

文章编号: 1006-9941(2015)08-0737-04

双(2,2,2-三硝基乙基)胺的晶体形貌预测及控制

任晓婷¹, 杜涛², 何金选¹, 卢艳华¹, 郭滢媛¹, 丁宁¹, 雷晴¹, 叶丹阳¹

(1. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航鹏化学动力科技有限责任公司, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 按照文献方法制备了双(2,2,2-三硝基乙基)胺(BTNA),并通过元素分析、红外和差示扫描量热分析对其结构进行了表征。利用 Materials Studio 软件中 Growth Morphology 方法模拟了 BTNA 的晶体形态和结晶习性,分析了重要晶面的结构与溶剂的关系。结果表明,在极性溶剂中(111)晶面将成为形态学上最重要的晶面,(002)、(102)及(020)的显露面将有所增加,(200)、(021)晶面的重要性降低。而在非极性或弱极性溶剂中,弱极性晶面的重要性增加。采用弱极性溶剂二氯甲烷对 BTNA 进行了重结晶,扫描电镜结果表明重结晶后的晶体比直接水中制备的晶体的形貌规则化、长径比变小。实验结果与理论预测吻合。

关键词: 双(2,2,2,-三硝基乙基)胺(BTNA); 计算模拟; 晶面; 形貌预测

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.005

1 引言

目前,高氯酸铵(AP)作为氧化剂在固体推进剂领域具有广泛的应用,然而 AP 是固体推进剂燃烧产生高信号和环境污染烟雾的根源,因此,长期以来,研究人员一直试图研发出一种具有较高密度、生成焓和有效氧含量,且不含卤元素的新型高能氧化剂,用于取代当前广泛使用的 AP^[1]。高性能硝胺氧化剂黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)有效氧含量不够高,为了追求更高的能量和更好的安全性能,取代 RDX、HMX 的研究也正朝高能量密度和高能钝感两个方向进行^[2-5]。

三硝基乙基取代的含能化合物不溶于水,不易水解,对环境危害小,具有较高的爆热、氧平衡和合适的感度^[6-7],可能替代固体推进剂常用组分 AP 和 HMX 作氧化剂。双(2,2,2,-三硝基乙基)胺(BTNA)生成焓远高于 AP、氮氧含量高于 CL-20 和 HMX、密度与 HMX 相当、能量密度略低于 HMX,而感度却明显低于 HMX^[7]。目前仅国外科研机构对 BTNA 的制备进行了研究^[7],但是对其晶体形貌控制的研究还未见报道。而直接制备的含能晶体材料往往存在形状不规则、长径比较大和表面粗糙等缺点,这严重影响其在推进剂和炸药中的使用性能。

收稿日期: 2014-07-13; 修回日期: 2014-10-18

基金项目: 总装预先研究项目(51328050204)

作者简介: 任晓婷(1984-),女,硕士,工程师,主要从事含能材料制备及应用研究。e-mail: xiaot_ren@126.com

本研究制备了 BTNA,表征了其结构,从 BTNA 晶体的单晶结构基本数据出发,采用 Materials Studio Modeling 6.0 软件^[8]中的生长形态(Growth Morphology)法模拟了其可能存在的晶体形态和结晶习性,确定其形态学上重要的生长晶面及其表面结构,预测了可能的溶剂分子和 BTNA 主要生长面之间的相互作用,为 BTNA 溶液结晶过程中溶剂的选择和得到形貌规整,长径比较小的结晶产品提供理论依据。并采用弱极性的二氯甲烷重结晶 BTNA,得到重结晶前后的扫描电镜照片,和理论预测结果进行对比。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

原材料: 4, 6-二羟基嘧啶、多聚甲醛、醋酸铵、二氯甲烷、四氯化碳,均为国产分析纯试剂。

红外光谱分析(FT-IR)采用德国 Bruker 公司产 Equinox55 型傅里叶变换红外光谱仪进行。实验条件: 采用 KBr 压片法,在 4000 ~ 400 cm^{-1} 波长范围内扫描,分辨率为 4 cm^{-1} 。

差示扫描量热分析(DSC)采用日本理学 8088 型热分析仪进行。条件为: 氮气气氛,升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,试样量 1.0 mg 左右,置于敞口铝坩埚中测量。

扫描电镜分析用日本电子公司产 JSM-6360LV 型冷场发射扫描电镜进行,电压为 30 kV。

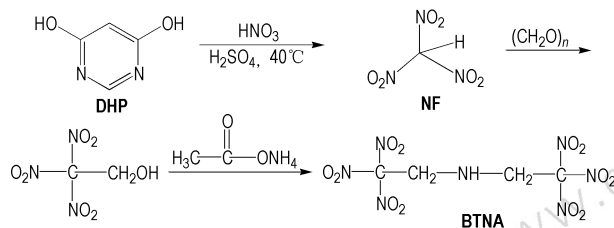
元素分析采用 Elementar 公司产 Vario EL 型元素

分析仪进行测试。

纯度分析采用美国 Water 公司产 2695 型高效液相色谱仪 (HPLC) 进行测试。

2.2 BTNA 的制备及表征

按照文献方法 [7, 9-11] 合成 BTNA。路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of BTNA^[7, 9-11]

m. p. 116.4 °C (DSC), 纯度 99.98% (HPLC), FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3375, 2989, 2947, 2900, 1596, 1481, 1444, 1431, 1399, 1376, 1340, 1307, 1259, 1155, 1132, 1047, 1020, 885, 872, 855, 807, 793, 741, 660, 644。元素分析 (%) $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_{12}$, 实测值 C 14.49, H 1.36, N 28.59; 理论值 C 13.99, H 1.46, N 28.57。

3 BTNA 的形貌预测

3.1 计算方法

生长形态 (Growth Morphology) 方法定义晶层能 E_{slice} 为生长出一层厚度为 d_{hkl} 的晶片所释放出的能量, 而附着能 E_{att} 为这层晶片附着在一块正在生长的晶体表面 (h k l) 时所释放出来的能量, 二者之和等于该晶体的晶格能 E_{cr} , 具有最低附着能的晶面生长速度最慢, 在形态学具有最高的重要性。即 $D_{\text{hkl}} \propto R_{\text{hkl}} \propto E_{\text{att}}$ 。其中 D_{hkl} 为晶面到晶体中心的距离, R_{hkl} 为晶面的线性生长速率^[12-15]。

3.2 计算结果

通过 Growth Morphology 方法计算得到的 BTNA 晶形如图 1 所示, 稳定晶面的参数如表 1 所示。

由图 1 和表 1 可知, BTNA 晶形接近棱形, 其长径比值为 1.446。由 (002)、(102)、(111)、(020)、(200)、(021) 晶面及其对称晶面围合而成。在其晶体中多重度为 8 的 (111) 晶面的表面积占有最大的百分比, 为 54.44%, 多重度为 4 的 (102) 晶面的表面积占总面积的 22.31%, 多重度为 2 的 (002) 晶面的表面积占总面积的 11.51%, 这几个面是影响晶体晶形

最重要的面。由于 Growth Morphology 模拟的是真空条件下晶体生长后的形态, 没有考虑晶体生长过程中溶剂的粘附和搅拌的剪切作用对晶体生长的影响, 因此与实验结果存在一定的差别。

附着能的大小表征材料中原子间所成键的强弱, 晶面间附着能越大, 生长速率越快。由表 1 中面心距离及附着能数据可以看出 BTNA 在 (020) (200) (021) 晶面方向的生长速度明显快于 (002)、(102) (111) 晶面。

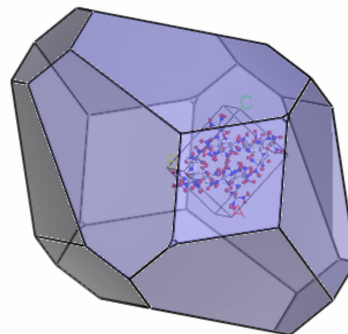


图 1 Growth Morphology 方法计算得到的 BTNA 晶形

Fig. 1 Morphology of BTNA calculated by Growth Morphology

表 1 BTNA 稳定晶面参数

Table 1 Parameters of BTNA crystal facets predicted by Growth Morphology

hkl	multiplicity	distance / Å	p_1 / %	p_2 / %	E_{att} / kJ / (mol / unit cell)
(002)	2	126.49	5.075	11.51	-126.49
(102)	4	129.90	5.58	22.31	-129.90
(111)	8	141.95	6.81	54.44	-141.95
(020)	2	159.49	3.26	6.52	-159.49
(200)	2	172.35	2.59	5.18	-172.35
(021)	4	175.79	0.01	0.04	-175.79

Note: p_1 is the percentage of a crystal face surface area in the total habit surface area; p_2 is the percentage of all symmetry crystal face surface area in the total habit surface area; E_{att} is the attachment energy.

3.3 晶面结构分析

在 BTNA 各生长面上由于 BTNA 分子的构象、分子间距离不同, 各溶剂与不同晶面的相互作用能不同, 会引起晶面相对生长速率的变化, 进而影响和改变晶体的生长形貌。

图 2 为 BTNA 重要生长晶面的超晶胞结构图。从图 2 可以看出, 晶面 (111) 上有几乎垂直晶面的强极性硝基基团显露并且显露的氧原子数目最多, 在所有稳定晶面中极性最强, 为强极性晶面。晶面 (002)、(102) 及 (020) 上也有几乎垂直晶面的硝基显露, 其

亲质子基团的密度较(111)晶面有所减少,为极性晶面,三种晶面的极性大小顺序为(002) > (102) > (020)。(200)、(021)晶面也有硝基上的氧原子,密度与前面三种晶面的接近,但硝基显露的方向与晶面不垂直,极性稍弱,根据显露的氧原子数目多少显示二者极性大小顺序为(200) > (021)。因此,在极性溶剂中,(111)晶面与溶剂分子可发生强的氢键相互作用,使脱溶剂过程变得困难,从而使晶面生长速率大大降低而成为形态学上最重要的晶面。(002)、(102)及(020)晶面的生长速率可能会有不同程度的降低,从而增加其在晶体最终形态中的显露面。(200)、(021)晶面的生长速率降低最少导致其在晶体最终形态中的比例减小。而在非极性或弱极性溶剂中,弱极性晶面的生长可能会受到抑制而增加显露面的面积比例。由此可以预测可能的溶剂与晶面的相互作用,为BTNA溶液结晶过程中溶剂的选择提供理论依据。

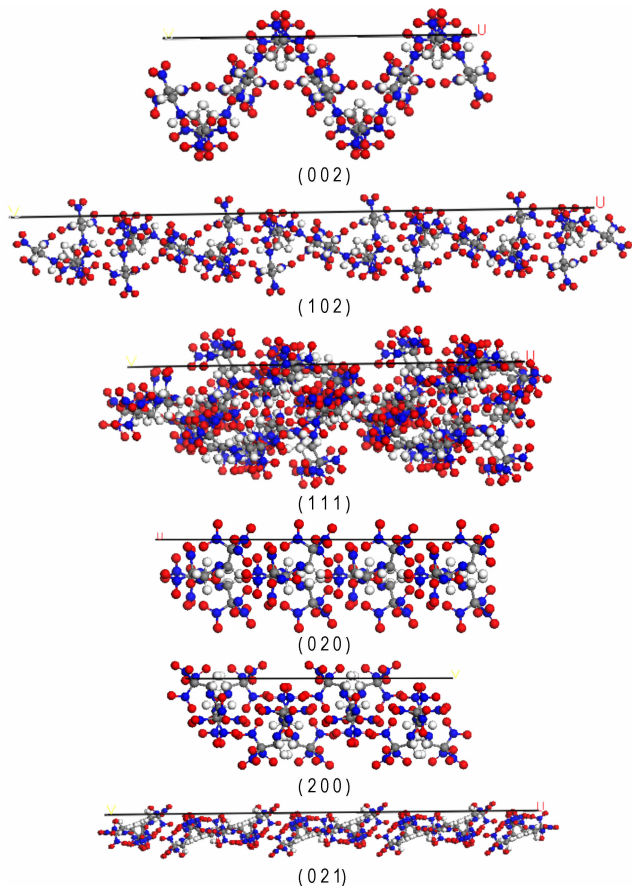


图2 BTNA的晶面超晶胞结构
Fig.2 Supercell structure of BTNA crystal facet

4 重结晶实验

依据上述计算结果,在非极性或弱极性溶剂的作

用下,弱极性晶面的生长受到的抑制作用更大从而增加显露面的面积比例,进而缩短快生长面和慢生长面之间生长速率的差距,可能使晶体的长径比减小。因此采用弱极性溶剂二氯甲烷对BTNA进行重结晶,对重结晶前后的样品进行扫描电子显微镜测试(图3),并和理论预测结果进行对比。

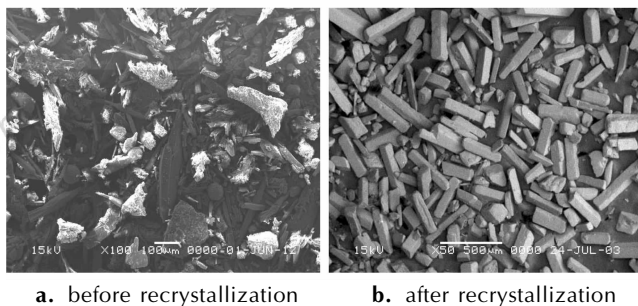


图3 BTNA的扫描电镜照片
Fig.3 Scanning electron micrographs of BTNA

由图3可以看出,直接制备的BTNA(图3a)为不规则的长条状且边缘有毛刺,这是由于直接制备的BTNA从水中结晶析出,水为强极性溶剂,在强极性溶剂的作用下,强极性晶面的生长速度更快,从而使快生长面和慢生长面的生长速率的差距增大。在采用弱极性溶剂二氯甲烷对BTNA进行重结晶后(图3b),晶体形貌规则化、长径比变小,实验结果与理论预测结果具有一致性。

5 结论

(1) 按文献方法,以4,6-二羟基-嘧啶为原料合成出BTNA,并用红外,元素分析表征了其结构。

(2) 采用Growth Morphology方法模拟了BTNA的晶形,发现BTNA晶形接近梭形。对晶面的结构分析发现,晶面(111)为强极性晶面,晶面(002)、(102)及(020)三种晶面为极性晶面,(200)、(021)晶面为弱极性晶面。

(3) 从晶面极性出发定性预测溶剂极性对BTNA晶体形貌的影响。在极性溶剂中,(111)晶面将成为形态学上最重要的晶面。(002)、(102)及(020)晶面的显露面将增加。(200)、(021)晶面的重要性降低。而在非极性或弱极性溶剂中,弱极性晶面的生长可能会受到抑制而增加显露面的面积比例。

(4) 采用二氯甲烷重结晶BTNA后晶体形貌规则化、长径比变小。表明在弱极性溶剂的结晶环境下,缩短了快生长面和慢生长面之间生长速率的差距。实验结果验证了理论预测的正确性。

参考文献:

- [1] 李上文, 赵凤起, 袁潮, 等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 37-38
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, YUAN Chao, et al. Trend of study and empolder of solid propellant abroad[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 37-38.
- [2] Klapötke T M, Sabate'C M. Bistetrazoles: nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds[J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 3629-3637.
- [3] Stierstorfer J, Klapötke T M, Hammerl A, et al. 5-Azido-1H-tetrazole-improved synthesis, crystal structure and sensitivity data[J]. *Anorg Allg Chem*, 2008, 634: 1051-1057.
- [4] Göbel M, Klapötke T M. Potassium-, ammonium-, hydrazinium-, guanidinium-, aminoguanidinium-, diamino guanidinium-, triaminoguanidinium- and melaminiumnitroformate-synthesis, characterization and energetic properties [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2007, 633: 1006-1017.
- [5] Guo Y, Gao H, Twamley B, et al. Energetic nitrogen rich salts of *N,N*-bis[1(2)-*H*-tetrazol-5-yl] amine[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19: 2884-2888.
- [6] Mueller K F, Renner R H, Gilligan W H, et al. Thermal stability/structure relations of some polynitroaliphatic explosives[J]. *Combustion and Flame*, 1983, 50: 341-349.
- [7] Michael G, Thomas M. Development and testing of energetic materials: the concept of high densities based on the trinitroethyl functionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19: 347-365.
- [8] Accelrys Inc. Materials Studio 6.0 [CP]. San Diego, CA: Accelrys Inc, 2011.
- [9] Langlet A, Latypov N V, Wellmar U, et al. Formation of nitroform in the nitration of gem-dinitro compounds[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(6): 344-348.
- [10] Langlet A, Latypov N V, Wellmar U. Method of preparing nitroform, international publication number: WO, 03/018514 A1 [P]. 2003.
- [11] 毕福强, 王伯周, 王锡杰, 等. 硝仿(NF)高安全制备工艺研究[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 14-17.
BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Study on the preparation technique of nitroform with high security[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(3): 14-17.
- [12] Berkovitch-Yellin Z. Toward an ab initio derivation of crystal morphology[J]. *J Am Chem Soc*, 1985, 107(26): 8239-8253.
- [13] Hartman P, Bennema P. The attachment energy as a habit controlling factor[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49: 145-156.
- [14] Duan X, Wei C, Liu Y, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of HMX[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174: 175-180.
- [15] 段晓惠, 卫春雪, 裴重华, 等. HMX晶体形貌预测[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 655-658.
DUAN Xiao-hui, WEI Chun-xue, PEI Chong-hua, et al. Prediction of crystal morphology of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 655-658.

Prediction and Control of Crystal Morphology of BTNA

REN Xiao-ting¹, DU Tao², HE Jin-xuan¹, LU Yan-hua¹, GUO Ying-yuan¹, DING Ning¹, LEI Qing¹, YE Dan-yang¹

(1. Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Hangpeng Chemical Power Teconology Co., Ltd, Xiangyang 441003, China)

Abstract: Bis(2,2,2-trinitroethyl) amine(BTNA) was synthesized according to literatures and characterized by elemental analysis, infrared radiation and differential scanning calorimetry. Using Growth Morphology methods contained in Morphology module of Materials Studio 6.0, the crystal morphology and crystallization behavior of BTNA were calculated, and the relationship between the structures of important crystal faces and media of crystallization were analyzed. Theoretical research shows that the face (111) is the most important crystal surface if crystallization was carried out in the solvents with strong polarity. The ratio of appearance area of (002), (102) and (020) increases, and the importance of faces (200) and (021) decreases. While the importance of weak polar surface will increase in non-polar or weak polar solvents. By recrystallizing BTNA from dichloromethane (weak polar solvent), it is found that the crystalloid is more uniform and the aspect ratio is smaller compared with that from water, which indicates that the experimental result is consistent with the simulation ones.

Key words: bis(2,2,2-trinitroethyl) amine(BTNA); computational simulation; crystal facet; morphology prediction

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.005