

# Study on Synthesis and Properties of High Nitrogen Compound Bis-(1(2)H-Tetrazol-5-yl)-Amine(BTA)

Jun-wei Wei<sup>1,2</sup>, Yi-lin Cao<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, 441003, Xiangfan, China

<sup>2</sup>Luoyang Ship Material Research Institute, 471039, Luoyang, China

Email:weijunweiwei@163.com

**Abstract:** Bis-(1(2)H-tetrazol-5-yl)-amine(BTA) was synthesized by the reaction of sodium dicyanamide with sodium azide under boric acide-catalysed conditions. The structure of BTA were identified by NMR, IR, element analysis spectra, moreover some properties of its were studied by DSC-TG and sensitivity testing. The results show that the BTA has some advantages, such as high density(1.82g/cm<sup>3</sup>),excellent thermal stability and insensitive, and so on. Therefore BTA is a kind of high-nitrogen energy compound with excellent performance.

**Keywords:** BTA; energetic material; high-nitrogen compound; gas generant; propellant

## 高氮化合物二（2H-5-四唑基）胺（BTA）的合成与性能研究

魏俊伟<sup>1,2</sup>, 曹一林<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国航天科技集团公司第四十二研究所, 襄樊, 中国, 441003

<sup>2</sup>中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 洛阳, 中国, 471039

Email:weijunweiwei@163.com

**摘要:** 以双氰胺钠和叠氮化钠为原料, 以硼酸为催化剂在高温条件下合成出了二（2H-5-四唑基）胺（BTA）, 利用红外光谱、质谱分析和元素分析等方法对 BTA 结构进行了表征, 并采用 DSC-TG、摩擦感度和撞击感度测试等方法对其热性能和感度性能进行了研究。实验结果表明: 二（2H-5-四唑基）胺具有密度高（1.82g/cm<sup>3</sup>）、热稳定性能良好、比较钝感等特点, 是一种性能良好的高氮含能化合物。

**关键词:** BTA; 含能材料; 气体发生剂; 高氮化合物; 推进剂

### 1 引言

叠氮化钠气体发生剂燃烧后的气体中含有大量的氧化钠（Na<sub>2</sub>O）和少量的叠氮化钠（NaN<sub>3</sub>）烟雾, 且其所采用的原材料叠氮化钠是一种昂贵的剧毒品。因此, 国内外都在研究和开发无毒型的非叠氮化钠气体发生剂来代替叠氮化钠气体发生剂

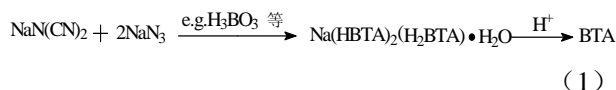
[1~3]。

四唑类高氮化合物普遍具有含氮量高、正的生成焓、燃速高、燃气清洁和产气量大的特点, 因此, 目前被广泛应用于替代叠氮化钠安全气囊用气体发生剂新配方的研究<sup>[3~5]</sup>。二（2H-5-四唑基）胺（BTA）的含氮量为 82%, 熔点 256~258℃（分解温度）, 具有优良的物理化学性能和安全性能, 是新型非叠氮化钠气体发生剂研制中叠氮化钠替代物的重要候选目标化合物。

课题来源: 国家安全重大基础研究项目（973 项目）

国内尚未开展 BTA 的合成研究,根据国外已有报道,目前为止,合成 BTA 的方法主要有以下三种[7~10]:

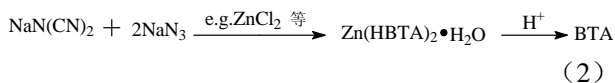
(1)以双氰胺钠和叠氮化钠为原料,以三甲基氯化胺、硼酸、氯化铵等为催化剂,在弱酸条件下反应合成 BTA。合成路线如下:



BTA 产品合成路线一

Scheme I: Synthesis of BTA

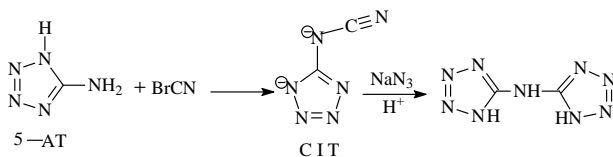
(2)以双氰胺钠和叠氮化钠为原料,以氯化锌,溴化物和高氯酸等为催化剂,先生成中间体金属配合物,后进行酸化制得 BTA。合成路线如下:



BTA 产品合成路线二

Scheme II: Synthesis of BTA

(3)以 5-氨基四唑(5-AT)和溴化氰为起始原料,首先反应合成中间体 CIT,再加入叠氮酸(HN<sub>3</sub>)反应制得 BTA。合成路线如下:



(3)

BTA 产品合成路线三

Scheme III: synthesis of BTA

目前,国外对 BTA 的合成方法研究报道以第一条路线最多, BTA 的合成一般采用这一途径,该合成路线的缺点是反应过程中当反应温度过高,体系酸碱控制不当时三甲基氯化胺极易分解放出有毒的刺激性气体三甲基胺,并且反应时间较长(24h~48h);第二条路线反应时间太长、产率较低,且粗产物纯度较低,需进行反复的重结晶纯化;第三条路线反应步骤多,工艺比较复杂,而且使用的溴化氰和叠氮酸都是易挥发性剧毒品,合成过程中有可能生成剧毒的叠氮酸、氯化氰气体,操作危险性大。一般很少采用此途径合成 BTA。

本实验通过双氰胺钠和叠氮化钠在硼酸等催化剂催化下的反应(第一条路线),合成出了目标化合物,确定了合成工艺条件,通过红外光谱、元

素分析、质朴分析进行了结构表征,并进行了热性能分析和感度测试等性能研究。

## 2 BTA 的合成与表征

### 2.1 仪器

EQUINOXSS 型付立叶红外光谱仪  
德国 Bruker 公司

Vario El III 型元素分析仪  
Elementar 公司

JSM-6360LV 型扫描电子显微镜  
日本电子株式会社

SDTQ600 型差热-热重联用仪  
美国 TA 公司

GCT 型气相色谱-飞行时间质谱联用仪  
美国 Waters 公司

Unity-Inova 600 型核磁共振仪  
美国 Varian 公司

DL39 型卡尔-费休库伦水分仪  
瑞士 Mettler-Toledo 公司。

### 2.2 试剂

|          |     |
|----------|-----|
| 双氰胺钠(进口) | 分析纯 |
| 叠氮化钠     | 分析纯 |
| 硼酸       | 分析纯 |
| 浓盐酸      | 优级纯 |

### 2.3 BTA 的合成实验

在 1L 的四口烧瓶中加入 37.38g (0.42mol) 双氰胺钠、54.60g(0.84mol)叠氮化钠、102g(1.65mol)硼酸和 400ml 水,开动搅拌,并逐渐升高温度回流,保持回流状态 12h。保持在该温度下,滴加 125ml 浓盐酸,此时反应体系 pH 值在 1~3 之间,搅拌 30min 后,将反应液倾入 2L 的冰水中,并用冰水浴降温,搅拌 30min,静置 12h,过滤,并用 1000ml 左右的蒸馏水洗涤 4~5 次。80℃真空干燥 12h,得 BTA·H<sub>2</sub>O 58.32g,产率为 81.2%。

### 2.4 BTA 的重结晶

经探索研究, BTA 不溶于脂肪族烃、乙醚、二氯甲烷等溶剂,微溶于甲醇、乙醇、冷水,但易溶于热水和温的稀酸(盐酸、硝酸、高氯酸等)溶液。将 6gBTA 溶于 40ml2%的稀盐酸溶液中,加热至 80℃,然后静置缓慢冷却至室温,过滤,干燥得 5.1gBTA·H<sub>2</sub>O 晶体,纯度 98.6%。

用于气体发生剂的 BTA 产品, 其纯度、粒子大小和晶体形状对其燃烧速率影响较大, 初步研究发现, 不同的酸化过程, 不同的冷却方式将得到晶体大小、形态不同的 BTA 晶体。

## 2.5 BTA 产品的结构表征

**2.5.1 合成的 BTA 产品的微观外形如图 1, 重结晶之后的 BTA 微观外形如图 2:**

对比图 1 和图 2 可知, 产品 BTA 在重结晶前呈白色粉末状固体, 经重结晶后呈松针状晶体。

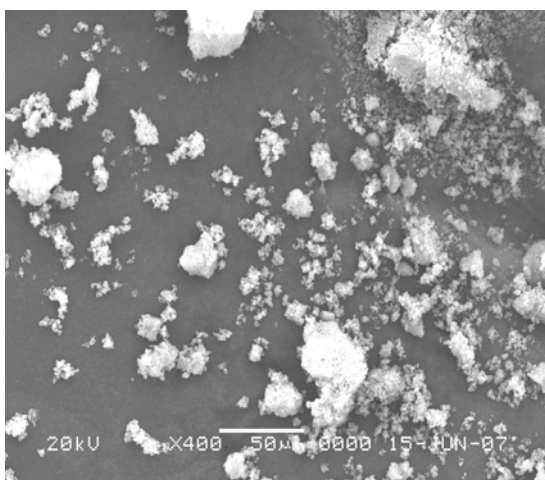


图 1 BTA 产品的扫描电镜图

Fig.1 SEM spectrum of BTA

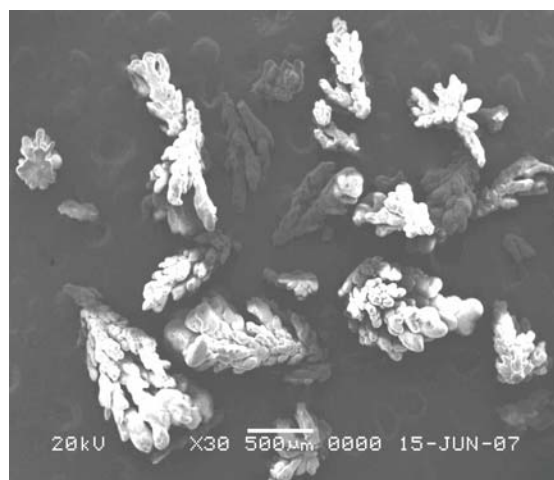


图 2 重结晶后 BTA 产品的扫描电镜图

Fig.2 SEM spectrum of recrystallized BTA

**2.5.2 产品的红外图谱(KBr,  $r/cm^{-1}$ )如图 3。**

主要振动峰位于 3458, 3031, 2862, 1648, 1557, 1110, 1072, 1051。

## 2.5.3 元素分析

测试结果(%):  $C_2N_9H_5O$  实测值(理论值)N% 73.86 (73.68), C% 14.32(14.04), H% 3.26(2.92), 理论组成和实测值基本一致。

2.5.4 质谱图 (NMR) 如图 4:

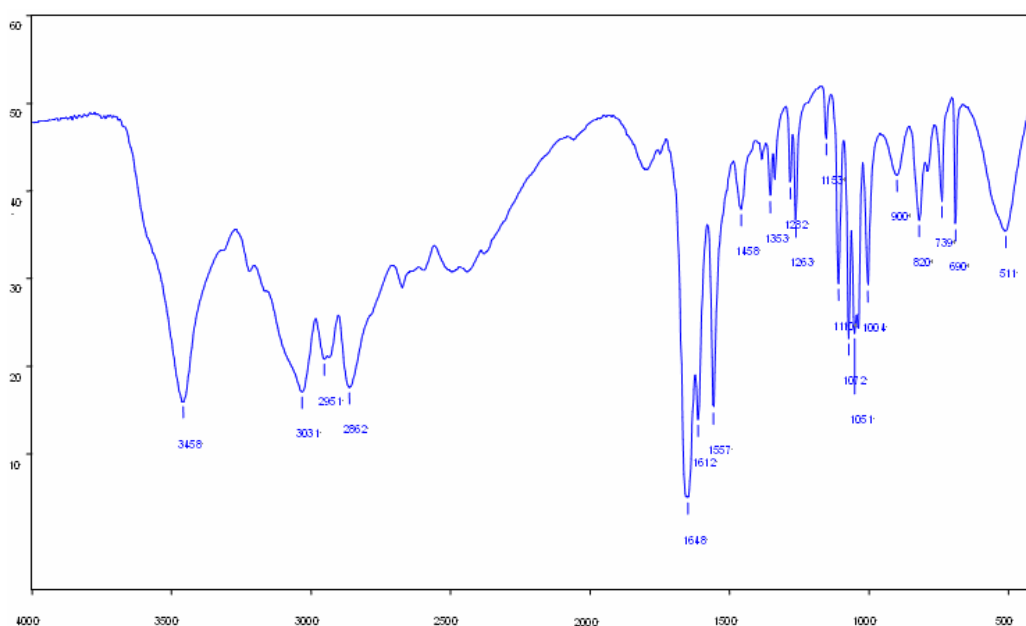


图 3 BTA 产品的红外图谱

Fig.3 IR spectrum of BTA

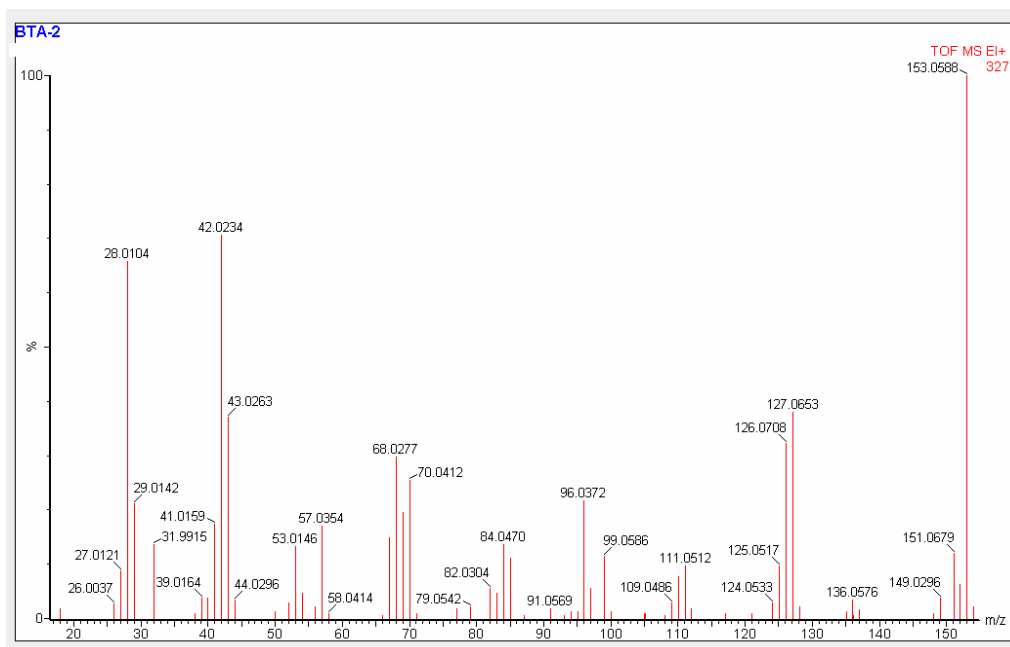


图4 BTA 产品的质谱图  
Fig.4 NMR spectrum of BTA

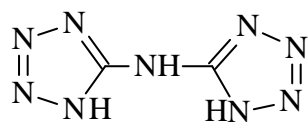
由 BTA 的质谱图可以看出,最大分子离子峰为 153 即为 BTA ( $C_2N_9H_3$ ) 的分子量  $M^+=153$ ,峰值 127.0653 处为  $M^+$ 减去 $-CN$ , 峰值为 96.0372 处为  $C_2N_5H_2^+$ 离子, 峰值为 70.0412 处为一个四唑基正离子 ( $CN_4H_2^+$ ), 峰值为 42.0234 处为叠氮根离子。

### 3 BTA 的性能研究

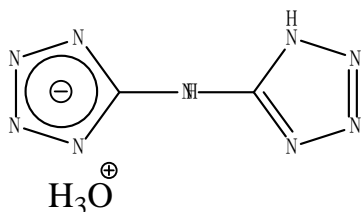
#### 3.1 BTA 的分子式和结构式

分子式  $C_2N_9H_3$

结构式



因四唑环的共轭效应,可形成具有如下结构的一水合物,本次实验合成出的 BTA 经元素分析、DSC-TG 和质谱鉴定为二(2H-5-四唑基)胺(BTA)一水合物:



#### 3.2 BTA 的热性能

如图 5 所示,以 10K/min 的升温速率对 BTA·H<sub>2</sub>O 样品进行 DSC 和 TGA 分析。由图可以看出, BTA·H<sub>2</sub>O 在 140℃之前很稳定,基本无质量损失,在温度高于 140℃时,失去一分子结晶水,失重率为 8.526%,与理论失重率 10.50%较为吻合。在温度高于 256℃时,开始分解,并以很高的速率失去重量。DSC 数据表明, BTA·H<sub>2</sub>O 分解峰为 256.06℃。

#### 3.3 BTA 的感度测试

撞击感度测试在 WL-1 型落锤感度仪上进行,实验采用勃罗西登升降法测定特性落高  $H_{50}$ ,根据落锤质量 50% 计算爆发的撞击能量。具体标准参照 QJ3039-98<sup>[11]</sup>。测试数据如下:  $H_{50} > 50cm$ ,  $I_{50} > 15J$ ,在 98.00N 落锤, 50cm 落高条件下,爆发百分数为 0%。

摩擦感度测试在 WM-1 型摩擦感度仪上进行,使试样受到激烈的摩擦作用而燃烧,最后根据爆发总数计算试样爆发百分数,具体方法参照标准 QJ2913-97<sup>[12]</sup>,测试结果为 0% (测试角度 90°,测试压强 4.0Mpa),可以看出 BTA 具有较好的安全性能。

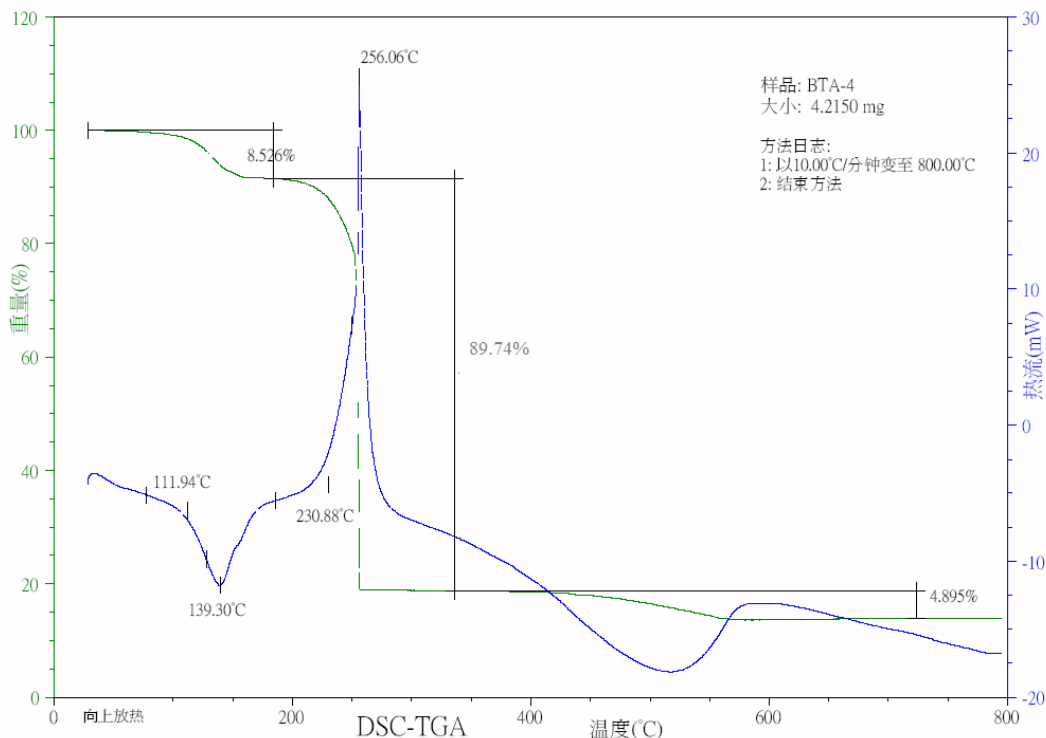


图5 BTA产品的DSC-TG曲线图

Fig.5 DSC-TG spectrum of BTA

## 4 结论

(1) 以双氰胺钠和叠氮化钠为原料，在硼酸催化下反应合成出了 BTA，产率可达 81.2% 以上，高于国外文献报道的 76.6%，并缩短了反应时间，通过重结晶得到松针状结构的 BTA·H<sub>2</sub>O 晶体，纯度可达 98% 以上。通过红外分析、元素分析和质谱分析等方法对目标化合物结构进行鉴定。证明通过本方法合成的产品为 BTA 一水合物。

(2) 热性能分析表明 BTA 一水合物在 140°C 左右将失去结晶水，分解温度为 256°C，热稳定性较好。

(3) 感度测试数据表明，BTA 是一种较为钝感的高氮化合物。

## References (参考文献)

- [1] Yi Cheng, Shouwen Chen. Study on burning characteristics of PAK gas generator propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(4):59-61.  
成一, 陈守文. PAK 气体发生剂的燃气特性研究[J]. *固体火箭技术*, 2001, 24(4): 59-61.
- [2] Xinggao Zhang, Hui Zhu, wei Zhang, Et. Application Development of Poly-nitrogen Compounds in Energetic Materials[J]. *Energetic Materials*, 2005, (12): 48-53.
- [3] 张兴高, 朱慧, 张炜, 等. 高氮化合物在含能材料中的应用研究进展[J]. *含能材料*, 2005, (12): 48-53.
- [3] Shiqing Yang, Songlin Xu, Hengjian Huang, Et. High Nitrogen Compounds and Their Energy Materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526-537.
- [4] 阳世清, 徐松林, 黄亨健, 等. 高氮化合物及其含能材料[J]. *化学进展*, 2008, 20(4): 526-537.
- [4] Shiqing Yang, Shouti Yue. Progress in High-nitrogen Energetic Materials Derived from Tetrazine and Tetrazole[J]. *Energetic Materials*, 2003, 11(4): 231-235.
- [4] 阳世清, 岳守体. 国外四嗪四唑类高氮含能材料研究进展[J]. *含能材料*, 2003, 11(4): 231-235.
- [5] Heming Xiao, Zhaoxu Chen. Modern Theory of Tetrazole Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [5] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000
- [6] Songlin Xu, Shiqing Yang. Synthesis and Properties of High-nitrogen Energetic Compounds Based on Azotetrazolate Nonmetallic Salts[J]. *Energetic Materials*, 2006, 14(5):377-380.
- [6] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究[J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 377-380.
- [7] Highsmith T K, Hajik R M, Wardle R.B, et al. United State Patent [P]. 5 468 866, 1995.
- [8] Graylon K, Williams. United State Patent [P]. 0230017 A1, 2005.
- [9] Jones D E G, Armstrong K, Parekunnel T, et al. The thermal behaviour of BTAW, a high nitrogen fuel[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 86(3):641-649.
- [10] Klapötke T M, Radies H, Stierstorfer J, et al. Coloring

- properties of various high-nitrogen compounds in pyrotechnic compositions[J]. *Propellants. Explos. Pyrotech.*, 2010, 35:213-219.
- [11] QJ 3039-98.Impact Sensitivity Test[s].
- [12] QJ 3039-98.撞击感度测试[S].  
QJ 2913-97. Friction Sensitivity Test[S].  
QJ 2913-97.摩擦感度测试[S].