

文章编号:1006-9941(2020)12-1170-08

三氨基胍硝酸盐的晶体形貌控制及性能

任晓婷^{1,2},李纲²,王业腾²,丁宁²,何金选^{1,2}

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 采用硝酸胍一步反应法制备了三氨基胍硝酸盐(TAGN),通过元素分析、FT-IR、DSC和SEM等分析手段对其结构和性能进行了表征。通过超声波辅助降温结晶法获得了规则短块状TAGN晶体,研究了超声波、晶形修饰剂、降温速率和温控程序等因素对TAGN形貌和粒度的影响规律。结果表明:超声波辅助结晶技术可有效改善TAGN的晶体形貌和控制粒径分布,晶形修饰剂和温控程序对TAGN的形貌、粒径和粒径分布具有显著影响。在超声波(功率750 W,频率20 kHz)作用下,加入0.03%聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30),通过设计的温控程序,可获得形貌规则、长径比小、表面光滑无棱角、高致密、粒度分布窄的两种粒度规格高品质TAGN晶体,其摩擦感度分别从20%降低至8%和4%,特性落高分别提高了5.9 cm和3.4 cm,密度从 $1.571\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 分别提高到 $1.586\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.589\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,初始熔点从 $224.8\text{ }^\circ\text{C}$ 分别提高到 $227.7\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $228.2\text{ }^\circ\text{C}$,晶体产品综合性能明显优于直接合成产品;用该产品装药将显著改善装药工艺性能和提高固含量,从而提升武器性能。

关键词: 三氨基胍硝酸盐(TAGN);合成;结晶控制;晶体形貌

中图分类号: TJ55; O793

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020130

1 引言

三氨基胍硝酸盐(TAGN)具有较高的氢碳比(9/1)和氮碳比(7/1),燃气平均分子量低,可以有效提高推进剂比冲;此外,TAGN的优势还在于它的热稳定性强,不易分解,不吸湿,使用前可以长期储存^[1],其合成工艺简单,原料易得^[2],早在20世纪60年代国外就出现了TAGN合成的相关报道^[3]。TAGN用于高能固体推进剂、气体发生剂和炸药添加剂有优异的性能,具有低燃速、低燃温、产气量高的特性,不但可以作为氧化剂,还可以作为燃速调节剂、降温剂^[4-5]。TAGN作为氧化剂的燃气发生剂具有无氯、低残渣、低燃温的特点,克服了高氯酸铵(AP)型燃气发生剂燃烧过程中产生大量固体残渣且含有大量的氯化氢(HCl)气体的缺

陷,以及硝酸铵(AN)型燃气发生剂能量低、吸湿性大等不足,可满足燃气舵机和全燃气伺服系统的应用需求,近年来重新引起了研究者的重视。目前国内外对TAGN的研究主要集中在制备及应用性能上,由于直接制备的TAGN为不规则的白色针状晶体,存在长径比大、粒度分布范围宽和表面粗糙等缺陷,严重影响了固体推进剂、炸药的工艺性能和装药固含量^[6-7],因此需要通过结晶技术对其晶体形貌进行改进,但是国内外关于TAGN的结晶研究报道较少,赵珊珊等^[8]采用机械球磨法制备了平均粒径为188.9 nm、形貌呈条状的纳米TAGN;王锐等^[9]采用水为良溶剂,四氯化碳等有机溶剂为不良溶剂制备了不同表面性状的TAGN,但制备产品不具备窄粒度分布特征。因此,极有必要对其开展晶体形貌和粒度的控制研究,以改进晶体品质,制备长径比小、形貌规整和粒度分布均匀的TAGN产品。

在溶液结晶过程中,超声波的引入显著影响成核和生长过程,可以很好控制粒度及分布^[10]。痕量修饰剂的存在对晶体成核、晶体生长速率及分散动力学均具有本质的影响,进而影响晶体的生长形态^[11-13]。为此,本研究基于文献[14]方法合成了TAGN,在重结晶制备TAGN的过程中,将超声空穴效应诱导成核的

收稿日期:2020-06-02;修回日期:2020-07-08

网络出版日期:2020-09-11

基金项目:基础加强计划领域基金项目(0326007);国家自然科学基金(21875061)

作者简介:任晓婷(1984-),女,硕士,高级工程师,研究方向为含能材料制备及应用。e-mail:xiaot_ren@126.com

通信联系人:何金选(1973-),男,硕士,研究员,从事含能材料合成与性能研究。e-mail:hw800008@hotmail.com

引用本文:任晓婷,李纲,王业腾,等.三氨基胍硝酸盐的晶体形貌控制及性能[J].含能材料,2020,28(12):1170-1177.

REN Xiao-ting, LI Gang, WANG Ye-teng, et al. Crystal Morphology Control and Characterization of Triaminoguanidinium Nitrate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(12):1170-1177.

优点与传统的降温结晶过程相结合,同时添加痕量晶形修饰剂,研制 TAGN 晶体,考察了超声波振荡、晶形修饰剂、降温速率、温控程序等结晶条件对 TAGN 晶体形态的影响。

2 实验部分

2.1 样品合成及表征

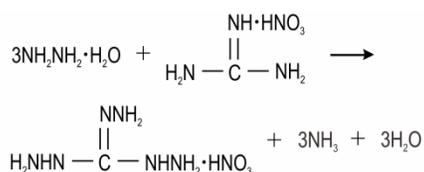
2.1.1 试剂与仪器

硝酸胍,纯度 $\geq 99\%$,湖北汉伟新材料有限公司;80%水合肼,重庆腾泽化学有限公司;65%~68%硝酸,AR,西陇科学股份有限公司;乙醇,AR,上海振兴化工一厂;去离子水,自制。

德国 Bruker 公司 Equinox55 型傅里叶变换红外光谱仪:KBr 压片法,在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 内扫描,分辨率为 4 cm^{-1} ;日本电子公司 JSM-6360LV 型冷场发射扫描电子显微镜:电压 30 kV;Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪:炉温 $950\text{ }^\circ\text{C}$;美国 Water 公司产 2695 型高效液相色谱仪:测定波长 210 nm ,流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,流动相 100% 甲醇;日本理学 8088 型热分析仪:气氛 N_2 ,升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,气体流量 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,温度 $10\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$,试样量约 0.7 mg 。

2.1.2 TAGN 的合成及表征

按照文献[14],以硝酸胍和水合肼为原料,采用硝酸胍一步反应法(Scheme 1)制备了 TAGN 白色针状晶体。



Scheme 1 Synthesis of TAGN

对样品进行结构和性能表征,结果为:FT-IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3319($-\text{NH}_2$ 对称伸缩振动),3212(N—H 伸缩振动),1685($-\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动),1615($-\text{NH}_2$ 弯曲振动),1384(C—N 伸缩振动),1128,949; DSC: m.p. $224.8\text{ }^\circ\text{C}$;纯度 99.02%(HPLC);Anal. Calcd for $\text{CH}_9\text{N}_7\text{O}_3$ (%): C 7.19, H 5.43, N 58.67, Found: C 7.21, H 5.50, N 58.59。证实了合成产品为 TAGN 晶体。直接合成的 TAGN(0#)为白色针状晶体(图 1),表面粗糙、棱角分明、颗粒大小不均。

2.2 重结晶实验

2.2.1 试剂与仪器

去离子水,自制;聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP K30)、

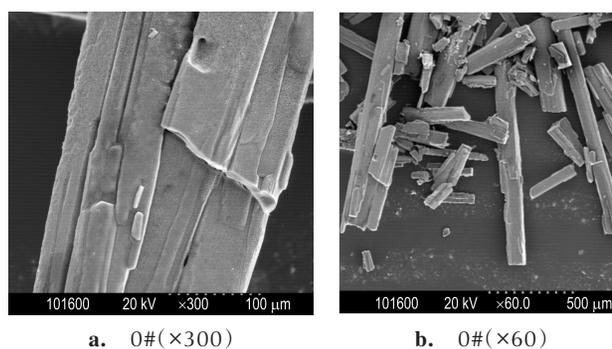


图 1 直接合成 TAGN 的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photographs of synthesized TAGN

吐温 20(Tween 20),AR,国药集团化学试剂有限公司;乙醇,AR,上海振兴化工一厂。

日本电子公司 JSM-6360LV 型冷场发射扫描电子显微镜;Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪;德国 Bruker Axs 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪:扫描范围 $5^\circ\sim 50^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$,步长 0.02° ,Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA;日本理学 8088 型热分析仪;ACE glass 9810 型超声波发生器;德国 Dataphysics 公司 DCAT 21 型表面/界面张力仪;美国 Water 公司产 2695 型高效液相色谱仪;WJ-1 型摆式摩擦感度仪:药量 $(20\pm 1)\text{ mg}$,摆锤质量 1.5 kg,压强 4.0 MPa,摆角 90° ,环境温度 $22\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 45%;WL-1 型机械撞击感度仪:药量 $(50\pm 1)\text{ mg}$,锤重 10 kg,温度 $22\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 48%。

2.2.2 重结晶实验

采用“超声波辅助降温结晶法”制备 TAGN:将去离子水及晶形修饰剂溶液加入反应容器,在一定搅拌速率下加入计量 TAGN,升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 至 TAGN 全部溶解形成饱和溶液,在搅拌状态下以一定的降温速率降至析晶点附近,开启超声波发生器,程序降温,边降温边超声刺激析晶,降至室温出料,真空抽滤、无水乙醇洗涤, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱烘干,得到重结晶 TAGN 产品。

3 结果与讨论

3.1 结晶工艺参数对 TAGN 晶体形态的影响

3.1.1 降温速率的影响

降温结晶过程中降温速率是影响晶体形态的最主要因素^[7],通过调整降温速率可控制溶液过饱和度的变化速率,进而控制晶体的析出和生长。本研究采用降温速率分别为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 、程序降温曲线 A(图 2)三种方式进行结晶,所得 TAGN 晶体的扫描电

镜照片如图3所示。

降温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 所获得 TAGN 晶体(1#) 为杂乱无章的细长针状及薄片状晶体, 颗粒大小不均(图3a); 降温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, TAGN 晶体(2#) 绝大多数呈长的薄片状(图3b), 与1#晶体相比, 颗粒尺寸变大, 形貌略显规则; 程序降温曲线A制备的 TAGN 晶体(3#) 主要呈细长条状(图3c), 与直接降温析晶相比, 晶体明显变厚, 形貌明显规则化。这表明降温速率较小时有利于 TAGN 晶体的规则化, 但是直接降温析晶制备的 TAGN 晶体较薄, 而程序降温控制 TAGN 的饱和溶液由稳定区经过介稳区到达不稳定区后瞬间成核, 产生了大量粒径较小的晶核, 接着在不稳定区停留适当的时间使溶液回到热动力学平衡, 可以使晶核生

长均匀规则, 接着调整了析出晶核后的降温速率, 使 TAGN 晶体缓慢析出, 因而得到了形貌相对规则的 TAGN 晶体。

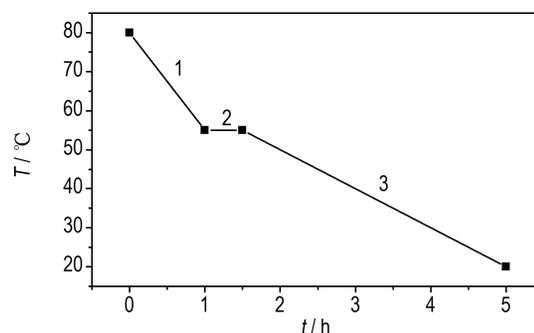


图2 降温曲线A

Fig.2 cooling curves A

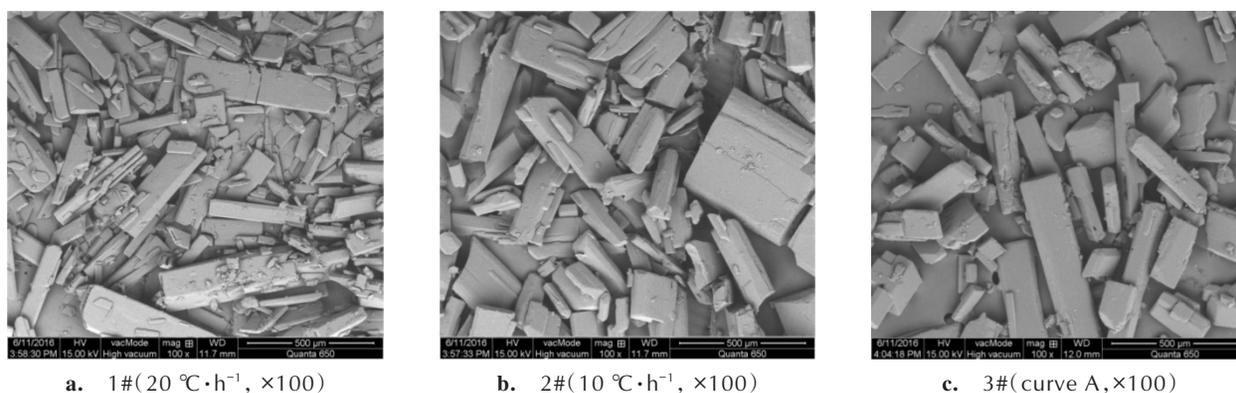


图3 不同降温速率制备的 TAGN 晶体的扫描电镜照片

Fig.3 SEM photographs of TAGN crystals prepared with different cooling speed

3.1.2 晶形修饰剂的影响

3.1.2.1 晶形修饰剂的临界胶束浓度测定

在含能化合物结晶过程中加入晶形修饰剂可以显著降低溶液的表面张力, 增大溶质的扩散系数, 从而影响晶核的生成速率和晶体的成长速率。根据 TAGN 的分子结构, 选用 Tween20 和 PVP K30 作为晶形修饰剂, 为充分发挥其性能, 修饰剂浓度要稍大于临界胶束浓度^[11]。采用拉片法^[11]在室温下测定一系列不同质量百分数的晶形修饰剂溶液的表面张力, 以表面张力 σ 对质量浓度 ω 作图, 曲线转折点处对应的浓度即为临界胶束浓度 (cmc), 结果如图4所示。测试表明: Tween20 的临界胶束浓度为 0.0079%, PVP K30 的临界胶束浓度为 0.015%。

3.1.2.2 晶形修饰剂的种类和用量的影响

基于降温速率和过程对 TAGN 结晶的影响, 采用程序降温曲线A进行降温析晶, 以临界胶束浓度为参考值, 在 TAGN 的结晶过程中加入不同质量分数

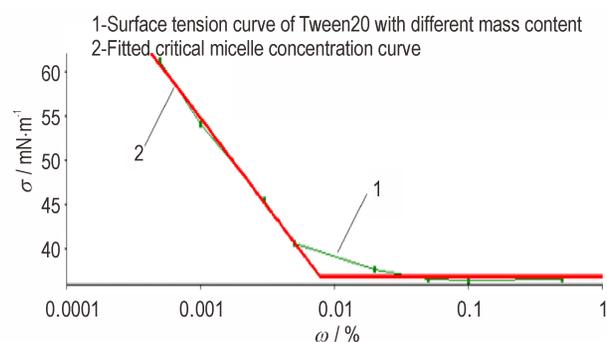


图4 溶液表面张力与 Tween20 质量分数的关系

Fig.4 Surface tension vs mass content of Tween20

Tween20 (0.008%、0.015%、0.03%) 和 PVP K30 (0.015%、0.03%、0.05%) 晶形修饰剂, 优化其用量, 重结晶制备 TAGN 晶体。其扫描电镜照片如图5和图6所示。

由图5和图6可知, 晶形修饰剂的加入对 TAGN 晶体的颗粒形状、分散性、表面状况和粒度都有很大的影响。4#晶体基本为长棒状(图5a), 表面光滑、边缘无毛

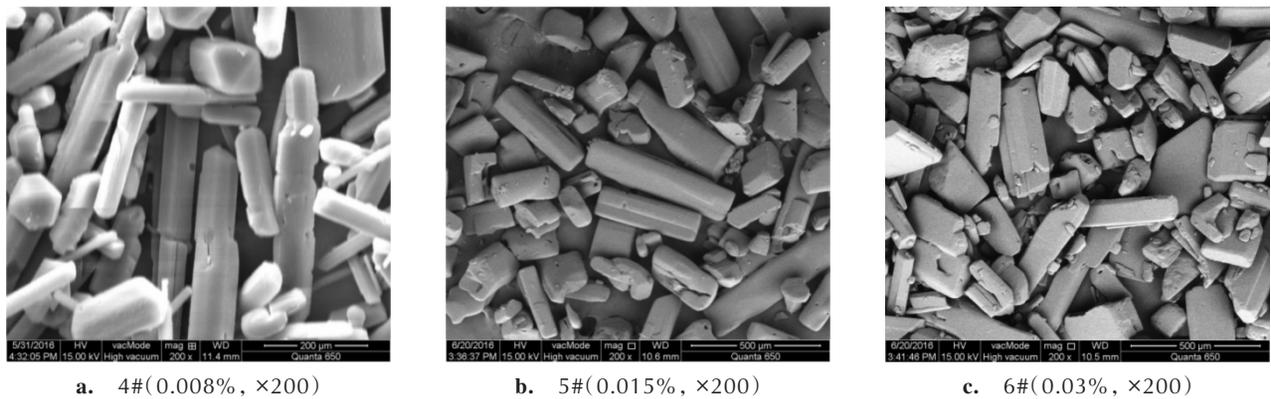


图5 加入晶形修饰剂Tween20制备的TAGN晶体的扫描电镜照片

Fig.5 SEM photographs of TAGN crystals prepared with crystal morphology modifier Tween20

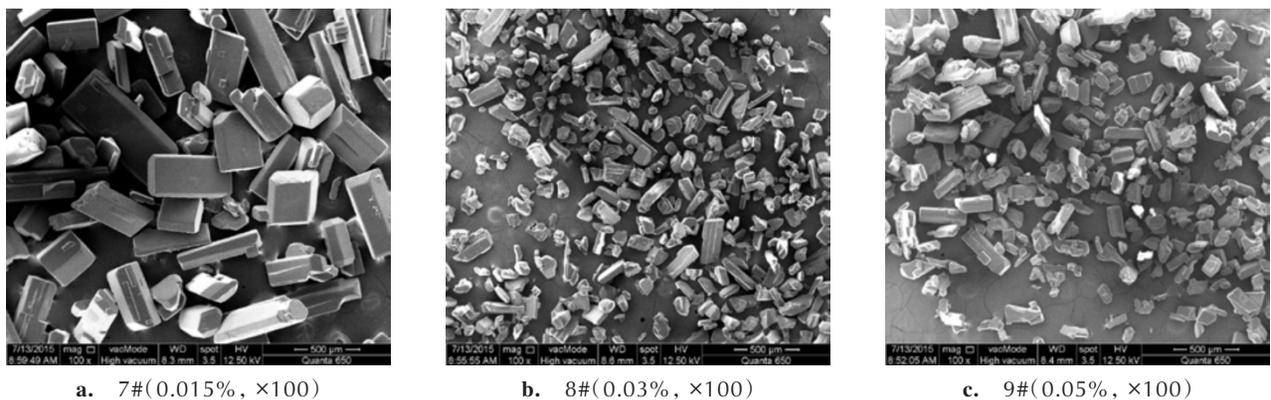


图6 加入晶形修饰剂PVP K30制备的TAGN晶体的扫描电镜照片

Fig.6 SEM photographs of TAGN crystals prepared with crystal morphology modifier PVP K30

刺,与3#晶体相比,晶体进一步增厚,长径比无明显变化;5#晶体呈短棒状和长棒状(图5b),晶体明显增厚,与4#晶体相比,长棒状晶体所占的比例明显减少,且长径比明显减小,颗粒大小也略有减小。继续增加晶形修饰剂Tween20的用量,TAGN的晶形和粒度不再发生明显变化,晶体有变薄的趋势(6#,图5c)。7#晶体基本为长块状(图6a),表面光滑,边缘无毛刺,长径比显著减小,但棱角比较分明。8#晶体绝大多数为短块状颗粒(图6b),长径比继续减小,粒径明显减小。继续增加晶形修饰剂PVP K30的用量,长块状TAGN晶体所占比例增多,且部分晶体存在晶体粘连现象(9#,图6c)。

从图5和图6可以看出,晶形修饰剂的用量对TAGN晶体的晶形和粒度影响显著,加入0.015% Tween20后,制备的重结晶TAGN晶体形貌规则化,以短棒状居多,晶体表面光滑,长径比降至4以下。加入0.03% PVP K30后,重结晶的TAGN晶体以短块状颗粒为主,表面光滑无毛刺,长径比降至3以下。这是由于TAGN晶体各晶面的表面能不同,晶形修饰剂分子在不同晶面的附着能具有较大差异,当结晶溶液中加入合适的晶形修饰剂后^[12-13, 15-17],快生长晶面的生

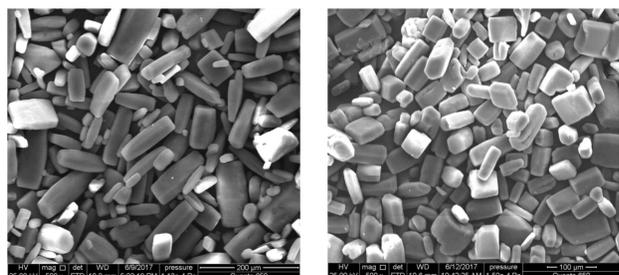
长速率受到的抑制作用更大,从而使结晶过程各晶面具有近似相同的生长速率,有效减小了晶体的长径比,使晶体生长趋于规则化、球形化。

3.1.3 超声波的影响

超声波产生的空穴效应可与传统结晶过程相结合,在低过饱和度环境中可促进成核,有效代替晶种,在晶体的生长阶段,超声波的引入可有效防止晶体的团聚,改变晶体的生长习性,得到粒度均一的晶体^[18-19]。针对采用晶形修饰剂所得产品颗粒大小不均的问题,在采用程序降温曲线A降温析晶过程中引入超声波(功率750 W,频率20 kHz),分别加入0.015%晶形修饰剂Tween20和0.03%晶形修饰剂PVP K30进行了2组对比实验,所得TAGN的结晶用扫描电镜测试(见图7)。

通过对比图7与图5b、图6b发现,超声波对TAGN的结晶过程影响较大,超声波的引入可有效改善晶体的形貌和控制晶体粒径分布。10#晶体为粒径大小均匀、表面光滑无尖锐棱角的短棒状颗粒(图7a),与不加超声波制备晶体(5#)相比,长径比显著减小(降至2~3之间);11#晶体为形貌规整的短块状颗粒、晶体

表面光滑无棱角且颗粒大小均匀化(图7b),与8#晶体相比,长径比也显著减小(降至1~1.5之间)。这是因为在TAGN结晶过程中引入超声波可以有效减小溶液的介稳区宽度,缩短延滞期,使晶体容易析出和生长,而且其可有效控制溶液的过饱和度,减少溶液局部暴发成核,有利于维持溶液各个方向具有均匀的过饱和度和在一定的过饱和度下进行育晶,并防止晶体的聚结,因而有助于控制晶习、晶体粒径大小及粒径分布。



a. 10#
(0.015% Tween20, ×500) b. 11#
(0.03% PVP K30, ×500)

图7 引入超声波制备的TAGN晶体的扫描电镜照片
Fig.7 SEM photographs of sonicated TAGN crystals

3.1.4 晶体粒度的控制

装药需要不同粒度大小的晶体颗粒。在加入0.03% PVP K30为晶形修饰剂、超声波辅助降温析晶法获得11#晶体的基础上,为进一步增大晶体颗粒度,本研究设计了如图8的温控程序,获得了颗粒显著增大的TAGN晶体(12#,图9b)。通过对比图9a和图9b,经程序降温过程A(图2)和程序降温过程B(图8)制备得到的TAGN晶体均为规则短块状,颗粒表面光滑、棱角圆润且分散性较好,程序降温过程A制备的晶体的平均粒径在50 μm左右,程序降温过程B制备的晶体的粒径明显增大,平均粒径在100 μm左右。这是因为程序降温过程B增加了线性升温过程3a使溶液进入介稳区,溶解了部分晶核减少了晶核的数量,并保温停留适当的时间使溶液回到热动力学平衡,使剩余的晶种生长规整,最后经过缓慢降温的过程,使溶质经扩散过程和反应过程在剩余的少量晶核

表1 晶形控制前后TAGN晶体的粒度分布

Table 1 Particle size distribution of TAGN before and after crystal morphology control

samples	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
TAGN/synthesized(0#)	40.86	299.67	567.84
TAGN/(without crystal morphology modifier, cooling curve A)(3#)	40.11	279.23	529.72
TAGN/(0.03% PVP K30, cooling curve A)(11#)	28.05	56.27	100.33
TAGN/(0.03% PVP K30, cooling curve B)(12#)	42.62	101.03	189.35

表面生长,从而使晶体的粒径增大。与文献[8]制备TAGN晶体相比,11#晶体、12#晶体具有形貌规则、长径比小、分散性好、粒度分布窄的特征。

采用LS230型激光粒度仪对0# TAGN,3# TAGN晶体、11# TAGN晶体及12# TAGN晶体的粒度分布进行了测定,所得数据见表1。

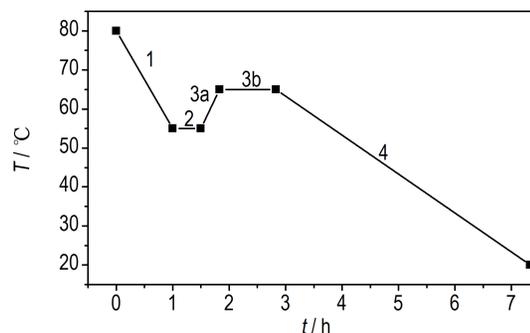
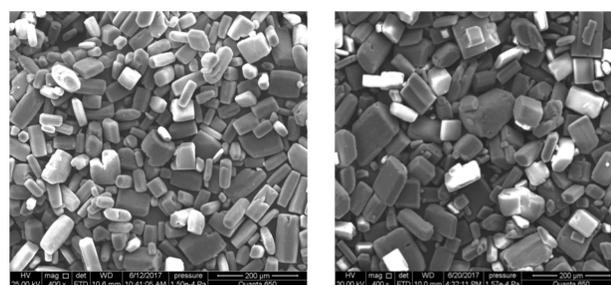


图8 降温曲线B
Fig.8 Cooling curves B



a. 11#(curve A, ×400) b. 12#(curve B, ×400)

图9 不同降温过程制备的TAGN晶体的扫描电镜照片
Fig.9 SEM photographs of TAGN crystals prepared with different cooling process

表1结果表明:直接合成TAGN晶体(0#)的平均粒径为299 μm,粒度分布范围较宽,其80%的粒子粒径处在40~570 μm之间,3# TAGN晶体的粒径及粒度分布与0# TAGN晶体接近,其平均粒径为279 μm,80%的粒子粒径处在40~530 μm之间。而经结晶控制后制备的11# TAGN晶体及12# TAGN晶体的颗粒大小均匀化,粒度分布范围变窄,其80%的粒子粒径分别处在28~101 μm之间及42~190 μm之间。

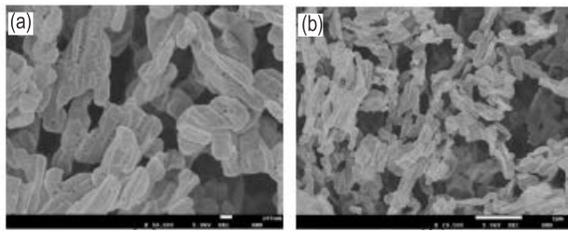


图10 文献[8]制备TAGN的扫描电镜照片

Fig.10 SEM photographs of TAGN crystals prepared by literature^[8]

3.2 结构分析

采用X射线粉末衍射测试对0# TAGN晶体及11# TAGN晶体进行物相分析,并与通过TAGN的单晶衍射实验数据计算出的XRD图谱进行对照,结果如图11所示。

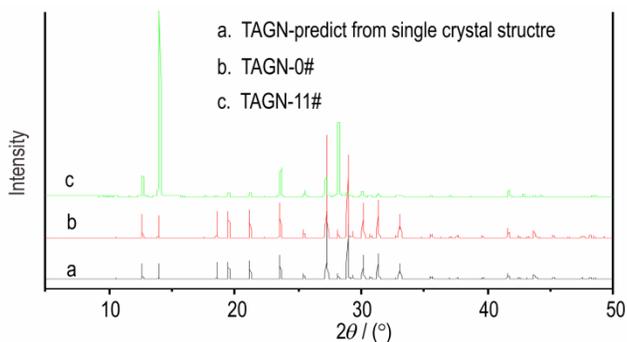


图11 TAGN的XRD图谱

Fig.11 XRD patterns of TAGN

XRD图谱分析表明,11# TAGN晶体、0# TAGN晶体与TAGN的单晶衍射实验数据计算出的XRD图谱的衍射角完全一致,重结晶过程没有改变TAGN的晶体结构,但与0# TAGN晶体相比,11# TAGN晶体的衍射峰强度的相对强弱有所变化,这是因为经结晶控制后,TAGN晶体的形貌发生显著变化,使各个晶面所占面积的比例发生了变化,导致衍射图中各个衍射峰强度的相对强弱发生变化。

以11# TAGN晶体为原料,将其溶解于去离子水中,形成饱和溶液,加入0.03% PVP K30为晶形修饰剂,超声波振荡混合20 min后过滤,将滤液置于30 °C恒温培养箱中缓慢蒸发10 d得到无色长块状透明晶体,通过单晶X射线衍射确定了其晶体结构,所得产品的分子结构式及晶胞结构图如图12所示,表明采用晶形控制技术制备的TAGN晶体中不含晶形修饰剂。

3.3 密度与纯度分析

按照GB/T 4472-2011标准,采用密度瓶法(误差 $0.005\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)对0# TAGN晶体、3# TAGN晶体、11# TAGN晶体及12# TAGN晶体的晶体密度进行测试,分

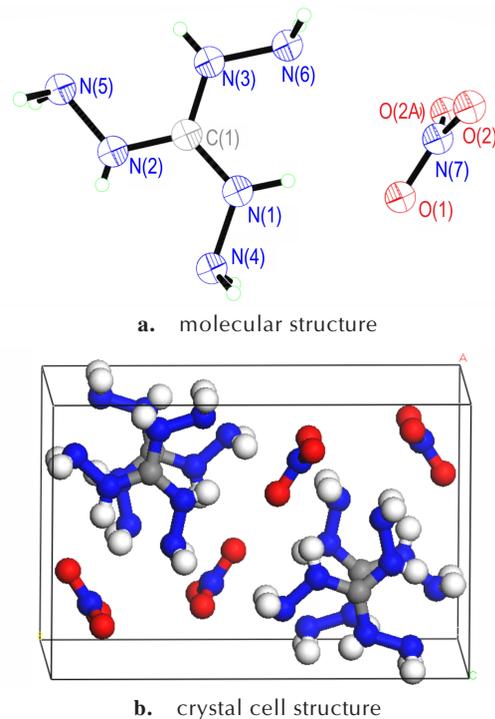


图12 TAGN的分子结构图及晶胞结构图

Fig.12 Molecular structure and crystal cell structure of TAGN

别为 $1.571, 1.572, 1.586\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.589\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,经结晶控制后TAGN的晶体密度得到改善,接近单晶测试密度((298 K) $1.591\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),这是因为重结晶的TAGN晶体的形貌规则化,减少了晶体缺陷,提高了晶体品质。

采用高效液相色谱(HPLC)对0# TAGN晶体、3# TAGN晶体、10# TAGN晶体及11# TAGN晶体进行纯度分析,纯度分别为99.02%、99.24%、99.23%(0.015% Tween20)、99.24%(0.03% PVP K30)。表明经重结晶后,TAGN的纯度略有提高,且晶形修饰剂的加入不影响产品的纯度。

对10# TAGN晶体及11# TAGN晶体进行元素分析,元素分析结果:TAGN(10#):C 7.21%,H 5.49%,N 58.57%;TAGN(11#):C 7.21%,H 5.51%,N 58.53%;结果表明重结晶制备的TAGN晶体不含晶形修饰剂。

3.4 热性能研究

按照GJB772A-1997方法502.1,在升温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,采用差示扫描量热法(DSC)研究了0# TAGN晶体、3#TAGN晶体、11# TAGN晶体及12# TAGN晶体的热分解过程(图13)。

从图13可知,TAGN晶体的品质、形貌、粒径大小对其热分解行为均具有明显的影响。与直接合成产品相比,3# TAGN晶体的初始熔点由 $224.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提升至

225.3 °C,热分解峰温由 234.0 °C 提升至 238.4 °C,这是因为经重结晶后 TAGN 晶体的纯度和密度略有提高,形貌略显规则化。经添加 0.03% PVP K30、超声波辅助降温结晶控制后,TAGN 晶体的初始熔点进一步提升至 227.7 °C(11#)及 228.2 °C(12#),热分解峰温进一步提升至 239.4 °C(11#)及 240.0 °C(12#),这说明规则块状 TAGN 产品比细长针状 TAGN 产品具有更好的热稳定性,12# TAGN 晶体的热稳定性略优于 11# TAGN 晶体,出现此种现象的原因是长针状样品容易在其尖端形成热点,导致其熔点及热分解温度降低,降低了其热稳定性;而尺寸较小的产品更有利于试样受热时的热传导,使测量结果的滞后效应降低,从而导致 11# TAGN 产品的初始熔点及热分解峰温比 12# TAGN 产品的初始熔点及热分解峰温略有提前;另外,晶体密度的进一步提高,晶体缺陷更少,也进一步提高了结晶控制产品的热稳定性。

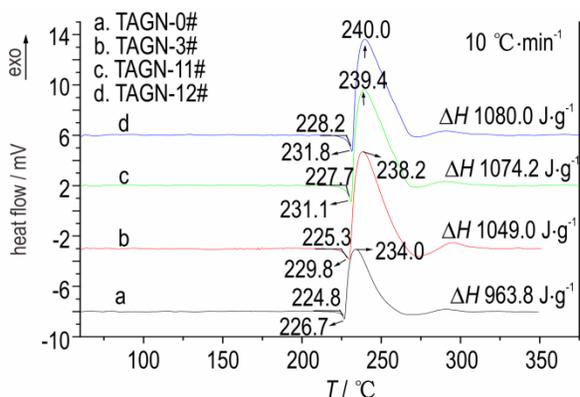


图 13 TAGN 的 DSC 曲线图

Fig.13 DSC curves of TAGN

3.5 机械感度分析

为比较结晶控制前后 TAGN 的感度变化情况,按照 GJB772A-1997《炸药试验方法》方法 602.1 和方法 601.2 的规定对 0# TAGN 晶体,3# TAGN 晶体、11# TAGN 晶体及 12# TAGN 晶体分别进行了摩擦感度 P 和撞击感度 H_{50} 测试,平行测定 2 次。测试结果列于表 2。

由表 2 可知:与 0# TAGN 晶体相比,3# TAGN 晶体的撞击感度略有降低,摩擦感度相当,而经添加 0.03% PVP K30、超声波辅助降温析晶控制后,结晶产品的摩擦感度和撞击感度均显著降低,TAGN 晶体的爆炸百分数从直接合成 TAGN 的 20% 分别降低至 8% (11#) 和 4% (12#),特性落高比直接合成 TAGN 分别提高了 5.9 cm(11#)和 3.4 cm(12#)。

炸药晶体的表面形貌和粒度对其撞击感度和摩擦感度均有一定的影响^[20],由图 9 可以看到,经结晶控制

表 2 重结晶前后 TAGN 的摩擦感度和撞击感度

Table 2 The friction sensitivity and impact sensitivity of TAGN before and after recrystallization.

samples	P/%	H_{50} /cm
TAGN/synthesized(0#)	20	14.8
TAGN/(without crystal morphology modifier, cooling curve A)(3#)	20	15.4
TAGN/(0.03% PVP K30, cooling curve A)(11#)	8	20.7
TAGN/(0.03% PVP K30, cooling curve B)(12#)	4	18.2

Notes: P is the explosion probability of friction, H_{50} is the drop height of impact.

后,晶体形貌规整、表面圆滑无尖锐棱角,且粒度分布均匀,这些都是降低 TAGN 感度的内在原因;添加 0.03% PVP K30、超声波辅助降温结晶制备的 TAGN 产品的摩擦感度随粒度增加而降低,撞击感度随粒度增加而升高,这是由于随粒度减小,晶体内部空穴体积变小,其形成的热点温度降低,使其撞击感度降低,而摩擦感度出现相反的规律可能是由于一部分压力用于破碎大颗粒所致。

4 结论

(1) 晶形修饰剂、超声波和降温程序显著影响 TAGN 的晶体品质、形貌和颗粒大小,在合适的结晶条件可获得长径比小、规则短块状、表面光滑无尖锐棱角、粒度分布均匀的 TAGN 高品质晶体。

(2) 在超声波(功率 750 W,频率 20 kHz)辅助作用下,加入 PVP K30(0.03%)为晶形修饰剂,通过设计的降温曲线 A 和降温曲线 B 温控程序,制备的 TAGN 晶体的摩擦感度从 20% 分别降低至 8% 和 4%,特性落高分别提高了 5.9 cm 和 3.4 cm,密度从 $1.571 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 分别提高到 $1.586 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.589 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,初始熔点从 $224.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 分别提高到 $227.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $228.2 \text{ }^\circ\text{C}$,且粒度分布范围变窄,综合性能明显优于直接合成产品。

(3) 基于晶形修饰的超声波辅助结晶技术是获得具有理想粒径分布和高致密的含能晶体的最安全技术之一。

参考文献:

- [1] Goddard Terrence P. Novel triaminoguanidine nitrate propellants[P].US:4108697,1978.
- [2] Gast Eduard, Semmler Peter. Castable and/or pressable gas generating propellants[P]. US:5024708,1991.
- [3] Daniel R Satrinan, Verona N J. Preparation of triaminoguanidine compounds from dicyandiamide[P].US:3285958,1966.
- [4] Eugene F Rothgery. Process for producing triaminoguanidinenitrate and the high melting point product so produce[P].US:4800232,1989.

- [5] Damse Ramdas S, Singh Amarjit. High energy propellants for advanced gun ammunition based on RDX, GAP and TAGN compositions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(1):52-60.
- [6] Hartmut K. Crystallization of insensitive HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 3(1): 33-36.
- [7] 刘璐,刘才林,杨海君等.FOX-7在DMSO-H₂O二元混合体系中的结晶研究[J]. 含能材料,2018,26(8):638-644.
LIU Lu, LIU Cai-lin, YANG Hai-jun, et al. Crystallization of FOX-7 in DMSO-H₂O binary mixed system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(HannengCailiao)*, 2018, 26(8): 638-644.
- [8] 赵珊珊,宋小兰,王毅,等.机械球磨法制备纳米TAGN及其表征[J]. 火工品,2017,(1):22-25.
ZHAO Shan-shan, SONG Xiao-lan, WANG Yi, et al. Characterization of nanometer TAGN prepared by mechanical milling method[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2017, (1): 22-25.
- [9] 王锐.一种三氨基胍硝酸盐的结晶方法[P].中国,CN105541666B,2017-10-20.
WANG Rui. A crystallization method of triaminoguanidinium nitrate[P].China, CN105541666B, 2017-10-20.
- [10] R Sivabalan, G M Gore, U R Nair, et al. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139(2):199-203.
- [11] 任晓婷,杨利,张同来,等.晶形控制剂在TATB细化中的应用[J]. 兵工学报,2012,增刊(2),33:77-82.
REN Xiao-ting, YANG Li, ZHANG Tong-lai, et al. The application of surfactant in the preparation of ultrafine TATB[J]. *Acta Armamentarii*, 2012, Sul(2), 33: 77-82.
- [12] Anna A. Vasileva, Dmitry V. Dashko, Sergey A. Dushenok, et al. Preparing and some properties of spheroid ϵ -HNIW [J]. *New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic*, 2013: 955-966.
- [13] Han D D, Yu B, Liu Y, et al. Effects of additives on the morphology of thiamine nitrate: the great difference of two kinds of similar additives[J]. *Crystal Growth & Desigh*, 2018, 18:775-785.
- [14] 徐松林,阳世清.三氨基硝酸胍的放大合成工艺及表征研究[J]. 化学推进剂与高分子材料,2006,4(3):33-35.
XU Song-fin, YANG Shi-qing. Enlargement synthesis technology and characterization of triaminoguanidinium nitrate [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(3):33-35.
- [15] Hyoun-Soo Kim, Joo-Seung Chae, Sang-Keun Han, et al. Formation of spherical cyclotrimethylene trinitramine by cooling crystallization [C]//45th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT, Congress Center, Stadthalle Karlsruhe, Germany, 2014.
- [16] WANG Dong-xu, CHEN Shu-sen, LI Yan-yue, et al. An investigation into the effects of additives on crystal characteristics and impact sensitivity of RDX[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014(32): 184-198.
- [17] 王业腾,任晓婷,何金选.二硝酸胍铵的合成及晶形控制研究[J]. 火工品,2018(2):56-60.
WANG Yie-teng, REN Xiao-ting, HE Jin-xuan. Synthesis and crystal morphology control of ammonium dinitramide[J]. *Initiators & Pyrotechnic*, 2018(2): 56-60.
- [18] Mohan N P, Gore G M, Aniruddha B P. Ultrasonically controlled particle size distribution of explosives: A safe method [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, 15: 177-187.
- [19] Sukhvir K B, Muthupandian A, Judy L. Ultrasound assisted crystallization of paracetamol: Crystal size distribution and polymorph control[J]. *Crystal Growth & Desigh*, 2016, 16(4): 1934-1941.
- [20] Bondarchuk S V. Significance of crystal habit sphericity in the determination of the impact sensitivity of bistetrazole-based energetic salts[J]. *Cryst Eng Comm*, 2018, 20: 5718-5725.

Crystal Morphology Control and Characterization of Triaminoguanidinium Nitrate

REN Xiao-ting^{1,2}, LI Gang², WANG Ye-feng², DING Ning², HE Jin-xuan^{1,2}

(1. Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: Triaminoguanidinium nitrate (TAGN) was obtained via amination of guanidinium nitrate, and its structure and properties were characterized by elemental analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM). Short block-like TAGN crystal particles were prepared by ultrasound assisted cooling crystallization in water. The influencing factors of crystal modifier, ultrasonic and cooling process for controlling crystal morphology and particle size, were analyzed by SEM and particle size analysis, and results revealed that ultrasound assisted process can lead to uniform crystalline morphology with narrow particle size distribution. The crystal morphology modifier and temperature control program have a significant effect on the particle size, particle size distribution and crystalline morphology of TAGN. Under the action of ultrasonic (750 W, 20 KHz), two kinds of high-quality TAGN crystals with uniform crystalline morphology, smooth surface without sharp edge angle, high density and narrow particle size distribution were prepared by using suitable cooling process and PVP K30 (0.03%) as the crystal morphology modifier. Compared with present manufactured raw materials, the comprehensive performance of TAGN have been improved, the characteristic explosion percentage of two kinds of TAGN decreases from 20% to 8% and 4% apart, the characteristic drop height increases 5.9 cm and 3.4 cm apart, the density increases from 1.571 g·cm⁻³ to 1.586 g·cm⁻³ and 1.589 g·cm⁻³ apart, the onset melt point increases from 224.8 °C to 227.7 °C and 228.2 °C, respectively. Charging with the prepared product will significantly improve the charging process performance and solid content, so as to improve weapon performance.

Key words: triaminoguanidinium nitrate; synthesis; crystal morphology; crystallization control

CLC number: TJ55; O793

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020130

(责编:高毅)