

文章编号: 1006-9941(2017)05-0409-04

重结晶工艺对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐热性能和机械感度的影响

许 诚, 张 敏, 赵 娟, 毕福强, 王克勇, 祝艳龙, 崔 荣, 葛忠学

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 为了研究不同重结晶工艺对 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO, TKX-50)热性能和机械感度的影响, 分别采用降温法、溶剂-非溶剂法, 制备了 6 种不同粒径和晶体形貌的 HATO 样品。利用激光粒度仪和扫描电镜对不同重结晶工艺所得 HATO 样品的粒度和形貌进行了表征。利用差示扫描量热仪(DSC)对其热分解性能进行了分析。按 GJB772A-1997 方法对其撞击、摩擦感度进行了测试。结果表明, 不添加表面活性剂, 利用降温重结晶制备的 HATO 样品其粒度最大($d_{50} = 196.5 \mu\text{m}$)且晶体表面光滑、形状规则, 表现出最高的分解温度及较低的机械感度, 其分解峰温为 249.1 °C, 撞击感度、摩擦感度分别为 8%、20%。

关键词: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO, TKX-50); 粒度; 形貌; 感度; 热性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.010

1 引 言

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO, 又称 TKX-50)^[1-2]是一种新型高能量密度化合物, 氮含量为 59.3%, 晶体密度为 $1.877 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 根据实测 HATO 混合药柱的爆速计算得到的 HATO 的理论爆速为 $9432 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[3], 介于奥克托今(HMX)和六硝基六氮杂异戊炔烷(CL-20)之间, 起始分解温度为 221 °C, 撞击爆炸概率为 16% (10 kg 落锤), 特性落高为 100 cm (5 kg 落锤), 摩擦爆炸概率为 24% (3.92 MPa, 90°)。由此可见, HATO 具有较高的氮含量、密度和爆轰性能, 对热和机械作用钝感, 兼顾了高能和钝感的特点, 在高能炸药和固体推进剂领域具有潜在的应用前景。国内虽然在 HATO 的合成工艺方面开展了大量的研究工作^[4-6], 关于其晶体形态和结晶习性的理论计算研究^[7]也有报道, 但关于其应用研究方面的报道则较少^[8-9]。

为此, 本研究利用降温结晶法和溶剂-反溶剂法重结晶制备 HATO, 利用激光粒度仪和扫描电镜对结晶后样品的粒径和形貌进行了表征, 用 DSC 对其热分解温度进行了分析, 按照国军标方法对撞击感度和摩擦感度

进行了测试, 讨论了 HATO 的粒度和形貌对其热性能和机械感度的影响, 为 HATO 的应用提供理论依据。

2 实验部分

2.1 原料与仪器

二甲基亚砜(DMSO)、甲醇、三氯甲烷, 均为分析纯, 成都科龙化学试剂厂; 水为二次蒸馏水; HATO 为西安近代化学研究所制备。

美国 FEI 公司 Quanta 600 FEG 型扫描电子显微镜(SEM); 英国马尔文公司 Master Sizer 激光粒度分析仪; 德国 Netzsch 公司 DSC 204 HP 型差示扫描量热仪; WL-1 型火炸药撞击感度仪和 WM-1 型火炸药摩擦感度仪。

2.2 样品制备

2.2.1 降温结晶法

将 HATO 粗品加入至蒸馏水中, 加热到 90 °C, 充分搅拌至完全溶解, 倒入烧杯中自然冷却结晶, 过滤, 洗涤, 干燥, 得 HATO-1。

将 HATO 粗品加入至蒸馏水中, 添加离子型表面活性剂 A, 加热到 90 °C, 充分搅拌至完全溶解, 倒入烧杯中自然冷却结晶, 过滤, 洗涤, 干燥, 得 HATO-2。

将 HATO 粗品加入至蒸馏水中, 添加非离子表面活性剂 B, 加热到 90 °C, 充分搅拌至完全溶解, 倒入烧杯中自然冷却结晶, 过滤, 洗涤, 干燥, 得 HATO-3。

2.2.2 溶剂-反溶剂结晶法

将 HATO 粗品溶于 DMSO 中, 室温条件下, 滴加

收稿日期: 2016-01-18; 修回日期: 2016-11-24

基金项目: 国家自然科学基金资助(21503162)

作者简介: 许诚(1985-), 女, 工程师, 主要从事含能材料研究。

e-mail: eos_xu@163.com

通信联系人: 毕福强(1982-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料研究。

e-mail: bifuqiang@gmail.com

甲醇,使晶体析出,过滤,洗涤,干燥,得 HATO-4。

将 HATO 粗品溶于 DMSO 中,60 °C 条件下,滴加氯仿,使晶体析出,过滤,洗涤,干燥,得 HATO-5。

将 HATO 粗品溶于 DMSO 中,室温条件下,滴加氯仿,使晶体析出,过滤,洗涤,干燥,得 HATO-6。

3 结果与讨论

3.1 不同结晶条件下 HATO 样品的晶体形貌及粒度分析

将不同结晶工艺制备的 HATO 样品进行扫描电镜和粒度分析,根据样品的粒度分布计算了粒度跨度。粒度跨度计算公式^[10]: $S = (d_{90} - d_{10}) / 2d_{50}$ 。式中, S 为粒度跨度, d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 分别为体积分数累积

到 10%、50% 和 90% 时的粒度。所得结果如图 1、图 2 和表 1 所示。

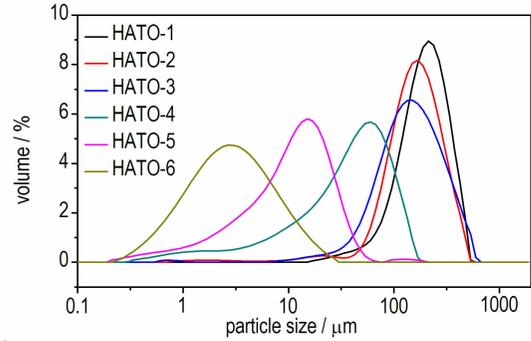


图 1 不同结晶工艺所得 HATO 样品的粒径分布图

Fig. 1 The particle size distribution of HATO samples by different recrystallization process

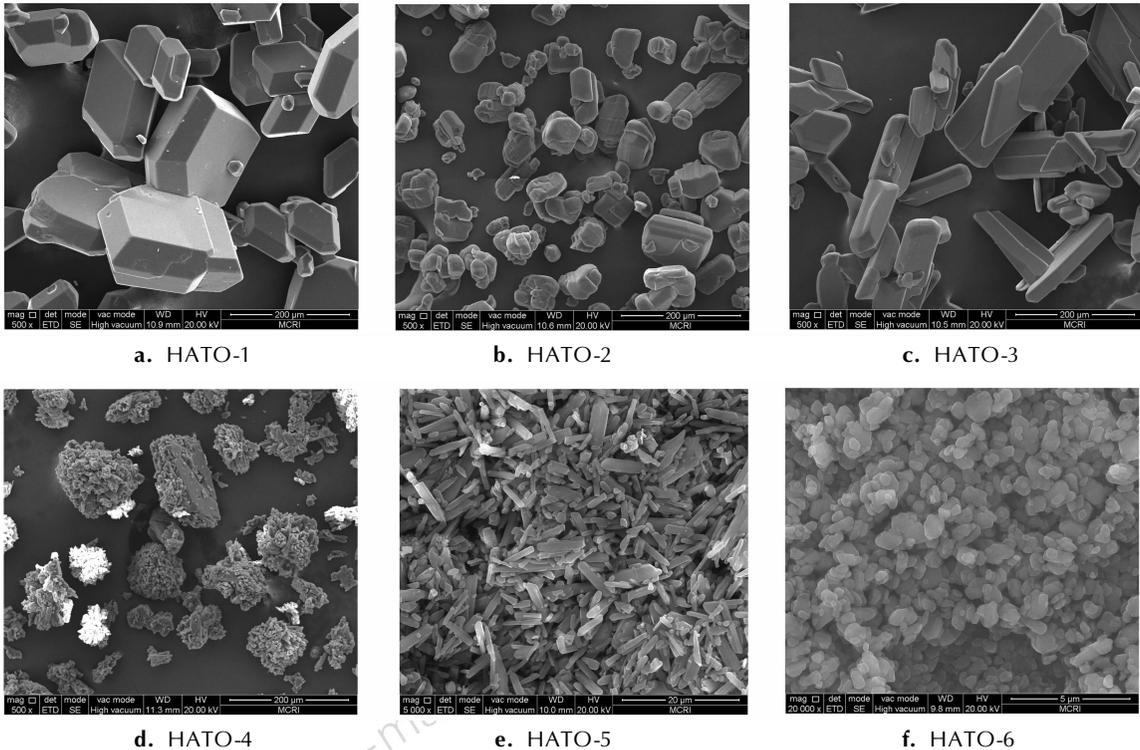


图 2 不同结晶工艺所得 HATO 样品的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of HATO samples by different recrystallization process

表 1 不同结晶工艺所得 HATO 样品的粒径

Table 1 The partical size of HATO samples by different recrystallization process

samples	HATO-1	HATO-2	HATO-3	HATO-4	HATO-5	HATO-6
$d_{10} / \mu\text{m}$	91.5	70.8	57.6	5.3	1.7	0.8
$d_{50} / \mu\text{m}$	196.5	150.7	144.1	40.2	11.6	2.8
$d_{90} / \mu\text{m}$	352.5	337.6	335.1	70.2	35.4	9.3
S	0.66	0.89	0.96	0.81	1.45	1.52

由表 1 和图 1 可知,降温重结晶获得的 HATO 晶体粒度 d_{50} 约为 100 ~ 200 μm ,通过溶剂-非溶剂重结晶法获得的 HATO 晶体粒度 d_{50} 约为 1 ~ 50 μm 。从图 2 可以看出,不添加任何添加剂时,降温重结晶获得 HATO 晶体(HATO-1)为块状多面体晶型,表面光滑,粒度跨度小;添加离子型表面活性剂 A 后,晶体(HATO-2)虽呈类球状,各方面生长均匀,但表面却变得粗糙;添加非离子型表面活性剂 B 后,晶体

(HATO-3)多为薄片状或棒状结构,晶体表面存在大量的“晶界”和“位错”;当反溶剂为甲醇时,晶体(HATO-4)表面形态复杂,晶体缺陷很多,颗粒不规则;当反溶剂为氯仿时,晶体表面变得光滑,但在高温下,晶体(HATO-5)为棒状,当温度较低时,样品(HATO-6)大小均匀,趋于球状。

由此可见,通过不同的重结晶方法可以获得不同粒径范围的 HATO 样品。加入表面活性剂虽然能改善 HATO 样品的形状,但却使得晶体的粒度跨度增加,同时晶体表面变得粗糙。利用溶剂-非溶剂重结晶样品时,溶剂极性不同,则样品形貌不同。不同的温度条件下,相同溶剂也可获得不同形貌的样品,当温度较高时,晶体的纵向生长加快,因此可得到长径比较大的棒状晶体。温度较低时,晶体的纵向生成变得缓慢,可获得趋于球状的晶体。因此,通过不同的结晶工艺可获得不同粒度范围和形貌的晶体。其中,通过不添加表面活性剂,降温重结晶法可获得粒径 d_{50} 最大(196.5 μm),粒度跨度最小(0.66),表面光滑,形状规则的多面体晶型。

3.2 不同粒度和形貌对样品热稳定性的影响

对 6 种 HATO 样品进行 DSC 分析,结果如图 3 所示。DSC 实验气氛为动态高纯氮,流量 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$;压力 0.1 MPa,升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;试样量 1.0 ~ 2.0 mg,试样皿为铝池。

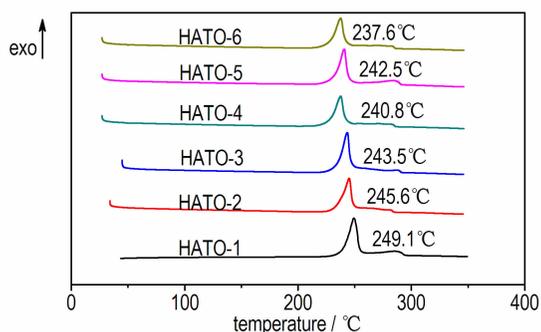


图 3 不同结晶工艺所得 HATO 样品的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of HATO samples by different recrystallization process

由图 3 可知,在室温 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,6 种 HATO 样品均无明显吸热峰,分解放热峰温位于 237.6 ~ 249.1 $^{\circ}\text{C}$ 。除去 HATO-4 外,HATO 的分解放热峰随着 HATO 粒度的减小而降低。这是因为通常晶体粒度较小、比表面积大,更利于样品的热传导,使得测量结果的滞后效应降低,从而使得起始分解温度提前。

而 HATO-4 的样品粒径为 40.2 μm ,大于 HATO-5 样品粒径(11.6 μm),但是其分解放热峰却为 240.8 $^{\circ}\text{C}$,较 HATO-5 的分解峰温 242.5 $^{\circ}\text{C}$ 提前了 1.7 $^{\circ}\text{C}$,这是因为晶体形貌对化合物热性能的影响也较大。根据热理论^[11],晶体缺陷减少,相应反应热点减少,对外界的刺激相应迟缓,因此形貌规整的晶体具有较高的热分解温度。HATO-4 样品的晶体缺陷较多,反应热点增多,因此热分解温度提前;HATO-5 样品虽然粒径较小,但是其晶体形貌较为规整,晶体缺陷较少,相对反应热点减少,对外界刺激相应迟缓,因此具有较高的热分解温度。

3.3 不同粒度和形貌对样品机械感度的影响

按照 GJB772A-1997 方法,测试了 6 种 HATO 样品的撞击感度和摩擦感度,结果见表 2。

表 2 不同结晶工艺所得 HATO 样品的机械感度测试结果

Table 2 Test results of mechanical sensitivity for HATO samples by different recrystallization process %

samples	impactsensitivity	friction sensitivity
HATO-1	8	20
HATO-2	24	12
HATO-3	40	56
HATO-4	8	28
HATO-5	24	24
HATO-6	4	40

由表 2 可以看出,HATO-1 表现出了较低的机械感度,其撞击感度和摩擦感度分别为 8% 和 20%。这是由于不添加表面活性剂,降温法制备的晶体其表面光滑,形状规则。

从撞击感度的实验结果可知,不同规格的 HATO 样品的摩擦感度均小于等于 40%。室温条件下利用氯仿为反溶剂制得的 HATO-6,由于其粒度较小且形状规则,在受到撞击时,更不易形成活性中心,因此具有更低的撞击感度^[12]。添加非离子表面活性剂 B 制得的 HATO-3 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 下利用氯仿为反溶剂制得的 HATO-5,由于形貌为棒状,在受到撞击作用时,较易折断,形成起爆热点,因此撞击感度较高。

从摩擦感度的实验结果来看,降温法制备 HATO-1 和 HATO-2 粒度较大,表面形状较为规整,表现出较低的摩擦感度。而添加非离子型表面活性剂 B 制备的 HATO-3 的晶体表面存在大量缺陷,在摩擦作用下产生大量的热,形成热点而容易导致爆炸。因此具有较高的摩擦感度。

4 结 论

(1) 降温重结晶法获得的 HATO 晶体粒度 d_{50} 约为 100 ~ 200 μm , 不添加表面活性剂可获得粒径 d_{50} 最大(196.5 μm)、粒度跨度最小、表面光滑的块状多面体晶体。添加表面活性剂后, 晶体表面缺陷增多。

(2) 溶剂-非溶剂重结晶法获得的 HATO 晶体粒度 d_{50} 约为 1 ~ 50 μm 。在室温条件下, 当反溶剂为氯仿时, 可获得粒径最小(2.8 μm)、表面光滑、趋于球状的晶体。

(3) 利用降温法重结晶, 不添加表面活性剂制得的样品, 热稳定性最佳, 分解峰温为 249.1 $^{\circ}\text{C}$, 机械敏感度较低, 撞击感度、摩擦感度分别为 8%、20%。

参考文献:

- [1] 毕福强, 肖川, 许诚, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑羟胺盐的合成及性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272-273.
BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [2] Niko Fischer, Dennis Fischer, Thomas M. Klapötke, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20418-20422.
- [3] 张为鹏, 毕福强, 王永顺, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐理论爆速的计算[J]. 火炸药学报, 2015, 38(6): 67-71.
ZHANG Wei-peng, BI Fu-qiang, WANG Yong-shun, et al. Calculation of theory detonation velocity of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(6): 67-71.
- [4] 朱周朔, 姜振明, 王鹏程, 等. 5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧二羟铵的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336.
ZHU Zhou-shuo, JIANG Zhen-ming, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [5] 王小军, 苏强, 陈树森. 聚能富氮化合物 5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧二羟铵合成工艺研究[J]. 火工品, 2014(3): 38-41.
WANG Xiao-jun, SU Qiang, CHEN Shu-sen. Synthesis of cumulative nitrogen rich compound of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50)[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2014(3): 38-41.
- [6] 赵廷兴, 田均均, 李磊, 等. 5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧二羟铵(TKX-50) 50 克量级制备放大工艺[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 744-747.
ZHAO Ting-xing, TIAN Jun-jun, LI Lei, et al. Up-sizing 50 grams-scale synthesis technology of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 744-747.
- [7] 任晓婷, 张国涛, 何金选, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐的晶型计算及控制[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 68-71.
REN Xiao-ting, ZHANG Guo-tao, HE Jin-xuan, et al. Calculation and control of crystal morphology of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(2): 68-71.
- [8] 毕福强, 樊学忠, 付小龙, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑二羟胺盐和 CMDB 推进剂组分的相互作用研究[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(2): 214-218.
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, FU Xiao-long, et al. Interaction of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate with CMDB propellant components[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(2): 214-218.
- [9] Haifeng Huang, Yameng Shi, Jun Yang, et al. Compatibility study of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50) with some energetic materials and inert materials[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 33(1): 66-72.
- [10] Lochert I J, Franson M D, Hamshere B L. Reduced sensitivity RDX part I: Literature review and DSTO evaluation[R]. DSTO-TR-1447 DSTO, 2003.
- [11] 宋小兰, 李凤生, 张景林, 等. 粒度和形貌及粒度分布对 RDX 安全和热分解性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(2): 168-172.
SONG Xiao-lan, LI Feng-sheng, ZHANG Jing-lin, et al. Influence of particle size, morphology and size distribution on the safety and thermal decomposition properties of RDX[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(2): 168-172.
- [12] Ulrich Teipel. Energetic materials particle processing and characterization[M]. WILEY-VCH. VERLAG GMS. H. &CO. KGA, 2005.

Influence of Recrystallization Process on the Thermal Properties and Mechanical Sensitivity of Dihydroxylammonium 5, 5'-Bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO)

XU Cheng, ZHANG Min, ZHAO Juan, BI Fu-qiang, WANG Ke-yong, ZHU Yan-long, CUI Rong, GE Zhong-xue

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

Abstract: To study the effect of recrystallization process on the thermal properties and mechanical sensitivity of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO, TKX-50), Six kinds of HATO samples with different particle size and morphology were prepared using falling temperature method and solvent-nonsolvent method respectively. The particle size and morphology of HATO samples obtained by different recrystallization process were characterized by laser granularity instrument and scanning electron microscope (SEM). The thermal decomposition properties was analyzed by means of differential scanning calorimeter (DSC). Its impact and friction sensitivities were measured by GJB772A-97 method. The results show that HATO samples without addition of surfactant obtained by falling temperature method have maximum particle sizes ($d_{50} = 196.5 \mu\text{m}$), the crystal surface is smooth and the shape is regular, showing the highest decomposition temperature and the lowest mechanical sensitivity. Its decomposition peak is 249.1 $^{\circ}\text{C}$. The impact and friction sensitivities are 8% and 20% respectively.

Key words: dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (HATO, TKX-50); particle size; morphology; mechanical sensitivity; thermal properties

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.05.010