

文章编号: 1006-9941(2014)04-0478-04

# 偶氮四唑钾的合成表征及其对枪口烟焰的抑制

陈斌, 王琼林, 姬月萍, 汪营磊, 魏伦, 刘波, 刘卫孝

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以 5-氨基四唑为原料, 碱性条件下氧化得到偶氮四唑钾(PZT)。采用红外、元素分析等对其进行了表征, 其化合物分子式为  $C_2N_{10}K_2 \cdot 3H_2O$ 。热重分析和差示扫描量热分析表明, PZT 在 315 ~ 350 K 范围内, 发生吸热反应, 失去结晶水, 在 539.3 K 时, 出现最大放热峰。将 PZT 作为消焰剂用于发射药装药中, 在初速  $912 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 膛压 279.4 MPa, PZT 含量为 2% 的装药条件下, 采用高速摄影和烟箱法测试了枪口烟焰。结果表明, 与制式消焰剂硫酸钾相比, PZT 可使枪口火焰面积减少 71.4%, 火焰温度降低 400 °C, 且枪口烟雾较小, 具有良好的抑制枪口烟焰效果。

**关键词:** 应用化学; 消焰剂; 偶氮四唑钾(PZT); 表征; 枪口烟焰

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.010

## 1 引言

身管武器系统射击过程中, 膛口产生大量的烟雾和火焰, 在现代战争中易暴露己方阵地, 大大增加了被对方空中及地面观察发现的概率, 从而影响安全。而降低或消除膛口焰有效的方法之一是在火药组分内或装药结构中添加消焰剂<sup>[1-6]</sup>。目前发射药中常用消焰剂(如硫酸钾、硝酸钾)均为无机钾盐, 虽然消焰效果较好, 但存在易吸湿、膛口烟雾大的问题<sup>[7-10]</sup>。因此, 研发新型低烟高效消焰剂十分重要。偶氮四唑具有高氮低碳氢含量、燃烧少烟及燃后残渣少等特点, 利用其结构中的活泼氢, 将钾离子引入制备成消焰剂, 以期在抑制发射药枪口烟焰中取得良好的应用效果<sup>[11-13]</sup>。

本研究以 5-氨基四唑为原料, 通过氧化反应得到目标化合物偶氮四唑钾(PZT), 采用红外、元素分析等手段对其结构进行了表征, 采用热重分析(TG-DTG)和差示扫描量热法(DSC)对其热性能进行了研究。并将 PZT 作为消焰剂, 应用于发射药装药中, 考察其对枪口烟焰的抑制作用。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

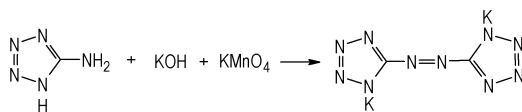
试剂: 5-氨基四唑, 工业品, 纯度 98%, 百灵威科技有限公司; 氢氧化钾, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 西安化学试剂厂; 高锰酸钾, 分析纯, 天津化学试剂厂。

仪器: NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪; PE-2400 型元素分析仪; DSC-60 型差示扫描光谱仪 ( $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ); 美国 TA2850 型 TG-DTG 仪 ( $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

采用符合 WJ2127-1993 方法 102 规定的 5.8 mm 通用普通测速弹道枪及弹部件; 高速彩色电荷耦合器件(CCD)为主的膛口火焰测试系统; 烟雾收集箱为主的发射药枪口烟雾浓度测试系统。

### 2.2 合成路线

将 5-氨基四唑在碱性条件下氧化生成 5, 5'-偶氮四唑钾(PZT), 具体合成路线见 Scheme 1。



**Scheme 1** Synthesis route of potassium 5, 5'-azotetrazolate (PZT)

### 2.3 实验过程

将 224 g 氢氧化钾和 2 L 水加入到装有温度计、冷凝回流装置和搅拌器的 3 L 四口烧瓶中, 再加入

收稿日期: 2013-10-17; 修回日期: 2014-02-08

基金项目: 总装瓶颈技术项目

作者简介: 陈斌(1976-), 男, 在读博士, 副研究员, 主要从事含能功能材料研究。e-mail: cb204s@163.com

通信联系人: 王琼林(1966-), 男, 研究员, 主要从事发射药装药技术研究。e-mail: wangqionglin369@126.com

100 g 5-氨基四唑, 加热至 60 °C 时, 加入 190g 高锰酸钾, 加料完毕后, 反应 20 min。加入无水乙醇还原过量的高锰酸钾, 升温至沸腾, 反应 30 min。热过滤, 热水洗涤滤饼, 合并滤液和洗涤液, 减压浓缩至体积约为 1 L, 冷冻析出结晶, 过滤得橙黄色晶状固体, 经水浴烘箱烘干, 得产物 140.2 g, 收率为 78.9%。

## 2.4 PZT 抑制枪口烟焰性能测试

### 2.4.1 样品制备

试验样品按以下方法制备: 首先将合成的高氮化合物 PZT 和制式消焰剂  $K_2SO_4$  研磨并过 150 目标准筛备用, 然后将双基吸收药 [硝化棉 (NC): 85.0%, 硝化甘油 (NG): 13.0%, 二号中定剂 ( $C_2$ ): 2.0%] 经成球、烘药、筛分、钝感、烘药等工序制备成适用于 5.8 mm 通用普通弹钝感发射药装药样品。钾盐 PZT 和  $K_2SO_4$  在钝感时加入。

### 2.4.2 性能测试

采用高速摄影法进行枪口火焰测试, 由火焰量值分析处理系统测出长、宽并计算出火焰面积; 火焰最高温度由火焰量值分析处理系统并通过  $T=f(T_{\Delta t}, S, t)^{[14]}$  计算得出。

采用发射药枪口烟雾浓度测试系统(烟箱法)进行枪口烟雾测试, 结果以可见光透过率表示。

## 3 结果与讨论

### 3.1 PZT 结构表征

由于 PZT 中含有偶氮基和四唑生色官能团, 其颜色为橙黄色, 外观呈针状结晶。按国军标 GJB770B-2005 火药试验方法 404.1 进行吸湿性试验, 吸湿率为 0.41%, 较小, 自然条件下能够保持干燥状态。

PZT 的红外光谱图见图 1 所示。

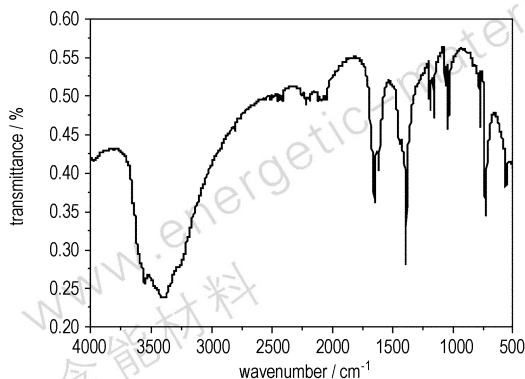


图 1 PZT 的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of PZT

PZT 的红外峰值 ( $cm^{-1}$ ) 为: 3555, 3396, 1652,

1615, 1441, 1391, 1199, 1189, 1155, 1063, 1039, 776, 729。其中 1391, 729 附近分别为非对称环 C—N 键的伸缩振动、偶氮基的非对称 C—N 伸缩振动波长, 是偶氮四唑离子存在的特征峰值; 3555, 3396 为 N—H 的不对称伸缩和对称伸缩振动; 1652, 1615 为  $N=N$  弯曲振动峰; 1441, 1391 为四唑环碳的 C—N 伸缩振动峰; 1199, 1189, 1155, 1063, 1039 为 C—N 伸缩振动峰; 776, 729 为四唑环骨架振动。

元素分析  $C_2N_{10}K_2$  (%) : 实测值 (计算值) : C 8.01 (9.92), N 47.3 (57.85), K 26.7 (32.23), H 1.91 (0), O 16.12 (0)。从分析结果知, 测试数据与计算值有一定偏差, 推测 PZT 可能含有结晶水。从实测数据推算 C、N、K、H、O 原子个数比例为 2 : 10 : 2 : 6 : 3, 由此推断其分子组成为  $C_2N_{10}K_2 \cdot 3H_2O$ 。

PZT 的 TG-DTG 和 DSC 曲线分别如图 2 和图 3 所示。

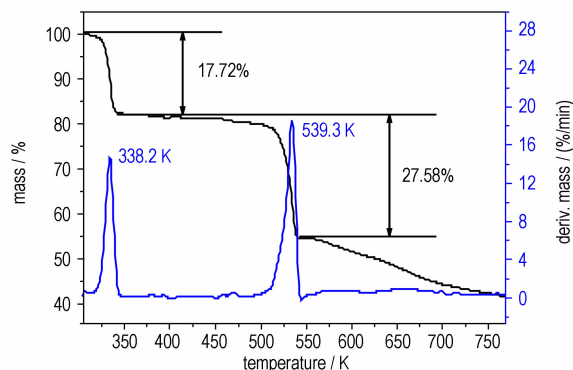


图 2 PTZ 的 TG-DTG 曲线 (升温速率为  $10 K \cdot min^{-1}$ )

Fig.2 TG-DTG curve of PZT at a heating rate of  $10 K \cdot min^{-1}$

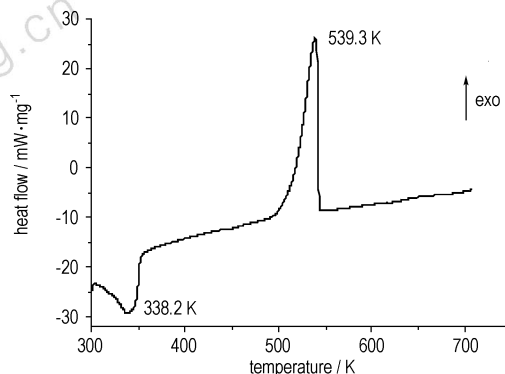


图 3 PTZ 的 DSC 曲线 (升温速率为  $10 K \cdot min^{-1}$ )

Fig.3 DSC curve of PZT at a heating rate of  $10 K \cdot min^{-1}$

由图 2 可以看出, 在 PZT 的 TG-DTG 曲线中, 当温度升至 351 K 时, 失去结晶水, 该过程的质量损失约为 18%, 对应的结晶水的数量为 3 个, 在惰气气氛中, 随着温度的升高, 钾离子与偶氮四唑的离子键断

裂,形成偶氮四唑离子,同时,偶氮四唑离子发生降解、重排,分解出氮气和碳氮化合物。

由图 3 可以看出,在 315~350 K 范围内,发生吸热反应,吸热峰为 338.2 K 失去结晶水。随着温度的升高,在 497~546 K 范围内,PZT 发生放热分解,在 539.3 K 时,出现最大放热峰。

### 3.2 PZT 对枪口烟焰的影响

#### 3.2.1 PZT 对枪口火焰的影响

使用消焰剂(PZT 和  $K_2SO_4$ )含量 2% 的钝感发射药装药,装药条件:初速为  $912 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,膛压为 279.4 MPa,对 5.8 mm 弹道枪的枪口火焰进行测试。结果见表 1。

表 1 消焰剂对枪口火焰的影响

Table 1 Effect of flame inhibitor on the muzzle flame

flame inhibitor	flame temperature/ $^{\circ}\text{C}$	flame area/ $\text{m}^2$
none	2435	0.21
PZT	1990	0.06
$K_2SO_4$	2098	0.06

从表 1 可以看出,添加钾盐消焰剂可以使枪口火焰面积和火焰温度有较大幅度的降低,火焰面积减小了 71.4%,火焰温度下降了 337~445  $^{\circ}\text{C}$ 。这可能是因为当弹丸从膛口射出之后,具有很大压力势能的高温高压火药燃气以极高的速度从膛内喷射出来,燃气(主要为  $H_2$ 、CO 等)与空气混合形成燃料/氧化剂混合物,在高温下燃料与氧气生成 H、OH 和 O 自由基促进点火和燃烧,发生气相连锁反应,形成二次火焰。由于添加了钾盐消焰剂,钾离子能有效地消除自由基,从而阻止了气相链反应的进行,起到了消焰的作用。

火焰温度与燃气温度密切相关,而燃气温度值无法直接获得,但其值与发射药的爆热和爆温有关。发射药的爆热高,爆温就高,相应的燃气温度就高。由于添加两种消焰剂所用的基础药一样,添加  $K_2SO_4$  的发射药其爆热为  $3985 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (实测),爆温为 3108 K(理论计算值),而添加 PZT 的发射药其爆热为  $3810 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (实测),爆温为 2976K(理论计算值)。因此,添加 PZT 的发射药的燃气温度值比添加  $K_2SO_4$  的发射药的燃气温度值低,由于 PZT 燃气温度较低,有利于抑制自由基点火和燃烧,阻止气相连锁反应发生,因此,与制式消焰剂  $K_2SO_4$  相比,高氮化合物 PZT 的火焰温度低 100  $^{\circ}\text{C}$  左右,同时,尽管 PZT 的钾含量为 26.7%,较  $K_2SO_4$  低,但其火焰面积与之相当,说明其在消焰效果上具有一定优势。

#### 3.2.2 PZT 对枪口烟雾的影响

使用消焰剂含量 2% 的钝感发射药装药,对 5.8 mm 弹道枪的枪口烟雾进行测试,结果见表 2。

从表 2 可以看出,添加消焰剂后,PZT 和  $K_2SO_4$  的枪口烟雾透过率分别下降了 11.5% 和 48.1%,说明枪口烟雾增加。这是由于添加钾盐消焰剂后,燃烧产生金属粒子或金属氧化物,在枪口形成烟雾,钾离子的含量越高,产生的烟雾就越大。 $K_2SO_4$  的钾含量为 44.8%,远大于 PZT 的钾含量(26.7%),所以  $K_2SO_4$  的烟雾透过率较 PZT 低,在抑制枪口烟雾方面 PZT 更具有优势。

表 2 消焰剂对枪口烟雾的影响

Table 2 Effect of flame inhibitor on the muzzle smoke

flame inhibitor	transmittance/%
none	62.6
PZT	55.4
$K_2SO_4$	32.5

## 4 结 论

(1) 以 5-氨基四唑为原料合成出 PZT,经红外光谱、元素分析等分析手段对其进行了表征,其化合物分子式为  $C_2N_{10}K_2 \cdot 3H_2O$ 。TG-DTG 和 DSC 分析表明,PZT 在 315~350 K 范围内,发生吸热反应,失去结晶水,在 539.3 K 时,出现最大放热峰。

(2) 高氮化合物 PZT 作为消焰剂具有良好的消焰效果,在发射药装药条件为初速  $912 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,膛压 279.4 MPa,PZT 含量为 2% 时,可使火焰面积减少 71.4%,枪口火焰温度下降近 400  $^{\circ}\text{C}$ 。与制式消焰剂  $K_2SO_4$  相比,枪口火焰面积相当情况下,火焰温度低 108  $^{\circ}\text{C}$ ,且枪口烟雾也比  $K_2SO_4$  减少。

#### 参考文献:

- [1] 王泽山,何卫东,徐复铭. 火药装药设计原理与技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2006.
- [2] 赵凤起,陈沛,李上文,等. 钾盐消焰剂对推进剂催化剂热分解行为的影响[J]. 固体火箭技术,2002(1): 26-28.  
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, et al. Effect of potassium salt flame suppressors on the thermal decomposition behavior of the combustion catalysts used in solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002(1): 26-28.
- [3] Beat V, Ulrich S, Dominik A, et al.  $El^+$ - A new, nitro-glycerine free and sensitiveness reduced propellant for medium caliber and mortar applications[C] // 33<sup>rd</sup> International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 2002: 18/1-18/15.
- [4] Juhani L, Juha P, Rose A. High energy nitrocellulose propellant:

- nitroglycerine enhanced single base [C] // 6<sup>th</sup> International Propellant Symposium, New Jersey, 1994
- [5] 徐海明. 新型消焰剂[J]. 火炸药学报, 1986(4): 18-21.  
XU Hai-ming. A new flame inhibitor[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1986(4): 18-21.
- [6] Heimerl J M, Kligenberg G. Gun Muzzle Flash and Its Suppression[C] // Proceedings of the Seventh International Symposium on Ballistics, Hague, Netherlands, April. 1983: 133-140
- [7] 王宏, 孙美, 冯伟, 等. 发射药枪口烟焰检测技术研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 57-58.  
WANG Hong, SUN Mei, FENG Wei, et al. Study on the measurement technique for muzzle smoke and flash of deterred propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(2): 57-58.
- [8] 赵凤起, 陈沛, 杨栋, 等. 含钾盐消焰剂的硝化棉基钝感推进剂燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(1): 10-13.  
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, YANG Dong, et al. Combustion properties of insensitive nitrocellulose based propellant containing potassium compounds as flash suppressors [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 10-13.
- [9] 熊立斌, 应三九, 罗付生. 一种新型增燃球扁药的研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 10-11.  
XIONG Li-bin, YING San-jiu, LUO Fu-sheng. A new method to improve the burning performance of oblate spherical propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 10-11.
- [10] 刘波, 郑双, 刘少武, 等. 消焰剂降低枪口火焰的研究[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 80-82.  
LIU Bo, ZHENG Shuang, LIU Shao-wu, et al. Research of reducing the muzzle flame by flame inhibitor[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 80-82.
- [11] Hiskey M, Goldman N, Stine J. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate [J]. *Energetic Materials*, 1998, (16): 119-127.
- [12] Klapotke T M, Sabate C M. New energetic compounds based on the nitrogen-rich 5, 5'-azotetrazolate anion ( $[C_2N_{10}]_2^-$ ) [J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33: 1605-1617.
- [13] Hammerl A, Holl G, Klapotke T M, et al. Salts of 5, 5'-azotetrazolate [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2002: 834-845.
- [14] 王宏, 孙美, 冯伟, 等. 发射药枪口烟焰检测技术研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 57-58.  
WANG Hong, SUN Mei, FENG Wei, et al. Study on the measurement technique for muzzle smoke and flash of deterred propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(2): 57-58.

## Synthesis and Characterization of Potassium 5,5'-Azotetrazolate and its Effect on Reducing Muzzle Flame and Smoke

CHEN Bin, WANG Qiong-lin, JI Yue-ping, WANG Ying-lei, WEI Lun, LIU Bo, LIU Wei-xiao

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** A potassium 5,5'-azotetrazolate (PZT) was synthesized through alkaline oxidation reaction using 5-aminotetrazole as a starting material. The structure of PZT was characterized by IR and elemental analysis and then the molecular formula  $C_2N_{10}K_2 \cdot 3H_2O$  was confirmed. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry results show that endothermic reaction occurs and PZT loses crystal water from 315 K to 350 K. The maximum exothermic peak appears at 539.3 K. As flame inhibitor used in gun propellant charges at following: initial velocity  $912 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , pressure 279.4 MPa, PZT content 2%, the effects of PZT on muzzle flame and smoke were tested by high speed photography method and a smoke box method. Results show that the flame area decreases by 71.4% and the flame temperature reduces by 400 °C when PZT used instead of the common flame inhibitor  $K_2SO_4$ . The high-nitrogen flame inhibitor PZT has better effect in reducing muzzle flame and smoke than  $K_2SO_4$ .

**Key words:** applied chemistry; flame inhibitor; potassium 5,5'-azotetrazolate (PZT); characterization; muzzle flame and smoke

**CLC number:** TJ55; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.010