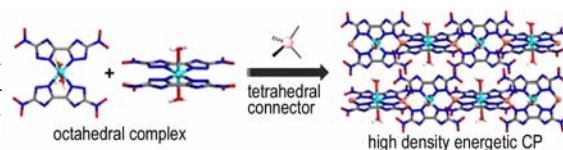




美国密西根大学发现一种配位聚合物可以提高致密化炸药的热稳定性

基于富氮配体的高能配位聚合物 (CPs) 是一类新兴的炸药, 然而高能 CPs 的能量属性调节和它们的结构与性能关系的建立仍在起步阶段。近来, 密西根大学利用配位聚合技术来调节猛炸药 5,5'-二硝基-2H,2H'-3,3'-连-1,2,4-三唑 (DNBT) 的密度和热稳定性。Ni-DNBT 是一种密度比 DNBT 更低的离散的八面体复合物。Cu-DNBT 与 Ni-DNBT 配位体相似, 也是由八配位的金属作为其基本的构筑单元, 然而反应过程中部分 Cu^{2+} 会被还原为 Cu^+ , 各自不同的几何结构使得八面体的 Cu^{2+} 配合物被四面体的 Cu^+ 配合物连接起来最终形成一个高密度的一维配位聚合物。事实上, Cu-DNBT 是所有 DNBT 基含能材料中密度最高的。Cu-DNBT 的热稳定性比 Ni-DNBT 和 DNBT 更好。Cu-DNBT 是极少数能够在 300 °C 以上稳定存在的含能材料之一。



源自: Saona Seth, Adam J. Matzger. *Coordination Polymerization of 5,5'-Dinitro-2H,2H'-3,3'-bi-1,2,4-triazole Leads to a Dense Explosive with High Thermal Stability*. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56 (1): 561–565.

俄罗斯化学物理所发现更可靠的含能材料热分析方法

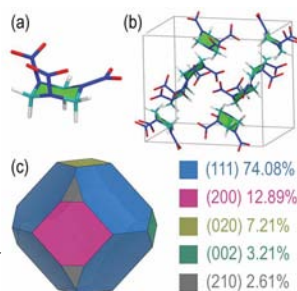
TKX-50 热分解机理中连四唑二醇 (BTO) 的重要作用也适用于 TKX-50 和 BTO 混合物的热解实验。许多广泛使用的热分析数据处理技术 (Kissinger 法、等转化率法、正式的动力学方法等) 都是独立以 ARC 数据为基准, 这些数据与含能材料的实际贮存和使用条件更贴切。近来, 俄罗斯化学物理所发现之前报道的阿伦尼乌斯参数都不能正确描述 TKX-50 复杂的两级分解过程, 并且研究中发现比等转化率法与等温测量相结合的方法能对 TKX-50 热分解给出更为可靠的动力学参数。与现有文献报道相比, ARC 实验中确定的 TKX-50 热稳定性比黑索今更低, 接近于六硝基六氮杂异戊炔烷 (CL-20)。

源自: Muravyev, Nikita V., Monogarov, Konstantin A., Asachenko, Andrey F. *Pursuing reliable thermal analysis techniques for energetic materials: decomposition kinetics and thermal stability of dihydroxylammonium 5,5[prime or minute]-bistetrazole-1,1[prime or minute]-diolate (TKX-50)*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(1): 436–449.

西安近代化学研究所发现了炸药晶体表面溶剂效应对溶液中晶体形貌的影响

炸药晶体形貌对炸药的许多性能有重要影响, 了解炸药晶体的生长机制并对不同条件下炸药晶形作出预测对炸药晶体堆积密度的提升和安全性能的改善具有重要意义。近来, 西安近代化学研究所理论模拟了 RDX 在丙酮中结晶时五个主要晶面的结构、能量和动力学特征, 从分子层次了解 RDX 在丙酮中结晶时的晶体形貌。模拟结果表明, 溶剂的行为, 如质量密度分布, 偶极子取向, 互动, 和扩散, 依赖于每个晶体表面的结构特点。基于占位分析, 炸药晶体与溶剂的结合位点被清晰的显现。从模拟过程中提取了典型的结合图案, 基于 M06-2X/6-31++G** 理论水平计算的各晶面的结合力顺序依次为 (002) \approx (210) > (200) > (020) > (111)。每个生长晶面的形貌重要性预测理论是合理的。

源自: Liu Yingzhe, Lai Weipeng, Yu Tao, et al. *Understanding the growth morphology of explosive crystals in solution: insights from solvent behavior at the crystal surface*. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1305–1312.



俄罗斯科学院发现了 FOX-7 的高温结构变化

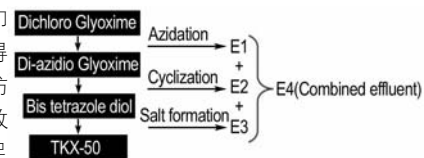
固态的 1,2-二氨基-1,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 是一种多晶型炸药, 其高温下的晶型转变往往伴随着热分解过程, 对其爆轰性能产生重要影响。近来, 俄罗斯科学院利用 DSC、TG、等温量热法、PXRD、红外光谱和电子显微镜研究了其在 298 ~ 513 K 的结构变化。获得的数据证实高温相 δ -FOX-7 在 480 K 以上稳定存在, $\gamma \rightarrow \delta$ 相转变的能量变化为 $-4.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ($-680 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), 而由相反过程 $\delta \rightarrow \gamma$ 相转变形成的亚稳晶型 γ -拥有完美的晶体结构, 并可以稳定存在直到热分解。并讨论了 FOX-7 热分解进度为 40% 时分解速度大幅下降的可能机理。

源自: Viktor V. Zakharov, Nikita V. Chukanov, Nadezdha N. Dremova, et al. *High-Temperature Structural Transformations of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(6): 1006–1012.

印度国防部高能材料研究实验室发明了一种环保的 TKX-50 废水处理方法

许多含能材料的使用和生产产生了一些危险和有毒物质, 严重危害自然环境和人类健康。印度环境保护法案 (EPA) 于 1986 年波帕尔毒气惨案之后生效, 它规定, 任何人或行业机构不得排放超过规定排放标准的环境污染物。1,1'-二氧-5,5'-联四唑二羟基铵 (TKX-50) 由印度国防部高能材料研究实验室合成。TKX-50 合成中产生大量的废水呈酸性, 如果不经处理直接排放会破坏环境。文献调研显示, TKX-50 废水分析及其处理到目前为止还没有被报道。为了满足 EPA 规范和保护环境, 收集了 TKX-50 合成过程中不同阶段的废水样品, 并分析了环境相关的参数: pH 值、化学需氧量 (COD), 生化需氧量 (BOD)、总溶解固体 (TDS), 并验证了其生物毒性 (毒性斑马鱼生存), 最后对废水进行了综合处理。本文展示了 TKX-50 废水样品处理前后的分析结果。最终处理的 TKX-50 废水可以安全地排放灌溉, 并对环境没有不利影响。这项研究可能适合高能材料的环保人士和社区。

源自: Dilip Badgujar, Kiran Kulkarni, Desai Sarwade, et al. *Environmentally Friendly Effluent Treatment Approaches of Dihydroxyl Ammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-Diolate (TKX-50)*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(1): 106–110.



(中国工程物理研究院化工材料研究所 材料微结构与表界面团队 编译)