

文章编号: 1006-9941(2010)05-0592-07

## 偶氮四唑非金属盐的研究进展

王 琼, 李吉祯, 蔚红建, 付小龙, 樊学忠, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 综述了国内外关于偶氮四唑铵盐(AZT)、偶氮四唑胍盐(GZT)和偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT)等偶氮四唑非金属盐的合成、性能及在推进剂、发射药和气体发生剂中的应用研究进展。TAGZT等偶氮四唑非金属盐具有降低推进剂燃温、提高推进剂燃速、成气量大和爆轰性能良好等优点, 预计在高能炸药、固体推进剂、发射药和气体发生剂中有良好的应用前景, GZT成气量大, 降温作用明显, 在气体发生剂和发射药中已展示良好的应用。

**关键词:** 有机化学; 偶氮四唑非金属盐; 合成; 应用; 研究进展; 固体推进剂

**中图分类号:** TJ55; O622.6

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.025

### 1 引 言

高氮含能材料具有生成焓高、燃速快、低信号特征等特点, 在气体发生剂、低特征信号推进剂、高能炸药和枪炮发射药中具有潜在优势, 已成为含能材料研究的一个重要方向<sup>[1-4]</sup>。美国科学委员会<sup>[5]</sup>认为高氮含能材料杂环分子的成功合成, 标志在高能、高安全性含能材料的合成上取得重大进展, 并将高氮含能材料的合成及应用列为中期发展目标。四唑是除了四嗪、呔啉类高氮含能材料之外的另一类重要的高氮含能材料, 将偶氮基引入四唑分子中不仅能增加氮含量, 且能提高生成焓<sup>[6-7]</sup>。偶氮四唑非金属盐与偶氮四唑金属盐相比, 不仅感度低且不易吸湿<sup>[8-9]</sup>; 与四嗪类化合物相比, 含氮量高、爆轰性能优异、工艺简单、合成步骤少、产率高<sup>[6,10]</sup>; 与1,1-二甲基-5,5-偶氮四唑等偶氮四唑衍生物相比, 含氮量和生成焓高、合成工艺简单、产率高<sup>[11]</sup>。多数偶氮四唑的非金属盐具有含氮量高、不易吸潮、生成焓高、感度低、成气量大和降温作用好等特点<sup>[12-13]</sup>, 是近年来国外研究较为广泛的含能材料。偶氮四唑非金属盐主要包括偶氮四唑铵盐(AZT)、偶氮四唑胍盐(GZT)、偶氮四唑氨基胍盐(AGZT)、偶氮四唑二氨基胍盐(DAGZT)、偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT)和偶氮四唑胍盐(HZT)等, 在推进剂、发射药和气体发生剂中显示出良好的应用前景。

收稿日期: 2009-12-30; 修回日期: 2010-03-09

作者简介: 王琼(1985-), 男, 硕士研究生, 从事固体推进剂配方设计等研究。e-mail: 0304140125@163.com

本文主要对 AZT、GZT、TAGZT 等偶氮四唑非金属盐的合成、性能及应用研究进展进行综述, 以为该类化合物的更广泛应用提供依据。

### 2 偶氮四唑非金属盐的研究进展

#### 2.1 偶氮四唑非金属盐的合成进展

偶氮四唑非金属盐主要通过偶氮四唑金属盐与相应的无机盐发生离子置换反应来制备。1998年, Hiskey等<sup>[1]</sup>在碱性条件下用高锰酸钾溶液将5-氨基四唑氧化成偶氮四唑钠盐或钾盐, 再在浓氨水条件下, 与氯化铵在30~35℃下反应得到AZT, 产率为95%; 与三氨基胍硝酸盐在80~90℃下反应得到TAGZT, 产率为83%; 与硝酸胍在80~90℃下反应得到GZT, 产率为95%。此合成工艺简单, 产率较高。

2001年, Hammerl等<sup>[14]</sup>将偶氮四唑钡盐与硫酸胍、水合胍于室温下反应, 所得产物经脱水制得偶氮四唑二胍盐(DHZT), 将偶氮四唑钡盐与硫酸胍在无水胍中反应制得偶氮四唑胍盐与二胍的结晶化合物。Hammerl等<sup>[15]</sup>用偶氮四唑钡盐与硫酸铵和硫酸胍反应合成AZT和HZT, 并用甲基铵的硫酸盐和甲基胍的硫酸盐(用甲基逐次取代铵离子和胍离子上的氢原子), 制得了相应的偶氮四唑一甲基铵盐(胍盐)、偶氮四唑二甲基铵盐(胍盐)、偶氮四唑三甲基铵盐, 并用偶氮四唑的银盐与三甲基胍的碘酸盐反应制得偶氮四唑三甲基胍盐。Hammerl等<sup>[16]</sup>还将偶氮四唑钡盐与乙烯胍、特丁基胍、乙烯二胍等的硫酸盐反应合成了偶氮四唑乙烯胍、偶氮四唑特丁基胍和偶氮四唑乙烯二

胂盐等系列偶氮四唑胂盐的衍生物。

2005年, Hammerl等<sup>[17]</sup>将叠氮基甲脒硝酸盐的溶液加入到70℃左右的偶氮四唑钠盐的水溶液中,经冷却结晶和洗涤后制得偶氮四唑叠氮基甲脒(AFZT),产率为85%,并制得了偶氮四唑氨基胍盐(AGZT)及其水合物(AGZTH),且首次制得了偶氮四唑二氨基胍盐(DAGZT)。

GZT、AGZTH能快速结晶并生成沉淀,DAGZT和TAGZT需要在-5℃条件下冷却一段时间才能结晶,AFZT和TAGZT的合成过程危险性较大,AFZT需要迅速过滤和洗涤,且要严格控制工艺温度,以免AFZT分解。从上述可知,虽然偶氮四唑非金属盐的合成工艺简单、条件温和、产率较高,但原料难得、操作不易控制,且合成普遍具有危险性,因此,偶氮四唑非金属盐合成放大困难。实现偶氮四唑非金属盐的规模放大合成是目前偶氮四唑非金属盐合成的重要内容之一。国外正在进行GZT<sup>[18]</sup>和TAGZT<sup>[19]</sup>规模放大合成,国内的国防科技大学<sup>[20-24]</sup>,西安近代化学研究所和北京理工大学<sup>[25-26]</sup>也先后完成了千克级的实验室放大合成。

### 3 偶氮四唑非金属盐的性能表征

#### 3.1 物化性能

TAGZT<sup>[27]</sup>的熔点为196℃,与高氯酸铵(AP)和端羟基聚丁二烯的相容性好,AZT和TAGZT的真空安定性好、燃速快,无烟、无残渣,可替代黑索今(RDX)应用于低特征信号推进剂中<sup>[4]</sup>,主要气体产物为N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>等,在气体发生剂中具有较大的应用潜力。

GZT在240℃时发生分解,具有燃温低、燃速高、成气量大等特点<sup>[3]</sup>,已被用于气体发生剂中。DHZT<sup>[28]</sup>的热安定性良好、感度较低,生成焓高达1150 kJ·mol<sup>-1</sup>,是目前氮含量和生成焓最高的化合物。系列偶氮四唑甲基取代铵盐(胂盐)<sup>[15]</sup>随着分子中甲基数目的增多,分解温度和爆轰性能降低,产物的分子质量增加。表1列出了几种偶氮四唑非金属盐的基本物化性能。

由表1可以知,几种偶氮四唑非金属盐的含氮量均在78%以上,高于四嗪及呋咱类等高氮含能化合物,成气量大,生成焓均在440 kJ·mol<sup>-1</sup>以上,均远高于奥克托今(HMX),其中TAGZT和HZT的生成焓最高,分别为1074.3 kJ·mol<sup>-1</sup>和1104.0 kJ·mol<sup>-1</sup>。AZT和TAGZT的分解热高于HMX,GZT、TAGZT和AZT等的分解温度均在200℃以上(偶氮四唑胂盐及

衍生物的分解温度普遍较低,均在200℃以下),热安定性较好。偶氮四唑非金属盐的密度普遍较低(1.6 g·cm<sup>-3</sup>左右),因此,提高密度是今后偶氮四唑类含能化合物合成的重要方向之一。

#### 3.2 爆炸性能

Hiskey<sup>[1]</sup>和徐松林等<sup>[20,22]</sup>分别计算了AZT、TAGZT和GZT单组分及与AP、二硝酰胺铵(AND)等高能组分形成的炸药体系的爆炸性能(见表2)。从表2可知,TAGZT/AP的爆速和爆压最大,分别为9610 m·s<sup>-1</sup>和36.26 GPa,其余偶氮四唑非金属盐的爆轰性能都较差,但与ADN、AP等高能物质混合后,爆炸性能有较大的改善。AZT、GZT和TAGZT与AP混合后爆速和爆压上升幅度最大,爆速计算值与HMX单质炸药相当,可见偶氮四唑非金属盐与高能高热值物质混合后可作为高能炸药使用(文献[17,1,20]报道的数据有差异,可能是因为选用的计算方法不同所致)。偶氮四唑非金属盐的C-J爆容远高于HMX,但爆温却远低于HMX的爆温,可知,偶氮四唑非金属盐用于枪炮发射药,不仅能提高做功能力,且能降低膛膛温度,降低炮管的烧蚀速度。

徐松林<sup>[20]</sup>等还计算了系列TAGZT炸药体系的爆热:TAGZT/ADN/B(21:59:19)共熔炸药体系的爆热为8237.2 J·g<sup>-1</sup>,TAGZT/ADN/Al(19:53:27)共熔炸药体系的爆热为8108.4 J·g<sup>-1</sup>(HMX的爆热为6190 J·g<sup>-1</sup>),可知,偶氮四唑非金属盐与高能物质如AND、B、Al等混合后可作为高能炸药使用。

#### 3.3 安全性能

HZT对冲击和摩擦不敏感,但快速加热能使其发生爆炸<sup>[29]</sup>,系列偶氮四唑甲基取代铵盐和偶氮四唑胂盐的衍生物<sup>[15-16]</sup>对摩擦、静电和撞击均钝感。几种偶氮四唑非金属盐的机械感度如表3。

由表2和表3可知,几种偶氮四唑非金属盐的撞击感度次序为:AGZTH < GZT < AGZT << DAGZT < TAGZT < AFZT。GZT和AGZT对撞击和摩擦都不敏感,GZT的感度与三氨基三硝基苯(TATB)的感度相当,但爆轰性能较差,单独作为炸药没有太大价值,但可以与其余的高能物质如ADN、B等化合物同时使用以改善其爆轰性能。GZT、AGZT、DAGZT和TAGZT的感度与阳离子上取代氨基的数目有关,随着取代氨基的数目增多,机械感度变大,说明偶氮四唑非金属盐阳离子中的氨基数目对撞击感度和摩擦感度有较大的影响。AFZT对撞击和摩擦均很敏感,可能是由于分子中的叠氮基本身的不安定性所引起,也可能是由于

叠氮基使得阳离子上的质子更容易离去而引起的。AZT 比 GZT 和 TAGZT 的感度高, 但与硝酸铵 (AN) 混合后, 摩擦感度与 GZT 相当, 撞击感度也较 TAGZT 低。TAGZT 的生成焓和爆速高, 成气量大, 但对撞击

和摩擦都较为敏感, 可以采用与 AZT 相同的处理思路, 与其余的含能物质混合, 改善其安全性能后用于推进剂或炸药体系中。

表 1 偶氮四唑非金属盐的基本物化性能<sup>[22]</sup>

Table 1 Properties of azotetrazolate organic salts

name	$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>	nitrogen content /%	$T_p$ /°C	vacuum stability /mL · g <sup>-1</sup>	heat of formation /kJ · mol <sup>-1</sup>	heat of decomposition /J · g <sup>-1</sup>	volume* /mL · g <sup>-1</sup>
AZT	1.530	83.97	220	0.54	443.5	1680	-
GZT	1.538	78.84	260	0.25	409.6	1173	975
TAGZT	1.602	82.32	212	0.21	1074.3	1994	1058
HZT	-	85.19	194	-	1104.0	1450	-
AGZT	1.559	80.2	222	-	631.2	505	999
DAGZT	1.580	80.9	206	-	852.7	667	1026
HMX	1.905	37.81	285	-	74	1345	-

Note: The temperature is 25 °C.

表 2 偶氮四唑非金属盐的爆炸性能<sup>[20,22]</sup>

Table 2 Explosion properties of azotetrazolate organic salts

name	mass ratio	detonation velocity /m · s <sup>-1</sup>	detonation pressure /GPa	C-J temperature /K	C-J volume /cm · g <sup>-1</sup>
AZT	-	8120	20.3	2664	0.522
HZT	-	6330	24.7	-	-
AFZT	-	(7201)	(21.56)	-	-
AGZTH	-	(6690)	(18.14)	-	-
AGZT	-	8511(6418)	21.2(16.56)	2510	0.521
DAGZT	-	9189(7045)	25.2(20.45)	2785	0.513
GZT	-	7508(6192)	16.9(15.4)	2214	0.523
TAGZT	-	9678(7654)	28.3(24.17)	2956	0.507
AZT/ADN	28.74 : 71.26	8816	28.96	-	-
GZT/ADN	24.66 : 75.34	8781	28.91	-	-
TAGZT/ADN	24.11 : 75.89	8898	29.89	-	-
AZT/AP	34.74 : 65.26	9189	31.76	-	-
GZT/AP	30.17 : 69.83	9171	31.75	-	-
TAGZT/AP	29.54 : 70.46	9610	36.26	-	-
HMX	-	9343	40.9	4861	0.396

Note: The data in the bracket cited from reference[17].

表 3 几种偶氮四唑盐的安全性能<sup>[17]</sup>

Table 3 Security properties of azotetrazolate organic salts

parameters	AZT	AZT/AN	GZT	AGZT	AGZTH	DAGZT	AFZT	TAGZT
fraction sensitivity/N	(4.4 kg)	(>36 kg)	>360 (>36 kg)	>360	>360	>360	12	60(8.4 kg)
impact sensitivity/J	(21.4 cm)	(39.5 cm)	32 (320 cm)	15	>40	4	3	4(25 cm)

Note: The data in the bracket cited from reference[1].

### 3.4 热行为

Sivabalan 等<sup>[30]</sup>研究了 AZT、GZT 和 TAGZT 三种

盐的热分解, DSC 实验表明上述三种盐的起始分解温度高于 180 °C, 具有良好的热稳定性。三种有机盐中

GZT 的峰温最高(261 °C),热稳定性最好,TAGZT 放热量最大。GZT 分解产物的红外分析结果显示,在气相产物中有  $\text{NH}_3$ 、HCN 和  $\text{NH}_2\text{CN}$  等存在。

张兴高等<sup>[24,31]</sup>利用 TG、DSC、快速热解红外和固体原位池详细研究了(TAGZT)的热分解过程,认为 TAGZT 热分解受成核和核生长过程控制(属局部化学反应类型<sup>[32]</sup>),分解反应机理服从 Avrami-Erofeev 方程,并推断出 TAGZT 的热分解历程:TAGZT 首先发生质子转移,形成不稳定的偶氮四唑和三氨基胍盐,在空气的作用下,三氨基胍中的 C—N 和 C=N 断裂,产生  $\text{NH}_3$ 、HCN、CO、 $\text{N}_2$  和 HNCN 等气相产物以及炭黑、 $\text{NH}_4\text{N}_3$  和 噻吩胺等凝聚相产物。Bryce 等人<sup>[33]</sup>也研究了 TAGZT 的热分解,发现 TAGZT 分解过程中,凝聚相释放的能量占总能量的 65%,认为 TAGZT 分解反应受凝聚相反应控制。产物分析结果表明,TAGZT 首先分解生成  $\text{NH}_2\text{CN}$ 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CNCN}$ 、 $\text{NH}_3$  和 HCN 等,最后形成  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和 C 等产物。

Hammerl 等<sup>[17]</sup>研究表明,GZT 和 TAGZT 的分解产物中有 HNCNH 生成,但没有检测到  $\text{HN}_3$  和 氨基胍  $\text{NH}_2\text{CN}$  等物质(与文献[24,30-31]报道的不同),而在 AFZT 的分解产物中检测到  $\text{HN}_3$ ,分析认为,AFZT 与 GZT 和 TAGZT 的分解历程不同,AFZT 受热时,阳离子自身反应先生成 5-氨基四唑,然后 5-氨基四唑和偶氮四唑阴离子继续分解生成  $\text{HN}_3$ 、 $\text{NH}_2\text{CN}$  和 HCN 等。

GZT 热分解的理论研究表明<sup>[34]</sup>,GZT 的分解途径为:首先分解为阴阳离子,接着阳离子失去质子,阴离子单环开裂,并认为 AGZT、DAGZT 和 TAGZT 等偶氮四唑非金属盐具有与 GZT 相同的分解历程。阳离子上的氨基数目影响其质子的离去难易程度,所以阳离子上的氨基数目影响偶氮四唑非金属盐的热分解,进而影响感度,且对撞击感度的影响明显高于对摩擦感度的影响。表 1 中 DSC 分解峰温与撞击感度大致呈线性关系,也可以佐证。

国外学者对偶氮四唑非金属盐单组分的分解历程研究得较为详细(有些结论也存在矛盾,可能是由于试样量等的影响),但对偶氮四唑非金属盐与推进剂主要组分如 HMX、RDX、AP、NC、NG、HTPB 等组成的混合物的热分解研究较少。偶氮四唑有机盐对推进剂主要组分热分解的影响和它们之间的相互作用还有待于进一步研究,以期为其实际应用提供参考。

## 4 偶氮四唑非金属盐的应用

### 4.1 在推进剂中的应用

Bryce 等<sup>[33]</sup>研究了 TAGZT 单体的燃速和激光点火性能,结果表明,TAGZT 在 1 MPa 下燃速高于  $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,略低于高燃速含能物质 3,3'-偶氮(6-氨基-S-四唑)氧化物(DAATO<sub>3.5</sub>)和 3,6-对(5-氨基四唑)-S-四唑(BTATz),压力指数为 0.672,低于 HMX,但是高于 DAATO<sub>3.5</sub> 和 BTATz。

Sivabalan 等<sup>[30]</sup>研究了 TAGZT 作为含能添加剂在复合改性推进剂(主要组成:27% NC,33.3% NG,7.2% 苯二甲酸二乙酯)中的应用,结果表明,添加 30% 的 TAGZT 的复合改性双基推进剂的安定性好,且在较高压强范围内(大于 6.9 MPa)比在 3~7 MPa 压强范围内提高燃速的能力更大。Flanagan<sup>[35]</sup>和 Walsh<sup>[36]</sup>等研究表明 TAGZT 也能明显提高硝酸推进剂的燃速。

Conner<sup>[37-40]</sup>等通过建立 TAGZT 的理论燃烧模型,预测了含 TAGZT 的硝酸推进剂的燃速随压力的变化,结果表明,在 0.1~10 MPa 压力范围内,TAGZT 能明显提高推进剂的燃速,且燃速和压力关系的理论预测与实验曲线基本吻合。

Menke<sup>[41-43]</sup>等研究了 GZT 对 AN/GAP、AN/polyGLYN 微烟推进剂的能量性能和燃烧性能的影响,结果发现 GZT 作为燃速调节剂,可以明显改善推进剂的燃烧性能,但当 GZT 的含量大于 5% 时,推进剂的能量显著降低,分析认为是由于 GZT 高的负氧平衡所致。

偶氮四唑非金属盐不仅能提高推进剂的燃速还能降低燃烧室的温度,研究表明<sup>[28]</sup>,含 GZT 的推进剂 7MPa 下的燃速大于  $63.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,而且使推进剂燃气温度降低了 10%~20%。Teague 等<sup>[44]</sup>在研究液氧/端羟基聚丁二烯的固液混合火箭发动机时,发现 GZT 和 AGZT 不仅使羽流温度从 1900 K 分别降到 1800 K 和 1650 K,而且使燃烧室的压强增大,有利于提高发动机的做功能力。

Menke 等<sup>[43]</sup>研究了 AN(>30%)/硝酸(<16%)/GZT(5%)推进体系的能量和燃烧性能,并在此基础上设计出钝感高能低特征信号推进剂:AN(44%)/CL-20(16%)/GZT(5%)/polyGLYN+NCO(11.4%)/TMETN(12%)/BTTN(10%)/MNA+2-NDPA(1%)/C(0.6%)。

该体系的比冲为  $240.4 \text{ s}$ , 燃速  $7.8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $7 \text{ MPa}$  下), 压力指数  $0.57$  ( $2 \sim 25 \text{ MPa}$ ), 且热稳定性好、机械感度较低。

从上述偶氮四唑非金属盐 GZT、AZT 和 TAGZT 在推进剂中的应用研究报道可知, 偶氮四唑非金属盐自身的燃速高, 能够提高推进剂的燃速, 改善硝酸胺推进剂的燃烧性能; 燃气洁净、燃温低, 不仅能用于空间推进系统中, 还能降低燃烧室的温度, 减少发动机的烧蚀变形, 且降温效果明显; 部分偶氮四唑非金属盐的感度低, 可以用于低感度、低特征信号推进剂中。但由于偶氮四唑有机盐均是高负氧平衡化合物, 用于传统的推进体系时, 使体系的氧平衡更低, 不利于推进剂组分的充分燃烧, 完全取代传统的氧化剂 RDX 或 AP 等在一定程度上反而会使推进剂的能量降低。由于偶氮四唑非金属盐中不含氧, 不是传统意义上的氧化剂, 开展 GZT、TAGZT 等偶氮四唑有机盐在推进剂中的应用研究时, 偶氮四唑非金属盐主要作为推进剂的何种组分是研究人员首先要考虑的。选择怎样的体系才能使偶氮四唑有机盐降低燃温、提高燃速的同时, 又利用高的生成焓来提高推进剂的能量是研究人员的又一重要课题。当粘合剂、增塑剂、氧化剂等推进剂主要组分都采用高氮含能物质时, 推进剂体系中的碳氢含量减少, 使得推进剂的氧需求量减少, 从而解决高氮含能化合物作为主要“氧化剂”用于推进剂中能量反而降低的问题。由于目前合成全氮化合物相当困难, 合成新型的高氮粘合剂、高氮增塑剂、高氮氧化剂, 发展新型的高氮推进体系成为一个较为可行的目标, 也可以将钝感的偶氮四唑非金属盐用于液体推进体系和冲压发动机用贫氧推进体系中。

#### 4.2 在其它领域中的应用

GZT 用于发射药中可降低炮膛温度, 减轻枪炮管的烧蚀和变形程度, 且燃烧产生的  $\text{N}_2$ , 还能抑制 CO 与枪管的反应<sup>[45]</sup>, 从而减少金属碳化物的生成, 降低更换炮管的频率。Leveritt 等<sup>[46]</sup> 研究表明 TAGZT 也可降低炮管的烧蚀速率。

含偶氮四唑非金属盐的气体发生剂燃烧性能好、燃速高、燃温低、燃气洁净、成气量大, 已应用于某些气体发生剂体系中。GZT/ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2/\text{V}_6\text{Mo}_{15}\text{O}_{60}$ <sup>[47]</sup> 气体发生剂的点火和燃烧性能良好, 该气体发生剂的压强由 30% 上升到 80% 的时间仅  $0.8 \text{ ms}$ , 在  $11.4 \text{ ms}$  内, 可产生  $74.6 \text{ MPa}$  的气体; GZT/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{V}_6\text{Mo}_{15}\text{O}_{60}$  体系<sup>[48]</sup> 的产气量可达  $500 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; GZT/

PSAN/ $\text{NQ}$ <sup>[49]</sup> 气体发生剂热稳定性和燃烧性能好, 成气量为  $900 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 气体转化率最高可达 97%。偶氮四唑非金属盐基气体发生剂不仅解决了传统的硝酸铵基非叠氮化钠气体发生剂的热不稳定性, 而且燃烧性能、气体成气量毒害性及其出口温度都有所改善, 综合性能明显提高。

从上述偶氮四唑非金属盐的应用可知, 国外对偶氮四唑非金属盐在推进剂和气体发生剂中的应用进行了大量的研究, 而国内关于偶氮四唑非金属盐的应用研究还未报道。开展新型偶氮四唑类化合物的合成及在其它领域中的应用也是高氮化合物研究领域中的重要内容之一。

## 5 结束语

偶氮四唑类化合物的研究主要集中于偶氮四唑金属盐、偶氮四唑非金属盐及偶氮四唑配合物。偶氮四唑非金属盐的氮含量高、生成焓高、热稳定性好、成气量大、燃气洁净, 但是密度普遍偏低。今后, 在合成上可以从以下两方面着手。首先, 合成新型的含偶氮四唑基的含能化合物: (1) 将一些高密度基团或张力环等引入到偶氮四唑中, 以提高其密度; (2) 合成含偶氮四唑基的新型含能增塑剂; (3) 将偶氮四唑基接入大分子中, 合成新型含能粘合剂。其次, 对性能优异的偶氮四唑化合物的合成路线进行改进, 缩短合成周期, 实现绿色、安全、规模合成。目前, 已有关于偶氮四唑含能配合物的合成及用于改善推进剂燃烧性能的相关报道, 关于含偶氮四唑基的增塑剂和粘合剂的合成暂无相关报道。

GZT 的燃温低, 燃速高, 成气量大, 已用于气体发生剂体系中, 但在推进剂和发射药中的研究相对较少, 关于 GZT 对推进剂主要组分热分解的影响等基础研究报道较少, GZT 的感度低, 燃气洁净, 燃温低, 可应用于发射药和低感度、低特征信号推进剂中。TAGZT 的爆轰性能好, 与其他高能物质混合后, 可以作为炸药使用, 但还未见报道。TAGZT 的应用研究主要集中在推进剂体系中, 在发射药和气体发生剂中的应用研究较少, TAGZT 的燃气洁净、燃温低, 成气量大, 可用于枪炮发射药和气体发生剂中。国外关于偶氮四唑非金属盐在推进剂和气体发生剂中的应用研究报道较多, 国内也正在开展偶氮四唑非金属盐的合成及应用研究, 但距离实际应用还有较大差距, 鉴于偶氮四唑非金属盐的优点, 有必要进一步开展研究。

## 参考文献:

- [1] Hiskey M, Goldman, Stine. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate[J]. *J Energetic Mater*, 1998, 16(2-3): 119-127.
- [2] Hiskey M, Chavez D, Son S, et al. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics[C]//Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar, July 16~21, USA, Colorado, 3-14. 2000.
- [3] Bucerius Klaus. Stable nitrogen-rich composition: US 5198046 [P]. 1993.
- [4] Hiskey M, Chavez D, Daud D, et al. propellant containing 3, 6-bis (1H-1, 2, 3, 4-tetrazol-5-yl-amin)-1, 2, 4, 5-triazine or salts thereof: US6458227 [P]. 2002.
- [5] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds[R]. NTIS NO: DE-2001-776133, 2001.
- [6] 阳世清, 岳守体. 国外四唑四唑类高氮含能化合物研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231-235.  
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231-235.
- [7] 阳世清, 徐松林, 雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 475-484.  
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-484.
- [8] Peng Yu-Lin, Wong Chi-Wung. Preparation guanidinium 5, 5'-azotetrazolate: US 5877300 [P]. 1999.
- [9] Hammerl A, Holl G, Klapotke T, et al. Salts of 5, 5'-azotetrazolate [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(4): 834-845
- [10] 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]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526-537.
- [11] 刘凤山. 1, 1-二甲基-5, 5'-偶氮四唑提高得率的研究[J]. 火炸药学报, 1990, 14(3): 17-19.  
LIU Feng-shan. Improvement on the synthesis of 1, 1-dimethyl-5, 5'-azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1990, 14(3): 17-19.
- [12] 张兴高, 朱慧, 张炜, 等. 高氮化合物在含能材料中的应用研究进展[J]. 含能材料, 2004(增刊): 48-53.  
ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, ZHANG Wei, et al. Application development of poly-nitrogen compounds in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 48-53.
- [13] 贝茨. 起爆药中四唑类的潜力[J]. 火工品, 1988, 34(1): 42-47.  
BEI Ci. The application of tetrazole in initiator [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1988, 34(1): 42-47.
- [14] Hammerl A, Klapotke T M, Noth H, et al.  $[\text{N}_2\text{H}_5]^{2+}[\text{N}_4\text{C-N}=\text{N-CN}_4]^{2-}$ : A new high-nitrogen high-energetic material [J]. *Inorg Chem*, 2001, 40(14): 3570-3575.
- [15] Hammerl A, Holl G, Kaiser M, et al. Methylated ammonium and hydrazinium salts of 5, 5'-azotetrazolate [J]. *Naturforsch*, 2001, 56: 847-856.
- [16] Hammerl A, Holl G, Kaiser M, et al. New hydrazinium salts of 5, 5'-azotetrazolate [J]. *Naturforsch*, 2001, 56: 857-870.
- [17] Hammerl A, Michael A Hiskey, Gerhard Holl, et al. Azidoformamidinium and guanidinium 5, 5'-azotetrazolate salts [J]. *Chem Mater*, 2005, 17(14): 3784-3793.
- [18] Shannon M, Lenahan, Jerry S Salan. Improvements in the synthesis of guanidinium azotetrazolate (GuZT) [DB/OL]. Naval Surface Warfare Center, Indian Head Division Indian head, MD. <http://ematerials.org/GUZTAICHe.pdf>.
- [19] Chris Radack, Jerry Salan, Shannon Lenahan. Bis triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGzT) scale up and production [DB/OL]. Naval Surface Warfare Center, Indian Head Division Indian head, MD. <http://ematerials.org/TAGZT.pdf>.
- [20] 徐松林. 高氮含能化合物的合成放大机炸药性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学硕士论文, 2005.  
XU Song-lin. Synthesis, scale-up of high nitrogen energetic compounds and study on the performance of high nitrogen-based explosive [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005.
- [21] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑三胍盐的合成与表征[J]. 合成化学, 2005, 13(5): 486-488.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing. Synthesis and characterization of triaminoguanidinium azotetrazolate [J]. *Synthesis Chemistry*, 2005, 13(5): 486-488.
- [22] 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): 377-340.  
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): 377-340.
- [23] 徐松林, 阳世清, 岳守体. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 52-55.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from azotetrazolate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52-55.
- [24] 张兴高. 高氮化合物的合成及其含能材料热分解研究[D]. 长沙: 国防科技大学硕士论文, 2005.  
ZHANG Xin-gao. Synthesis and thermal decomposition of high-nitrogen compounds [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005.
- [25] 何春林, 杜志明, 从晓明. 偶氮四唑二胍盐的表征及性能研究[C]//第四届全国化学推进剂学术交流会, 河南, 洛阳, 2009.  
HE Chun-lin, DU Zhi-ming, CONG Xiao-ming. The characterization and properties of GZT [C]//The Forth Conference of Chemical Propulsion, Luoyang, 2009.
- [26] 王义惠, 杜志明, 何春林. 偶氮四唑二胍盐的合成优化与性能表征[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 581-584.  
WANG Yi-hui, DU Zhi-ming, HE Chun-lin. Synthesis and characterization of GZT [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 581-584.
- [27] 王宏社, 杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 196-199.  
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): 196-199.
- [28] Yeu-Cherng Lu, Paul-Wierenga. Advanced propellant/additive development for fire suppressing gas generators [C]//Proceedings of Halon Options Technical Working Conference, 2000, 361-370.
- [29] Talawar M, Sivabalana R, Senthilkumar N, et al. Synthesis, characterization and thermal studies on furazan-and tetrazine-based

- high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, A113, 2004: 11 – 25.
- [30] Sivabalan R, Talawar M B. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78: 781 – 792.
- [31] ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Study on thermal decomposition characteristics of high- nitrogen energetic compounds[C] // 39st ICT, 2008.
- [32] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 194 – 195.
- LIU Zi-ru. Thermal Analysis for Energetic Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 194 – 195.
- [33] Bryce C Tappan, Arif N Ali, Steven F Son, et al. Decomposition and ignition of the high- nitrogen compound triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGZT) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(3): 163 – 168.
- [34] Min-hsien LIU, Sou-Rocheng, Ken-fa CHENG. Kinetics of decomposition pathways of an energetic GZT molecule [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2008, 108: 482 – 486.
- [35] Flanagan, Frankel, Woolery. HMX combustion modification[R]. AFRPL TR84-044, 1984.
- [36] Walsh, Knott. High-nitrogen burning rate modifiers for gun propellants[C] // 32rd JANNAF Propellant and Explosives Development and Characterization Subcommittee Meeting, Seattle, Washionton, 2004, JSC CD-34.
- [37] Conner C, William R. Combustion model for TAGZT and TAGZT mixtures[C] // International Annual Conference of ICT, 2008.
- [38] Conner Anderson. Predicted burning rate enhancement by TAGZT in the combustion of nitrate ester propellants[C] // 34nd JANNAF Propellant and Explosives Development and Characterization Subcommittee Meeting, Reno, NV, 2007.
- [39] Anderson. Two-phase combustion model with detailed chemistry for TAGZT [C] // 41st JANNAF Combustion Subcommittee Meeting, San Diego, CA, Washionton, 2006, CS-3C-4.
- [40] Conner Anderson. Modeling the combustion of JA2 and solid propellants of similar composition[C] // 32nd Int Symp Combust 2008. WCP Workshop on Combustion and Propulsion, Lerici, Italy, 2003.
- [42] Klaus M, Gerhand G, Michaels, et al. Burning rate enhancement of AN-propellants by TAGN and GZT[C] // International Annual Conference of ICT, 2003.
- [43] Menke K, Bohn M, Kempa P B, et al. AN/PolyGLYN propellants-minimum smoke propellants with reduced sensitivity[C] // 37st International Annual Conference of ICT, 2006.
- [44] Teague W, Wright A. Effect of energetic fuel additives on the temperature of hybrid rocket combustion[R]. AIAA99-31027.
- [45] 胡鸣怡. 多功能炸药[J]. *核武器与高技术*, 2003(4): 53 – 58.
- HU Ming-yi. Multi-function explosive[J]. *Nuclear Weapons and High-Tech*, 2003(4): 53 – 58.
- [46] Leveritt C S, Michienzi Brant. High-energy gun propellants containing high-nitrogen modifiers [C] // 33rd JANNAF Propellant and Explosives Development and Characterization Subcommittee Meeting, Design, Florida, 2006, JSC CD-42.
- [47] Klaus Martin, Bucerius, Karlsruhe, et al. Gas generating mixture containing copper diammine dinitrate; US 5663524[P]. 1997.
- [48] Schmid H Norbert Eisenreich. Investigation of a two-stage airbag module with azide-free gas generators [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 230 – 235.
- [49] Khandhadia P S, Burns S P. Thermally stable nonazide auto motive air-bag propellants; US 6306232[P]. 2001.

## Review on Azotetrazolate Nonmetal Salts

WANG Qiong, LI Ji-zhen, YU Hong-jian, FU Xiao-long, FAN Xue-zhong, JI Yue-ping

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The properties and the developments of syntheses and applications in propellants and gas generators of energetic materials (ammonium azotetrazolate (AZT), guanidinium azotetrazolate (GZT), triaminoguanidinium azotetrazolate (TAGZT) and so on) were summarized. TAGZT with the advantages of reducing the combusting temperature, enhancing the burning rate of the propellant, producing a lot of gases and exhibiting good detonating performances is supposed to be widely used in the field of explosives, propellants and gas generators. GZT with the advantages of reducing the combusting temperature and producing a lot of gases has been widely used in gas generators.

**Key words:** organic chemistry; azotetrazolate; synthesis; application; development of research; propellant

**CLC number:** TJ55; O622.6

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.025