

高度乳化法合成亚微米 TATB 的实验研究

王 军, 董海山, 陈 娅, 梁叶明, 宋华杰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:用高度乳化法直接合成出了亚微米 TATB, 测得其平均粒径 $0.84\ \mu\text{m}$, 纯度 99.0%, 并对合成的亚微米 TATB 进行了 SEM 形貌观测。

关键词:超细粉末; 合成; 表面活性剂; TATB

中图分类号: TQ560; O625; O657

文献标识码: A

1 引言

亚微米 TATB 的研究始于 80 年代^[1]。目前, 制备亚微米 TATB 的方法主要有以下几种^[2]: 一是美国 LANL 的 Cady 法, 该法是把 TATB 溶于浓硫酸中, 在强烈搅拌条件下将该溶液滴加到冰水中, 过滤后可得亚微米 TATB。二是 LLNL 的 McGuire 法, 该法是把 TATB “溶”于 DMSO - NaOH - 水混合物中, 再加入酸化水将 TATB 沉淀出来。三是流体动力磨法, MLM 的 Firsich, Thorpe 和 Cox 等人用流体动力磨获得了亚微米 TATB, 其比表面积为 $25 \sim 30\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

虽然采用以上各方法都能得到亚微米 TATB, 但它们各自存在难以解决的问题: 一是它们都是由 TATB 再加工获得亚微米 TATB, 工序烦杂, 费事费时, 且存在不安全因素; 二是获得的亚微米 TATB 纯度都不理想, 硫酸和硫酸盐等杂质严重影响其作为冲击片雷管始发药的可行性。本文提出的高度乳化法使用廉价易得原料, 可直接合成获得纯度较理想的亚微米 TATB。

2 实验

2.1 原料

甲苯, 分析纯; 均三氯三硝基苯 (89%), 购买; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 分析纯; 特性表面活性剂 PM; 硝基苯, 分析纯; 丙酮, 分析纯; 蒸馏水, 自制。

2.2 合成方法

采用限制 TATB 晶体生长速度, 相对增大其晶核生成速率的原理。用特性表面活性剂将 TATB 晶核的生成空间限制于乳液生成的质点 (按乳化理论, 质点即为在表面活性剂的作用下分散于溶剂中的“溶质”所形成的分散液滴) 中; 合成 TATB 的反应只限于水油两相界面; 生成的 TATB 分子存在于质点中, TATB 分子集聚为 TATB 晶核, 并被质点所包覆, 其继续长大的动力由于质点空间和特性表面活性剂的作用而大大减小, 这样就可以限制 TATB 晶体的生长。因此, 我们可通过控制乳液中质点的大小直接合成出一定粒径的 TATB 晶体。

通过实验我们摸索出适宜于亚微米 TATB 高度乳化合成的特性表面活性剂 PM, 并得到了优化的合成反应条件, 方法过程如下:

用甲苯溶解 TCTNB, 加蒸馏水混和 → 加入一定体积比例的特性表面活性剂 PM → 在一定温度下高度乳化反应体系 → 趁热滤掉体系未溶物 → 加入事先碾碎的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 固体粉末 → 反应一定时间 → 分离反应产物 (须采用快速冷却技术和固液萃取分离技术)

3 结果及讨论

3.1 粒度分析

实验采用了激光散射粒度仪, 测试范围从其下限 $0.04\ \mu\text{m}$ 开始, 结果见图 1。由于后处理所得亚微米 TATB 的积聚或团聚较严重, 不能真实反映目标产物的颗粒分布特性, 而颗粒分布测试时所用的介质——蒸馏水能完全溶解所采用的特性表面活性剂 PM, 因此直接测试反应液中的固体颗粒分布实际上就是测试目标产物的颗粒分布, 结果具有代表性:

收稿日期: 2001-05-08; 修回日期: 2001-10-18

基金项目: 中物院预研基金 (2000553)

作者简介: 王军 (1970 -), 男, 硕士, 从事含能材料研制。

$d_{0.207} = 0.500 \mu\text{m}$ (表示 20.7% 的颗粒尺寸小于此值,其余类推); $d_{0.845} = 1.000 \mu\text{m}$; $d_{0.909} = 2.000 \mu\text{m}$; $d_{100} = 4.000 \mu\text{m}$; 其中,粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 的约占 84.5%; 分布最高峰值处为 $0.627 \mu\text{m}$; 平均粒径 $0.839 \mu\text{m}$,反应液中目标物的粒径全部小于 $4.00 \mu\text{m}$ 。分布峰为双峰,第二小峰说明有少量亚微米 TATB 的团聚或积聚,这是由 TATB 的物化特性所决定的;峰形重合性好。

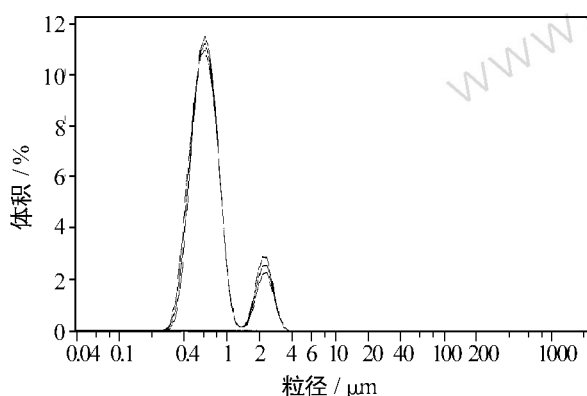


图 1 合成的亚微米 TATB 颗粒分布

Fig. 1 Particle distribution of synthesized submicron TATB

3.2 亚微米 TATB 的定性确证

由于测试的颗粒分布是反应液中的固体颗粒分布,因而有必要对反应液中的固体进行后处理以得到干燥的固体产物。我们对后处理得到的黄色固体做了元素分析和红外光谱分析。

元素分析结果见表 1。结果表明,元素含量测试结果与 TATB 元素组成的理论值十分接近,氯含量仅为 0.16%。

表 1 合成的亚微米 TATB 元素分析

Table 1 Elemental analysis of synthesized submicron TATB

元素名	C	N	H	Cl
实验值	27.64	32.42	2.25	0.16
理论值	27.90	32.56	2.33	—

所得红外谱图与 TATB 分子结构^[3]完全一致。因此,根据前述结果我们可以确认,采用高度乳化法合成的目标产物就是亚微米 TATB。

3.3 高效液相色谱纯度分析

每次取样 1.2 mg,平行取样 3 次,用二甲基甲酰胺作溶剂,采用 TATB 专用色谱柱。在此由于只做纯

度测试,因此从图中基本看不出杂质峰。分析结果如图 2 所示,HPLC 纯度分析结果为 99.0%。

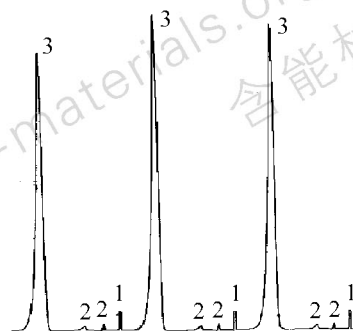


图 2 合成的亚微米 TATB 高效液相色谱图

1—测试起点峰,2—溶剂 DMF 出现的峰,3—TATB 出现的峰

Fig. 2 HPLC spectra of synthesized submicron TATB

1—the test starting peak, 2—the emerging peak of DMF dissolubility, 3—the emerging peak of TATB

3.4 差热分析

差热分析设定的测试条件是加热速率 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$,测得放热峰温度 $391.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$,放热峰外推温度 $378.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$;吸热峰温度 $486.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$,吸热峰外推温度 $475.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$,超过了同一条件下测得的 TATB 标准放热温度 $374.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[4]。表明采用该法合成的亚微米 TATB 氯含量低,纯度高,TATB 的热安定性好。

3.5 扫描电镜结果

利用扫描电镜对经后处理所得固体颗粒进行形貌观测,结果如图 3。从图中可以看出:高度乳化法合成出的亚微米 TATB 颗粒均匀,大颗粒数目很少,最大颗粒的粒径为 $2 \sim 4 \mu\text{m}$; $0.4 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的小颗粒占绝大多数。从图中还可以看出,亚微米 TATB 颗粒间表面吸附力特别强,小粒径的颗粒相互间紧紧粘附在一起,几乎分辨不出一颗颗粒的整体形貌。这主要是由 TATB 的物化性质决定的:TATB 存在分子间、分子与晶核间及晶核间的强烈的氢键力和表面吸附力。

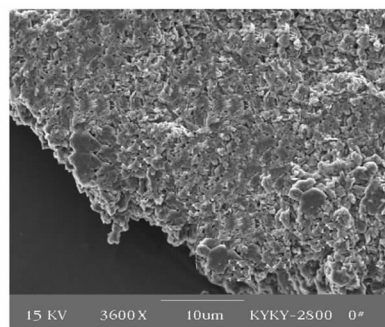


图 3 亚微米 TATB 扫描电镜图

Fig. 3 SEM photograph of submicron TATB

4 结 论

实验表明,高度乳化法是制备亚微米 TATB 的一种新方法。使用该法所得到的亚微米 TATB 的平均粒径为 $0.84\ \mu\text{m}$,产率高,纯度高达 99.0%。

与其它一些制备亚微米 TATB 的方法相比较,高度乳化法具有技术简易、所需费用少、工艺条件温和、安全可靠等优点。本法具有一定的开发和应用价值。

致谢:在此真诚感谢陈婕,辛芳,宋华杰等人在实验过程中给予的帮助。

参考文献:

- [1] Thovpe R, Feaishellen W R. Progress in the Manufacturing Procession of the Detonator Grade Fine Particle of the High Explosive Powder[R]. DE88-012863, 1988.
- [2] Firsich D W, Thorpe R, Cox L A. Progress in the Purity and Particle Diameter of TATB-Evaluation for the Procession Selecting[R]. MLM-3629, 1990.
- [3] 欧育湘. 炸药分析[M]. 北京:兵器工业出版社,1994, 423.
- [4] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京:科学出版社,1989. 49.

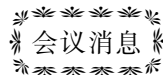
Study on Synthesizing Submicron TATB with Highly Emulsified Method

WANG Jun, DONG Hai-shan, CHEN Ya, LIANG Ye-ming, SONG Hua-jie

(Institute of Chemical Material, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Submicron TATB has been directly synthesized with highly emulsified method. The average particle diameter and purity is determined to be $0.84\ \mu\text{m}$ and 99.0%, respectively. The feature of submicron TATB is also observed with SEM.

Key words: superfine powder; synthesis; surfactant; TATB



2002 年全国爆炸与安全技术交流会征文

主办单位与会议主题

由中国兵工学会爆炸与安全技术专业委员会和中国工程物理研究院化工材料研究所共同主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办的“2002 年全国爆炸与安全技术交流会”将于 2002 年 9 月在四川绵阳召开。

征文内容

- | | |
|---|------------------------------|
| 1 安全科学技术进展及发展趋势; | 7 重大燃烧事故的案例分析; |
| 2 火炸药及火工品作业的事故控制技术和安全管理经验; | 8 职业安全卫生管理体系建设; |
| 3 危险源辨识、评价及控制; | 9 工程爆破理论及应用技术研究; |
| 4 火炸药及相关物的安全性能研究; | 10 计算机模拟仿真、人工智能技术在炸药安全领域的应用; |
| 5 火炸药及火工品钝感技术研究; | 11 火工品、火炸药企业安全技术改造中的有关经验; |
| 6 静电、温度、湿度、粉尘、噪声、射频等环境因素对炸药及火工品作业安全的影响; | 12 其它爆炸与安全的相关论文。 |

征文截止日期: 2002 年 5 月 31 日

通讯地址: 四川省绵阳市 919 信箱 304 分箱(爆炸与安全技术交流会秘书处) 邮编: 621900

联系人: 徐娟珍, 李德晃 电话: (0816)2485380, 2494720 传真: (0816)2281339 E-mail: ICM@caep.ac.cn

联系人: 杨军, 陈鹏万, 程国元 电话: (010)68912858