

文章编号: 1006-9941(2012)04-0503-02

7 种 BTF 共晶的制备与表征

郭长艳^{1,2}, 张浩斌¹, 王晓川¹, 刘晓锋¹, 刘渝¹, 孙杰¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

通过共晶工程法使不同种类的单质炸药在分子层面有序排列, 可望解决现有炸药高能与钝感的矛盾, 对提高炸药的性能具有重要意义^[1-3]。苯并三氧化呋咱 (BTF) 是一种性能优良的炸药, 爆轰能量与 HMX 相当, 但感度相对较高, 冲击起爆感和熄爆直径与太安相当^[4], 使其应用受到一定的限制。通过共晶工程的方法使 BTF 与安全性能相对较好的单质炸药, 如与 TNT、TNB 等形成共晶, 有望在不降低能量的前提下改善其安全性能。

用于与 BTF 形成共晶的炸药分别为: (1) 2, 4, 6-三硝基甲苯 (TNT); (2) 1, 3, 5-三硝基苯 (TNB); (3) 2, 4, 6-三硝基苯酚 (TNP); (4) 3-氨基-2, 4, 6-三硝基苯酚 (ATNP); (5) 2, 4, 6-三硝基苯胺 (TNA); (6) 2, 4, 6-三硝基苯甲胺 (MATNB); (7) 1, 3, 3-三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ)。

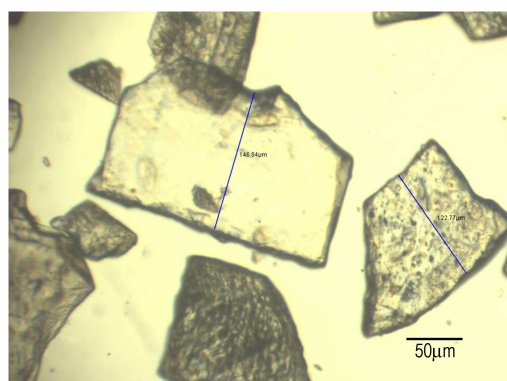
室温条件下, 将 BTF 与另一种炸药各 1 mmol 同时溶解于 3~5 mL 丙酮中, 静置使丙酮自然挥发而析出共沉淀晶体。通过折光匹配显微镜、差示扫描量热法 (DSC)、粉末 X-射线衍射法 (PXRD)、红外光谱 (IR) 等方法对所得产物进行了表征, 并测试了部分共晶的单晶结构和特性落高。

图 1 为 BTF/TNT 和 BTF/TNB 共沉淀晶体的显微镜图片, 可以看出所得共沉淀晶体的形貌比较单一, 与形成共晶的单质炸药相比有较明显的变化。红外光谱分析表明, 所得共沉淀晶体中部分基团的特征吸收峰发生明显偏移, 说明与单组份相比, 共沉淀晶体中产生了新的分子间作用力, 使得部分基团的电子云发生变化, 从而导致红外吸收频率发生改变, 可初步判定所得

晶体为共晶。



a. BTF/TNB



b. BTF/TNT

图 1 部分 BTF 共晶的显微镜图片

Fig. 1 Microscope picture of cocrystal BTF/TNB (a) and BTF/TNT (b)

从 XRD 谱图 (如图 2 所示) 可以看出, 共沉淀晶体的衍射谱与两组份的衍射谱相比发生了显著的变化, 进一步证实了共晶的形成。利用单晶 X-射线衍射仪测试了部分共晶的晶体结构, 相关结果已被剑桥晶体学数据库 (CCDC) 收录, CCDC 号分别为: BTF/MATNB 共晶 882012; BTF/TNA 共晶 882013; BTF/TNB 共晶 882014; BTF/TNT 共晶 882015。

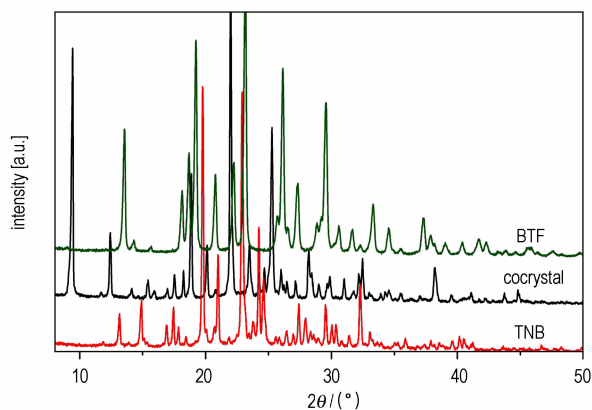
收稿日期: 2012-05-21; 修回日期: 2012-06-06

基金项目: 国家自然科学基金 (10979037), 中物院化材所所长基金 (62601946), 院发展基金 (2003A0302013)

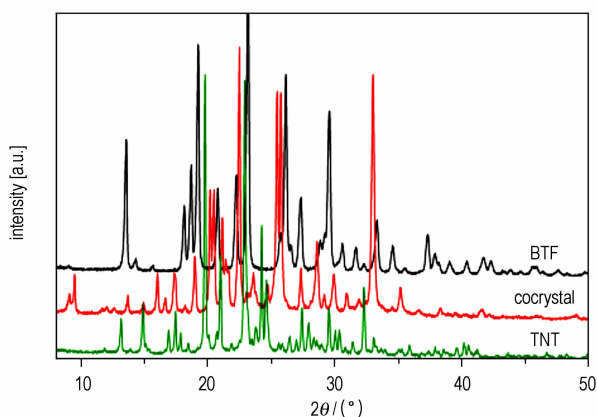
作者简介: 郭长艳 (1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事含材料晶体的制备与表征。e-mail: gcyslwg@gmail.com

通讯联系人: 孙杰 (1972-), 男, 研究员, 主要从事含能材料晶体制备与性能研究。e-mail: zhuoshisun@sina.com

如表 1 所示, BTF 形成共晶后熔点、特性落高和晶体密度均有较明显的变化。所形成共晶熔点较高, 热稳定性好; BTF 与 TNT、TNB 形成共晶后安全性能得到改善; 所有共晶的密度均大于 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 形成共晶后炸药的能量并没有明显降低。



a. BTF/TNB



b. BTF/TNT

图 2 部分 BTF 共晶及其各相应单组份的粉末 X-射线谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of some of the explosives and cocrystals

表 1 部分 BTF 共晶及其相应单组份的性能对比表

Table 1 Properties of some explosives and cocrystals

explosives	properties of explosive crystals		
	melting point/ $^{\circ}\text{C}$	H_{50}/cm	density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
BTF	197.4	21	1.901
TNT	80.5	59	1.654
TNB	122.9	77.8	1.69
TNA	184.2	61.9	1.77
BTF/TNT	132.6	36.2	1.816
BTF/TNB	189.0	42.2	1.806
BTF/TNA	205.8	<17.8	1.892

研究表明, BTF 可与 TNT、TNB 等多种安全性能相对较好的炸药形成共晶, 安全性能得到了一定的改善但能量基本保持不变, 说明通过共晶工程法有望在不显著降低炸药能量的前提下改善炸药的安全性能。

关键词: 有机化学; BTF 共晶; 共晶工程; 制备; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.025

参考文献:

- [1] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystal Engineering of a Prototype Energetic Material: Supramolecular Chemistry of 2,4,6-Trinitrotoluene[J]. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 5341–5347.
- [2] Bolton O, Matzger A J. Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocrystal [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8960–8963.
- [3] 杨宗伟, 黄辉, 李洪珍, 等. CL-20/TNT 共晶炸药的制备与理论性能[J]. *含能材料*, 2012, 20(2): 256–257.
YANG Zong-wei, HUANG Hui, LI Hong-zhen, et al. Preparation and theoretical properties of CL-20/TNT cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 256–257.
- [4] 曾贵玉, 聂福德, 刘晏, 等. 超细 BTF 粒子的制备[J]. *火炸药学报*, 2002(3): 20–22.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Yan, et al. Preparation of ultra-fine BTF particles [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002(3): 20–22.