>),产气量 $885\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,撞击感度2J(BAM落锤仪),摩擦感度20N(BAM摩擦仪)。

1976年,Frankl等人<sup>[37]</sup>在95.5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 作用下,用三氨基胍与三氰基甲烷钾盐合成了高能化合物TAGCY,反应见Scheme 12。



Scheme 12

TAGCY熔点为181~183℃(不分解),生成焓 $490.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,密度 $1.43\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,撞击感度63.5cm(1kg落锤)。真空安定性较好,在75℃条件下真空加热48h放气量仅为 $0.88\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,在1.4MPa条件下的燃烧速度为 $5.842\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

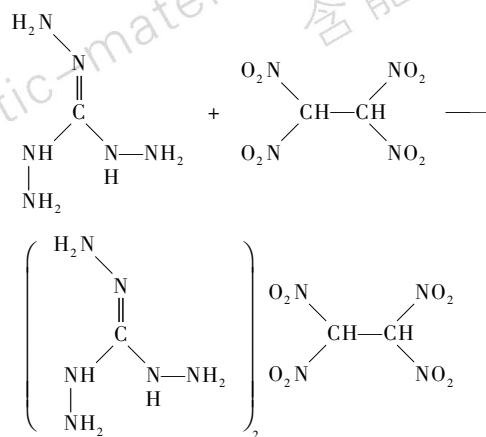
1978年,Grant等人<sup>[10]</sup>报道了BTATN的合成。先用离子交换法制得四硝基乙烷,然后直接加入三氨基胍水溶液中,反应至中性,得到淡黄色BTATN,整个反应需要氮气保护,反应见Scheme 13。熔点123~125℃,比冲253s,高于特屈儿(244s)。由此可见,BTATN是一种高能量、强氧化性的固体推进剂组分之一。

### 3.4 三氨基胍富氮杂环盐

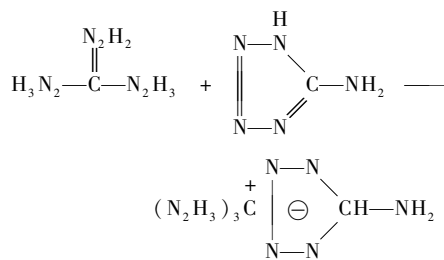
四唑和四嗪等富氮杂环化合物都具有芳香性,使其环状骨架为平面结构,而且氮含量高<sup>[38]</sup>,当它们与三氨基胍化合生成新化合物后,氮含量可达68%以上,分子更加稳定,有利于提高产气量、降低火焰温度。目前,已报道的三氨基胍与5-氨基四唑、5-硝基四唑<sup>[39]</sup>、聚乙炔基四唑、偶氮四唑、3,6-二硝基胍四嗪等形成的富氮杂环盐。

Edward等人于1967年合成了三氨基胍5-氨基四

唑<sup>[40]</sup>。将5-氨基四唑水溶液滴加到三氨基胍甲醇悬浮液中,立即有奶白色沉淀生成。该产物的熔点141~142℃,氮含量高达81%,在空气中稳定,撞击感度低,热稳定性好,在130℃不分解。反应见Scheme 14。



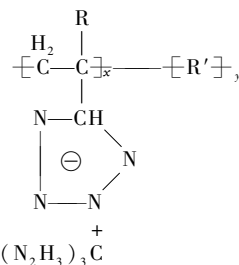
Scheme 13



Scheme 14

1968年,Robert等人<sup>[41]</sup>在氮气保护下及温度控制在0~10℃之间,三氨基胍加入到5-聚乙炔四唑水溶液中直到pH=7.6左右,产率达到90%以上。三氨基胍聚乙炔四唑生成焓 $364.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,氮含量69%,软化点138℃,撞击感度140mm(2kg落锤),热分析表明 $10\text{℃}\cdot\text{min}^{-1}$ ,氮气气氛中在150~200℃失重50%。

按照此方法,可以合成出一系列同类化合物,其通式见Scheme 15。



Scheme 15

式中,R可以是氢、甲基、四唑、腈基等,R'为重复单元, $x:y=1:0$ 到 $1:1$ 。

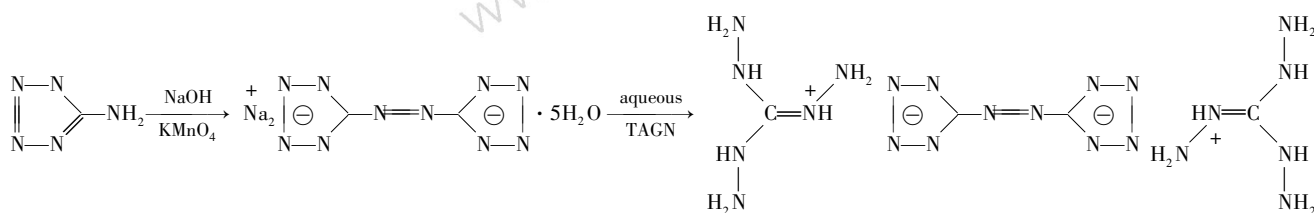
三氨基胍5-氨基四唑氮盐和聚乙炔四唑盐氮含

量高,产气量大,广泛应用于推进剂中。常用的配方组成是:可燃剂主要为三氨基胍5-氨基四唑、三氨基胍5-聚乙烯四唑,氧化剂可选择高氯酸铵、高氯酸钾、硝酸铵等,粘合剂可选择聚丁二烯酸、硝化纤维、聚酯等。

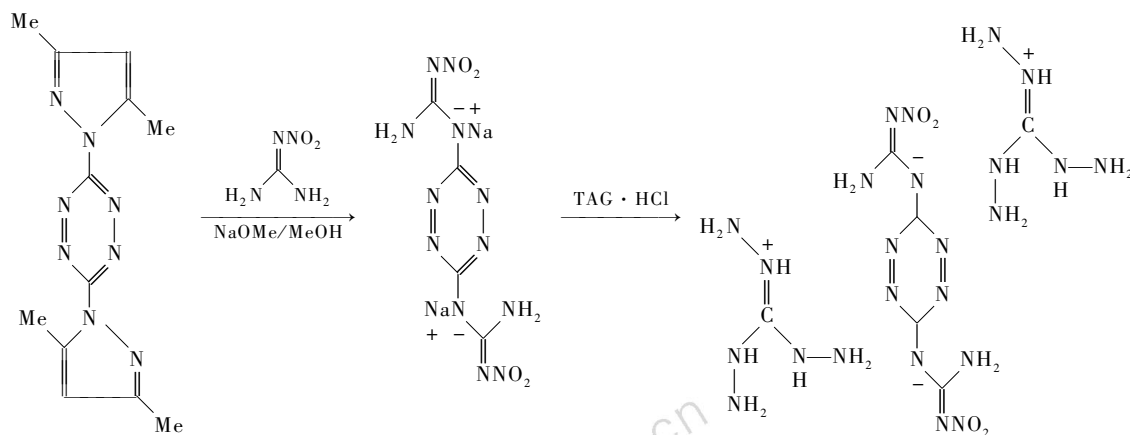
三氨基胍偶氮四唑盐(TAGZT)氮含量高达82.3%,熔点196~197℃,密度 $1.60\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,生成焓 $1074.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,开始分解温度195℃( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,氮气气氛),爆速 $9050\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压 $29.2\text{ GPa}$ ,撞击感度25 cm(5 kg落锤),摩擦感度8.4 kg(BAM摩擦仪),真空安定性 $0.21\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$

( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,48 h)<sup>[38]</sup>,标准状况下产气量 $981\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[42]</sup>,是有机无氧炸药典型代表之一。其合成分两步:第一步,在氢氧化钠水溶液中,5-氨基四唑(5-ATZ)被高锰酸钾氧化生成偶氮四唑钠盐五水合物( $\text{SZT}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ );第二步, $\text{SZT}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中与三氨基胍硝酸盐发生复分解反应得到TAGZT<sup>[11]</sup>,反应见Scheme 16。

美国Los Alamos国家实验室一直致力于研究新型高氮化合物并拓展其应用领域<sup>[43]</sup>。2004年,David等人<sup>[43]</sup>成功合成了浅红棕色的三氨基胍3,6-二硝基胍四唑((TAG)<sub>2</sub>(NQ)<sub>2</sub>TZ)高氮化合物,反应见Scheme 17。



Scheme 16



Scheme 17

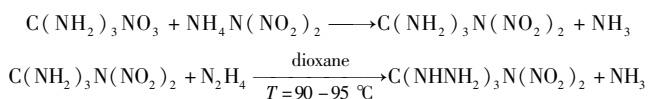
三氨基胍3,6-二硝基胍四唑((TAG)<sub>2</sub>(NQ)<sub>2</sub>TZ)氮含量68.02%,密度 $1.61\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,开始分解温度 $166\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,N<sub>2</sub>气氛),生成焓 $1255\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,撞击感度110 cm(5 kg落锤),摩擦感度36 kg(BAM摩擦仪),计算爆速 $7620\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,计算爆压 $21.9\text{ GPa}$ <sup>[44]</sup>。

### 3.5 三氨基胍二硝酰胺盐

2003年,Niklas等人<sup>[45]</sup>合成了三氨基胍二硝酰胺盐(triaminoguanidine dinitramide, TAGDN)。首先合成出二硝酰胺胍,然后溶于二氧杂环己烷中,加热至回流,滴加水合肼制得目标产物。该产物的密度为 $1.57\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,生成焓 $184\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,熔点 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,分解温度 $150\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),反应见Scheme 18。

由于TAGDN的摩擦与撞击感度高,对摩擦作用极其敏感,使其悬浮于石蜡油中可制得球形颗粒状的

TAGDN,但此时产物的摩擦和撞击感度并没有降低,还是比RDX高,其具体结果见表3。



Scheme 18

表3 TAGDN和RDX50%发火感度

Table 3 Sensitivity evaluated at 50% probability<sup>1)</sup> of TAGDN and RDX

substance	TAGDN	RDX
impact energy <sup>2)</sup> /J	4	7
friction load/N	12	195

Note: 1) sensitivity according to the UN guideline ST/SG/AC. 10/11 and the statistical computer code ML-14. 2) The impact sensitivity was measured using a 2 kg drop weight.

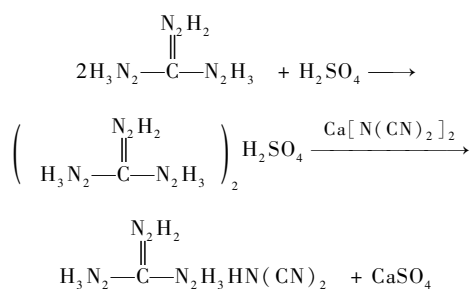
TAGDN对外界刺激非常敏感,其感度太高不适合

用于固体推进剂中。同样,其在水溶液中的溶解度太低,在 0 °C 时只有 10%,远低于二硝酰胺(70%, 0 °C)<sup>[46]</sup>的溶解度,故也不适合用于液态推进剂。

### 3.6 三氨基胍二氰氨

Dorothy 等人<sup>[47]</sup>于 1968 年合成了三氨基胍二氰氨(triaminoguanidinium dicyanamide, TADC)。三氨基胍水溶液作为底液,滴加硫酸至 pH = 5 左右,然后缓慢加入二氰氨钙。过滤,滤液减压蒸干,丙醇重结晶得目标产物。该化合物的熔点为 123.5 ~ 124.5 °C,氮含量 73.65%,生成焓 399.67 kJ · mol<sup>-1</sup>,热失重曲线表明在 160 °C 产生剧烈分解,反应见 Scheme 19。

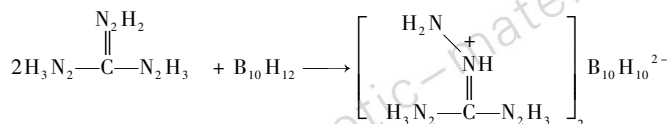
TADC 氮含量高,产气量大,是推进剂的重要组成部分。常用的配方组成是:可燃剂主要为三氨基胍二氰氨,氧化剂可选择高氯酸钠、高氯酸钾、硝酸铵等,粘合剂可选择聚丁二烯酸、硝化纤维、聚酯等。



Scheme 19

### 3.7 三氨基胍硼氢盐

1978 年, Terrence 等人<sup>[48]</sup>在室温条件下合成出了三氨基胍硼氢盐(bis-triaminoguanidine decahydrodecaborate)。通过强酸性离子交换树脂制得硼氢酸,再将其滴加到三氨基胍水溶液中,即可得到目标产物,反应见 Scheme 20。



Scheme 20

三氨基胍硼氢盐<sup>[48]</sup>为白色晶体,是无氧高能含能化合物。密度 1.22 g · cm<sup>-3</sup>, 5 s 爆发点 252 °C,热稳定性好。撞击感度测试: 2 kg 落锤在 3 cm 处连续 10 次落下,未发生爆炸,感度低于叠氮化铅(2 cm),爆热为 5700 kJ · kg<sup>-1</sup>,是叠氮化铅(1500 kJ · kg<sup>-1</sup>)爆热值近四倍。

三氨基胍硼氢盐通过释放自身的内能无需要添加任何氧化剂而燃烧,有正的生成焓,可直接作推进剂,也可与氧化剂如高氯酸钾,高氯酸铵,三氨基胍硝酸

盐<sup>[15]</sup>作为混合推进剂使用。

### 3.8 三氨基胍金属盐

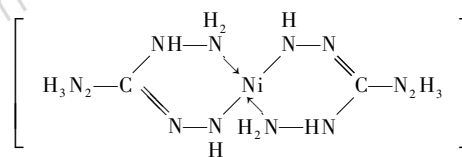
TAG 易与 Al、Mg、Be 等金属及 B 合成出高能量火箭燃料<sup>[20]</sup>,但目前还没有获得这方面的公开报道文献。

## 4 三氨基胍配合物

配合物是由金属离子、配体和外界离子相结合而形成的一类复杂化合物,而以含能材料为配体形成的、具有一定爆炸性能的配合物称为含能配合物<sup>[49]</sup>。含能配合物用结构通式 [ML<sub>n</sub>](X)<sub>m</sub> 来表示,式中, M 为中心离子, L 为配体, X 为外阴离子<sup>[50]</sup>。三氨基胍有三个端位氨基,都具有孤对电子,作为多齿配体能与中心离子形成多个配位键。由含能配合物的分子结构可以看出,在含能配合物中同时存在强氧化剂与可燃剂组分,使这类化合物具有潜在的易燃易爆的可能性,可用作军用、民用火工品、爆破器材等。

从公开的文献报道来看,三氨基胍作为配体的配合物主要有铜、镍的二齿配合物,并且着重研究的是这类化合物的磁性方面的性质<sup>[51-53]</sup>。

1949 年, Kai 等人<sup>[51]</sup>以三氨基胍盐酸盐、硝酸镍和氢氧化钠为原料制备了粉红色针状三氨基胍合镍(结构见 Scheme 21),两个端位氨基上的氮与中心离子配位,形成了两个六元环四配位的配合物。三氨基胍在强碱性条件下脱去一个质子变为负离子从而形成没有外界的配合物。该化合物在空气加热条件下不稳定,易被氧化,甚至发生爆燃。

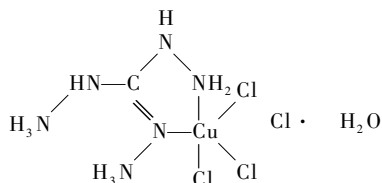


Scheme 21

1982 年, Savel'eva 等人<sup>[52]</sup>用三氨基胍硝酸盐和硝酸铜合成了以三氨基胍中性分子为配体的硝酸三氨基胍合铜。

三氨基胍除了以负离子及中性分子作为配体之外,还可以利用三氨基胍易质子化的特性将其转化成阳离子后作配体。2000 年, Zoya 等人<sup>[53]</sup>在浓盐酸作用下,用三氨基胍盐酸盐和氯化铜合成了一水合氯化三氨基胍合铜,结构见 Scheme 22。该配合物的配位方式是一端位氨基上的氮与碳氮双键上的氮与铜离子配位,形成了一个五元环、五配位的配合物。三氨基胍在强酸性条件下结合两个质子变为二价阳离子作为二齿配体。热分

析结果表明,该化合物在 40 °C 开始分解失去结晶水,然后在 110 °C 失去 2% 的质量,最大失重率出现在 150 °C。



Scheme 22

## 5 三氨基胍类化合物的发展

对已经获得的文献综合分析可以发现,三氨基胍系列化合物的制备方法、物理化学性能和爆炸性能及在含能材料中的应用具有以下特点:

(1) 合成工艺成熟,原料来源广泛,产率高;(2) 离子型化合物,分子的稳定性高;(3) 含氮量较高,整个分子具有高化学键能,普遍具有正生成焓;(4) 产气大,残渣少;(5) 主要气体产物为无毒的氮气、水、二氧化碳等;(6) 爆压、爆速高;(7) 撞击感度、摩擦感度高;(8) 可调节燃速,降低火焰温度等特点。

因此,三氨基胍化合物在含能材料方面具有良好的发展和应用前景。但是,三氨基胍在空气中不稳定,不易保存,主要以其盐形式存在,且国内还没有实现工业化生产<sup>[35]</sup>。三氨基胍盐的密度普遍不高,在  $1.5 \sim 1.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  之间,用于产气剂时感度相对较高、安全性差等。三氨基胍配合物研究较少,目前报道的只有铜和镍的配合物,在该方向上还有待于进一步深入研究。

### 参考文献:

- [1] 杨利. 富氮化合物化学及应用研究[D]. 北京:北京理工大学, 2002.
- [2] 王宏社,杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 196-203.  
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in synthesis and properties of nitrogen-rich compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196-203.
- [3] 雷永鹏,阳世清,徐松林,等. 新型气体发生剂用非叠氮化物可燃剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(6): 20-24.  
LEI Yong-peng, YANG Shi-qing, XU Song-lin, et al. Research progress of non-azide fuel for new gas generant[J]. *Chemical Propellant and Polymeric Materials*, 2006, 4(6): 20-24.
- [4] 余天祥,杨发福,杨海鸥,等. 三氨基胍叠氮酸盐的非水相合成研究[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 52-55.  
YU Tian-xiang, YANG Fa-fu, YANG Hai-ou, et al. Synthesis of triaminoguanidinium azide in non-aquious meium[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 52-55.
- [5] Benjamin L E. preparation of tiraminoguanidine[J]. *J Org Chem*, 1964, 29(12): 3729-3730.
- [6] Bracuti A J. 1,2,3-Triaminoguanidine nitrate[J]. *Acta Cryst*, 1979, B35: 760-761.
- [7] 邓康清,陶自成. 国外气体发生剂研制动向[J]. 固体火箭技术, 1996, 19(3): 34-40.  
DENG Kang-qing, TAO Zi-cheng. The new development on gas generator propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1996, 19(3): 34-40.
- [8] Oja P D, Walnut C. Method for the preparation of triaminoguanidine: USP 3226438[P], 1965.
- [9] 徐松林,阳世清,王云鹏. 四嗪类高氮含能材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(1): 14-19.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing, WANG Yun-peng. Research advances in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine[J]. *Chemical Propellant and Polymeric Materials*, 2007, 5(1): 14-19.
- [10] Grant L R. Triaminoguanidinium Salt of Tetranitroethane: USP 4113775[P], 1978.
- [11] 徐松林,阳世清,岳守体. 偶氮四唑三氨基胍盐的合成[J]. 合成化学, 2005, 13(5): 486-488.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis of bis-(triaminoguanidinium)-5,5'-azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2005, 13(5): 486-488.
- [12] 徐松林,阳世清. 三氨基硝酸胍的放大合成工艺及表征研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(3): 33-35.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing. Enlargement synthesis technology and characterization of triaminoguanidinium nitrate[J]. *Chemical Propellant and Polymeric Materials*, 2006, 4(3): 33-35.
- [13] Michael G, Thomas M. Potassium-, ammonium-, hydrazinium-, guanidinium-, aminoguanidinium-, diaminoguanidinium-, triaminoguanidinium- and melaminiumnitroformate-synthesis, characterization and energetic properties[J]. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2007, 633(7): 1006-1017.
- [14] Flanagan J E, Woodland H, Vernon E H. Cool burning gun propellants containing triaminoguanidine nitrate and cyclotetramethylene tetranitramine with ethyl cellulose binder: USP 3909323[P], 1975.
- [15] Goddard T P, Aptos C. Novel triaminoguanidine nitrate propellants: USP 4108697[P], 1978.
- [16] Eduard G, Peter S. Castable and/or pressable gas generating propellants: USP 5024708[P], 1991.
- [17] Bucerius K M, Karlsruhe P. Gas generating mixture containing copper diammine dinitrate: USP 5663524[P], 1997.
- [18] Naidu S R, Prabhakaran K V, Bhide N M. Thermal and spectroscopic studies on the decomposition of some aminoguanidine nitrates[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 61: 861-871.
- [19] Daniel R S, Verona N J. Preparation of triaminoguanidine compounds from dicyandiamide: USP3285958[P], 1966.
- [20] Picard J P. Process for preparation of triaminoguanidine and its salts: USP 3813439[P], 1974.
- [21] Rothgery E F. Process for producing triaminoguanidine nitrate and the high melting point product so produce: USP 4800232[P], 1989.
- [22] Kerry L W, Chester F C. Method of producing triaminoguanidine

- nitrate: USP 5041661 [P], 1991.
- [23] 王宏社, 杜志明. 烟火型气体发生剂研究进展[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 376-381.  
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in gas generating pyrotechnic composition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 376-381.
- [24] Sutton E S. Gas generator propellants for aerospace applications[C]// AIAA/SAE/ASME 15th Joint Propulsion Conference. Las Vegas, Nevada, 1979: AIAA-79-1325.
- [25] Helmy A M. GAP propellant for gas application[C]// AIAA/SAE/ASME/ASEE 23rd Joint Propulsion Conference. San Diego, California, 1987: AIAA-87-1725.
- [26] Kubota N, Takuo K. Combustion of GAP/HMX and GAP/TAGN energetic composite materials[J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 1997, (25): 86-91.
- [27] Damse R S, Amarjit S. High energy propellants for advanced gun ammunition based on RDX, GAP and TAGN compositions [J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 2007, 32(1): 52-60.
- [28] Flanagan J E, Woodland H, Vernon E H. Cool burning gun propellants containing triaminoguanidine nitrate and cyclotetramethylene tetranitramine with ethyl cellulose binder: USP 3909323 [P], 1975.
- [29] Walter S. Triaminoguanidine nitrate, a multilateral effective explosive [J]. *Explosivstoffe*, 1964, 12(9): 197-206.
- [30] Joseph F E, Woodland H. Triaminoguanidinium phosphate propellant additive: USP 4472214 [P], 1984.
- [31] 岳守体, 阳世清. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成与表征[J]. 合成化学, 2004, 12(2): 164-166.  
YUE Shou-ti, YANG Shi-qing. Synthesis and characterization of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2004, 12(2): 164-166.
- [32] 王伯周, 廉鹏, 刘愆, 等. 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪及其盐的合成工艺改进[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 352-354.  
WANG Bo-zhou, LIAN Peng, LIU Qian, et al. synthesis improment of 3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazine and its salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 352-354.
- [33] 王伯周, 廉鹏, 刘愆, 等. 富氮化合物 3,3'-偶氮双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)合成研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 15-18.  
WANG Bo-zhou, LIAN Peng, LIU Qian, et al. synthesis of rich-nitrogen compound of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 26(2): 15-18.
- [34] Niles E T, Danville. Process for preparing triaminoguanidinium azide: USP 3321494 [P], 1967.
- [35] 余天祥, 杨海鹰, 李常青. 离子交换法合成三氨基胍叠氮酸盐[J]. 含能材料, 1998, 6(2): 82-86.  
YU Tian-xiang, YANG Hai-ou, LI Chang-qing. Synthesis of triaminoguanidine azide by ion-exchange [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(2): 82-86.
- [36] John P J, Harold E, George A L. Solid composite propellant with autocondensation product of triaminoguanidinium azide as binder: USP 3844855 [P], 1974.
- [37] Frankel, Milton B D, Lionel A. Triaminoguanidine cyanofomate: USP 3981899 [P], 1976.
- [38] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 377-380.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing. Synthesis and properties of high-nitrogen energetic compounds based on azotetrazolate nonmetallic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 377-380.
- [39] Klapotke T M, Mayer M C, Alexander W M. New tetrazole based energetic materials [R]. Chicago: American Chemical Society, 2007.
- [40] Takaes E A, Norwalk. Triaminoguanidinium 5-aminotetrazolate and its preparation: USP 3354172 [P], 1967.
- [41] Torley R E, Wilton. Triaminoguanidinium salts of 5-vinyltetrazole polymers and a method for their preparation: USP 3397186 [P], 1968.
- [42] Hiskey M A, Nir G, James S R, et al. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate [J]. *J Energetic Materials*, 1998, 16: 119-127.
- [43] Chavez D E, Bryce T C, Michael H A, et al. New high-nitrogen materials based on nitroguanyl-tetrazines: Explosive properties, thermal decomposition and combustion studies [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 412-417.
- [44] Chavez D E, Michael A H, Richard G D. Novel high-nitrogen materials based on nitroguanyl-substituted tetrazines [J]. *Organic Letters*, 2004, 6(17): 2889-2891.
- [45] Wingborg N, Nikolaj L V. Triaminoguanidine dinitramide, TAGDN: Synthesis and characterization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(6): 314-318.
- [46] Anflo K, Gronland T A, Wingborg N. Development and testing of ADN-based monopropellants in small rocket engines [C]// AIAA 2000-3162, AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. Huntsville, A L, USA, 2000.
- [47] Carvalho D A, Bridgeport. triaminoguanidinium dicyanamide: USP 3405175 [P], 1968.
- [48] Goddard T P, Aptos. Bis-triaminoguanidine dehydrodecarboxylate process: USP 4130585 [P], 1978.
- [49] 张建国, 张同来, 张志刚, 等. 唑类杂环化合物及其配合物的研究概述[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 90-93.  
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, et al. A review on azotic heterocyclic compounds and their coordination compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 90-93.
- [50] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [51] Jensen K A, Borge N. Nickel compounds of aminoguanidine, diamino-guanidine and triaminoguanidine [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949(3): 481-486.
- [52] Savel'eva, Larionov S V, Ikorskii V N. Copper(II) nitrate complexes with di- and triaminoguanidine and their magnetic properties [J]. *Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskikh Nauk*, 1982(2): 89-92.
- [53] Saveleva Z A, Galina R V, Liliya S A. Synthesis and structure of a complex with the coordinated triaminoguanidinium ( $2^+$ ) ion,  $[Cu(TAGH_2)Cl_3]Cl \cdot H_2O$  [J]. *Polyhedron*, 2000, 17: 1737-1740.



- combustion ejection efficiency of boron-based fuel-rich propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004,27(3): 204-206.
- [8] 庞维强,张教强,胡松启,等. 团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响[J]. *火炸药学报*, 2006,29(3): 20-22.  
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, HU Song-qi, et al. The influence of agglomerated boron on burning rate of fuel-rich solid propellant. [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006,29(3): 20-22.
- [9] 武汉大学. 分析化学[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 165-166.
- [10] 曹喜焕. 硼粉中总硼含量的测定[J]. *推进技术*, 1996,17(5): 80-83.  
CAO Xi-huan. Determination of the total boron in boron powder [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1996,17(5): 80-83.
- [11] 吴婉娥,毛根旺,王英红,等. AP含量及粒度级配对含硼富燃推进剂压力指数的影响[J]. *固体火箭技术*, 2007,30(4): 332-334.  
WU Wan-e, MAO Gen-wang, WANG Ying-hong, et al. Effects of AP content and granularity gradation on pressure exponent of boron-based fuel-rich propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007,30(4): 332-334.

## Effect of Mg and Al Powders on Combustion Performance of Boron-based Fuel-rich Propellant and Oxidation Efficiency of Boron

WU Wan-e<sup>1,2</sup>, MAO Gen-wang<sup>1</sup>, LU Jun<sup>2</sup>, Guo Er-ling<sup>2</sup>, HU Jian<sup>2</sup>

(1. College of Astronautics, Northwestern Poly-technical University, Shaanxi 710075, China;  
2. Xi'an Research Inst. of Hi-Tech Hong Qing Town, Shaanxi 710025, China)

**Abstract:** In order to confirm the effect of Mg and Al powders on combustion performance and boron oxidation efficiency of boron-based fuel-rich propellant in gas generator, the burning rate of three types of propellants in different batches were studied at various pressures and the contents of boron trioxide ( $B_2O_3$ ) and total boron (B) in propellant combustion residues were determined by chemical method. The experimental results show that Mg content in propellant affects the combustion performances of propellant obviously. When the content of boron and total contents of Mg and Al in propellant are 30% and 6%, respectively, it was designed that the different ratios of Mg and Al in the propellant were as follows: the content of Mg is 0%, 3%, 6%, whereas, the content of Al corresponds to 6%, 3%, 0%, respectively. Burning rate and pressure exponent of the propellant increase with increasing of Mg powder content. The contents of  $B_2O_3$  in combustion residues are related to Mg content in propellant. When Mg content in propellant increase, the content of  $B_2O_3$  in combustion residues decrease; the efficiency of oxidized boron decrease with increasing of Mg content in the propellant and increasing of the combustion chamber pressure. Mg powder in the propellant can restrain the oxidation reaction of boron in the condensational state of the propellant and can increase the burning rate and pressure exponent for the boron-based fuel-rich propellant.

**Key words:** analytical chemistry; boron-based fuel-rich solid propellant; burning rate; boron powder; oxidation efficiency

(上接 457 页)

## Progress in Triaminoguanidine Energetic Compounds

AO Guo-jun, LIU Zhen-hua, ZHANG Tong-lai, YANG Li, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Triaminoguanidine is a kind of non-azide nitrogen-rich flammable compound, which has some advantages of high nitrogen, good thermal stability, and high positive formation enthalpy, etc. In order to provide references of developing the triaminoguanidine energetic compounds, the current situation about molecular structure feature, preparation, physicochemical properties, explosion characteristics and application of triaminoguanidine energetic compounds in energetic materials was reviewed with 53 references.

**Key words:** organic chemistry; triaminoguanidine; triaminoguanidine salt; triaminoguanidine coordination; energetic materials