

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.04.002

高氯酸胍的合成、表征及性能*

唐祥斌 朱顺官 张琳 陶培培

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘要] 以碳酸胍和 HClO_4 为原料制备了高氯酸胍。利用 XRD、元素分析仪、红外光谱分析、SEM、TG 和 DSC 对产物进行了结构、形貌、热分解性和热安定性研究,并测定了感度和主要爆炸性能。碳酸胍和 HClO_4 投料摩尔比为 1:2 或 1:4 时,产物的红外光谱和 XRD 图像峰型几乎完全相同,结合元素分析结果说明为同一物质,均为 $\text{CH}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$ 。加入铝粉后,高氯酸胍流散性显著增加。观察纯品和加入 5% 铝粉(质量分数)的高氯酸胍的形貌发现:相对纯品,加入铝粉后颗粒表面变得光滑。高氯酸胍的感度明显低于 SY 和 PETN,是一种比较钝感的炸药。不同密度下,纯品和加入铝粉的高氯酸胍的爆速为 5 500 m/s 左右,加入 5% 铝粉对爆速的影响较小。

[关键词] 应用化学;高氯酸胍;热性能;爆速

[分类号] TJ55;TQ564

引言

高氯酸盐类炸药制备容易,相对来说污染小。它爆炸后产生氯化氢的烟雾,掺入金属粉末后会转化为金属盐,从而消除酸性气体对大气的污染。高氯酸盐^[1]是一种常用的含能材料,常被作为推进剂、烟火剂和炸药中的氧化剂使用。孙远华等^[2]研究了高氯酸碳酰肼系列金属配合物的结构和分解特性。俄罗斯 Ilyushin 等^[3]采用高氯酸杂环配合物的金属盐作为激光起爆药。易显云^[4]应用高氯酸的无机盐制备了一种安全爆竹药物。Wall^[5]对高氯酸胍进行了研究,发现胍的高氯酸盐有两种,即一盐和二盐;二盐的安定性很差,能缓慢地转变为一盐和高氯酸。文献^[6]认为三氨基胍高氯酸盐可单独或构成混合物代替起爆药使用,2 kg 落锤下的冲击感度为 7 cm,猛度试验证明其值比雷汞大 2~3 倍。该类化合物既可作为气体发生剂和推进剂组分,也可用作添加剂来改善推进剂的燃烧性能^[7-9]。文献^[10-11]认为相对分子质量较小的 M 元素的高氯酸盐(M_xClO_4)具有很高的含氧量,是一种有前景的氧化剂。M 与含能材料中的其他成分相容性好,从而减小了燃烧时的不稳定性。

目前,还没有关于高氯酸胍研究的详细报道。本文合成了高氯酸盐类钝感炸药高氯酸胍,研究了结构、形貌、热分解性和热安定性,并测试了撞击感度和爆速。高氯酸胍压药性好,压成药柱后很钝感,

安全性好。加入铝粉的高氯酸胍很难用火点燃;或许,可以作为一种耐火的安全炸药而用作起爆具。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸胍,南京化学试剂有限公司; HClO_4 ,国药集团化学试剂有限公司;铝粉,南京陶吴化工厂;钝化黑索金、硝酸胍镍(NHN)、虫胶造粒黑索金、 HClO_4 、乙二胺和三乙烯二胺共晶(SY)均为自制。

METTLER TOLEDO DSC 823e 测试仪,瑞士;vario EL III 元素分析仪,德国;METTLER TOLEDO TGAISDTA 851e 测试仪,瑞士;JSM-6380LV 型电子扫描显微镜,OXFORD Instrument 公司;Bruker D8 Advance, 40 kV/40 mA,德国;ZBS-10A 100 MHz 十段智能爆速测量仪,南京理工大学民用爆破器材研究所;FB-100 型发爆器,开封市精工仪表厂;水浴烘箱,南京理工大学机电总厂;SHZ-D(III)循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司。

1.2 合成路线

碳酸胍和 HClO_4 的投料摩尔比为 1:2 的反应方程式见图 1,过量的 HClO_4 和高氯酸胍的反应方程式如图 2 所示。

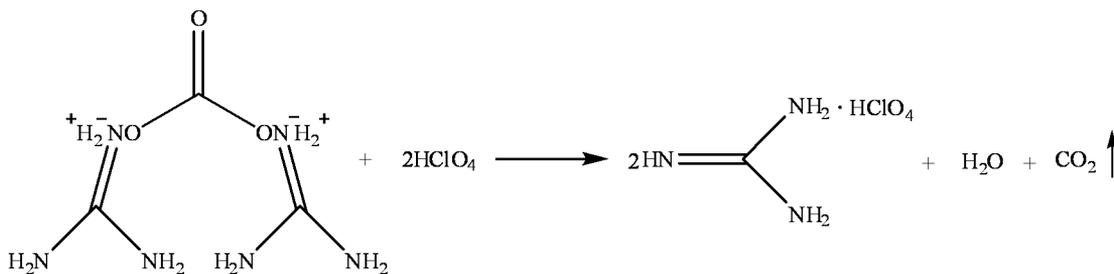
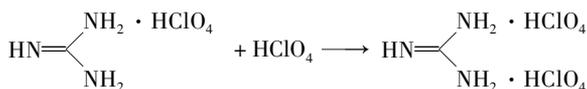
1.3 高氯酸胍的制备

400 mL 烧杯中,加水 20 mL、碳酸胍 10.0 g。磁力搅拌器搅拌的条件下,加入高氯酸 15.72 g,反应中有大量的气体产生,高氯酸大约 5 min 滴完。稍等

* 收稿日期:2014-10-19

作者简介:唐祥斌(1989~),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成及性能研究。E-mail:609646557@qq.com

通信作者:朱顺官(1962~),男,研究员,主要从事火工药剂技术研究。E-mail:zhugsg@mail.njust.edu.cn

图1 碳酸胍和 HClO_4 的投料摩尔比为 1 : 2 的反应式Fig. 1 Reaction of guanidine carbonate and HClO_4 with a mole ratio of 1 : 2图2 过量的 HClO_4 和高氯酸胍的反应式(不存在)Fig. 2 Reaction of excessive HClO_4 and guanidine perchlorate (non-existent)

片刻,等到不再产生气体的时候,停止搅拌。然后,迅速将烧杯放到冰水浴中,用玻璃棒不停搅拌。随着温度的降低,晶体不断析出,待晶体不再析出时,抽滤。玻璃杯上有少量残余的晶体,用抽滤出的母液清洗干净,再次抽滤。产物 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干 2 h,得高氯酸胍 7.5 g 左右,产率约 42.36%。产物为白色粉末状晶体。

称 950 mg 高氯酸胍和 50 mg 铝粉混合均匀,得到 5% 铝粉(质量分数)的高氯酸胍。含 5% 铝粉(质量分数)的试样具有一定危险性,会自燃或失效。测试完毕,尽快处理掉试样,不要保留。

1.4 差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)

DSC 测试时,将约 0.6 mg 样品置于敞口铝坩埚内,流动氮气气氛流速 $20.0\text{ mL}/\text{min}$,以 $10.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。热重分析试验中,流动氮气气氛流速 $30.0\text{ mL}/\text{min}$,样品量约 0.5 mg,由 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 升温到 $550\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.5 撞击感度测试

利用卡斯特落锤仪进行撞击感度的试验。测试条件为:10 kg 落锤,取 1 cm 作步长,测取 50% 发火高度和标准偏差,取 SY 和 PETN 作为对比试验。

2 结果与讨论

2.1 产率的影响因素探究

高氯酸胍在水中的溶解度较大, H_2O 的加入量是影响产率的一个重要因素。

从表 1 中结果看出,随着水溶剂增多,产率下降很快。20 mL 水为溶剂,碳酸胍与 HClO_4 反应,能保证加料过程不发生析晶,反应也不会太剧烈,充分反应后再间接冷却就能得到产物。

表 1 水的加入量对高氯酸胍产率的影响

Tab. 1 Effect of water on the yield of guanidine perchlorate

H_2O /mL	碳酸胍/ g	HClO_4 /g	产量 /g	产率 /%	反应 情况
20	10	15.72	7.89	44.56	中等剧烈
30	10	15.72	5.44	30.72	一般
40	10	15.72	2.61	14.74	缓和

在加入 20 mL 水的条件下,探究 HClO_4 的投料量对产率的影响。从表 2 中看出, HClO_4 投加量增多,产量增加。但是,加入过多的 HClO_4 ,产物不易烘干。装填时,发现流散性很差。

表 2 HClO_4 加入量对产物的影响Tab. 2 Effect of HClO_4 on the yield of compound

H_2O /mL	碳酸胍/ g	HClO_4 /g	产量 /g	产率 /%	烘干 难度
20	10	20	11.43	64.55	容易
20	10	25	12.65	71.44	较难
20	10	30	13.72	77.48	很难

2.2 X 射线粉末衍射法(XRD)

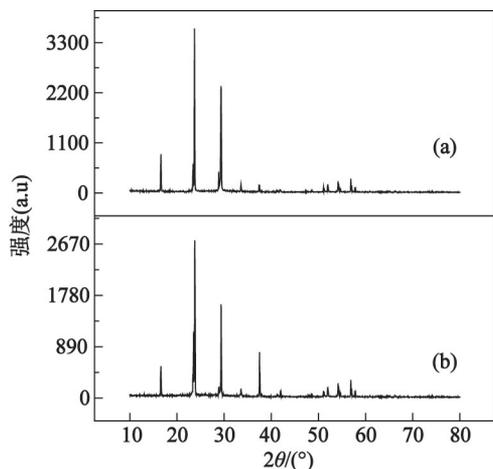
图 3 中看出,碳酸胍和 HClO_4 投料摩尔比为 1 : 2 或 1 : 4 时,产物的 XRD 图像基本相同。

2.3 红外光谱分析

从整体上看(图 4),投料摩尔比为 1 : 2 和 1 : 4 的高氯酸胍的峰型几乎完全相同。它们和碳酸胍的峰型都有很大的差异,说明反应生成了新物质。

在 2810.80 cm^{-1} 处,碳酸胍的红外吸收中有较强的 C—H 吸收峰,而高氯酸胍的红外吸收中此处的峰已经不存在,说明碳酸胍已经分解。结合分子组成和观察到的试验现象,放出的气体应该为 CO_2 。在 1649.29 cm^{-1} 处,碳酸胍和高氯酸胍均有很明显的 $-\text{NH}_2$ 吸收峰。

元素分析($\text{CH}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$, %): 计算值, C 7.53, H 3.79, N 26.34。测量值, 投料比 1 : 2, C 7.30, H



(a) 投料摩尔比 1 : 2; (b) 投料摩尔比 1 : 4

图 3 不同投料摩尔比的高氯酸胍的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD curves of guanidine perchlorate in different molar ratio of raw materials

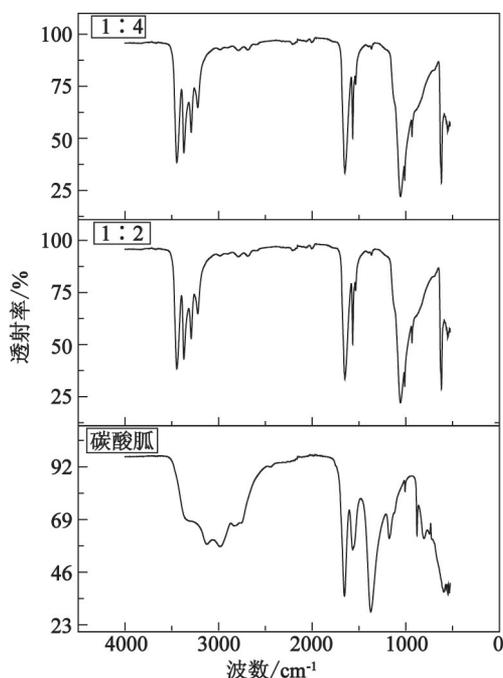


图 4 碳酸胍及不同投料摩尔比高氯酸胍的红外谱图

Fig. 4 IR curves of guanidine carbonate and guanidine perchlorate in different molar ratio of raw materials

3.97, N 26.49; 投料比 1 : 4, C 7.32, H 3.91, N 26.38。对比元素分析结果, 投料比 1 : 2 和投料比 1 : 4 产物为同一物质, 且理论值和测量值较吻合。

综合 XRD、红外光谱分析和元素分析的结果, 说明图 2 中的反应不存在。合成高氯酸胍时按图 1 中反应进行。

2.4 TG 和 DSC

由 TG 图可知 (图 5), 在温度低于 311.3 °C 时, 高氯酸胍失重较少, 累积失重仅为 4.13%; 当温度升至 395.7 °C, 热分解累积失重达到 99.54%; 温度

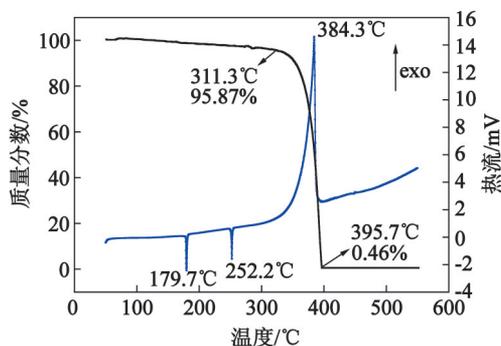


图 5 高氯酸胍的 TG-DSC 曲线

Fig. 5 TG-DSC curve of guanidine perchlorate

继续上升至 550 °C, 质量基本不变化。DSC 曲线看出, 179.7 °C 处的峰, 可能为晶型转变的吸热峰。测得高氯酸胍的熔点为 253 °C, 252.2 °C 处的峰应为其熔化吸热峰。结合 TG 图像, 得出 384.3 °C 处的尖峰为快速分解的放热峰。

2.5 流散性

将定量的被测药剂通过规定的装置, 从一定的高度自由流落到测量平面上, 形成锥体, 测量锥体的高度和底部直径。计算锥体母线与测量平面的夹角, 以此作为安息角评价药剂的流散性。安息角越小, 流散性越好。测试结果如表 3。

表 3 掺入 5% 铝粉 (质量分数) 的高氯酸胍的流散性

Tab. 3 Free-flowing property of guanidine perchlorate mixed with 5% aluminum powder (mass fraction)

试样名称	高度/cm	半径/cm	安息角 θ / (°)
NHN	1.08	1.96	29
5% 铝粉高氯酸胍	1.55	2.26	34
虫胶造粒黑索金	1.22	2.25	28

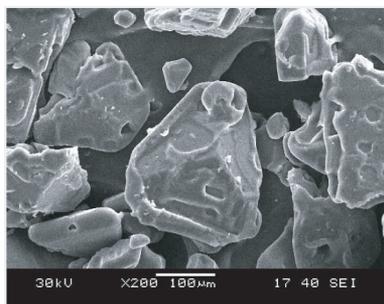
纯品的高氯酸胍的流散性很差, 不能从漏斗自由流落。从表 3 中可以看出, 加入质量分数为 5% 铝粉的高氯酸胍, 流散性已经显著提高; 但与硝酸胍 (NHN) 和虫胶造粒黑索金相比, 依然不好。

2.6 扫描电子显微镜 (SEM)

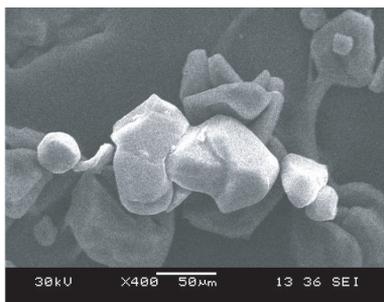
图 6(a) 为高氯酸胍的扫描电镜图像, 颗粒大小参差不齐, 形状不规则, 表面不平整, 导致流散性变差。图 6(b) 为加入 5% (质量分数) 铝粉的高氯酸胍图像, 表面比较平整和光滑。这可能是流散性显著增加的原因。

2.7 撞击感度

从表 4 可以看出, 高氯酸胍的感度要明显低于 SY 和 PETN, 是一种比较钝感的炸药。表中 SY 和 PETN 数据均来自文献 [12]。



(a) 高氯酸胍



(b) 5% 铝粉(质量分数)的高氯酸胍

图6 高氯酸胍和加入5%铝粉(质量分数)后的扫描电镜图

Fig.6 SEM images of guanidine perchlorate before and after adding 5% aluminum powder(mass fraction)

表4 高氯酸胍的撞击感度试验

Tab.4 Impact sensitivity test results of guanidine perchlorate

试样	50% 发火高度/cm	标准偏差	不发火高度/cm	全发火高度/cm
高氯酸胍	18.5	2.35	11.5	24.4
SY	9.5	1.94	3.5	15.5
PETN	4.4	0.58	2.6	6.2

2.8 爆速

在法兰铁管内(预先在侧壁间隔约40 mm下钻2个 \varnothing 2 mm左右的孔)压装高氯酸胍,分别在20~60 MPa范围内压药。起爆药距离不小于15 mm,待测药柱长度不小于40 mm,末端药柱长度不小于10 mm。采用离子探针法(探针 \varnothing 0.10 mm)和ZBS(100 MHz)十段智能爆速测量仪,用导爆管起爆测试。从表5中数据得出,纯品高氯酸胍爆速为5500 m/s左右,密度增大,爆速出现先增大后下降的趋势。加入5%铝粉(质量分数)的高氯酸胍爆速也为5500 m/s左右,随着装药密度的增加,测得爆速值一直下降。

2.9 药柱燃烧试验

60 MPa的压力下,分别将高氯酸胍、加5%铝粉(质量分数)高氯酸胍、虫胶造粒黑索金和钝感黑索金压成药柱,然后分别用火灼烧。

表5 不同密度下高氯酸胍和

掺入5%铝粉(质量分数)后高氯酸胍的爆速

Tab.5 Detonation velocity of guanidine perchlorate with different density and that of guanidine perchlorate mixed with 5% aluminum powder(mass fraction)

压强/MPa	铝粉/%	孔距/cm	爆轰时间/ μ s	密度/ $(g \cdot cm^{-3})$	爆速/ $(m \cdot s^{-1})$
20	0	3.32	5.76	1.439 4	5 764
	5	3.85	5.75	1.453 5	6 696
30	0	4.05	6.81	1.552 3	5 947
	5	4.02	6.70	1.553 2	6 000
40	0	4.21	7.43	1.615 9	5 666
	5	3.37	6.29	1.591 7	5 358
50	0	3.85	6.96	1.658 2	5 532
	5	3.35	6.43	1.612 7	5 210
60	0	4.20	8.83	1.683 5	4 757
	5	1.82	3.97	1.651 1	4 584

燃烧试验表明,虫胶造粒黑索金和钝化黑索金压成药柱后,易被500~600 $^{\circ}$ C的火焰点燃。高氯酸胍的药柱用700~800 $^{\circ}$ C火焰8~12 s才能点燃,而掺杂5%铝粉(质量分数)的高氯酸胍的药柱,700~800 $^{\circ}$ C的火焰灼烧15 s都不能被点燃。结果表明,高氯酸胍是一种耐火烧烤的钝感炸药,耐火性能比一般炸药好。

2.10 溶解度

从表6中可以发现,高氯酸胍在水中的溶解度,随着水温的上升,一直增加。水温每增加10 $^{\circ}$ C,溶解的高氯酸胍的质量不断增多。所以,制备高氯酸胍的过程中,应该尽量让母液在低温下结晶,产率才能更高。

表6 高氯酸胍在不同温度下的水中的溶解度

Tab.6 Solubility of guanidine perchlorate under different temperatures in water

温度/ $^{\circ}$ C	10	20	30	40	50	60
质量/g	21.42	34.52	58.61	87.83	119.61	161.72

3 结论

1)通过产率探究试验,得出高氯酸胍在 H_2O 中溶解度较大, H_2O 溶剂的增加,产率明显降低。 $HClO_4$ 投料增加,产率少量上升,但过量的 $HClO_4$ 对反应不利,产物不易烘干,且流散性变差。

2)观察投料比为1:2和1:4的高氯酸胍的XRD和红外光谱图像,大部分峰几乎完全一致,表明 $HClO_4$ 的投料量对产物的种类没有影响。结合元素分析结果表明,产物均为 $CH_6O_4N_3Cl$ 。

3)高氯酸胍流散性差,不利于装药。加入5%

铝粉(质量分数)后,流散性显著增加。

4) 撞击感度测试结果表明,高氯酸胍是一种比较钝感的炸药。

5) 纯品高氯酸胍爆速为 5 500 m/s 左右,密度增大,爆速出现先增大后下降的趋势;加入 5% 铝粉(质量分数)的高氯酸胍爆速也为 5 500 m/s 左右,随着密度的增加,爆速呈下降趋势。

6) 高氯酸胍在水中的溶解度,随着水温的上升,一直增加。制备高氯酸胍的过程中,应该尽量让母液在低温下结晶。

7) 高氯酸胍不易被明火点燃,压成药柱成型性好,有望作为安全起爆具装药应用。

参 考 文 献

- [1] Nerenberg R. Breathing perchlorate [J]. Science, 2013, 340 (6128): 38-39.
- [2] 孙远华,张同来,张建国,等. 高氯酸碳酰肼钴、高氯酸碳酰肼镍快速热分解反应动力学[J]. 物理化学学报, 2006, 22 (6): 649-652.
- Sun Yuanhua, Zhang Tonglai, Zhang Jianguo, et al. Kinetics of flash pyrolysis of $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)$ [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22 (6): 649-652.
- [3] Ilyushin M A, Tselinsky I V, Bachufina I V, et al. Laser initiation of complex perchlorates of *d*-metals with heterocyclic ligands [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2006, 14(6): 401-405.
- [4] 易显云. 一种含高氯酸盐的安全爆竹药物: 中国, 1 528719[P]. 2004-09-15.
- [5] Wall R. Stabilized propellant compositions and methods

for their preparation; US, 3741 830[P]. 1973-06-26.

- [6] 敖国军,刘振华,张同来,等. 三氨基胍系列含能化合物的研究进展 [J]. 含能材料, 2008, 16(4): 450-457.
- Ao Guojun, Liu Zhenhua, Zhang Tonglai, et al. Progress in triaminoguanidine energetic compounds [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(4): 450-457.
- [7] Sutton E S, Vriesen C. Gas generator propellants for aerospace applications [C]//AIAA/SAE/ASMZ 15th Joint Propulsion Conference. Las Vegas, Nevada, 1979.
- [8] Helmy A M, Selph T M, Hollister C A. GAP propellant for gas generator application [C]//AIAA/SAE/ASMZ 23rd Joint Propulsion Conference. San Diego, 1987.
- [9] Kubota N, Kuwahara T. Combustion of GAP/HMX and GAP/TAGN energetic composite materials [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25(2): 86-91.
- [10] Jotanovic M, Andric Z, Tadic G, et al. A further study of crystallization of lithium perchlorate from LiClO_4 - NaCl - H_2O system [J]. Applied Technologies & Innovations, 2010, 3(3): 15-22.
- [11] Koch E C. Special Materials in pyrotechnics: III. application of lithium and its compounds in energetic systems [J]. Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 2004, 29(2): 67-80.
- [12] 马鹏. 共晶类铵盐含能材料的合成、理论计算及应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2010.
- Ma Peng. Synthesis, theoretical calculation and application research on cocrystal ammonium energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.

Synthesis, Characterization and Performances of Guanidine Perchlorate

TANG Xiangbin, ZHU Shunguan, ZHANG Lin, TAO Peipei

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Guanidine perchlorate was synthesized with guanidine carbonate and HClO_4 as raw materials. The structure, morphology, thermal decomposition and thermal stability of guanidine perchlorate were detected by XRD, elemental analyzer, Infrared spectrum analysis, SEM, TG and DSC. Its sensitivity and main blast performance were also measured. The XRD and infrared spectrum images of the products were almost the same when the molar ratio of guanidine carbonate and HClO_4 was 1 : 2 or 1 : 4. In combination with elemental analysis, they are all identified as $\text{CH}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$. In the addition of aluminum powder, the free-flowing property increases significantly, and the surface of guanidine perchlorate particles becomes smooth under morphology observation. Guanidine perchlorate is a relatively insensitive explosive, and its sensitivity is significantly less than that of SY and PETN. With different density, detonation velocities of pure and aluminum doped guanidine perchlorate are about 5 500 m/s. The addition of 5% aluminum powder (mass fraction) has little effect on detonation velocity.

[KEY WORDS] applied chemistry; perchlorate guanidine; thermal behavior; detonation velocity