

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.04.001

绿色起爆药的研究进展*

李 婧^① 潘永飞^② 汪营磊^② 刘亚静^②

①中国兵器科学研究院(北京,100089)

②西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 斯蒂芬酸铅和叠氮化铅等传统起爆药含有重金属,对环境污染大,其应用受到了很大的限制。绿色起爆药是一类不含铅、汞等重金属,具有一定安定性且爆轰性能优异的起爆药品种,是当前火工药剂研究领域里的热门课题之一。从绿色起爆药的合成、性能及应用等角度对其近年来的研究进展进行了综述,梳理了绿色起爆药研究的发展方向和趋势,指出今后研究的几点重要方向:努力探索、寻找新的合成线路,并优化其工艺条件,实现绿色起爆药安全化、规模化、稳定化制备;进一步建立、健全绿色起爆药理论设计、性能评估、演示验证等方面的规范和标准;继续开发新型绿色高能起爆药的设计、合成与应用基础研究,进一步改善起爆药的综合性能;设计和选择合适的配体与金属离子以及控制反应条件等因素,对系统研究高氮杂环配位化合物类绿色起爆药的结构与性能具有重要的意义。

[关键词] 绿色起爆药;四唑类起爆药;呋咱类起爆药;叠氮类起爆药;含能材料

[分类号] TJ55;O62

Research Progress of Green Primary Explosive

LI Jing^①, PAN Yongfei^②, WANG Yinglie^②, LIU Yajing^②

① China Academy of Ordnance Science (Beijing, 100089)

② Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Traditional primers such as lead azide and lead stefanate have great pollution to the environment due to their heavy metals, and their application is greatly limited. Green primer is a kind of primer that does not contain lead, mercury and other heavy metals. It has certain stability and explosive performance. It is one of the hot topics in the field of pyrotechnics research. In this paper, the research progress of green primary explosive in recent years is briefly reviewed from the perspectives of its formulation, performance and application. The development direction and trend of green primary explosive research are clarified. Several important directions for future research were pointed out. It needs to explore new synthetic routes and optimize its technological conditions, realize safe, large-scale and stable preparation of green primary explosive, further establish and perfect the norms and standards for theoretical design, performance evaluation, demonstration and verification of green primary explosive. It is needed to continue to develop the basic research on design, synthesis and application of new green high-energy primary explosive, further improve the comprehensive performance of primary explosive and realize its application in initiating explosive device as soon as possible. Design and selection of suitable ligands and metal ions and the control of reaction conditions are of great significance to the systematic study of the structure and properties of high nitrogen heterocyclic coordination compound green primary explosive.

[KEYWORDS] green primary explosive; tetrazole primary explosive; furazan primary explosive; azide primary explosive; energetic material

引言

起爆药是一类在弱刺激(如冲击、摩擦、振动、

加热和静电)下可被引爆的炸药,是火工品中最敏感也是最先作用的药剂,它直接控制火工品的感度、猛度和作用效果,在火工品中的地位是其他含能材料无法替代的^[1]。传统的斯蒂芬酸铅(LTNR)和叠

* 收稿日期:2019-05-10
第一作者:李婧(1985-),女,博士,科研助理,研究方向为含能材料。E-mail:xiaojingzi238@126.com

氮化铅(LA)等含铅敏感化合物是目前应用最为广泛的起爆药的关键组分,其中,往往还会用到硫化锑、硝酸钡等有毒的添加剂,这类起爆药感度过高,且含有重金属物质,对环境有害,影响人体健康^[2-3]。随着火工品新起爆技术的发展,传统起爆药已难以满足先进火工品发展的要求。因此,急需开展不含铅、汞等重金属,有一定安定性且爆炸性能良好的绿色起爆药研究^[4-5]。

随着人们对环境保护越来越重视,研发绿色起爆药势在必行^[6-7]。

美国科学家对绿色起爆药提出了 6 项具体的标准^[8-9]:对光钝感,容易起爆,储存安定性好,在运输和使用过程中安全,耐温 200 ℃ (低于 200 ℃ 条件下稳定),不含有毒、有害金属(如汞、铅、银等)和高氯酸根。

按照此标准,世界各国广泛开展了起爆药剂技术的研究,先后研制出一系列新型绿色起爆药剂。美国从 1993 年就启动取代 LA 工程^[10],开发了多种性能优良的绿色起爆药品种^[11-14]。瑞典采用新型含能氧化剂积极开发了系列不含铅的绿色起爆药^[15]。德国绿色炸药开发专家研究了多氮化合物系列起爆药^[16-18]。俄罗斯科学家对多氮杂环配位体的高氯酸盐系列配位化合物起爆药进行了大量的研究^[19-20]。国内也在多个方向进行绿色环保起爆药的研究^[21-24],如 213 所研究的呋咱类金属盐起爆药双呋咱硝基酚钾盐(KBFNP)、斯蒂芬酸铁和次磷酸铁(FSFH)共沉淀起爆药,航天 42 所研究的双四唑及钾盐,北京理工大学研究的胍的衍生物——高

能环保型 GTX 起爆药等。

本文中,对近年来几种绿色起爆药的合成、性能及应用等方面的研究进展进行了综述,初步指出了绿色起爆药的发展趋势,以期为该领域的研究和发展提供参考。

1 绿色起爆药的研究进展

1.1 四唑类绿色起爆药

1.1.1 硝基四唑阴离子为配体的起爆药

硝基四唑阴离子为配体的配合物作起爆药,由于不含有毒金属、高氯酸盐,完全满足绿色起爆药的要求,成为近年来绿色起爆药的研究热点^[25-27]。2005 年,美国陆军研究开发和工程司令部选择了硝基四唑二钠二水合镍(II)复合盐、硝基四唑二钠二水合铁(II)复合盐、硝基四唑二钠二水合铜(II)复合盐及硝基四唑三水合钠盐 4 种新型四唑类衍生物起爆药,对其在传统 M55、M59、M61 针刺雷管中的感度性能进行测试,结果表明,这类药剂适合用作传统针刺雷管的绿色起爆药^[28]。

2006 年, Huynh 等^[8]设计了以硝基四唑阴离子为配体的系列绿色起爆药,其通式为 $(\text{Cat})_y^+ [\text{M}^{2+}(\text{NT})_x^- (\text{H}_2\text{O})_{6-x}]$ 。其中, x 为 3 或 4; y 为 1 或 2; M 为 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr 或 Mg 等; Cat^+ 为 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+ 等。4 种典型硝基四唑阴离子配合物如图 1 所示。

这类配合物中,阳离子能影响它们的感度和热安定性;铵盐有更低的感度和略低的热安定性;碱金

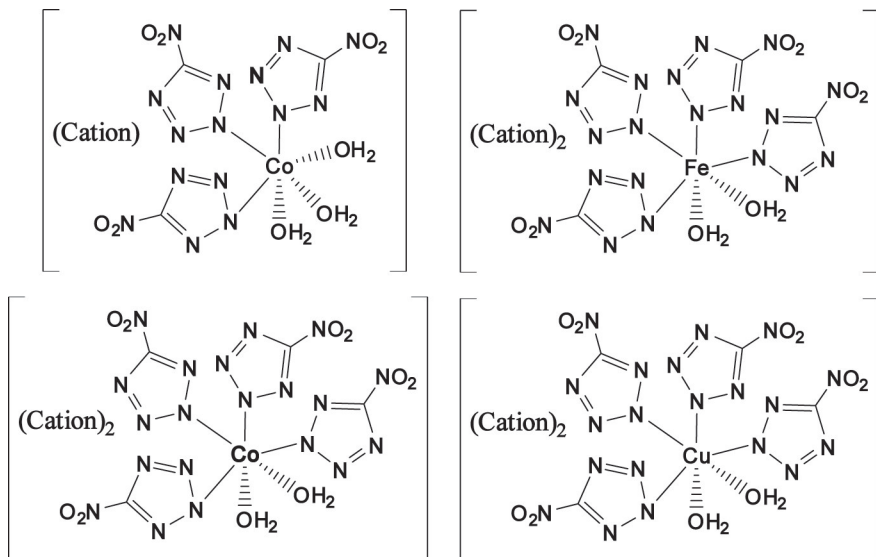


图 1 4 种典型硝基四唑阴离子配合物^[8,25]

Fig. 1 Four series of complexes based on nitroterazole anionic complexes^[8,25]

属离子 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 或 Cs^+ 的感度则高出几十倍,热安定性略好;所有的化合物 DSC 分解温度都超过了 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,密度都超过了 2.0 g/cm^3 ^[25]。表 1 中给出了 8 种硝基四唑阴离子配合物起爆药与传统 LA 和 LTNR 的性能对比。

Huynh 等^[29-30]对硝基四唑阴离子高配位的亚铁配合物进行了研究,得到了 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ 、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_6]^{4-}$ 的铵盐和钠盐^[25]。通过研究发现,硝基四唑阴离子亚铁配合物结构不同,其感度不同,这正好可以满足不同的需求;而且它们在水、光和热介质中很稳定,即使在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下也能稳定很长的时间,同时能稳定存在于大部分常见的有机溶剂和水中,且不会被溶解。当硝基四唑阴离子亚铁配合物发生爆炸时,所得到的爆炸产物也不会释放有毒的金属和有害气体。由此可见,硝基四唑阴离子亚铁配合物是一种性能优越的绿色起爆药。

2012 年,朱雅红等^[31]以 FeCl_2 和 NaNT 为原料,合成出一种绿色起爆药四(5-硝基四唑)·二水合铁酸钠(NaFeNT)。研究人员对 NaFeNT 的热性能、安定性、爆炸性能等作了系统研究,结果表明: NaFeNT 安定性良好,DSC 放热峰温度 $258\text{ }^{\circ}\text{C}$,5 s 延滞期爆发点为 $278\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。爆热、爆速和比容分别为 $3\ 929\text{ J/g}$ 、 $5\ 550\text{ m/s}$ 和 506 mL/g ,均高于 LA 和 LTNR,其撞击感度低于高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(Ⅲ)(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,且 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 即可分解成为无色

清液和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,对环境对人体不会造成危害,符合人们对起爆药绿色、环保的要求。

1.1.2 硝胺四唑盐类起爆药

硝胺四唑盐具有很高的氮含量(质量分数大于 64.6%)和氧平衡,芳香性结构使其有较好的动力学和热力学稳定性。此外,硝胺四唑的密度、生成焓和气体生成量都较高,且气体产物多为氮气,可达到少烟或无烟的效果。硝胺四唑盐类作为性能优异的高能材料,被认为是可取代 LA 的潜在起爆药^[32]。

2007 年,德国 Geisberger 等^[33]通过硝酸铜和 1-甲基-5-硝胺基四唑反应合成了二(1-甲基-5-硝胺基四唑)合铜,并将其作为潜在的替代 LA 的起爆药。DSC 测试结果表明,二(1-甲基-5-硝胺基四唑)合铜分解温度为 $252\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下有着良好的稳定性;感度测试表明,二(1-甲基-5-硝胺基四唑)合铜对撞击敏感(0.7 J),对摩擦不敏感(40 N)。

2009 年,美国陆军皮卡汀尼兵工厂(Picatinny Arsenal)成功合成出一种新型绿色起爆药,即硝胺四唑及其衍生物^[13]。这类起爆药具有优良的能量性能和撞击感度,而且其感度可以随四唑环上取代基的不同而调整,从而获得理想的感度。

2011 年,美、德两国共同研制出了另一种硝胺四唑类起爆药——5-硝胺基四唑钙盐,并对其进行了性能表征、起爆及感度测试等试验研究^[34]。通过研究发现,5-硝胺基四唑钙盐的热安定性好(分解温度为 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$),撞击感度比 LA 稍钝感,摩擦感度明显钝感于 LA,故可以撞击或电刺激方式起爆,且能成功起爆六硝基芪(HNS)。5-硝胺基四唑钙盐不含重金属,分解产物对环境无污染,在水和有机溶剂中

表 1 硝基四唑阴离子配合物的性能对比^[8,25]
Tab. 1 Performance comparison of nitrotetrazole anionic complexes^[8,25]

配合物	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	爆轰速度/ ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	发火能量/ J	摩擦感度/ kg	冲击感度/ cm	分解温度/ $^{\circ}\text{C}$
$\text{NH}_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	2.04	6.74 ^a	>0.36	0.80	22.0	270
$(\text{NH}_4)_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.44	7.02 ^a	>0.36	1.50	18.0	270
$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.18	7.14 ^a	>0.36	2.80	25.0	255
$(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	1.94	7.39 ^a	>0.36	0.60	23.0	265
$\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$			>0.36	<0.50		264
$\text{Na}_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$			>0.36	<0.50		265
$\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.20		>0.36	0.02		250
$\text{Na}_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	2.10		>0.36	0.04		259
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	4.80	5.50 ^b	0.0047	0.01	9.6	315
$[\text{Pb}(\text{stypnate})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.02	5.20 ^c	0.0002	0.04	14.0	282

注:爆轰速度非表中所示密度下所测出。a, $\rho=1.64\text{ g/cm}^3$ 时的爆轰速度;b, $\rho=3.80\text{ g/cm}^3$ 时的爆轰速度;c, $\rho=2.90\text{ g/cm}^3$ 时的爆轰速度。

均难溶,合成路径简单,产率高且可放大生产,是最有望替代目前使用的 LA 的一种新型起爆药。

1.1.3 硝基四唑盐类起爆药

硝基四唑盐类起爆药被认为是代替 LTNR 和 LA 用作雷管装药的最有前景的绿色起爆药。2008 年,德国的 Klapötke 等^[35]对 5-硝基四唑的系列碱金属盐类起爆药进行了研究,通过标准的 BAM 测试表明,K、Rb 和 Cs 的 5-硝基四唑盐对摩擦和撞击更敏感;DSC 测试结果表明,5-硝基四唑碱金属盐有着较好的热稳定性。表 2 列举了部分 5-硝基四唑碱金属盐的主要性质。

2008 年,Fronabarger 等^[36]首次报道了 5-硝基四唑亚铜(CuNT)作为一种新型硝基四唑类起爆药。CuNT 的热分解温度超过了 300 ℃,热安定性良好,适合作起爆药,同时与其他的 LA 的替代物相比,CuNT 具有成本低、制备容易、毒性低等优点,且其晶体结构也适宜于加工装药,满足绿色环保起爆药的要求^[37]。

国内,蒲彦利等^[6]也对 CuNT 的制备及性能进行了深入研究,通过对合成工艺优化,获得了纯度较高、流散性等较好的 CuNT。对 CuNT 的极限起爆药量的初步试验显示,20 mg CuNT 就能起爆结晶 RDX,其起爆能力较强,且与 RDX、HMX、不锈钢、45#钢及 LC4 铝等火工品材料均相容。CuNT 具有良好的物理性能、感度性能及输出能力,在代替 LA 用于各种军用桥丝雷管、SCB 雷管和点火元件中以及环保击发药方面有较大的应用前景。

2016 年,美国专利^[37]报道了美国陆军已成功将 CuNT 装于 M100 和 M50 雷管,并且提出了 CuNT 新的制备工艺:以 5-氨基四唑和硫酸的混合物为原料,通过与 CuSO₄·H₂O 和 NaNO₂ 反应,得到 5-硝基四唑铜配合物沉淀,再与 NaOH 反应,得到无 5-氨基四唑杂质的 5-硝基四唑钠(NaNT),反应结束后将 NaNT 与氯化铜和还原剂(如抗坏血酸钠)反应,得到 CuNT。该工艺最大优点就是使用内过滤器,避免

了中间体中 5-氨基四唑杂质的存在,从而避免在反应过程中生成有撞击敏感、热稳定性差的 5-氨基四唑硝酸盐。

1.2 呋咱类绿色起爆药

呋咱类含能材料及其衍生物大多具有高密度、高能量水平、良好的热安定性和较低的感度等优点^[38],在起爆药领域具有一定的应用潜力。

1.2.1 苯并三氧化呋咱(BTF)

1931 年,Turck 首次以三氯苯为原料,经硝化、叠氮化和热解脱氮环节 3 步法合成了苯并三氧化呋咱(BTF)。BTF 的晶体密度为 1.901 g/cm³,理论爆压为 33.0 GPa(实测爆压远大于计算值),理论爆速为 8 610 m/s,撞击感度高于 RDX。BTF 的能量水平也较高,最大密度圆筒试验能量比 HMX 高 5%,对飞片、短脉冲起爆敏感,可作为飞片雷管中的起爆药使用^[38]。但 BTF 遇光会发生变色,相容性和安定性都较差,不便于储存,且合成过程较为复杂,原料三氯苯价格较高等,使得 BTF 难以大规模使用^[38]。

1.2.2 4,6-二硝基-7-羟基-7-氢氧化苯并呋咱钾(KDNBF)

4,6-二硝基-7 羟基-7 氢化苯并氧化呋咱钾(KDNBF)是一种低毒、环境友好的无机盐起爆药,其晶体理论密度为 2.21 g/cm³,最高点火温度为 210 ℃,在温度为 190 ℃时开始剧烈分解,产气量较高,其撞击感度和摩擦感度与 LTNR 相当,起爆能力低于雷酸汞,是一种性能优良的绿色起爆药,已小规模应用于电爆管开关和动力源火工品的电点火头^[39-42]。

1.2.3 双(氧化呋咱)硝基苯酚钾盐起爆药(KBFNP)

2005 年,美国 Bichay 等^[10]采用 3,5-二氯代茴香醚为原料,经 4 步反应合成出了 KBFNP,通过研究发现,KBFNP 的起爆力比 KDNBF 大,而且作用速度更快,输出压力更高,因此可用在雷管等起爆装置中。2007 年,张裕峰等^[21]以双呋咱硝基苯甲醚

表 2 5-硝基四唑碱金属盐的主要的性质^[36]
Tab.2 The main properties of 5-nitrotetrazole alkali metal salts^[36]

金属盐	发火能量/ J	摩擦感度/ N	发火性能	w(N)/ %	氧平衡/ %	分解温度 / ℃	密度/ (g·cm ⁻³)
CH ₆ N ₅ O ₅ Li	25	324	爆轰	40.0	-9.1	270(5 ℃/min)	2.45±0.02
CH ₄ N ₅ O ₄ Na	>30	~360	爆轰	40.5	-9.2	200(5 ℃/min)	>0.36
CN ₅ O ₂ K	10	<5	爆轰	45.7	-10.4	195(5 ℃/min)	800
CN ₅ O ₂ Rb	5	<5	爆轰	35.1	-8.0	192(5 ℃/min)	8
CN ₅ O ₂ Cs	10	<5	爆轰	28.4	-6.5	194(5 ℃/min)	252

(BFNA)与水合碳酸钾反应,合成出KBFNP(图2),产率73.44%,纯度99%。这种物质具有很好的热安定性,机械感度较敏感,火焰感度高,易于点火,且起爆威力较弱,但用它取代LTNR与LA装药,能成功起爆RDX,证明KBFNP的点火能力较强。KBFNP不含重金属元素,爆炸产物对人体和环境不产生危害,符合绿色起爆药要求,并且具有良好的点火能力和产气性能,使得它在微型推冲系统和替代LTNR工程方面具有较大的应用前景。

1.2.4 4,6-二硝基-7-氢氧化苯并氧化呋咱的钾盐(KDNP)

Fronabarger等^[43]在KDNBF的基础上又开发了一种呋咱类绿色起爆药KDNP,它以KDNBF为原料合成,但比KDNBF结构更稳定,其分解温度为280℃,峰温284℃,撞击感度与LTNR相当,摩擦感度较LTNR钝感,是一种具有良好热稳定性和安全处置特性的快速燃烧材料。研究人员通过对KDNP的合成技术、产品形态、化学性能等进行的系列试验研究发现,KDNP易于制备、热安定性极佳,而且安全性好,是替代目前各种弹药用斯蒂酚酸铅的理想选择。

1.2.5 4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱钾盐

2016年,美国海军联合爱达荷州大学^[44]研制出了一种新型绿色起爆药——4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱钾盐(结构见图3)。该化合物是由两个二硝基甲基基团和偶氮呋咱母体构成的、具有3D结构的金属有机骨架的新型含能材料,密度2.039 g/cm³,分解温度229℃,爆速8 138 m/s,爆

压30.1 GPa,撞击感度2 J,摩擦感度20 N,可望成为一种性能优良的绿色起爆药。

1.3 叠氮类绿色起爆药

除了四唑类和呋咱类起爆药之外,叠氮类起爆药也是备受关注的一类绿色起爆药,包括1,1-二氨基-3,3,5,5,7,7-六叠氮基环四磷烯(DAHA)、1,1-(N,N'-乙烯二硝氨基)-3,3,5,5-四叠氮基环三磷烯(ENTA)和三叠氮三聚氰(TTA)等^[13,45-47]。2004年,美国陆军研究开发和工程司令部为生产绿色桥丝雷管开展了一项研究,研究人员选择DAHA作为起爆药,对传统的M55、M61针刺雷管及MK1、M100电雷管进行了试验,成功起爆了包括RDX、CL-20主装药在内的整个爆炸序列^[46]。而在美国战略环境研究发展计划PP1364项目中,研究人员选用DAHA和ENTA作为M-59针刺雷管的候选起爆药,并对其进行了系统的评估试验^[47]。

2010年,德国慕尼黑大学研究人员^[17]报道了一种新型的绿色起爆药——二叠氮基乙二肼(DAG)。研究发现,DAG不仅可用于对抗大规模杀伤性生化武器反战剂战斗部装药,还是合成新型富氮炸药5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)的重要中间体。Fischer等^[48]合成了未经纯化的DAG,并直接制备了TKX-50。2014年,王小军等^[49]也对DAG进行了研究,以质量分数40%的乙二醛水溶液和盐酸胍为原料,通过取代、氯化、叠氮化反应制备了二叠氮基DAG,并测定了DAG的撞击 H_{50} 为17.5 cm,摩擦感度爆炸概率36%,与PbN₆感度和LTNR相当,且分子中不含重金属元素,有望作为新

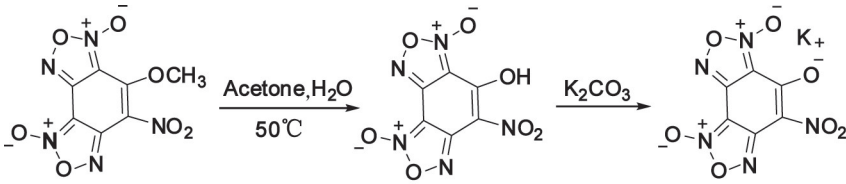


图2 KBFNP的合成^[21]
Fig. 2 Synthesis route of KBFNP^[21]

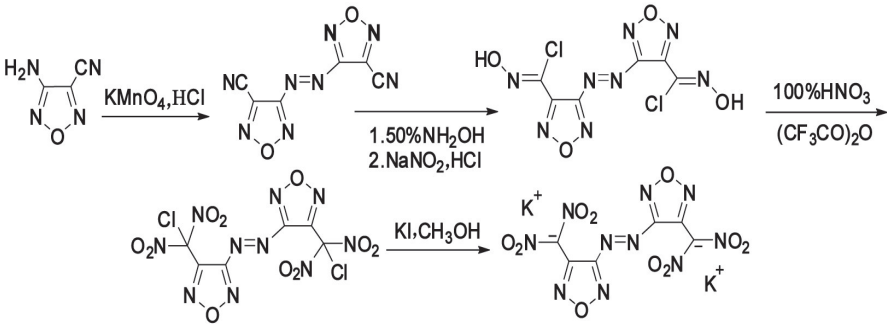


图3 4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱钾盐的合成^[44]
Fig. 3 Synthesis route of 4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate^[44]

型环保型绿色起爆药。

2013 年,捷克研究人员^[50]通过 4,6-二叠氨基-N-硝基-1,3,5-三嗪-2-胺与 AgNO_3 反应,制得 4,6-二叠氨基-N-1,3,5-三嗪-2-胺银盐 (AgDANT),并进行了一系列表征。结果表明:4,6-二叠氨基-N-硝基-1,3,5-三嗪-2-胺银盐不吸湿,在水中的溶解性与叠氮化银相似,耐热性能适中,适合于工业雷管,摩擦感度与 LA 相当,撞击感度稍高于雷汞,静电火花感度接近 LTNR,引爆传爆药所需的最小装药量为 0.04 g。

2017 年,史胜楠等^[51]以三聚氰氯和叠氮化钠为原料,在室温条件下反应,得到 2,4,6-三叠氮-1,3,5-三嗪(TAT),并研究了 TAT 的热稳定性、真空安定性、感度以及起爆能力等性质。结果表明:TAT 的热稳定性良好(热分解温度为 190 ℃),真空安定性好;爆热高达 4 375 J/g,比容高达 700.0 mL/g;静电感度明显低于 LA 和 LTNR;TAT 撞击感度较为敏感,可以用于针刺药中来替代 LA 和 LTNR;TAT 具有很强的起爆能力,5 mgTAT 即能够有效起爆 RDX (70 mg),可有效替代 LA 用于桥丝雷管和半导体桥雷管中。Mehta 等^[52]也报道,将 TAT 作为起爆药替代 NOL-130 针刺型雷管中的 LA,并完成了雷管验证试验。

2 绿色起爆药的性能及应用

LA 和 LTNR 是传统起爆药的代 表,虽然,至今这两种铅类起爆药仍然被广泛大量应用,但因其含有重金属物质,对环境有害,且 LA 机械感度过高,在外界轻微刺激下即产生爆轰,LTNR 静电感度非常敏感,这些都易于导致起爆药及火工品在合成和使用中发生意外事故^[28]。近年来,国内外科研工作者都在积极寻找能够用来替代 LA 和 LTNR 等传统含铅起爆药的新型绿色药剂,相继开发了四唑类、呋咱类、叠氮类等多种绿色起爆药,这些新型起爆药在性能和应用研究方面已经取得较大成果,部分典型新型绿色起爆药与传统起爆药的性能如表 3 所示。

从表 3 可知,这些典型绿色起爆药拥有较低的静电火花感度以及可控的摩擦与撞击感度,在生产、运输和使用过程中更安全,并且能提供可靠的起爆能量。与传统起爆药 LA 和 LTNR 相比,这类化合物更加环保,对人的毒害小,且生产过程中排放的废水与副产物对环境污染较小^[53]。

近年来,国内外绿色起爆药的最新研究初步展示了其较好的应用前景,绿色起爆药的应用研究也

将是今后很长一段时间的研究重点。其中,四唑类起爆药是一类很有应用前景的富氮起爆药,美国已成功开发出多种四唑类及其配体阴离子型绿色起爆药,并已在一些传统的针刺雷管、电雷管中进行了初步应用评估^[10,47],结果表明,这类起爆药适合用作传统针刺雷管的绿色起爆药^[12]。硝胺四唑类起爆药具有优良的能量性能和撞击感度,而且其感度可以随四唑环上取代基的不同而调整,从而可获得理想的感度,德国已经合成出二(1-甲基-5-硝胺基四唑)合铜和 5-硝胺四唑钙两种较有潜力的起爆药,其应用情况还未见报道^[13,33]。经过多年研究,5-硝基四唑盐的应用已逐渐成熟,特别是 5-硝基四唑亚铜展现了良好的应用前景,可作为绿色高能起爆药用于环保击发药当中,也可以用于各种军用桥丝雷管、针刺雷管、火焰雷管、SCB 雷管及民用工程雷管中^[54-55]。

除了四唑类起爆药之外,新型绿色起爆药的研究还包括 DAHA、ENTA 和 TTA 等叠氮类起爆药,美国已经将 DAHA 和 TTA 等起爆药应用在传统的 M55、M61 针刺雷管及 MK1、M100 电雷管中,并成功起爆了 RDX 和新型炸药 CL-20^[13-14,47]。

呋咱类起爆药是一种能量较高的绿色起爆药,已有几十年的发展,现已定型的药剂有 KDNP、KD-NBF 和 BTF 等。KDNP 是一种具有良好热稳定性和安定性的快速燃烧材料,在取代 LTNR 方面被人们所看好,该材料目前已通过美国海军部鉴定,并已列入 2009 年出版的 SW010-AG-ORD-010 手册之中^[43,56];而 KD-NBF 由于起爆能力、感度性能、流散性等多方面的缺陷而极少量被应用于动力源火工品的电点火头;BTF 一般用作传爆药或者飞片雷管中的起爆药^[4,21]。DDNP 是一种性能良好的不含金属元素的起爆药,爆炸性能优越,同时具有良好的化学安定性,原料来源丰富,制造方法成熟和操作安全等优点,被美国、西欧等国家和地区大量应用于低毒或无毒击发药中^[57]。

亚稳态分子间复合物起爆药是近年来发展起来的一种新型绿色起爆药,可用作枪弹底火的无铅击发药,这种击发药在 -54 ℃ 到 71 ℃ 的条件下能可靠作用,特别是低温性能很好。烤爆温度接近 482 ℃ 温度,这远远超过了军用枪弹的应用指标 70 ℃^[4,58]。

除此之外,还有纳米多孔硅基起爆药^[59-60]、共沉淀起爆药^[22]、多硝基苯类起爆药^[45]及绿色混合起爆药^[56]等作为绿色起爆药被应用到了配方中,也显示出了其性能优势。

表 3 绿色起爆药和传统起爆药的的性能比较^[8,29-32,34,38]

Tab.3 Performances comparison of green primers and traditional primers^[8,29-32,34,38]

起爆药	密度/ (g·cm ⁻³)	爆轰速度/ (km·s ⁻¹)	分解温度/ ℃	冲击感度/ cm	发火能量/ J	摩擦感度/ kg
(NH ₄) ₂ [Cu ^Ⅱ (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	1.94	7.39	265	23.0	>0.360 0	0.600
(NH ₄) ₂ [Ni ^Ⅱ (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	2.44	7.02	270	18.0	>0.360 0	1.500
(NH ₄) ₂ [Fe ^Ⅱ (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	2.18	7.14	255	25.0	>0.360 0	2.800
NH ₄ [Co ^Ⅱ (NT) ₃ (H ₂ O) ₃]	2.04	6.74	270	22.0	>0.360 0	0.800
Na ₂ [Fe ^Ⅱ (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	2.20		250		>0.360 0	0.020
Na ₂ Cu ^Ⅱ (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	2.10		259		>0.360 0	0.040
NH ₄ [Fe ^Ⅱ (NT) ₃ (H ₂ O) ₃]	2.10		261	15.0	>0.360 0	4.200
Na[Fe ^Ⅱ (NT) ₃ (H ₂ O) ₃]	2.15		255	14.0	>0.360 0	0.036
(NH ₄) ₃ [Fe ^Ⅱ (NT) ₅ (H ₂ O)]	2.34		253	10.0	>0.360 0	1.300
Na ₃ [Fe ^Ⅱ (NT) ₅ (H ₂ O)]	2.38		252	8.0	>0.360 0	0.017
(NH ₄) ₄ [Fe ^Ⅱ (NT) ₆]	2.45		252	8.0	>0.360 0	0.800
Na ₄ [Fe ^Ⅱ (NT) ₆]	2.47		250	6.0	>0.360 0	0.012
[Cu ^Ⅱ (DAT) ₅ (H ₂ O)](ClO ₄) ₂	1.98		224	5.0	0.068 8	0.015
[Cu ^Ⅱ (DAT) ₅ (NO ₃)]NO ₃	2.08		228	5.0	3.125 0	2.000
[Fe ^Ⅱ (DAT) ₆](ClO ₄) ₂	2.03		194	5.0	0.037 5	<0.010
[Cu ^Ⅱ (DAT) ₆](ClO ₄) ₂	2.14		232	5.0	0.031 3	<0.010
BTF	1.90	8.61		11.0		
CuNT			324	14.4	5.390 0	
DDNP	1.76	7.29	142			
LA	4.80	5.50	315	9.6	0.004 7	0.010
LTNR	3.02	5.20	282	14.0	0.000 2	0.040

尽管这些新型绿色起爆药已经被成功制备及应用,但其大部分目前仍然仅处于应用探索阶段,在民用和军事方面的进一步扩大应用仍然是接下来需要解决的问题。

3 结论与展望

近年来,随着科学技术和军事技术的不断发展,起爆药向着安全高能、感度可控、绿色环保的方向发展。以高氮四唑、呋咱类衍生物为代表的绿色起爆药结构中含有大量的 N—N 和 C—N 键,具有芳香结构的稳定性、较好的热稳定性、较高的正生成焓以及较大的产气量等特点,且其分解产物主要为 N₂,对环境无污染,在构筑新型绿色起爆药方面具有广阔前景,也是未来绿色起爆药发展的重要方向。目前,绿色起爆药的研究已经取得了一定成果,但仍有很多地方有待研究者继续探索和研究。

1)绿色起爆药大多合成步骤较多,工艺复杂,难以实现连续化工业生产。因此,科研人员应努力探索寻找新的合成线路并优化其工艺条件,缩短合

成周期,提高生产效率,降低制造成本,实现绿色起爆药安全化、规模化、稳定化制备。

2)为了便于绿色起爆药应用性能改进,应进一步建立、健全绿色起爆药理论设计、性能评估、演示验证等方面的规范和标准。

3)继续新型绿色高能起爆药的设计、合成与应用基础研究,进一步改善起爆药的综合性能。

4)在开发新型高氮杂环配位化合物类绿色起爆药的过程中,由于配合物的结构受诸多因素影响,因而结构的预测还很难做到,因此,设计和选择合适的配体与金属离子以及控制反应条件等因素,对系统研究配合物的结构与性能具有重要的意义。

参 考 文 献

[1] 劳允亮,盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2011.
LAO Y L,SHENG D L. The science of initiating explosive and relative composition[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press,2011.

- [2] 王昕. 绿色火炸药及相关技术的发展与应用[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 69-71.
WANG X. Development and application of green propellants and explosives and related technologies[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(5): 69-71.
- [3] 孙艳苓, 颜冬林, 朱顺官, 等. 5, 5'-偶氮四唑锌的合成及表征[J]. 含能材料, 2012, 22(3): 297-301.
SUN Y L, YAN D L, ZHU S G, et al. Synthesis and characterization of zinc 5, 5'-azotetrazolate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 22(3): 297-301.
- [4] 盛涤伦, 朱雅红, 陈利魁. 绿色火工含能材料的发展与评述[C]//第十六届中国科协年会. 昆明, 2014: 1-9.
SHENG D L, ZHU Y H, CHEN L K. Development and comment on green loading materials for initiating devices [C]//The 16th China Association for Science and Technology Annual Meeting. Kunming, 2014: 1-9.
- [5] FENDT T, FISCHER N, KLAPÖTKE T M, et al. N-rich salts of 2-methyl-5-nitraminotetrazole: secondary explosives with low sensitivities [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(4): 1447-1458.
- [6] 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研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 654-659.
PU Y L, SHENG D L, ZHU Y H, et al. Synthesis process and property of new primary explosive copper nitrotetrazolate [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(6): 654-659.
- [7] GILES J. Green explosives: collateral damage[J]. Nature, 2004, 427: 580-581.
- [8] HUYNH M H, HISKEY M A, MEYER T J, et al. Green primaries: environmentally friendly energetic complexes [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(14): 5409-5412.
- [9] KOCH E C. Chemistry of high-energy materials[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2011, 36(2): 187.
- [10] BICHAY M, FRONABARGER J, WILLIAMS M, et al. Lead azide replacement program [C]//NDIA 49th Annual Fuze Conference. Miami, USA, 2005.
- [11] HUTSON S. Green explosive is a friend of the earth [J]. New Scientist, 2006(12): 5-6.
- [12] MEHTA N. Performance testing of green initiating explosives [C]//NDIA 49th Annual Fuze Conference. Miami, USA, 2005.
- [13] MEHTA N. Alternates to lead azide and lead based materials: green replacement [C]//The 36th International Pyrotechnics Seminar and Symposium. Rotterdam, the Netherlands, 2009.
- [14] CHENG G. Development of a heavy metal-free electric detonator [C]//NDIA 48th Annual Fuze Conference. Charlotte, USA, 2004.
- [15] RÖSTLUND S, VÖRDE C. Lead free pyrotechnic initiating composition based on energetic oxidizers [C]//The 38th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2007.
- [16] HUYNH V. Green primary explosives; 5-nitrotetrazolato-N2-ferrate hierarchies [C]//Proceeding of the National Academy of Sciences (PNAS). Silicon Valley: Stanford University High Wire Press, 2006.
- [17] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Synthesis and characterization of guanidinium difluoroiodate, $[C(NH_2)_3]^+ [IF_2O_2]^-$ and its evaluation as an ingredient in agent defeat weapons [J]. Journal of Inorganic and General Chemistry, 2011, 637(6): 660-665.
- [18] CARRINGTON D. Environmentally friendly explosives get ready for ignition [J]. New Scientist, 2001(42): 12-13.
- [19] ILYUSHIN M A, TSELINSKY I V, ZHILIN A Y, et al. Coordination complexes as inorganic explosives for initiation systems [J]. Energetic Materials, 2004, 12(1): 15-19.
- [20] UGRJUMOV I A, ILYUSHIN M A, TSELINSKY I V. Study of nanostructured photosensitive primary explosives for laser initiation systems [C]//International Autumn Seminar on Propellants, Explosives & Pyrotechnics. Guilin, 2003.
- [21] 张裕峰, 盛涤伦, 马凤娥, 等. 新型起爆药双呋喃硝基酚钾盐的研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 600-603.
ZHANG Y F, SHENG D L, MA F E, et al. New primary explosive bis-furoxano-nitrophenol potassium salt [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(6): 600-603.
- [22] 陈利魁, 盛涤伦, 朱雅红, 等. FSFH 共沉淀起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 660-664.
CHEN L K, SHENG D L, ZHU Y H, et al. Synthesis and performance of coprecipitating primary explosive FSFH [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(6): 660-664.
- [23] 柴玉萍, 张同来, 姚俊. 双四唑盐的合成及表征[J]. 固体火箭技术, 2007, 3(3): 248-252.
CHAI Y P, ZHANG T L, YAO J. Synthesis and characterization of bitetrazole salts [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2007, 3(3): 248-252.
- [24] 张同来. 北京理工大学 GTX 起爆药技术通过科学成果鉴定[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 294.
- [25] 张光全. 绿色四唑起爆药研究的最新进展[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 473-478.
ZHANG G Q. Recent progress in green tetrazoles primary

- ry explosives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(4): 473-478.
- [26] MATYÁŠ R, PACHMAN J. Primary explosives [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [27] HISKEY M A, HUYNH M H V. Primary explosives: US, 7875725 B2 [P]. 2011.
- [28] 谢兴兵. 二水偶氮四唑四氨合铜(II)的合成与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- XIE X B. Synthesis and characterization of tetraammine-copper(II) azo tetrazolate dihydrate [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [29] HUYNH M H, COBURN MD, MEYER T J, et al. Green primary explosives: 5-nitrotetrazolato-N2-ferrate hierarchies [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006, 103(27): 10322-10327.
- [30] HUYNH M H. Lead-free primary explosives: US, 0091029 [P]. 2008.
- [31] 朱雅红, 盛涤伦, 王燕兰, 等. 环保起爆药四(5-硝基四唑)·二水合铁(II)化钠的合成和特性[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 726-730.
- ZHU Y H, SHENG D L, WANG Y L, et al. Synthesis and performances of green primary explosive sodium tetra(5-nitrotetrazolate) diaquat ferrate(II) [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(6): 726-730.
- [32] 全辉, 盛涤伦. 近十年单质起爆药的研究进展[C]//中国科协年会. 长春, 2017.
- TONG H, SHENG D L. Research progress of elementary primers in recent ten years [C]//Annual Meeting of China Association for Science and Technology. Changchun, 2017.
- [33] GEISBERGER G, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Copper bis(1-methyl-5-nitriminotetrazolate): a promising new primary explosive [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2007(30): 4743-4750.
- [34] FISCHER N, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Calcium 5-nitriminotetrazolate: a green replacement for lead azide in priming charges [J]. Journal of Energetic Materials, 2011, 29(1): 61-74.
- [35] KLAPÖTKE T M, SABATÉ C M, WELCH J M. Alkali metal 5-nitrotetrazolate salts: prospective replacements for service lead(II) azide in explosive initiators [J]. Dalton Transactions, 2008(45): 6372-6380.
- [36] FRONABARGER J W, WILLIAMS M D, SANBORN W B. Lead-free primary explosive composition and method of preparation; WO 2008048351(A2) [P]. 2008-04-24.
- [37] MEHTA N, OYLER K, CHENG G, et al. Synthesis of copper(I) 5-nitrotetrazolate; US 9440934 [P]. 2016-09-13.
- [38] 董岩. 多氨基多硝基苯并氧化呋咱及其金属配合物的合成与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- DONG Y. Research on synthesis and performance of polyamino and polynitro benzofuroxan and their metal complex [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.
- [39] MEHILAL A K S, PAWAR S, SIKDER N. Synthesis, characterization, thermal and explosive properties of 4, 6-dinitrobenzofuroxan salts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 90(3): 221-227.
- [40] LURE B A, SINDITSKII V P, SMIRNOV S P. Thermal decomposition of 2,4-dinitrofuroxan and some of its compounds with metal hydroxides [J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 2003, 39(5): 534-543.
- [41] 盛涤伦, 朱雅红, 蒲彦利. 新一代起爆药设计与合成研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 263-272.
- SHENG D L, ZHU Y H, PU Y L. Development of a new-generation primary explosives designing and synthesis [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(3): 263-272.
- [42] 冯金玲, 张建国, 张同来, 等. KDNBF 形貌控制及其对热分解行为和感度的影响[J]. 物理化学学报, 2010, 26(10): 2613-2618.
- FENG J L, ZHANG J G, ZHANG T L, et al. Morphology control and its influence on the decomposition behavior and sensitivity of KDNBF [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(10): 2613-2618.
- [43] FRONABARGER J W, WILLIAMS M D, SANBORN W B, et al. KDNF: a lead free replacement for lead styphnate [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2011, 36(5): 459-470.
- [44] TANG Y X, HE C L, MITCHELL L A, et al. Potassium 4, 4'-bis(dinitromethyl)-3, 3'-azofurazanate: a highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2016, 55: 5565-5567.
- [45] 任晓雪, 彭翠枝. 国外起爆药技术发展研究[J]. 飞航导弹, 2011(5): 90-95.
- REN X X, PENG C Z. Research on the development of foreign explosive drugs [J]. Winged Missiles Journal, 2011(5): 90-95.
- [46] CHENG G. Development of a heavy metal-free electric detonator [C]//NDIA 48th Annual Fuze Conference. Charlotte, USA, 2004.
- [47] BICHAY M, HIRLINGER J. New primary explosives development for medium caliber stab detonators: PP-1364 [R]. US Army ARDEC, 2004.
- [48] FISCHER N, FISCHER D, KLAPÖTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials the synthesis and

- characterization of dihydroxylammonium 5,5-bistetrazole-1,1-diolate[J]. Journal of Material Chemistry, 2012, 22: 20418-20422.
- [49] 王小军, 苏强, 张广源, 等. 二叠氨基乙二肼合成及表征[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 741-743.
WANG X J, SU Q, ZHANG G Y, et al. Synthesis and characterization of diazidoglyoxime[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(6): 741-743.
- [50] 捷克开发出新型绿色起爆药[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014(3): 91.
Czech developed a new green primary explosive [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014(3): 91.
- [51] 史胜楠, 倪德彬, 庞丛丛, 等. 绿色起爆药 2,4,6-三叠氮-1,3,5-三嗪的制备及性能研究[J]. 火工品, 2017(4): 33-36.
SHI S N, NI D B, PANG C C, et al. Synthesis and characterization of green primary explosive of 2,4,6-triazido-1,3,5-triazine (TAT) [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2017(4): 33-36.
- [52] MEHTA N, CHENG G, CORDARO E A, et al. Lead free detonator and composition: US 7981225 B1 [P]. 2011-07-19.
- [53] 李志敏, 张建国, 张同来, 等. 硝基四唑及其高氮化合物[J]. 化学进展, 2010, 22(4): 639-647.
LI Z M, ZHANG J G, ZHANG T L, et al. Nitrotetrazole and its high nitrogen-contented compounds[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(4): 639-647.
- [54] 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研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 654-659.
PU Y L, SHENG D L, ZHU Y H, et al. Synthesis process and property of new primary explosive copper(I) nitrotetrazolate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(6): 654-659.
- [55] PU Y L, SHENG D L. Synthesis, characterization and performance evaluation of copper (I) 5-nitrotetrazole (CuNT) [C]//2011 IASPEP. Nanjing, 2011.
- [56] 任晓雪, 彭翠枝. 国外新型火工药剂技术发展研究[J]. 爆破器材, 2012, 41(2): 20-23.
REN X X, PENG C Z. Analysis on the development of foreign pyrotechnic composition technology [J]. Explosive Materials, 2012, 41(2): 20-23.
- [57] LOPATA F G. Lead-free primer mix: US 5684268 [P]. 1997.
- [58] SANDERS V E, ASAY B W, FOLEY T J, et al. Combustion and reaction propagation on metastable intermolecular composites (MIC) [C]//The 33th International Pyrotechnics Seminar. Ford Collins, USA, 2006.
- [59] CLEMENT D. Nanosiliconbased composite energetic materials: primary explosive or additive [C]//The 36th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2005.
- [60] DU PLESSIS M. Nanoporous silicon explosive devices [J]. Materials Science and Engineering, 2008, B147: 226-229.