

文章编号:1006-9941(2020)09-0861-04

基于研磨过程研究 TNT/NNAP 含能共晶形成机理

易镇鑫,张宇,王天平,张琳,朱顺官

(南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094)

摘要: 为了研究 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)/1-硝基萘(NNAP)含能共晶形成过程,采用粉末 X 射线衍射(PXRD),傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)和差示扫描量热仪(DSC)在 0,10,20,30,40,50 s 以及 2 min 时刻下,对 TNT/NNAP 体系进行了研究。PXRD 结果显示,不同研磨时间下的 TNT/NNAP,在衍射角 $2\theta=25.8^\circ$ 处首先出现新衍射峰并逐渐增强,该衍射峰对应 TNT/NNAP 共晶的 $\{2\ 1\ 1\}$ 晶面;FTIR 结果显示,随着反应的进行,TNT 中 C—N—O 的弯曲振动峰(716 cm^{-1})发生蓝移且峰变得尖锐,TNT 苯环上 C—C 的弯曲振动峰(734 cm^{-1})发生红移;DSC 结果表明,TNT/NNAP 共晶形成过程中在 50,61,65 $^\circ\text{C}$ 出现三个吸热峰。结果表明,TNT/NNAP 共晶首先在 $\{2\ 1\ 1\}$ 晶面堆积,氢键和 π - π 堆积在形成 TNT/NNAP 共晶中起关键作用,TNT/NNAP 生成 2 个低共熔物,再转化为共晶,共晶的熔点为 65 $^\circ\text{C}$ 。

关键词: 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)/1-硝基萘(NNAP)含能共晶;晶面;氢键; π - π 堆积;低共熔物

中图分类号: O742.1

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020078

1 引言

共晶技术是指由两种或两种以上中性分子,通过分子间非共价键结合在同一晶格中形成具有特定物理化学性质晶体的方法,该技术在药物和含能材料等领域得到越来越多的关注^[1-4]。在含能材料领域,通过共晶设计,可以实现两个高能化合物的组装,从而进行性能调控^[3-7]。Bolton 等^[3]报道了六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)/环四亚甲基四硝胺(HMX)共晶,爆速达到 $9484\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,高于 HMX,而感度与 HMX 相当。朱顺官等^[5]报道了三乙烯二胺/乙二胺高氯酸盐共晶改善了原胺盐的吸湿性,且共晶炸药具有突出的耐高温特性。这些研究证实了共晶是一种有效的炸药改性手段^[3-7]。

共晶机理的研究一直被认为是指导共晶设计、筛

选和制备的关键^[8-11]。Matzger 等^[7]首先通过对三硝基甲苯(TNT)和 17 种芳香族化合物的系列共晶研究,提出了 π - π 作用是含能共晶的组装方式。Bolton 等^[4]通过对 CL-20/TNT 含能共晶,二过氧化二丙酮(DADP)/1,3,5-三氯-2,4,6-三硝基苯(TCTNB)共晶^[8-9]研究,揭示了氢键,静电作用和卤键作用是共晶形成的驱动力。而苯并三氧化咪唑(BTF)的 5 个共晶被认为是通过缺电子的 π 键与富电子的基团形成作用^[10]。尽管这些对含能共晶驱动力的研究发现了共晶组装的更多可能,但对共晶制备条件的指导存在局限性。另一方面,Siwei 等^[12]发现利用晶体平面或者 π - π 作用制备类石墨结构含能晶体,能够提高含能晶体密度而研究共晶形成过程,可以为共晶制备条件的选择提供依据,也可以为类石墨结构或者其他特定含能晶体的设计,提供具体的指导。

原位研究手段的出现,为深入研究共晶形成过程提供了可能^[13-15]。Tanaka 等^[13]用在线拉曼谱研究了两个共晶体系的形成,明确了溶剂对于共晶形成的影响。Tomislav 等^[14]用在线拉曼光谱跟踪了维生素 C 和维生素 B3 共晶的形成过程,研究了溶剂和温度对于共晶生成速率的影响。但由于拉曼光谱的选择性,使得该方法的普适性不强。Vangala 等^[15]用变温原位

收稿日期:2020-04-03;修回日期:2020-06-01

网络出版日期:2020-07-28

基金项目:国家自然科学基金(51676100)

作者简介:易镇鑫(1992-),男,博士,主要从事含能分子组装和新型火工品技术研究。e-mail:yizx@njust.edu.cn

通信联系人:张琳(1976-),女,副研究员,主要从事共结晶技术和微纳米含能材料应用。e-mail:zhangl@njust.edu.cn

引用本文:易镇鑫,张宇,王天平,等.基于研磨过程研究 TNT/NNAP 含能共晶形成机理[J].含能材料,2020,28(9):861-864.

Yi Zhen-xin, ZHANG Yu, WANG Tian-ping, et al. TNT/NNAP Cocrystal Formation Mechanism via Grinding Process[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(9):861-864.

XRD研究了1:1 Caffeine-Glutaric Acid共晶形成过程,发现了稳态共晶形成的最佳温度区域。Lu^[16]和李柠芮^[17]等发现在DSC曲线中低共熔的吸热峰后,如果出现一个放热峰,可视为共晶形成的初步判据,但未就该判据所反映的科学问题进行研究。且以上研究工作均采用了单一手段,对共晶形成的认识不够全面。TNT的苯环缺电子结构和1-硝基萘(NNAP)的富电子苯环结构,是含能晶体中较常见,也较简单的可能形成 π - π 堆积的结构^[12]。为此,本研究以TNT/NNAP为研究对象,采用了更具有普适性的PXRD,FTIR和DSC三种研究手段,考察了TNT/NNAP共晶形成过程中晶面变化、分子间作用力和热分析的变化特性,探讨了含能共晶过程研究的可行性,为含能共晶的设计和制备提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

TNT和NNAP为实验室自制,使用前研磨为约5 μm 的细颗粒,于40 $^{\circ}\text{C}$ 干燥24 h。

2.2 实验过程

将TNT和NNAP两种物质按摩尔比1:1机械混合,然后使用研杵研磨,在研磨时间分别为0, 10, 20, 30, 40 s和50 s,以及2, 5, 10 min和15 min下取少量的样品待分析。

PXRD数据采用BRUKER D8 Advance X-ray Diffractometer(Cu $K\alpha$ radiation,电压40 kV,电流40 mA)收集。数据采集角度为 5° ~ 40° ,扫描速率为 $0.02^{\circ}/\text{s}$ 。FTIR采用美国Thermo Scientific公司Nicolet iS10型FT-IR光谱仪收集。扫描范围 $550\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。DSC采用瑞士METTLER TOLEDO公司DSC822e型DSC。样品质量为 $0.3\sim 0.5\text{ mg}$,放置于 $40\ \mu\text{L}$ 铝制坩埚。氮气流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 PXRD分析

首先用PXRD分析了TNT/NNAP共晶的形成,如图1所示。图1显示,NNAP和TNT的原衍射峰,如 11.1° , 14.2° , 14.4° , 20.8° , 22.3° , 29.8° 和 33.5° 处的峰消失。同时, 2θ 为 6.1° , 12.1° , 25.8° 和 27.4° 等处出现新峰,其中 2θ 为 25.8° 和 27.4° 处衍射峰对应了新晶面的生成。研磨后产物的PXRD谱图,与文献报道的TNT/NNAP的PXRD图谱,衍射峰的位置和强度都完

全一致^[11],说明研磨后的产物即为TNT/NNAP共晶。

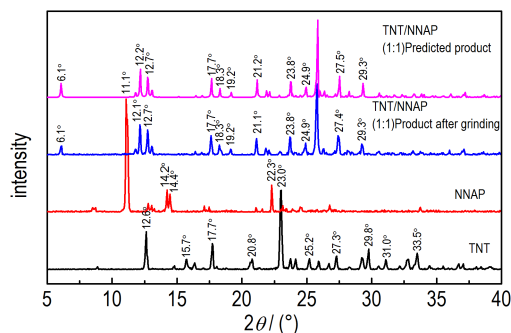


图1 TNT, NNAP和TNT/NNAP的粉末X射线衍射图

Fig.1 PXRD of TNT, NNAP and TNT/NNAP

TNT和NNAP在不同研磨时间下的PXRD谱图,如图2所示。图2显示,在TNT/NNAP共晶的形成过程中, $2\theta=25.8^{\circ}$ 处的衍射峰明显增强,最终成为最强峰。该衍射峰对应于共晶的 $\{2\ -1\ 1\}$ 晶面,该晶面几乎与TNT的苯环以及NNAP的萘环平行。此外,在 2θ 为 27.4° 处的峰,对应 $\{2\ 0\ 2\}$ 晶面,也随着研磨的进行而增强。结果表明:(1)TNT/NNAP共晶的形成,首先在 $\{2\ -1\ 1\}$ 晶面堆积,并逐渐形成共晶;(2)共晶的 $\{2\ -1\ 1\}$ 晶面和 $\{2\ 0\ 2\}$ 晶面均与TNT的苯环、NNAP的萘环几乎平行。证实了 π - π 堆积在形成TNT/NNAP共晶中起关键作用^[11]。

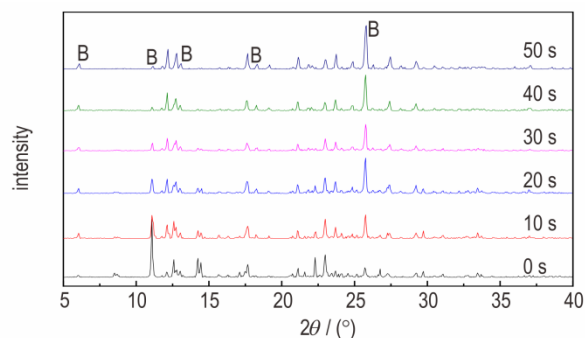


图2 不同研磨时间下TNT/NNAP(1:1)样品粉末X射线衍射图

Fig.2 PXRD of TNT/NNAP (1:1) at different grinding times

3.2 FTIR分析

图3为不同研磨时间下TNT/NNAP的红外光谱图。图3显示,TNT中C—N—O的弯曲振动(716 cm^{-1})发生蓝移且峰变得尖锐,TNT上 NO_2 的剪切震动(773 cm^{-1}), TNT中 CH_3 振动(905 cm^{-1}),均发生蓝移,分析与TNT中C—N—O参与氢键形成有关。同时,TNT苯环上C—C的弯曲振动(734 cm^{-1})发生红移,对应的NNAP中CN的面外弯曲振动(761 cm^{-1})发生红移以及NNAP中CH的面外弯曲振动(803 cm^{-1} 和 861 cm^{-1})

的强度逐渐降低,反映了 NNAP 苯环和 TNT 苯环的 π - π 堆积作用。而图 3 反应的 π - π 堆积作用,与 XRD 谱图中观测到的晶面变化信息一致。

图 3 同时显示,原 TNT 分子中 CH 参与了分子内氢键^[11,18]的生成,但在 TNT/NNAP 共晶中,TNT 上 CH 的伸缩振动(3096 cm^{-1})向高频移动,说明 TNT 原有分子内氢键被破坏,这表明在共晶形成过程中,TNT 与 NNAP 异分子之间的作用,和原 TNT 分子间相互作用存在竞争关系。

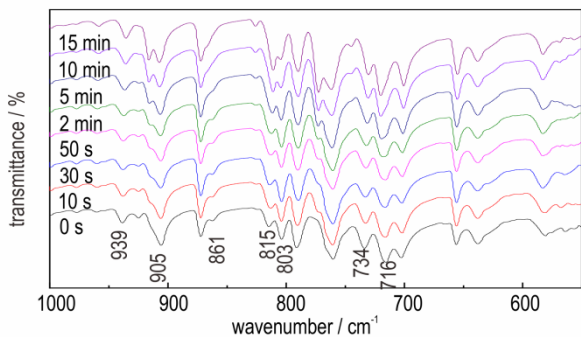


图 3 不同研磨时间下 TNT/NNAP(1:1)的 FTIR 光谱图
Fig.3 FTIR of TNT/NNAP(1:1) at different grinding times

3.3 DSC 分析

图 4 为 TNT, NNAP 和 TNT/NNAP 共晶的 DSC 曲线,由图 4 可以看出,TNT 和 NNAP 的熔点分别为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $57\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而形成 TNT/NNAP 共晶后,熔点为 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$,介于两者之间。

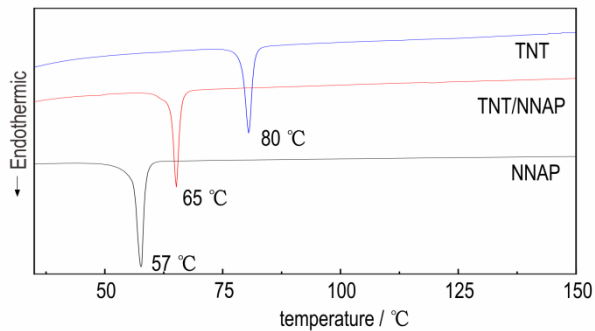
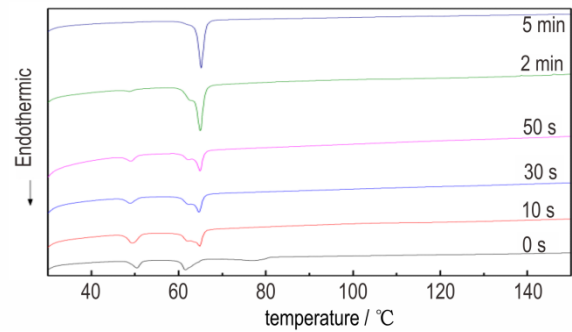


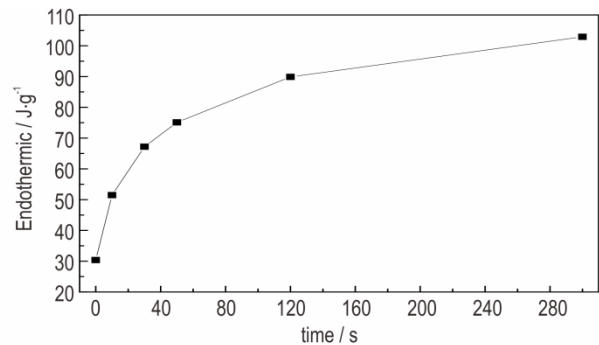
图 4 TNT, NNAP 和 TNT/NNAP 的 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves of TNT, NNAP and TNT/NNAP

不同研磨时间的 TNT/NNAP 样品的 DSC 表征结果如图 5a 所示,研磨时间为 10s 的 TNT/NNAP 样品,DSC 曲线出现三个吸热峰,分别为 $50, 61\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其中 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰较小,分析认为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰依次对应为 TNT/NNAP 的低共熔物熔点和 NNAP/共晶的低共熔物熔点。这两个吸热峰随着研磨时间延长而逐渐减小,表明在反应过程中,先生成低共熔物,随反应进行,低共熔物逐渐向共晶转化。

$65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的吸热峰为 TNT/NNAP 共晶熔化峰,可以看出共晶形成后的相变。以共晶熔化吸热量为纵坐标对时间作图,得到图 5b,反映了共晶相变的动力学过程。随时间增加,TNT/NNAP 共晶的熔化吸热峰逐渐增大,吸热量增大,反映了共晶的持续生成。



a. TNT/NNAP DSC results



b. TNT/NNAP cocystal melting heat at different time

图 5 不同研磨时间下 TNT/NNAP 样品 DSC 分析结果
Fig.5 DSC results of TNT/NNAP at different grinding times

4 结论

(1)XRD 结果表明 TNT/NNAP 共晶首先在 $\{2-11\}$ 晶面堆积,然后逐渐形成共晶;共晶的 $\{2-11\}$ 晶面和 $\{202\}$ 晶面均与 TNT 的苯环以及 NNAP 的萘环几乎平行,证实了 π - π 堆积在形成 TNT/NNAP 共晶中起关键作用。

(2)FTIR 结果表明 TNT 中 C—N—O 参与了氢键的形成,TNT 中 C—N—O 的弯曲振动峰, NO_2 的剪切振动峰,TNT 中 CH_3 振动(905 cm^{-1})均发生蓝移;在 TNT/NNAP 共晶中,TNT 原有分子内氢键被破坏,这表明在共晶形成过程中,异分子之间的作用和原分子间相互作用存在竞争关系。

(3)DSC 研究表明共晶形成过程中生成了 TNT/NNAP 低共熔物,NNAP/共晶低共熔物,并逐渐转化为共晶。共晶熔化吸热量随时间的变化一定程度上反

应了共晶的生成速率。

参考文献:

- [1] Nadia S. Fondren, Zachary T. Fondren, Daniel K. Unruh, et al. Study of Physicochemical and Explosive Properties of a 2, 4, 6 Trinitrotoluene/Aniline Cocrystal Solvate [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(1):116-129.
- [2] Julien Patrick A, Germann Luzia S, Titi Hatem M, et al. In situ monitoring of mechanochemical synthesis of calcium urea phosphate fertilizer cocrystal reveals highly effective water-based autocatalysis [J]. *Chemical Science*, 2020, 11(9): 2350-2355.
- [3] Bolton O, Simke L R, Matzger A J, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20:HMx [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(6):4311-4314.
- [4] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38):8960-8963.
- [5] Ma P, Zhang L, Zhu S G, et al. Synthesis, structural investigation, thermal decomposition, and properties of a cocrystal energetic perchlorate amine salt [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2012, 48(4): 483-487.
- [6] Yang Z W, Li H Z, Huang H, et al. Preparation and performance of a HNIW/TNT cocrystal explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(4): 495-501.
- [7] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystal Engineering of a prototype energetic material: Supramolecular chemistry of 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12): 5341-5347.
- [8] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Two isostructural explosive cocrystals with significantly different thermodynamic stabilities [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(25):6468-6471.
- [9] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Energetic-energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP): Dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(15):5074-5079.
- [10] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, et al. Characterization and properties of a novel energetic-energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11):5155-5158.
- [11] 陈鹏源. 几种芳香族化合物共晶炸药的制备与理论研究, [D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
Chen P Y, Preparation and Theoretical Investigation of Aromatic Compound-Based Cocrystal Explosives, [D]. Nanjing: Nanjing University, 2016.
- [12] Siwei S, Yi W, Kangcai W, et al. Decoding the crystal engineering of graphite-like energetic materials: From theoretical prediction to experimental verification [J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 5975-5985.
- [13] Tanaka Ryoma, Hattori Yusuke, Ashizawa Kazuhide, et al. Kinetics Study of Cocrystal Formation Between Indomethacin and Saccharin Using High-Shear Granulation With In Situ Raman Spectroscopy [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2020, 1081:3201-3208.
- [14] Tomislav Stolar, Stipe Lukin, Martina Tireli, et al. Control of Pharmaceutical Cocrystal Polymorphism on Various Scales by Mechanochemistry: Transfer from the Laboratory Batch to the Large-Scale Extrusion Processing [J]. *ACS Sustainable Chemical Engineering*, 2019, 7(7):7102-7110.
- [15] Vangala Venu R, Pui Shan Chow, Thermal and in Situ X-ray Diffraction Analysis of a Dimorphic Co-Crystal, 1:1 Caffeine - Glutaric Acid [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(2): 578-586.
- [16] Lu E, Rodríguez-Hornedo N, Suryanarayanan R. A rapid thermal method for cocrystal screening [J]. *Cryst Eng Comm*, 2008, 10(6):665-668.
- [17] 李柠芮. 共晶炸药的研究及有效的筛选方法 [D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
LI Ning-rui, Research and effective screening methods of cocrystal explosives [D]. Nanjing: Nanjing University, 2017.
- [18] 陈洁. 有机波谱学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2007.
CHEN Jie. Spectroscopy for Organic Compounds [M]. Beijing: Beijing Institute University Press, 2007.

TNT/NNAP Cocrystal Formation Mechanism via Grinding Process

YI Zhen-xin, ZHANG Yu, WANG Tian-ping, ZHANG Lin, ZHU Shun-guan

(Department of Applied Chemistry, Nanjing University of Sci&Tech, Nanjing, 210094, China)

Abstract: In order to study the formation mechanism of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT)/1-nitronaphthalene (NNAP) cocrystal, powder XRD, FTIR and DSC were used to study the TNT/NNAP samples after grinding at 0 s, 10 s, 20 s, 30 s, 40 s, 50 s and 2 mins. The XRD patterns showed that the new diffraction peak, corresponded to (2 -1 1) plane of TNT/NNAP cocrystal, appeared at $2\theta=25.8^\circ$ and gradually increased its intensity. FTIR spectrum illuminated that the C—N—O bending vibration peak (716 cm^{-1}) of TNT had a blue-shift and became sharp. At the same time, due to π - π stacking, the C—C bending vibration peak (734 cm^{-1}) of TNT benzene ring exhibited a red-shift. The DSC curves indicated there were three endotherm peaks during the formation of cocrystal. These results showed that cocrystal packed at (2 -1 1) plane firstly. H-bond and π - π stacking played important roles in the formation of TNT/NNAP cocrystal. TNT and NNAP firstly generated two eutectics, then transferred into TNT/NNAP cocrystal. The melting point of this cocrystal is 65°C .

Key words: 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)/1-nitronaphthalene (NNAP) cocrystal; lattice plane; hydrogen bond; π - π stacking; eutectics

CLC number: O742.1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020078

(责编: 高毅)