

文章编号: 1006-9941(2016)10-0969-04

CF₃SO₃H/H₂O 喷射结晶制备纳米 TATB

王彦群^{1,2}, 王 军¹, 杨光成¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 为获得粒度可控、纯度较高的纳米 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB),采用三氟甲磺酸为溶剂,去离子水为非溶剂,通过喷射结晶法制备了纳米 TATB。研究了制备工艺及 pH 对 TATB 粒度和纯度的影响规律。用场发射扫描电镜(FE-SEM)、BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积测试、X 射线衍射(XRD)、高效液相色谱(HPLC)和差示扫描量热(DSC)等对纳米 TATB 的形貌、比表面积、晶体结构、纯度和热分解特性进行了表征。结果表明,喷射过程中溶剂-非溶剂的体积比可以影响纳米 TATB 形貌和粒度,随着溶剂/非溶剂比例的减小,样品的粒径变小,颗粒更均匀;在溶剂与非溶剂的体积比为 1:50 的条件下,可以获得粒径为 60 nm、颗粒均匀、比表面积为 31.6 m²·g⁻¹的纳米 TATB。pH 值对纳米 TATB 的纯度影响很关键,用水洗至 pH=7,样品纯度可以达到 98.1%。

关键词: 纳米 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB); 喷射结晶; 纯度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.008

1 引言

纳米炸药与普通颗粒炸药相比具有爆轰稳定、对低压长脉冲刺激钝感而对高压短脉冲刺激敏感等特点,能够广泛应用于高燃速推进剂、微起爆器和核武器装药等领域^[1]。1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)具有良好的耐热性和安全性,是美国能源部批准的唯一单质高能钝感炸药^[2-3]。纳米 TATB 不仅能保留普通颗粒 TATB 钝感等优异性能,还兼具爆轰能量释放更快速完全、爆轰波传播更快更稳定以及在短脉冲下对冲击、飞片起爆更敏感等特点^[4];在 高能钝感装药和钝感冲击片雷管始发药等方面有广阔的应用前景^[5]。

目前,TATB 纳米化的方法主要有物理方法和化学方法^[6-9]。2006 年,杨光成等^[6]首次采用浓硫酸为溶剂,水为非溶剂的重结晶法获得了平均粒径为 60 nm 的纳米 TATB;2012 年,杨丽等^[4]在此基础上研究了表面活性剂的种类和溶剂-非溶剂的比例对晶体形貌的影响规律,通过控制工艺条件得到了平均粒

径为 50 nm 的球形纳米 TATB 晶体颗粒。以浓硫酸为溶剂的化学结晶法可以实现大规模的制备,但残余的浓硫酸极易使 TATB 质子化和碳化,引入一定量的杂质,使获得的纳米 TATB 纯度较低。Harris^[10]通过¹³C 液态核磁表征发现 TATB 在浓硫酸中的主要存在形式是质子化合物,本课题组^[11]通过进一步实验表征和理论模拟确定这种质子化合物是 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基-2,5-环己二烯硫酸氢盐,这种杂质的含量大约为 10%,且很难被分离。杂质的存在会严重影响纳米 TATB 的起爆性能以及后期储存寿命,因此,在获得粒度可控的纳米 TATB 的基础上,如何减少杂质提高纯度就成为非常关键并且亟待解决的问题。

为了克服浓硫酸因强氧化性和强脱水性而在纳米 TATB 中生成大量杂质的缺点,本实验采用三氟甲磺酸(沸点低,制备过程中容易挥发而除去)为溶剂,去离子水为非溶剂的喷射重结晶技术获得了纯度相对较高的纳米 TATB,并用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射分析(XRD)、差示扫描量热(DSC)和高效液相色谱(HPLC)多种表征方法对样品的形貌、物相、热分析特性以及纯度等进行了表征。

2 实验部分

2.1 试剂

TATB 原料,中国工程物理研究院化工材料研究

收稿日期: 2016-01-25; 修回日期: 2016-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(11272292)

作者简介: 王彦群(1991-),女,硕士研究生,主要从事纳米 TATB 研究。e-mail: 15228356303@163.com

通信联系人: 杨光成(1976-),男,副研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: ygcheng@caep.cn

所; 三氟甲磺酸, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 蒸馏水, 自制。

2.2 实验过程

常温下, 将 1 g 常规颗粒的 TATB 原料溶于 8.6 g 一定量的三氟甲磺酸中。然后将获得的 TATB 溶液在 N_2 的压力作用下以雾状的形式喷射到非溶剂水中, 强烈搅拌下, 溶有 TATB 的溶液与去离子水混合 (如图 1 所示)。随着溶剂与非溶剂的混合, TATB 达到过饱和状态结晶析出黄绿色的细小晶体, 经过分离、洗涤、纯化和真空冷冻干燥得到淡黄色的纳米 TATB 粒子。另外, 为了研究溶剂-非溶剂的比率对样品形貌的影响, 改变溶剂-非溶剂的比分别为 1:5、1:17、1:50 获得 a、b、c 三种样品。

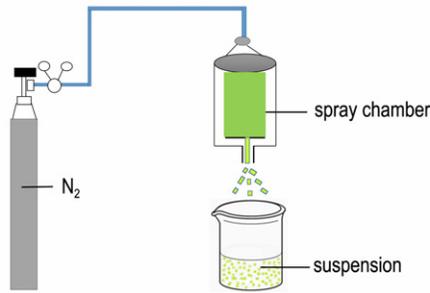


图 1 制备装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation setup

2.3 性能表征

采用 Ultra55 场发射扫描电子显微镜系统对纳米 TATB 的晶体形貌进行分析。采用 D/max-1400 型 X 射线衍射仪, 设定扫描范围 $3^\circ \sim 80^\circ$, 测量 TATB 的晶体结构。采用 3H-2000A 型全自动氮吸附比表面积测试仪并根据 BET (Brunauer-Emmett-Teller)^[12] 法对 TATB 样品进行比表面积测试。采用 Agilent 1260 型高效液相色谱仪测试不同 pH 值的纳米 TATB 的纯度。采用 METTLER 差示扫描量热仪, 在 N_2 保护气氛

下, 设定升温速率为 $10^\circ C \cdot min^{-1}$, 对 TATB 的热分解特性进行分析。

3 结果与讨论

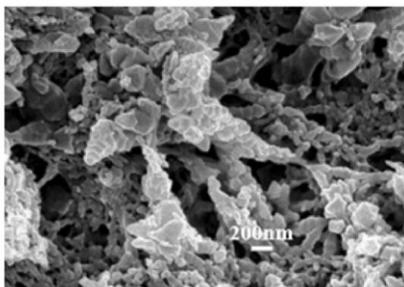
3.1 晶体形貌分析

控制温度为 $20^\circ C$, 浓度为 $0.2 \times 10^3 g \cdot L^{-1}$, 改变溶剂-非溶剂的体积比分别为 1:5、1:17 和 1:50 的三组平行实验来研究溶剂和非溶剂的体积比率对 a、b、c 三种纳米 TATB 晶体形貌和粒径的影响, 其扫描电子显微镜 (SEM) 图如图 2 所示。图 2a 可以看出, 当溶剂-非溶剂比为 1:5 时, 颗粒均匀不一, 形貌呈不规则的棒状或盘状, 粒径比较大, 在 $200 \sim 300 nm$ 。当溶剂-非溶剂比为 1:17 时 (图 2b), 晶体颗粒表面光滑, 缺陷较少, 颗粒尺寸较小, 粒径大约为 $70 nm$, 但颗粒尺寸分布不均匀, 颗粒多以团聚状存在。从图 2c 可以看出, 当溶剂-非溶剂比率为 1:50 时, 样品呈现规则的圆球形, 颗粒表面光滑并且没有缺陷, 样品粒径为 $60 nm$ 左右。可见, 溶剂-非溶剂的比率对样品形貌和尺寸有显著的影响。这可能是因为随着溶剂-非溶剂比率的减小, 溶液更容易扩散, 单位时间内在非溶剂中形成的结晶区域更大、成核数量更多; 结晶区域内更低的浓度也阻止了晶核的进一步生长和团聚, 得到的晶体颗粒粒径更小^[13]。

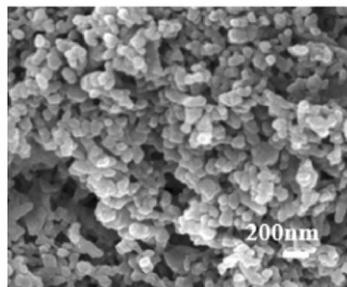
采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积测试方法对 a、b、c 三种纳米 TATB 样品进行比表面积测试, 结果分别为 $18.6, 22.3, 31.6 m^2 \cdot g^{-1}$, 表明, 粒度减小, 比表面积增大。

3.2 XRD 分析

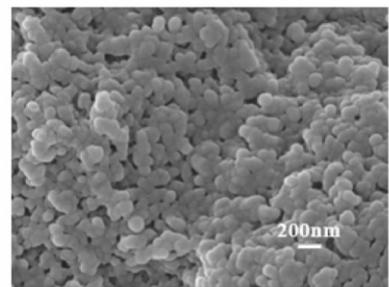
TATB 具有对称的三斜晶系结构, 属于空间群 $P1$ ^[14]。利用 X 射线衍射法对制备的纳米 TATB 样品和常规尺寸的 TATB 原料进行晶体结构分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 细化后的纳米 TATB 仍呈晶



a. 1:5 (sample a)



b. 1:17 (sample b)



c. 1:50 (sample c)

图 2 不同体积比率喷雾结晶的 TATB 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of spraying crystallized TATB with different volume ratios

形,其主要衍射峰与原料 TATB 的基本一致,这说明细化过程没有改变 TATB 的晶体结构。比较 a、b、c 三种样品在 $2\theta=28^\circ$ 处的衍射峰强度,发现随着溶剂-非溶剂比率的减小,纳米 TATB 的峰强逐渐减弱,峰形变宽,呈现典型纳米粒子的 X 射线衍射特征。根据 Scherrer 公式^[15],晶体粒径 L 可以通过(1)式计算:

$$L=0.89\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

式中,常数 0.89 为 Scherrer 常数; λ 代表 X 射线的波长(0.154 nm); θ 为衍射角, ($^\circ$); β 是校正后的半峰宽, ($^\circ$), $\beta \approx B_m$, B_m 为实测样品衍射峰的半高宽度。计算得到 a、b、c 三种样品的平均晶粒尺寸分别为 45.4, 36.0 nm 和 35.0 nm。

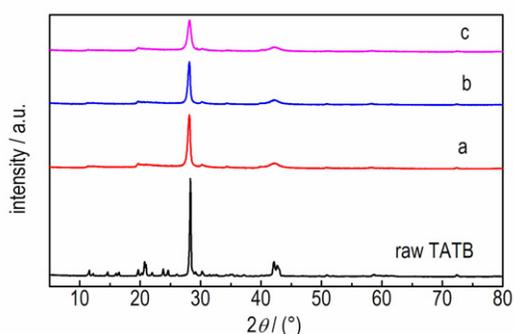


图 3 TATB 原料与纳米 TATB 的 XRD 曲线

Fig. 3 XRD curves of raw TATB and nano-TATB

3.3 热分析

对 TATB 原料及三种纳米 TATB 样品(a、b、c)进行热分析测试,结果如图 4 所示。由图 4 可见,TATB 原料的分解峰温度为 382.67 $^\circ\text{C}$, a、b、c 的分解峰温度分别为 366.1, 363.46 $^\circ\text{C}$ 和 363.25 $^\circ\text{C}$, 均比 TATB 原料的分解峰温度提前。这表明,采用三氟甲磺酸制备的纳米 TATB 的分解峰温度比采用浓硫酸制备的纳米 TATB 分解峰温度(371 $^\circ\text{C}$)^[8] 提前。

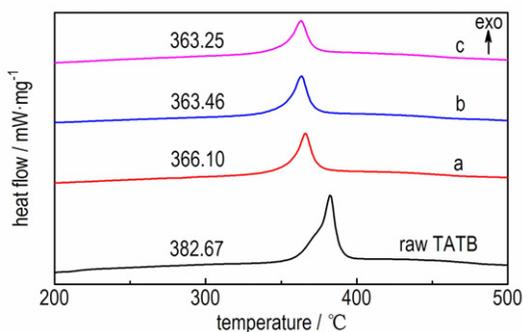


图 4 TATB 原料和纳米 TATB 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of raw TATB and nano-TATB

3.4 纯度分析

用高效液相色谱法对样品 c 纯度进行分析,结果见表 1。由表 1 可见,当 pH=2(水洗次数为 3~4)时,样品的纯度为 96.2%; 当 pH=3(水洗次数为 5~6)时,样品的纯度为 97.3%; 当水洗至 pH=7 时,样品的纯度最高可以达到 98.1%。这可能是因为随着水洗,pH 值越来越大,溶液中的三氟甲磺酸被慢慢除掉,残留的杂质物越来越少,TATB 的纯度不断提高。

表 1 不同 pH 值下制备的纳米 TATB 的纯度

Table 1 The purity of nano-TATB prepared with different pH

pH	purity / %
2	96.2
3	97.3
7	98.1

4 结论

(1) 以三氟甲磺酸为溶剂、水为非溶剂的喷射结晶法制备了纳米 TATB。通过控制工艺条件,可以获得粒径为 60 nm 的 TATB。XRD 分析表明,纳米 TATB 和原料 TATB 的结构一致,但,随着溶剂/非溶剂比率的减小,在 $2\theta=28^\circ$ 处的衍射峰强度逐渐降低。

(2) 分析了 TATB 原料和纳米 TATB 样品的热稳定性,纳米 TATB 的热分解峰温度比 TATB 原料提前,表明纳米 TATB 由于表面能和表面效应更容易分解。

(3) 获得了 pH 值对 TATB 晶体纯度的影响规律,当水洗至 pH=7 时,样品的纯度为 98.1%。

参考文献:

- [1] Shokrolahi A, Zali A, Mousaviar A, et al. Preparation of nano-K-6 (nano-Keto RDX) and determination of its characterization and thermolysis [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(2): 115-126.
- [2] LIU Hong, ZHAO Ji-jin, JI Guang-fu, et al. Vibrational properties of molecule and crystal of TATB: A comparative density functional study [J]. *Physics Letters. A*, 2006, 358(1): 63-69.
- [3] Boddu V M, Viswanath D S, Ghosh T K, et al. 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations-a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 1-8.
- [4] YANG Li, REN Xiao-ting, LI Tie-cheng, et al. Preparation of ultrafine TATB and the technology for crystal morphology control [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(2): 293-298.
- [5] ZHANG Hao-bin, SUN Jie, KANG Bin, et al. Crystal morphology controlling of TATB by high temperature anti-solvent recrystallization [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37

- (2): 172-178.
- [6] 曾贵玉, 聂德福, 王建华, 等. 高速气流碰撞法制备超细 TATB 粒子的研究[J]. 火工品, 2003(1): 1-3.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, WANG Jian-hua, et al. Preparation of ultrafine TATB particles by high speed gas impact method[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2003,(1): 1-3.
- [7] 曾贵玉, 聂福德, 张启戎, 等. 超细 TATB 制备方法对粒子结构的影响[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 8-11.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, ZHANG Qi-rong, et al. The influence of preparation method on the particle structure of ultrafine TATB [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 8-11.
- [8] YANG Guang-cheng, NIE Fu-de, HUANG Hui, et al. Preparation and characterization of nano-TATB explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 390-394.
- [9] Hotchkiss P J, Wixom R R, Tappan A S, et al. Nanoparticle Triaminotrinitrobenzene fabricated by carbon dioxide assisted nebulization with a bubble dryer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(3): 402-406.
- [10] Harris B W. Carbon-13 NMR analyses of TATB and related compounds in sulfuric acid[R]. LA-7572, 1979.
- [11] 王彦群, 王军, 黄辉胜, 等. 纳米 TATB 中杂质结构与形成机理[J]. 含能材料, 2016, 24(6): 604-608
WANG Yan-qun, WANG Jun, HUANG Hui-sheng, et al. Structure and formation mechanism of impurity in nano-TATB [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 604-608
- [12] 曾贵玉, 聂福德, 杨志剑, 等. 微纳米含能材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015.
- [13] Majid N. Surface area: Brunauer-Emmett-Teller (BET) [M]. Steve T. Progress in Filtration and Separation. Oxford: Academic Press, 2015: 585-608.
- [14] Boddu V M, Viswanath D S, Ghosh T K, et al. 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations-a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 1-8.
- [15] 刘粤惠, 刘平安. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

Preparation of Nano-TATB from $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{O}$ by Spraying Crystallization

WANG Yan-qun^{1,2}, WANG Jun¹, YANG Guang-cheng¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To obtain nano-1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) with controllable particle size and higher purity, nano-TATB was prepared by a spraying recrystallization method with trifluoromethanesulfonic acid as solvent and deionized water as non-solvent. The influence of preparation technology and pH on the particle size and purity of nano-TATB was studied. The morphology, specific surface area, crystal structure, purity and thermal decomposition characteristics of nano-TATB were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area test, high performance liquid chromatography (HPLC) and differential scanning calorimetry (DSC), etc. Results show that the volume ratio of solvent to non-solvent can affect the morphology and particle size of nano-TATB. With the decreasing volume ratio of solvent to non-solvent, the particle size of the sample becomes smaller and the size distribution is more uniform. Under the condition of volume ratio 1:50 and pH=7, nano-TATB particles with the size of 60 nm, uniform particles and specific surface area of $31.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ are obtained. The effect of pH value on the purity of nano-TATB is very important, with water washing to pH=7, the purity of the sample can reach 98.1%.

Key words: nano-1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); spraying recrystallization; purity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.008