

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];在高性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。

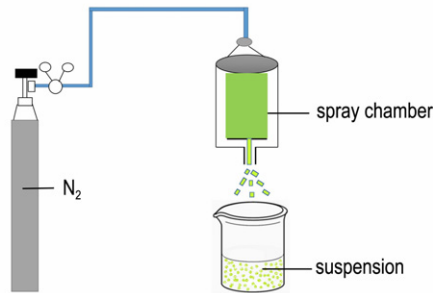


图 1 制备装置示意图

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

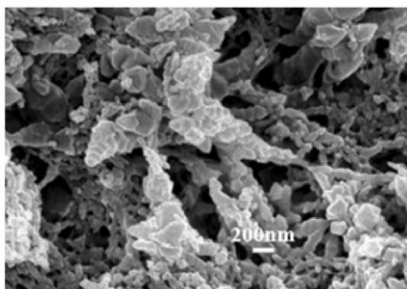
3.1 晶体形貌分析

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]。

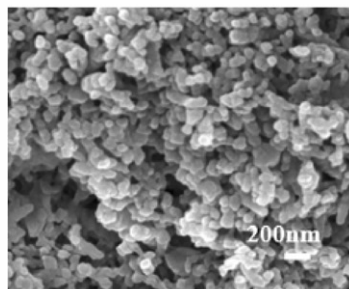
采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积测试方法对 a、b、c 三种纳米 TATB 样品进行比表面积测试, 结果分别为 $18.6, 22.3, 31.6 m^2 \cdot g^{-1}$, 表明, 粒度减小, 比表面积增大。

3.2 XRD 分析

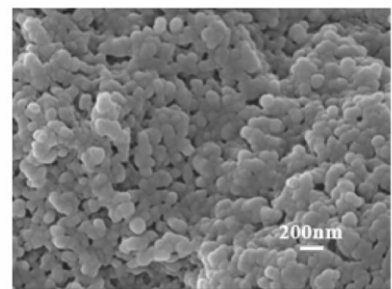
TATB 具有对称的三斜晶系结构, 属于空间群 $P1$ [14]。利用 X 射线衍射法对制备的纳米 TATB 样品和常规尺寸的 TATB 原料进行晶体结构分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 细化后的纳米 TATB 仍呈晶



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。

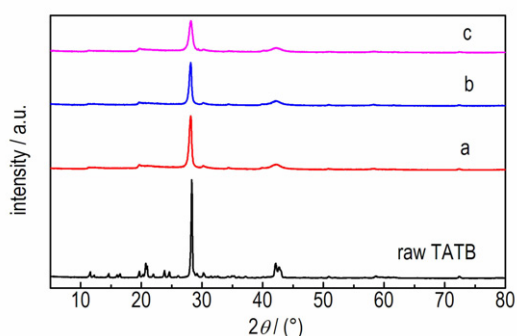


图 3 TATB 原料与纳米 TATB 的 XRD 曲线

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。

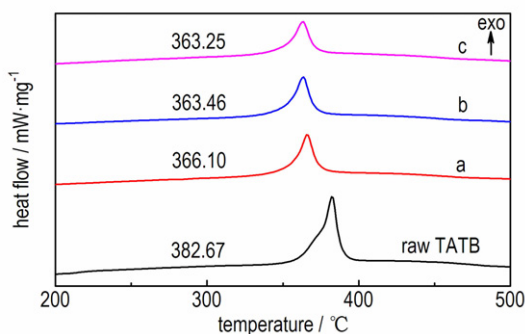


图 4 TATB 原料和纳米 TATB 的 DSC 曲线

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