

文章编号: 1006-9941(2012)06-0726-05

# 环保起爆药四(5-硝基四唑)·二水合铁(II)化钠的合成和特性

朱雅红, 盛涤伦, 王燕兰, 陈利魁, 杨斌, 蒲彦利

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 以5-硝基四唑钠和氯化亚铁为原料, 在98~100℃、回流3h的条件下得到橘黄色四(5-硝基四唑)·二水合铁化钠(NaFeNT)产物, 利用元素分析、扫描电镜和能谱、红外分析等方法表征了其结构。研究了NaFeNT的热性能(DSC、爆发点)、安定性(吸湿性、真空安定性)、爆炸性能(爆热、比容、爆速、撞击、摩擦、火焰、静电感度)和废水处理办法。结果表明: NaFeNT放热峰温度为258℃, 5s延滞期爆发温度为278℃, 30℃/120h条件下吸湿增重3.58%, 100℃/连续40h/真空状态下放气量为0.17 mL·g<sup>-1</sup>, 爆热、爆速和比容分别为3929 J·g<sup>-1</sup>、5550 m·s<sup>-1</sup>和506 mL·g<sup>-1</sup>。撞击感度低于高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)、叠氮化铅(LA)和斯蒂芬酸铅(LTNR); 摩擦感度高于BNCP、LA和LTNR, 2cm时火焰感度为76%, 静电感度较钝感。

**关键词:** 有机化学; 起爆药; 四(5-硝基四唑)·二水合铁化钠; 环保; 合成; 性能

**中图分类号:** TJ55; TQ536; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.014

## 1 引言

起爆药是最敏感的化学能源, 具有高敏感、高瞬发、高功率的特点。作为火工品的初始装药, 当受到外界较小的初始冲能如火焰、撞击、摩擦、针刺等激发时, 会产生爆轰而引发下一级装药。现役起爆药叠氮化铅(LA)和斯蒂芬酸铅(LTNR)作为雷汞的替代品在火工品中已服役近百年, 随着国民经济的发展和环保意识的加强, 军工行业每年大量生产和使用含铅起爆药对人员和环境造成的污染已不容忽视。虽然许多国家科研机构都在积极地进行着大量的环保起爆药研究工作, 但由于环保起爆药不仅要求具有起爆药特征高感度、小药量等特点, 又要具有不含有毒金属Pb、Ba等和腐蚀性Cl<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>等环保特点, 因此目前合成的许多候选起爆药很少兼具上述所有的优点, 有的起爆药含有ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>(如1,5-Diaminotetrazole, Fe(II) perchlorate complex, 1,5-Diaminotetrazole, Cu(II) perchlorate comp, Trans-tetraamminediazido-cobalt(III) perchlorate), 有的起爆药流散性较差(如Copper(II) 5-nitrotetrazole), 有的起爆威力较小(如Bis-furoxano-nitrophenol(KBFNP), Diazido-nitramino-s-tria-

zine, Rb, Diazido-nitramino-s-triazine, Cs)<sup>[1]</sup>, 环保起爆药的设计和合成仍然是目前需要突破的技术难点。

四(5-硝基四唑)·二水合铁化钠(NaFeNT)是以铁元素为中心离子, 四个5-硝基四唑(NT<sup>-</sup>)为配体构成总电荷数为负二价的配阴离子, 外围结合两个钠离子形成配合物。NaFeNT含有四个NT<sup>-</sup>, NT<sup>-</sup>配体的优点在于高含氮量、高生成焓及类苯结构大π键, 具有高化学潜能、钝感的性质, 高氮、低碳氢含量具有容易达到氧平衡, 能量密度较高的性质, 是一种具潜力的含能材料配体<sup>[2-8]</sup>; NaFeNT配位中心为铁离子, 与传统起爆药LA、LTNR相比不含重金属铅, 而且结构中不含ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 作为一种绿色、环保的含能材料受到关注<sup>[9-10]</sup>。

本工作探索了新型环保起爆药NaFeNT的合成方法, 表征了其结构, 并对其性能进行了研究。

## 2 实验

### 2.1 试剂和仪器

主要试剂: FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O和无水乙醇均为分析纯, 5-硝基四唑钠(NaNT)为实验室自制。

主要仪器: 日本KEYENCE VHX-100数码视频显微镜, 德国Elementar公司Vario EL III型元素分析仪, 英国牛津仪器公司INCA-300能量色散谱仪(分辨率129 eV, 元素分析范围Be<sup>4</sup>~U<sup>92</sup>), 美国尼高力公司Magna-760傅立叶红外光谱仪(KBr压片, 扫描范围4000~400 cm<sup>-1</sup>), 美国TA公司Q1000型DSC分析仪(N<sub>2</sub>气

收稿日期: 2011-09-13; 修回日期: 2011-11-30

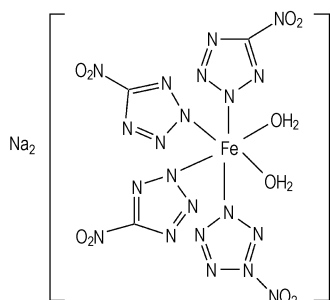
基金项目: 总装备部基金项目资助(预2008809)

作者简介: 朱雅红(1971-), 女, 高级工程师, 主要从事新型火工药剂的研究。e-mail: wwzyhmm@126.com

氛,流速为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2.2 合成原理

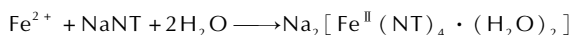
NaFeNT 的化学结构式见 Scheme 1。



Scheme 1

可见,NaFeNT 分子式中仅含 Na、Fe、C、H、O、N 六种元素,与常规起爆药 LA、LTNR 等相比,不含 Pb、Hg 等重金属,对人体和环境不产生危害,具有环保的特征,其合成是通过一步反应完成的。将 5-NaNT 水溶液加入到  $\text{Fe}^{2+}$  溶液中,在一定温度下反应一定时间,即可得到起爆药 NaFeNT。

反应方程式:



合成 NaFeNT 是典型的引入阴离子反应。反应特点是  $\text{Fe}^{2+}$  作为配位中心,与四个  $\text{NT}^-$  和两个  $\text{H}_2\text{O}$  形成六配位的配阴离子配合物,在反应过程中需引入四个大的  $\text{NT}^-$  配位体到中心金属离子  $\text{Fe}^{2+}$  上,形成一个带两个负电荷的四(5-硝基四唑)·二水合铁配阴离子,需通过投料比和反应过程的控制方可得到合格 NaFeNT 产物。

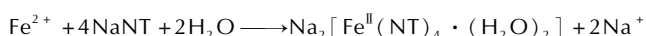
## 2.3 实验步骤

NaFeNT 的合成是通过 NaNT 与  $\text{Fe}^{2+}$  反应得到,含  $\text{Fe}^{2+}$  原材料可选用  $\text{FeCl}_2$  或  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ 。

原材料准备:  $\text{FeCl}_2$  溶液 12 g, 0.06 mol  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$  溶液 22 g, 0.06 mol  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于 220 mL 蒸馏水中; NaNT 溶液 42 g, 0.24 mol  $\text{NaNT} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 380 mL 蒸馏水中。

实验步骤与现象: 在三口烧瓶中,搅拌下,将 NaNT 溶液滴加到  $\text{FeCl}_2$  (或  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ ) 溶液中,有橘黄色沉淀物生成,  $98 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$  回流 2 ~ 4 h, 停止搅拌,静置,自然降温至室温。过滤,用水洗涤 2 次,甲醇洗涤 1 次,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干。得橘黄色粉状固体,得率为 65% ~ 70%。

反应方程式:



本实验采用  $\text{FeCl}_2$  为原料合成 NaFeNT,在合成过

程中关键是配位数量的控制,通过反应温度、反应时间、投料顺序和加料温度等试验条件的控制可以得到合格 NaFeNT 产物。通过反复试验,确定合成工艺为: 反应温度为  $98 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 物料配比为  $n(\text{NaNT}) : n(\text{FeCl}_2) = 4 : 1$ ; 加料顺序为  $\text{FeCl}_2$  溶液为底液,NaNT 溶液为滴液; 加料温度为  $50 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 回流反应时间为 3 h。通过上述工艺控制可得到 NaFeNT 合格产品,产率达 68%。

## 2.4 废水处理

合成起爆药过程中,生产废水的处理也是重要环节之一。起爆药 NaFeNT 合成过程中产生的废水、母液通过碱液煮解法进行销爆。具体方法: 将废水集中,加入 10% ~ 15% NaOH 溶液,间接加热煮沸 30 min 以上,至废水清亮,滤去  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。反应方程式为:



环保起爆药 NaFeNT 分子结构中不含有毒有害元素,将原材料  $\text{FeCl}_2$  和 NaNT 经过一定的工艺制备而得,结构中不含铅元素,从源头上不会造成铅危害。其次,NaFeNT 生产过程不产生有毒有害物质,合成步骤简单,废水仅用 NaOH 分解即可成为无色清液和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀,对环境 and 人体不会造成危害。

## 3 结果与分析

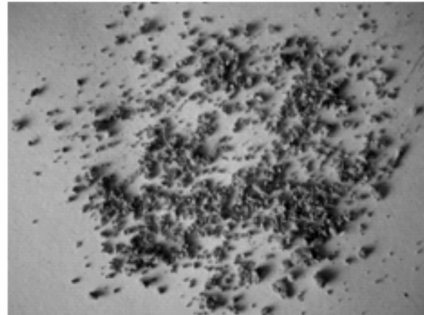
### 3.1 结晶形貌

NaFeNT 是以  $\text{Fe}^{2+}$  为中心离子,配体为 4 个  $\text{NT}^-$  和 2 个  $\text{H}_2\text{O}$ , 外围阳离子为 2 个  $\text{Na}^+$  的配阴离子配合物,经过化学合成出的 NaFeNT 为橘黄色粉末。通过视频显微镜观察,NaFeNT 为  $3 \sim 6 \text{ } \mu\text{m}$  的黄色针状结晶,其外观照片和视频显微镜照片如图 1 所示。

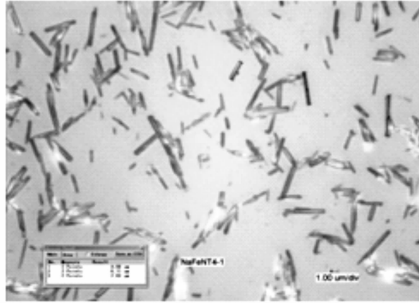
### 3.2 元素含量和红外分析

NaFeNT 的分子式为  $\text{Na}_2\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_{10}\text{N}_{20}$ , 分子量为 594。C、H、N 理论含量分别为 8.08%、0.67%、47.14%, 元素分析实测值分别为 9.02%、1.75%、41.93%, 理论值与实测值相符,表明所得产物为目标化合物。

NaFeNT 的能量色散谱分析结果如图 2 所示。Na、Fe、C、O、N 理论含量分别为 3.87%、9.39%、8.08%、26.94%、47.14%, 实测值分别为 4.84%、13.37%、17.32%、26.72%、37.06%。这说明,NaFeNT 具有高氮低碳的特点,能谱只能对样品中元素进行定性分析,实测值和理论含量会有一些偏差。



a. appearance of NaFeNT( ×1)



b. video microscopy of NaFeNT( ×1000)

图1 NaFeNT的外观照片和视频显微镜照片

Fig.1 The picture of NaFeNT

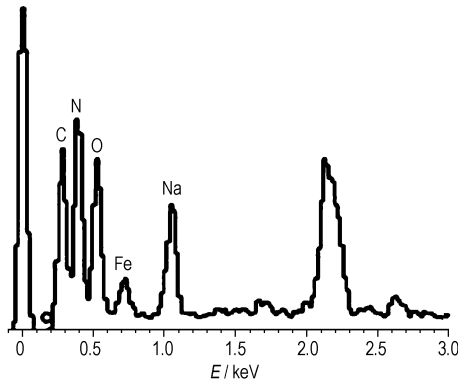


图2 NaFeNT的能谱分析图

Fig.2 Energy dispersive spectrum analysis of NaFeNT

依据 GB/T6040-2002 对 NaFeNT 进行红外分析,如图 3 所示。可以看出,3531, 3479  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{H}_2\text{O}$  的振动带,1566, 1453, 1434  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{NO}_2$  的振动带,1332, 1264, 1066, 844, 666  $\text{cm}^{-1}$  四唑的振动带。通过分析可知,合成的化合物中含有水、硝基和四唑官能团。

### 3.3 DSC 和爆点

DSC 分析中分解峰峰温和放热速率是评价起爆药耐热性能和起爆性能的一项重要参数。NaFeNT 的 DSC 分析图谱如图 4 所示,可以看出,在未达到分解温度以前,比较平稳,只是存在一个吸热峰,起始点

133  $^{\circ}\text{C}$ , 峰值 156  $^{\circ}\text{C}$ , 这是 NaFeNT 中脱去  $\text{H}_2\text{O}$  分子所产生的吸热峰。NaFeNT 初始放热温度为 247  $^{\circ}\text{C}$ , 放热峰温位于 258  $^{\circ}\text{C}$ , 放热量为 25.22  $\text{mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ , 分解放热峰型尖锐, 温度跨度小, 放热量大, 出现突变现象, 表示 NaFeNT 在 247 ~ 263  $^{\circ}\text{C}$  温度范围内发生了剧烈的放热分解反应, 具有起爆药的基本特征, NaFeNT 的 DSC 放热分解峰温度低于 LTNR、BNCP 和 LA (测试方法与 NaFeNT 相同) (见表 1)。

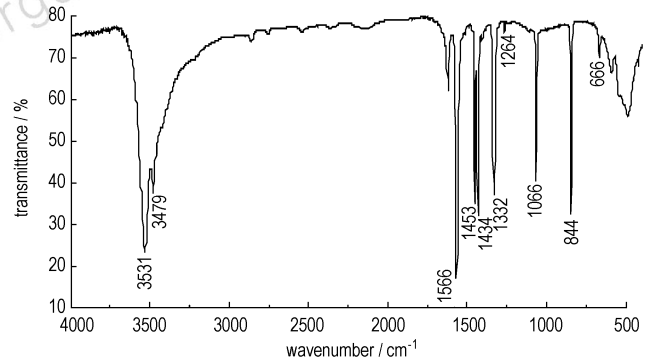
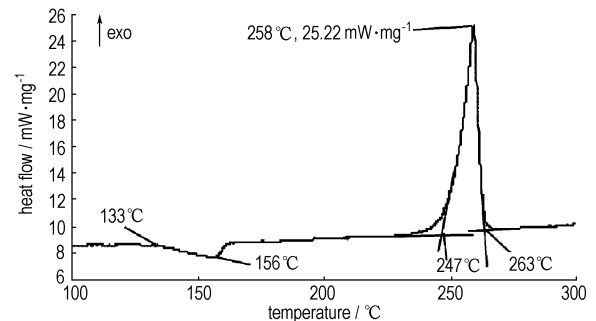


图3 NaFeNT的红外图谱

Fig.3 FTIR spectra of NaFeNT

图4 NaFeNT的DSC曲线(10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )Fig.4 DSC curve of NaFeNT (10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

5 s 延滞期爆点点是评价起爆药耐热性能的另一重要参数。按 GJB5891.20-2006《起爆药爆点测定 5 s 滞期法》, 测定了 NaFeNT 的 5 s 延滞期爆点, 与其他起爆药 (按 GJB5891.20-2006 测定) 的对比见表 1。可以看出, NaFeNT 的 5 s 延滞期爆点略高于 LTNR, 低于 BNCP 和 LA。

表1 NaFeNT及其相关药剂的热分解温度

Table 1 The thermal decomposition of NaFeNT and some primary explosives

| testing items                              | NaFeNT | BNCP | LA  | LTNR |
|--|--------|------|-----|------|
| 5 s explosion point/ $^{\circ}\text{C}$    | 278    | 362  | 327 | 268  |
| peak temperature/ $^{\circ}\text{C}$ (DSC) | 258    | 298  | 336 | 295  |

### 3.4 吸湿性和真空安定性

吸湿性和真空安定性是评价药剂贮存安定性和使用可靠性的技术指标。吸湿性的大小不仅影响起爆药和火工品的贮存安定性,而且影响起爆药的流散性。真空安定性是反映药剂在贮存过程中分解的难易程度,决定药剂有无实用价值。按 GJB5891.9-2006《吸湿性测定》,测定 NaFeNT 在 30 °C 条件下吸湿 120 h,吸湿增重为 3.58%,说明 NaFeNT 的耐吸湿性略差,有待进一步改善。按 GJB5891.12-2006《火工药剂真空安定性试验压力传感器法》,测定 NaFeNT 在 100 °C、连续 40 h、真空状态下,放气量仅为 0.17 mL·g<sup>-1</sup>,说明 NaFeNT 的真空安定性良好。

### 3.5 爆热、比容及爆速

分别按 GJB5891.29-2006《燃烧热和爆热测定恒温法》、GJB5891.30-2006《气体比容测定压力传感器法》和 GJB5891.21-2006《火工药剂起爆药爆速测定》,测定 NaFeNT 的爆热、气体比容和爆速,将测试结果与起爆药 BNCP、LA 和 LTNR(按 GJB5891.29-2006、GJB5891.30-2006、GJB5891.21-2006 测定)比较,爆速测试中药柱直径为 4.6 mm,结果见表 2。由表 2 可知,NaFeNT 的爆热和爆速明显高于 LA 和 LTNR,略低于 BNCP,NaFeNT 比容大于 BNCP、LA 和 LTNR,这与 NaFeNT 分子中含有四个四唑配体的结构一致。

表 2 NaFeNT 的性能与其它起爆药的对比

Table 2 Comparison of properties of NaFeNT with some primary explosives

| testing items                         | NaFeNT         | BNCP           | LA             | LTNR           |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| explosion heat/J·g <sup>-1</sup>      | 3929           | 4378           | 1536           | 1864           |
| specific volume/mL·g <sup>-1</sup>    | 506            | 487            | 308            | 368            |
| detonation velocity/m·s <sup>-1</sup> | 5550<br>(1.80) | 6233<br>(1.82) | 4070<br>(2.00) | 4900<br>(2.60) |

Note: The data in the brackets are density.

### 3.6 感度

感度是评价起爆药安全性和使用性不可缺少的技术指标。分别按照 GJB5891.22-2006《机械撞击感度试验》和 GJB5891.24-2006《摩擦感度试验》,测定 NaFeNT 的撞击和摩擦感度,并与其它起爆药(按 GJB5891.22-2006 和 GJB5891.24-2006 测定)进行比较,见表 3。撞击感度试验条件为 800 g 落锤,20 mg 药量,试验数 36 发。摩擦感度试验条件为摆锤摆角 70°,表压 1.23 MPa,药量 20 mg,试验分 2 组,

每组 25 发。由表 3 可见,NaFeNT 的撞击感度为 17.4 cm,低于 BNCP、LA 和 LTNR,摩擦感度为 76%,高于 BNCP、LA 和 LTNR。

表 3 NaFeNT 及其它起爆药的感度特性

Table 3 Sensitivity properties of NaFeNT and some primary explosives

| testing items                      | NaFeNT        | BNCP          | LA            | LTNR          |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $H_{50}^1/cm$                      | 17.4          | 10.6          | 4.0           | 10.3          |
| explosion percent <sup>2)</sup> /% | 76<br>(76,76) | 24<br>(28,20) | 64<br>(72,56) | 52<br>(48,56) |

Note: 1) impact sensitivity (the average of two value in brackets);  
2) friction sensitivity.

按照 GJB5891.25-2006《火焰感度试验》,测定 NaFeNT 的火焰感度。药量 20 mg,2 cm 时 NaFeNT 的火焰感度为 76%。按照 GJB5891.27-2006《静电火花感度试验》,测定 NaFeNT 的静电感度,静电感度试验条件为正极,电极间隙 1.0 mm,电容 0.22 μF,串联电阻 120 kΩ,充电电压 7.0 kV,单次药量 25 mg,试验数 30 发,0% 发火;负极,电极间隙 1.0 mm,电容 0.22 μF,串联电阻 120 kΩ,充电电压 7.0 kV,单次药量 25 mg,试验数 30 发,0% 发火。上述结果表明,NaFeNT 的火焰感度适中而静电感度较钝感。

## 4 结 论

(1) 以 FeCl<sub>2</sub> 和 NaNT 为原料,合成出起爆药四(5-硝基四唑)·二水合铁化钠(NaFeNT),外观为橘黄色粉末,得率 68%。NaFeNT 结构中不含重金属元素,合成步骤简单,废水易处理。

(2) NaFeNT 的安定性良好,100 °C/连续 40 h/真空状态下放气量仅为 0.17 mL·g<sup>-1</sup>。吸湿性有待进一步改善,30 °C/120 h 条件下吸湿增重 3.58%。

(3) DSC 放热峰温度 258 °C,5 s 延滞期爆发点为 278 °C。爆热、爆速和比容分别为 3929 J·g<sup>-1</sup>、5550 m·s<sup>-1</sup> 和 506 mL·g<sup>-1</sup>,均高于 LA 和 LTNR。

(4) NaFeNT 的撞击感度低于 BNCP、LA 和 LTNR,摩擦感度高于 BNCP、LA 和 LTNR,2 cm 时火焰感度为 76%,静电感度较钝感。

### 参考文献:

- [1] Fronbarger J, Williams M, Armstrong K, et al. Evaluation of lead free primary [C] // 49th Annual Fuze Conference Explosives, WA, 2005.
- [2] Sivabalan R, Anniyappan M, Pawar S J, et al. Synthesis, charac-

- terization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, A137: 672–680.
- [3] Ilyushin M A, Tselinsky I V, Zhilin A Yu, et al. Coordination complexes as inorganic explosives for initiation systems[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 15–19.
- [4] Thomas M K, Carles M S, Jan M W. Alkali metal 5-nitrotetrazolate salts: prospective replacements for service lead (II) azide in explosive initiators[J]. *Dalton Trans*, 2008 Dec. 7: (45): 6372–6380.
- [5] Fronabarger J W, Williams M D, Sandorn W B. Lead-free primary explosive composition and method of preparation: WO, 2008/048351 A2[P]. 24 Apr. 2008.
- [6] My Hang V H. Explosive complexes; US, 2008/0200688 A1 [P]. Aug. 21 2008.
- [7] 蒲彦利, 盛涤伦, 朱雅红, 等. 新型起爆药 5-硝基四唑亚铜工艺优化及性能评估[J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 654–659.
- PU Yan-li, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Synthesis process and property of new primary explosive copper (I) nitrotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 654–659.
- [8] 盛涤伦, 王燕兰, 朱雅红, 等. DACP 的量子化学与光分解机理[J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 665–669.
- SHENG Di-lun, WANG Yan-lan, ZHU Ya-hong, et al. Quantum chemistry and photochemical decompose mechanism tetraaminediazido cobalt(III) perchlorate(DACP)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 665–669.
- [9] My Hang V H, Michael A H, Thomas J M, et al. Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes[J]. *Environmental Science*, 2006, 103(14): 5409–5412.
- [10] My Hang V H. Lead-free primary explosives; US, 2008/0091029 A1 [P]. Apr. 17 2008.

## Synthesis and Performances of Green Primary Explosive Sodium Tetra (5-nitrotetrazolate) Diaquate Ferrate (II)

ZHU Ya-hong, SHENG Di-lun, WANG Yan-lan, CHEN Li-kui, YANG Bin, PU Yan-li

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

**Abstract:** Sodium tetra(5-nitrotetrazolate) diaquate ferrate(II) (NaFeNT) was synthesized from sodium 5-nitrotetrazolate ferrous chloride with temperature 98–100 °C and circumfluence time 3 h. The color of crystal is orange. The structure was characterized by elemental analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry, and Fourier transform infrared. The thermal properties (DSC, explosive temperature), stability properties (hygroscopicity, vacuum stability), explosive properties (explosion heat, specific volume, detonation velocity, impact, friction, flame, electrostatic spark sensitivity) and wastewater treatment method were studied. The results show that the thermal decomposition peak of NaFeNT is 258 °C and 5 s explosive temperature is 278 °C. The hygroscopicity capacity is 3.58% under 30 °C/120 h and decomposition gas capacity is 0.17 mL · g<sup>-1</sup> under 100 °C/40 h/vacuum. Explosion heat, detonation velocity and specific volume are 3929 J · g<sup>-1</sup>, 5550 m · s<sup>-1</sup>, 506 mL · g<sup>-1</sup>, respectively. NaFeNT is insensitive to impact, electrostatic spark and sensitive to friction. Its flame sensitivity is 76% with 2 cm.

**Key words:** organic chemistry; primary explosive; sodium tetra (5-nitrotetrazolate) diaquate ferrate (NaFeNT); green; synthesis; performance

**CLC number:** TJ55; TQ536; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.014