

文章编号: 1003-1480 (2009) 05-0043-03

5-硝基四唑亚铜的合成与表征

蒲彦利, 盛涤伦, 朱雅红, 陈利魁, 杨斌, 王燕兰, 徐珉昊

(中国兵器工业第213研究所, 陕西 西安, 710061)

摘要: 以氯化亚铜、5-硝基四唑钠等为原料合成了一种起爆药5-硝基四唑亚铜。利用能谱分析、红外光谱、紫外-可见光谱及元素分析和DSC测试等方法,对5-硝基四唑亚铜进行了结构表征。初步性能研究表明,5-硝基四唑亚铜的初始分解温度为291℃,峰温为324℃,其分解较剧烈,且热稳定性较好;感度测试结果显示,5-硝基四唑亚铜的撞击感度较BNCP钝感,火焰感度比BNCP敏感、比LA钝感。

关键词: 起爆药;5-硝基四唑亚铜;结构;性能;感度

中图分类号: TQ563 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Copper(I) nitrotetrazolate

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

(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an, 710061)

Abstract: Copper(I) nitrotetrazolate(CuNT) was synthesized from cuprous chloride and sodium 5-nitrotetrazolate. The products was characterized by energy dispersive spectroscopy, IR, UV, elemental analysis and thermal analysis methods. The explosive property was also studied. The results show that, the initial decomposition temperature of CuNT is 291, the temperature peak value is 324, the process of thermal decomposition is severe, and the thermal stability of CuNT is good. Compared to BNCP, CuNT is more insensitive to impact and sensitive to flame, while it is more insensitive to flame than LA.

Key words: Primary explosive; Copper(I) nitrotetrazolate; Structure; Property; Sensitivity

四唑类分子具有很高的标准生成焓,而且钝感、热稳定性高。此外,四唑类化合物大部分感度适中,并且可以通过对四唑类杂环上取代基和成盐的不同调节其感度,其作用后产生的大量气体为无毒的氮气和毒性低的气体,对环境危害较小,因而成为取代叠氮化铅和斯蒂芬酸铅的潜在起爆药。

在四唑杂环位置-5上的氢和在位置-1或位置-2氮上的氢,可被各种基团或金属离子取代,从而形成各种四唑类的衍生物。Thomas M. Klapotke等人^[1]采用两种方法合成出了5-硝基四唑的系列碱金属盐,分析结果表明5-硝基四唑的系列碱金属盐有着较好的热

稳定性,其中K、Rb和Cs的5-硝基四唑盐对摩擦和撞击更敏感。Magdy Bichay^[2]等人对5-硝基四唑铜进行了研究,结果显示5-硝基四唑铜具有很好的热安定性,相比叠氮化铅、斯蒂芬酸铅其撞击、摩擦感度均低;而且5-硝基四唑铜比KBFNP更易于起爆,且做功快、输出能量高。但是由于晶型问题其应用受到限制。

近年来无铅无钡或无重金属环保型药剂成为研究的热点^[3]。笔者利用氯化亚铜(CuCl)与5-硝基四唑钠(NaNT)合成了一种新型绿色环保起爆药5-硝基四唑亚铜(CuNT),并对合成产物的结构、性能进行了表

收稿日期: 2009-07-15

作者简介: 蒲彦利(1985-),女,在读硕士研究生,主要从事火工烟火药剂研究。

征和研究。

1 实验部分

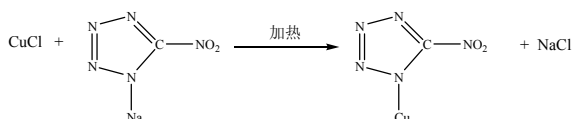
1.1 试剂及仪器

试剂：氯化亚铜，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；5-硝基四唑钠，西安弗德科技有限公司；无水乙醇，分析纯，西安化学试剂厂。

仪器：Vario EL III 型元素分析仪，德国 Elementar 公司；MAGNA-760 型傅里叶变换红外光谱分析仪，美国 NICOLET 公司；VHX-100 数码显微镜，日本 KEYENCE；DSC204F1 测试仪，德国耐驰公司。

1.2 5-硝基四唑亚铜的合成

合成原理：



合成步骤：在装有回流冷凝管、恒压滴液漏斗和搅拌器的 250mL 的三口烧瓶中，加入 0.90g 氯化亚铜粉末和蒸馏水，搅拌。称取 2.08g 5-硝基四唑钠配蒸馏水溶解，将此溶液逐滴滴入上述三口烧瓶中。升温到 90℃ 左右，反应 1h。停止搅拌，冷却，过滤，将产物依次用蒸馏水、无水乙醇洗涤，直至滤液澄清。风干，得到 1.31g CuNT，得率 81%。

2 产物的结构表征与性能初测

2.1 结晶形貌表征

将 CuNT 放在数码显微镜下观察其结晶形貌，照片如图 1 所示。



图 1 CuNT 的数码显微镜照片 (放大 2×10^3 倍)

Fig.1 The digital micrograph of CuNT (magnify 2×10^3 times)

由图 1 可见，CuNT 结晶呈六边形棱柱状晶体，长约 93μm，宽约 43μm。

2.2 能谱及元素分析

CuNT 的能谱分析如图 2 所示。

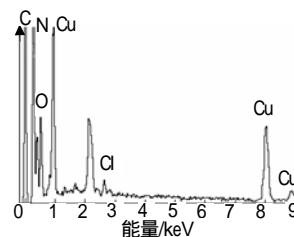


图 2 CuNT 的能谱分析

Fig.2 Energy dispersive spectroscopy (EDS) of CuNT

结果显示，在合成的产物中不含 Na，而只含有 C、N、O、Cu，及少量的 Cl，表明合成所得产物为铜的化合物。CuNT 的元素分析/%：计算值，C6.76，N39.44；实测值，C6.88，N38.20。由于金属 Cu 的存在，使测得数据与计算值有一定偏差。据此可以推断，所得产物中只含 1 个 5-硝基四唑基团。为了进一步确认合成产物为 CuNT，笔者采用容量滴定法测定了产物中的 Cu 含量。首先，将 CuNT 溶解在碱液中，调整 pH 值至 10.0，以红紫酸铵作指示剂，用 EDTA-2Na 滴定。结果计算产物中 Cu 含量为 35.5%，理论值为 35.77%，相对误差 0.76%。据此可以进一步推断，所得产物中 Cu 和 5-硝基四唑的比例为 1 : 1，所得产物为 CuNT。

2.3 红外光谱分析

CuNT 的红外光谱图如图 3 所示，反应原料 NaNT 的红外光谱图如图 4 所示。

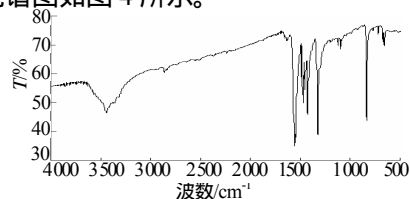


图 3 CuNT 的红外光谱

Fig.3 IR spectrum of CuNT

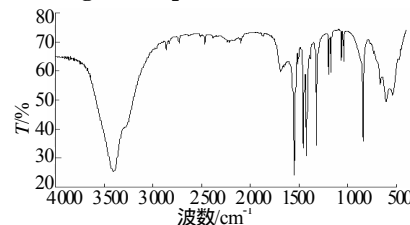


图 4 NaNT 的红外光谱

Fig.4 IR spectrum of NaNT

图 3 中产物峰值 (cm^{-1}) 为：3 450, 2 830, 1 578, 1 547, 1 488, 1 472, 1 423, 1 325, 1 121, 1 097, 833, 670, 654；文献值^[5] (cm^{-1}) 为：3 398, 2 923, 2 853, 1 560, 1 547, 1 488, 1 472, 1 452, 1 423, 1 326, 1 122, 1 096, 833, 670, 653；产物分析结果

与文献[4]报道的一致。对比图3、图4可见,其中 1547 cm^{-1} 为 NO_2 的反对称拉伸振动, 1472 cm^{-1} 、 1423 cm^{-1} 、 1325 cm^{-1} 为 NO_2 的对称拉伸振动和N1-C-N4的对称伸缩振动, 833 cm^{-1} 为C-N键的伸缩振动, 670 cm^{-1} 为四唑环的面外变形振动。表明合成的化合物含5-硝基四唑官能团。

2.4 紫外-可见光谱分析

CuNT的紫外-可见光谱分析如图5所示,分析可知,溶液在 257 nm 处有一强吸收峰,此为5-硝基四唑离子的特征吸收峰,表明溶液中含有5-硝基四唑离子。将一定量的CuNT加入 1 mol/L 的NaOH溶液中,过滤,将溶液进行紫外-可见光谱分析,以NaNT溶液作为参照物测得CuNT样品中5-硝基四唑的含量为 63.1% ,理论含量为 64.2% 。结果表明反应产物中Cu和5-硝基四唑的比率为 $1:1$,即所得产物为CuNT。

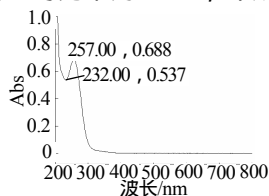


图5 CuNT的紫外-可见光谱

Fig.5 Ultraviolet spectrophotometry of CuNT

2.5 热性能

采用DSC204F1测试仪,样品量 0.100 mg ,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,常压,载气为氮气气氛,测得5-硝基四唑亚铜的DSC曲线,如图6所示。

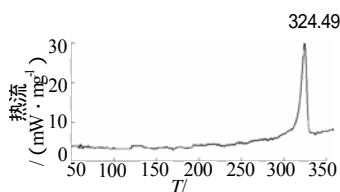


图6 CuNT的DSC曲线($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig.6 DSC curve ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) of thermal decomposition of CuNT

5-硝基四唑亚铜样品的分解没有经过一个熔化吸热过程,而是在 324°C 附近直接发生剧烈的分解反应,释放大量的热,分解峰呈尖锐状,具有典型起爆药分解的特征。其初始分解温度为 291°C ,峰温为 324°C ,表明5-硝基四唑亚铜具有较好的热稳定性。

2.6 感度测试

参照GJB 5891.22-2006和GJB 5891.25-2006感度试验方法对CuNT的撞击和火焰感度进行了测试,结

果见表1。表1结果表明,CuNT的撞击感度比高氯酸·四氮·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)钝感;火焰感度比BNCP敏感,比叠氮化铅(LA)钝感。

表1 CuNT感度测试结果

样品	撞击感度 $H_{50}/\text{cm}^{(1)}$	50%火焰感度/ $\text{cm}^{(2)}$
CuNT	14.4	5.9
LA	-	10.7
BNCP	10.6	<2

注:(1)撞击感度试验,800g落锤,20mg试样;

(2)火焰感度试验,标准黑药柱。

3 结论

(1)采用氯化亚铜、5-硝基四唑钠等为原料合成出了5-硝基四唑亚铜,产率达到 81% 。能谱分析、元素分析、红外光谱及紫外-可见光谱分析表明,反应产物中Cu和5-硝基四唑的比率为 $1:1$,产物为CuNT。

(2)性能研究表明CuNT的初始分解温度为 291°C ,峰温为 324°C ,热稳定性较好;CuNT的撞击感度较BNCP钝感,火焰感度比BNCP敏感、比LA钝感。

5-硝基四唑亚铜不含有毒重金属元素,爆炸产物对人体和环境危害较小,符合绿色起爆药要求,且具有良好的热稳定性及感度性能,这使得它在替代传统的含重金属、有毒金属起爆药方面有较大应用前景。

参考文献:

- [1] Thomas M.Klapotke,Carles Miro Sabate,Jan M.Welch. Alkali metal 5-nitrotetrazolate salts:prospective replacements for service lead(II) azide in explosive initiators[J].Dalton Trans.,2008(4):6 372-6 380.
- [2] Magdy Bichay,John Fronabarger,Mike Williams,Kelly Armstrong, Randall J.Cramer. Lead azide replacement program NDIA[C]//The 49th Annual. Fuze Conference. USA:National Defense Industrial Association,2005.
- [3] 盛涤伦.BNCP起爆药的合成及其主要性能[J].含能材料,2000,8(3):100-103.
- [4] Fronabarger,John W.Williams,Michael D.Sandom,William B.Lead-free primary explosive composition and method of preparation:WO 2008/048351 A2[P].2007-02-20.