

文章编号: 1003-1480 (2022) 04-0043-06

三种新型3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮有机盐的合成与性能

张 凯¹, 高 尚¹, 李加荣²

(1. 石家庄学院化工学院, 河北 石家庄, 050000; 2. 北京理工大学化学与化工学院, 北京, 100081)

摘 要: 为获得性能优异、绿色环保的新型气体发生剂, 以高氮含能离子盐 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)为阴离子, 分别合成了 3 种 NTO 有机盐, 对其结构进行了表征, 并对其热稳定性、感度以及爆轰性能进行了测试和计算。结果表明 3 种 NTO 有机盐均具有较好的热稳定性、较低的感度以及优异的爆轰性能, 有望应用于气体发生剂领域。

关键词: 气体发生剂; 有机盐; 合成; 稳定性; 爆轰性能

中图分类号: TJ450.4; TJ55 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2022.04.009

Synthesis and Properties of Three Organic Salts of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one

ZHANG Kai¹, GAO Shang¹, LI Jia-rong²

(1. School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang, 050000; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

Abstract: In order to obtain new gas generating agent with excellent performance and environmental property, by use of energetic nitrogen-rich salt of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) as anion, three new ionic energetic salts of NTO were designed and synthesized in this study, and their structures were characterized, as well as the physicochemical properties and explosive performance of these salts were studied. The results show that three new salts of NTO have good thermal stability, low sensitivity and excellent explosive performance, which are promising to be applied in gas generating agent.

Key words: Gas generating agent; Organic salts; Synthesis; Stability; Explosive properties

气体发生剂又称产气剂, 是指燃烧后能够产生大量冷气体的各种物质, 目前已广泛应用于军事和民用领域。传统的气体发生剂主要以叠氮类气体发生剂为主, 但叠氮类气体发生剂自身毒性较大, 对环境会造成一定危害, 已经难以满足当今世界对气体发生剂的要求。为获得性能优异、绿色环保的新型气体发生剂, 研究人员尝试将一些混合炸药或推进剂的主要成分(如高氮含能离子盐)用于气体发生剂。高氮含能离子盐中含有大量的 N-N 键和 C-N 键, 具有含氮量高、

热稳定性好、生成焓高、能量密度较高、极性高、难挥发等优点^[1], 已成为气体发生剂领域的研究热点。3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)作为一种独特的高能钝感化合物, 因其热稳定性好、能量密度高、感度低、爆轰性能优而受到广泛关注^[2]。NTO 的密度高达 $1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 能量与黑索今(RDX)相当, 感度接近三硝基甲苯(TNT), 安全性优于奥克托今(HMX)、RDX 和 TNT^[3-4]。NTO 自身酸性较大, 既可以与金属离子形成 NTO 金属盐^[5-6], 也可以与碱性有机化合物进行

收稿日期: 2022-01-05

作者简介: 张凯(1990-), 男, 讲师, 从事含能材料研究。

基金项目: 国家自然科学基金资助(No.41471198)资助项目; 石家庄学院博士科研启动基金(20BS006)。

反应, 形成 NTO 有机含能离子盐^[7-8]。NTO 有机含能离子盐具有较高的含氮量和较大的生成焓, 燃烧时可产生大量洁净的小分子气体, 有利于提高混合炸药和推进剂的做功能力或比冲, 且对环境危害较小^[9-10]。

本研究以 NTO 为阴离子, 分别以偶氮二甲脒、2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺和 N-胍基二甲亚胺为阳离子, 合成了 3 种 NTO 有机盐 (AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO), 对其结构进行了表征, 并对其热稳定性、感度以及爆轰性能进行了测试和计算; 此外, 初步设计了分别以 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 为产气燃料的气体发生剂配方, 计算不同气体发生剂配方的理论产气量、爆热和爆温, 以期为新型汽车安全气囊用气体发生剂研究提供技术支持。

1 NTO 有机盐合成实验

1.1 实验原料与仪器

NTO (根据文献[11]的方法合成)、盐酸胍、乙氧基亚甲基丙二腈、乙二醛、硫酸、甲醇、氢氧化钾、乙醚, 分析纯, 北京韦斯实验用品有限公司。

IR Affinity-1s 红外光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; Ascend 400 MHz 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; Q-TOF6520 质谱仪, 美国 Agilent 公司; Vario EL III 型有机微量元素分析仪, 德国 Elementar 公司; SMART APEX-II CCD 单晶 X-射线衍射仪, 德国 Bruker 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 合成路线

本研究以 NTO 为阴离子, 分别以偶氮二甲脒、2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺和 N-胍基二甲亚胺为阳离子, 合成了偶氮二甲脒 NTO 盐 (AZODNTO)、2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺 NTO 盐 (DPBANTO)、N-胍基二甲亚胺 NTO 盐 (GBADNTO), 合成路线分别如图 1~3 所示。

1.2.2 偶氮二甲脒 NTO 盐 (AZODNTO) 的合成

将偶氮二甲脒二硝酸盐 (4.81g, 0.02mol) 溶于 50mL 甲醇中, 加入 20mL KOH (2.32g, 0.04mol) 甲醇溶液, 35℃搅拌 5min, 产生白色沉淀, 抽滤, 收集滤液。然后将滤液缓慢加入至 50mL NTO (5.21g,

0.04 mol) 甲醇溶液中, 有红色固体析出, 35℃搅拌 10 min, 冷却, 抽滤, 甲醇洗涤滤饼, 干燥滤饼, 得到 4.11g 红色固体, 即为偶氮二甲脒 NTO 盐, 产率约为 83%。IR (KBr, cm⁻¹): 3 356, 3 283, 3 096(NH); 1 301, 1 491(NO₂); 1 720(C=O); 1 649, 1 611(C=N)。¹H NMR(400M, DMSO-d₆, 25℃): δ=11.81(s, 2H, CO-NH), 8.17(s, 8H, -NH₂), 3.44(s, 2H, -NH-); ¹³CNMR (DMSO-d₆): 161.54, 159.32, 155.52; MS(ESI): [M⁺], 117.1; [M], 129.0; 元素分析 (C₆H₁₂N₁₄O₆, %): 实验 (计算): C, 19.06(19.11); N, 51.97(52.12); H, 3.25(3.21)。

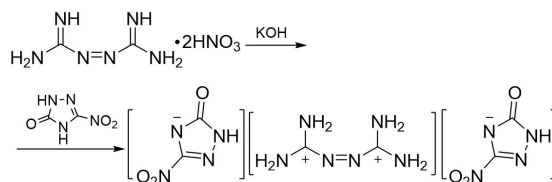


图 1 AZODNTO 的合成

Fig.1 Synthesis of AZODNTO

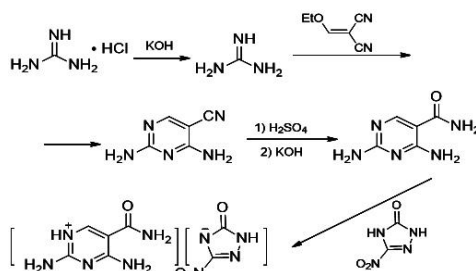


图 2 DPBANTO 的合成

Fig.2 Synthesis of DPBANTO

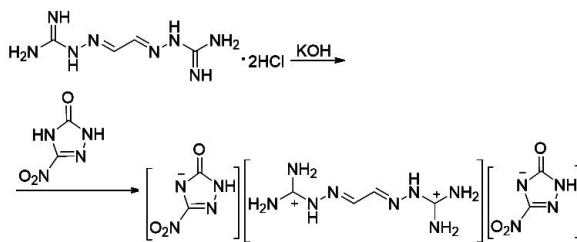


图 3 GBADNTO 的合成

Fig.3 Synthesis of GBADNTO

1.2.3 2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺 NTO 盐 (DPBANTO) 的合成

将盐酸胍 (9.56g, 0.11mol) 溶于 80mL 甲醇中, 加入 50mL KOH(5.62g, 0.12mol) 甲醇溶液, 有白色沉淀产生, 常温搅拌 5min, 然后将溶液过滤, 收集滤液。在搅拌下将乙氧基亚甲基丙二腈 (12.21g, 0.12 mol) 分批缓慢加入滤液中, 溶液由无色变为黄色,

并不断有桔黄色固体析出。待乙氧基亚甲基丙二腈全部加完后,室温搅拌 6h。反应结束后,将反应液过滤,得到桔黄色固体,即为 2,4-二氨基嘧啶-5-甲腈。取事先冷冻的浓硫酸 50mL,冰水浴条件下,将 2,4-二氨基嘧啶-5-甲腈分批缓慢加入至浓硫酸中,待 2,4-二氨基嘧啶-5-甲腈全部加完后,保持冰水浴条件继续搅拌 20min。待反应完全后,将反应液缓慢加入到冰水中,室温搅拌 5min,然后过滤得到黄色固体。将黄色固体溶于适量水中,加入 KOH 溶液,调节 pH 至 7~8,然后将溶液冷冻至 5℃以下,有浅黄色固体不断析出,过滤得到固体,即为 2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺。

取 2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺 (6.12g, 0.04mol) 溶于 100mL 甲醇中,缓慢加入至 50mL NTO (5.21g, 0.04mol) 甲醇溶液中,有黄色固体析出,35℃搅拌 10min,反应结束后冷却,抽滤,甲醇洗涤滤饼,干燥滤饼,得到 9.62g 黄色固体,即为 2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺 NTO 盐,产率约为 85%。IR (KBr, cm^{-1}): 3 587, 3 460, 3 382, 3 183(NH); 1 309, 1 510(NO_2); 2 842($=\text{CH}$); 1 714($\text{C}=\text{O}$); 1 644 ($\text{C}=\text{N}$)。 ^1H NMR (400M, $\text{DMSO}-d_6$, 25℃): δ =12.59(s, 1H, CO-NH), 8.37(s, 1H, -CH-), 7.70(s, 2H, CO-NH₂), 6.94(m, 5H, -NH₂, -NH₂, -NH⁺); ^{13}C NMR($\text{DMSO}-d_6$): 168.95, 163.83, 161.94, 161.87, 157.34, 155.47, 99.20; MS(ESI): [M^+], 154.2; [M], 129.1; 元素分析($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_{14}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, %): 实验(计算): C, 27.65(27.91); N, 42.12(41.85); H, 3.65(3.68)。

1.2.4 N-胍基二甲亚胺 NTO 盐 (GBADNT0) 的合成

将 20mL 氢氧化钾 (2.21g, 0.04mol) 甲醇溶液缓慢加入至 50 mL N-胍基二甲亚胺盐酸盐 (4.91g, 0.02mol) 甲醇溶液中,室温下搅拌,产生白色沉淀,过滤,将滤液加入到 50mL NTO (5.32g, 0.04mol) 甲醇溶液中,有深黄色沉淀生成,升温到 40℃继续搅拌 10min; 反应结束后,冷却过滤,洗涤、干燥滤饼,得到 7.46g 深黄色固体,即为 N-胍基二甲亚胺 NTO 盐,产率约为 87%。IR (KBr, cm^{-1}): 3 464, 3 406, 3 366 (NH); 1 304, 1 486(NO_2); 2 987($=\text{CH}$); 1 689($\text{C}=\text{O}$); 1 648 ($\text{C}=\text{N}$)。 ^1H NMR (400M, $\text{DMSO}-d_6$, 25℃): δ =12.32 (s, 2H, CO-NH), 8.10(s, 8H, -NH₂), 7.92(s,

2H, -N=CH-), 3.36(s, 2H, -NH-); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 164.19, 158.21, 156.17, 144.55; MS(ESI): [M^+], 171.1; [M], 129.0; 元素分析($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_{14}\text{O}_6$, %): 实验(计算): C, 22.33(22.31); N, 52.08(52.05), H, 3.28 (3.29)。

2 NTO 有机盐结构表征及性能研究

2.1 单晶结构

本研究选取甲醇-水体系,通过溶剂自然挥发对合成的 NTO 盐进行单晶培养。衍射分析所用晶体为无色片状晶体,单晶衍射仪用 CCD 面探测器收集衍射强度数据,用 MoK α ($\lambda=0.710\ 73\text{nm}$) 辐射为光源,在 153.15K 温度下进行衍射数据收集。

2.1.1 AZODNT0 的单晶结构

衍射分析所用晶体大小为 $0.36\text{mm} \times 0.15\text{mm} \times 0.045\text{mm}$,采用 SHELXS-97 解析晶体结构,最终确定晶体属于单斜晶系,空间群为 C2,晶胞参数 $a=14.284(6)\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$), $b=5.206(2)\text{\AA}$, $c=11.579(5)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=102.090(7)^\circ$, $\gamma=90^\circ$,晶胞体积 $V=841.9(6)\text{\AA}^3$ 。AZODNT0 的晶体结构如图 4 所示,扭转角数据见表 1。晶胞结构如图 5 所示。

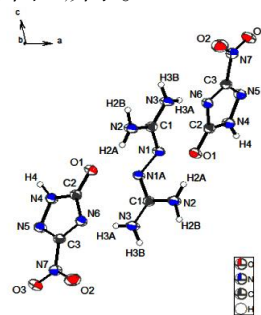


图 4 AZODNT0 的晶体结构图

Fig.4 Crystal structure of AZODNT0

由 AZODNT0 的晶体结构图及表 1 可以看出, NTO 中的 N6-H 键发生断裂,生成 NTO-阴离子,与偶氮二甲脒阳离子 ($[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_6]^{2+}$) 结合,形成 NTO 离子盐。AZODNT0 的晶体结构中, NTO-阴离子的所有原子几乎是共平面的,2 个 NTO-阴离子的二面角约为 176.8° ; 阳离子中, C(1)、N(1)、N(2)和 N(3)原子基本处在一个平面中,而阳离子中 2 个胍基结构组成的 2 个平面 (即由 C1、N1、N2、N3 组成的平面和由 C1A、N1A、N2A、N3A 组成的平面) 有一定的夹

角, 约为 86.1° ; 此外, 在 AZODNTO 中存在许多分子内氢键, 有助于提高离子盐的稳定性。氢键数据见表 2。

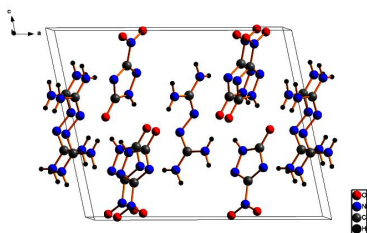


图 5 AZODNTO 的晶胞结构图

Fig.5 Packing diagram of AZODNTO

表 1 AZODNTO 的扭转角

Tab.1 Torsion angles for AZODNTO

A	B	C	D	扭转角/ $^\circ$
O2	N7	C3	N5	-176.23(16)
O2	N7	C3	N6	2.7(2)
O3	N7	C3	N5	2.7(2)
O3	N7	C3	N6	-178.32(16)
N1A	N1	C1	N2	16.2(2)
N1A	N1	C1	N3	-165.90(12)
N4	N5	C3	N6	0.57(19)
N4	N5	C3	N7	179.55(13)
N5	N4	C2	O1	-179.89(14)
N5	N4	C2	N6	1.10(19)
C2	N4	N5	C3	-0.98(17)
C2	N6	C3	N5	0.1(2)
C2	N6	C3	N7	-178.90(14)
C3	N6	C2	O1	-179.66(15)
C3	N6	C2	N4	-0.69(18)

表 2 AZODNTO 的氢键数据

Tab.2 Intramolecular hydrogen bond distances and bond angles for AZODNTO

D-H...A	$d(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H...A})/\text{\AA}$	$d(\text{D...A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$
N2-H2A...O1	0.85	2.02	2.811 0	154
N3-H3A...N6	0.90	1.98	2.878 5	173
N2-H2B...O4	0.95	1.90	2.830 3	166
N3-H3B...O4	0.89	2.50	3.208 9	137

2.1.2 DPBANTO 的单晶结构

衍射分析所用晶体大小为 $0.48\text{mm} \times 0.04\text{mm} \times 0.035\text{mm}$, 采用 SHELXS-97 解析晶体结构, 最终确定晶体属于三斜晶系, 空间群为 P-1, 晶胞参数 $a=4.868\ 3(18)\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$), $b=10.820(5)\text{\AA}$, $c=12.169(5)\text{\AA}$, $\alpha=108.906(7)^\circ$, $\beta=92.180(4)^\circ$, $\gamma=95.338(4)^\circ$, 晶胞体积 $V=3\ 602.2(4)\text{\AA}^3$ 。DPBANTO 的晶体结构如图 6 所示, 其扭转角数据见表 3, 晶胞结构如图 7 所示。

由图 6 和表 3 可以看出, DPBANTO 的阳离子基团的所有原子几乎都处于同一平面, 阴离子基团的所有原子也是共平面的, 但这 2 个平面之间有一定角度, 约为 108.1° 。2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺的 N2 原子获得氢质子形成阳离子, 阳离子基团的正电荷分布在 2,4-二氨基嘧啶-5-甲酰胺的嘧啶环上, 使得嘧啶环的 C-C 键和 C-N 键具有近似双键的性质, 结构更加稳

定且能量更高。此外, DPBANTO 中存在大量的分子内氢键, 有助于提高化合物的稳定性。氢键数据见表 4。

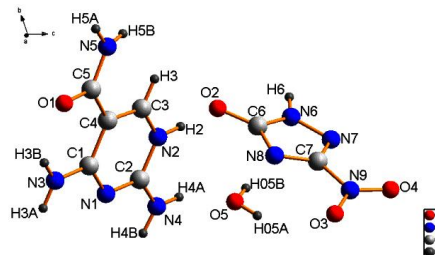


图 6 DPBANTO 的晶体结构图

Fig.6 Crystal structure of DPBANTO

表 3 DPBANTO 的扭转角

Tab.3 Torsion angles for DPBANTO

A	B	C	D	扭转角/ $^\circ$
O3	N9	C7	N7	-171.47(12)
O3	N9	C7	N8	9.40(19)
O4	N9	C7	N7	8.9(2)
O4	N9	C7	N8	-170.19(13)
N1	C1	C4	C3	1.43(17)
N1	C1	C4	C5	-177.29(11)
N2	C3	C4	C1	-1.38(17)
N2	C3	C4	C5	177.34(11)
N3	C1	C4	C3	-178.30(11)
N3	C1	C4	C5	2.99(18)
N6	N7	C7	N8	-0.49(15)
N6	N7	C7	N9	-179.65(11)
N7	N6	C6	O2	178.31(12)
N7	N6	C6	N8	-1.17(15)
C1	N1	C2	N2	-0.29(17)
O3	N9	C7	N7	-171.47(12)
C1	N1	C2	N4	-179.82(11)
C1	C4	C5	O1	7.29(18)
C1	C4	C5	N5	-174.47(11)
C2	N1	C1	N3	179.11(11)
C2	N1	C1	C4	-0.63(17)
C2	N2	C3	C4	0.55(18)
C3	N2	C2	N1	0.36(17)
C3	N2	C2	N4	179.91(11)
C3	C4	C5	O1	-171.34(12)
C3	C4	C5	N5	6.89(18)
C6	N6	N7	C7	0.98(14)
C6	N8	C7	N7	-0.17(16)
C6	N8	C7	N9	178.97(12)
C7	N8	C6	O2	-178.68(13)
C7	N8	C6	N6	0.78(14)
C1	N1	C2	N4	-179.82(11)

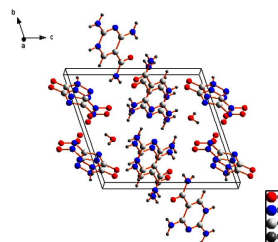


图 7 DPBANTO 的晶胞结构图

Fig.7 Packing diagram of AZODNTO

表 4 DPBANTO 的氢键数据

Tab.4 Intramolecular hydrogen bond distances and bond angles for DPBANTO

D-H...A	$d(\text{D-H})/\text{\AA}$	$d(\text{H...A})/\text{\AA}$	$d(\text{D...A})/\text{\AA}$	$\angle(\text{DHA})/^\circ$
O5-H05A...O3	0.85	2.18	3.031 7	177
N2-H2...O2	0.94	1.67	2.612 8	175
O5-H05B...N8	0.86	2.12	2.978 9	178
N3-H3B...O1	0.89	1.98	2.668 0	133
N4-H4A...O5	0.89	2.14	2.890 6	141
C3-H3...N5	0.95	2.53	2.861 8	100

2.2 热稳定性

使用热重分析 (TG) 和差示扫描量热法 (DSC)

测定了 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 的热稳定性,结果如图 8~10 所示。TG 和 DSC 的升温速率为 10℃/min。

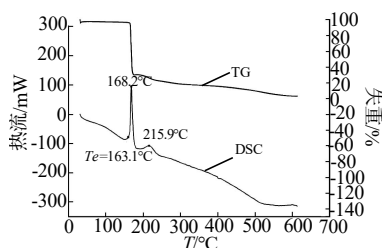


图 8 AZODNTO 的 TG-DSC 曲线

Fig.8 TG and DSC of AZODNTO under N₂ atmosphere

如图 8 所示, TG 曲线显示 AZODNTO 在 168~170℃有明显的失重台阶,损失约 90%的质量。由 DSC 曲线可知, AZODNTO 在 168.2℃和 215.9℃存在 2 个放热峰,其中 168.2℃为分解放热峰, 215.9℃为分解产物再次产生反应的放热峰。

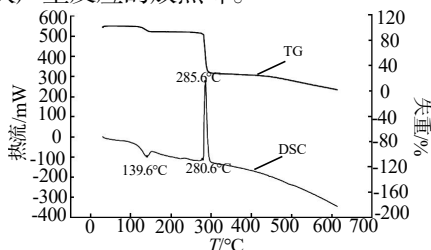


图 9 DPBANTO 的 TG-DSC 曲线

Fig.9 TG and DSC of DPBANTO under N₂ atmosphere

如图 9 所示, DPBANTO 的 TG 曲线在 139.6℃左右有 1 个较窄的失重台阶,且对应的 DSC 曲线为吸热峰,因而确定该盐带有结晶水,且在 139.6℃左右脱去结晶水。此外, TG 曲线在 280.6~285.6℃间存在明显的失重台阶,表明其在 280℃时快速分解,失重率约为 91%;由 DSC 曲线可知, DPBANTO 的分解放热峰为 285.6℃。

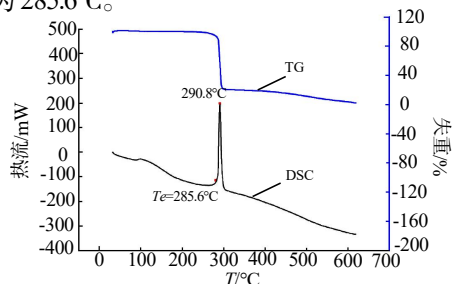


图 10 GBADNTO 的 TG-DSC 曲线

Fig.10 TG and DSC of GBADNTO under N₂ atmosphere

如图 10 所示, TG 曲线显示 GBADNTO 在 285.6~290.8℃有明显的失重台阶,损失约 95%的质量。由

DSC 曲线可知,GBADNTO 的分解放热峰为 290.8℃。

2.3 爆轰性能

利用 Gaussian 09 的 B3LYP/6311G 方法计算得到了 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 的生成焓,并基于 KAMELT 公式预测了 3 种 NTO 盐的爆速和爆压,结果如表 5 所示。在 22℃、55%湿度试验条件下依据 GJB 772A-1997 对 3 种 NTO 盐的摩擦感度和撞击感度进行测试,依据 QJ 1469-1988 对 3 种 NTO 盐的静电感度进行测试,3 种 NTO 盐的感度测试结果如表 6 所示。

表 5 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 爆速、爆压的计算结果

Tab. 5 The detonation velocity and explosion pressure of AZODNTO, DPBANTO and GBADNTO

	$\Delta_f H_m$ (kJ·mol ⁻¹)	密度 (g·cm ⁻³)	爆速 (m·s ⁻¹)	爆压 (GPa)
FOX-12 ^[12]	-355	1.66	7 870	-
AZODNTO	-201.32	1.63	7 308	22.28
DPBANTO	-185.68	1.66	7 235	22.09
GBADNTO	-216.11	1.65	7 025	20.75

注: AZODNTO 的密度通过单晶数据得到, DPBANTO 和 GBADNTO 的密度通过密度计测出。

表 6 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 的感度测试结果

Tab. 6 The sensitivities of AZODNTO, DPBANTO and GBADNTO

	摩擦感度(爆炸 概率)/%	撞击感度(爆炸 概率)/%	静电感度	
			U_{50}/V	E_{50}/mJ
AZODNTO	12	8	2 817	46.42
DPBANTO	0	0	2 967	51.50
GBADNTO	10	0	3 333	64.99

由表 5~6 可以看出 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 具有良好的爆轰性能,其爆速与 FOX-12 相当,且感度较低,对摩擦、撞击和静电都不敏感,便于储存和运输。

3 新型气体发生剂配方设计及性能研究

综上, AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 具有较高的热稳定性、较低的感度、良好的爆轰性能,且不含金属原子,在燃烧过程中只产生极少的固体残留,可用于新型气体发生剂的产气燃料。因此,初步设计了分别以 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 为产气燃料,以硝酸铵、高氯酸钾为氧化剂的气体发生剂配方,计算得到了不同气体发生剂配方的理论产

气量、爆热和爆温,结果如表 7 所示。

表 7 气体发生剂配方及性能参数
Tab.7 Formulas of gas generating agent and those performance parameters

	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6	配方 7	配方 8	配方 9
W _{AZODNTO} /%	28.14	38.64	47.5	-	-	-	-	-	-
W _{DPBANTO} /%	-	-	-	19.61	26.2	36.05	-	-	-
W _{GBADNTO} /%	-	-	-	-	-	-	24.02	30.13	42.21
W _{NH₄NO₃} /%	71.86	32.89	0	80.39	48.15	0	75.98	50.46	0
W _{KClO₄} /%	0	28.47	52.5	0	25.65	63.95	0	19.41	57.79
爆热/(kJ·kg ⁻¹)	3 656	3 084	2 798	3 843	3 271	2 806	4 760	4 188	3 545
爆温/K	2 017	3 165	4 490	1 880	2 837	5 068	1 619	2 212	3 912
产气量/(mol·100g ⁻¹)	4.12	3.19	2.41	4.12	3.29	2.04	4.13	3.50	2.26

从表 7 中可以看出,以 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 为产气燃料的气体发生剂均具有较高的产气量以及较低的爆热、爆温,其中配方 1、配方 4、配方 7 和配方 8 的爆温均低于 2 500K,符合汽车安全气囊用气体发生剂的要求,有望成为一种代替叠氮化物的新型汽车安全气囊用气体发生剂。

4 结论

(1) 设计合成了 3 种 NTO 盐 (AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO),并通过 IR、MS、¹H NMR 和 ¹³C NMR 对其结构进行了表征;利用 X 射线单晶衍射对 AZODNTO 和 DPBANTO 进行了单晶结构的测定,得到了化合物的晶体结构图、晶胞堆积图以及化合物分子的键长、键角、热力学参数以及分子内氢键等数据,完善了此类化合物的晶体结构信息。

(2) 对 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 的热稳定性和感度进行了测试,并通过计算得到了化合物的爆速、爆压;结果表明 3 种 NTO 盐均具有较好的热稳定性、较低的感度以及优异的爆轰性能,可应用于气体发生剂、推进剂以及钝感炸药等领域中。

(3) AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 自身含氮量高,燃烧时可快速产生大量气体,且不含金属原子,在燃烧过程中只产生极少的固体残留;此外,初步计算表明以 AZODNTO、DPBANTO 和 GBADNTO 为产气燃料的气体发生剂均具有较高的产气量和较低的爆热、爆温,部分气体发生剂配方的爆温均低于 2 500K,有望成为一种替代叠氮化物的新型汽车安全气囊用气体发生剂。

参考文献:

- [1] 蒋绣娥,杜慧英,朱娟,等. 双(1,2,4-三唑基)三氮烯含能离子化合物的合成及其性能研究[J]. 火炸药学报, 2021, 44(5): 595-601.
- [2] 薛其彬,黄辉,徐瑞娟,等. 分形结构 NTO 晶体的制备及表征[J]. 火工品, 2009(1): 12-15.
- [3] 刘晓建,张慧娟,林秋汉,等. 唑类含能离子化合物的合成研究进展[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 6-10.
- [4] 黄新萍,常佩,王伯周,等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮脒基脒盐的合成与表征[J]. 含能材料, 2014, 022(002): 192-196.
- [5] 汪洪涛,周集义. NTO 及其盐的制备、表征与应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(005): 25-29.
- [6] 李加荣. 3-硝基-1,2,4-三唑酮-5 盐的研究概述[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 11-15.
- [7] Rothger E F, Migliaro F W. Preparation of hydroxylammonium salts of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one:US, 5405971A[P]. 1995-04-11.
- [8] 李洪珍,黄明,李金山,等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮羟胺盐的合成及其晶体结构[J]. 合成化学, 2007, 15(6): 714-718.
- [9] 甘志勇,柴春鹏,罗运军. 六烷基胍 NTO 含能盐的合成与表征[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(006): 750-753.
- [10] 霍欢,轩春雷,毕福强,等. 不敏感含能化合物合成最新研究进展[J]. 火炸药学报, 2019, 42(1): 6-16.
- [11] 李加荣. 3-硝基-1,2,4-三唑酮-5 的一锅合成[J]. 北京理工大学学报, 1998, 18(4): 518-519.
- [12] 潘劼,何金选,陶永杰. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪及其盐的合成与表征[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 116-117.