

文章编号: 1006-9941(2016)04-0363-05

原位 XRD 方法研究 HNS/Dioxane 溶剂化物去溶剂化过程中的微观结构与性能

张红梨^{1,2}, 刘 渝², 李诗纯², 杨世源¹, 李金山²

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

摘要: 炸药与溶剂形成的溶剂化物晶体结构极不稳定, 在特定条件下易失去溶剂分子重新形成炸药晶体。为考察六硝基芪(HNS)与1,4-二氧六环(Dioxane)的溶剂化物在快速去溶剂化过程中的结构和性能变化, 采用X-射线粉末衍射仪(XRD)原位热解的去溶剂化方式使其分解, 并对其微观结构变化与宏观性能进行初步研究。结果表明: 采用原位 XRD 的方式可实现 HNS/Dioxane 溶剂化物的去溶剂化分解, 得到具有超细多孔的 HNS 团簇结构。与原料 HNS 相比, 去溶剂化 HNS 的比表面积显著增大, 由 $1.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增为 $3.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 特性落高 H_{50} 由 109.3 cm 降为 29.9 cm, 静电火花感度的起爆所需能量 E_{50} 值由原料 HNS 的 0.896 J 降为 0.413 J, 摩擦感度由原料 HNS 的 36% 降为 12%, 表明溶剂化物快速去溶剂的方式不仅可以得到具有微纳米多孔的 HNS, 还可以有效地提高其对不同刺激的响应程度。

关键词: 六硝基芪(HNS); 六硝基芪/1,4-二氧六环(HNS/Dioxane)溶剂化物; 去溶剂化; 微结构; 感度

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.009

1 引言

在炸药合成与结晶过程中常常会出现一种假多晶型状态—溶剂化物, 这类溶剂化物属于炸药为主体分子, 溶剂为客体分子构成的超分子化合物, 通常也叫溶剂加合物、络合物或分子插合物^[1-2]。自 1953 年首先发现环四亚甲基四硝胺(HMX)与 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)的溶剂化物以来, 迄今为止, 已发现包括 HMX、环三亚甲基三硝胺(RDX)、六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20)、六硝基芪(2,2',4,4',6,6'-Hexanitrostilbene, HNS)等多种炸药与相关溶剂形成的溶剂化物一百多种^[3-8], 这些溶剂化物在发现初期, 往往被当作炸药的多晶型研究, 因此早期的文献更多报道的是其晶体结构或者感度方面的变化。如 Cobbedick 等^[9]利用 X 射线计数测量方法对 HMX 与 DMF 分子加合物的晶体结构进行了解析, 得到了分子加合物的结构参数和原子坐标。David 等^[10]对 CL-20 与

DMF、1,4-二氧六环(Dioxane)、六甲基磷酰三胺(HMPA)、1,4-丁内酯(BL)等四种溶剂形成的溶剂化物晶体结构进行了解析, 并把溶剂化物作为炸药共晶的范畴。而 Guo^[11]测试了 CL-20 与己内酰胺溶剂化物的摩擦感度和撞击感度, 结果二者降低幅度较大。随着人们对溶剂化物的认识加深, 有研究者利用溶剂化物的络合性质来实现化学提纯和物质定量, 如 Selig^[12]利用 HMX 与 DMF 生成定量组成的络合物性质实现含 RDX 杂质的 HMX 纯度分析。Bellamy 等^[13]则利用 HNS 与 Dioxane 能形成溶剂化物的特性, 去除利用冲击沉淀法制备四型六硝基芪(HNS-IV)时包裹在 HNS-IV 中的 DMF、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等残留溶剂, 从而获得更高纯度的 HNS。然而更多的时候, 溶剂化物却被作为反应副产物在炸药合成与结晶过程中尽量避免, 所以目前关于溶剂化物的文献报道还停留在较早时期晶体结构与化学性能研究上。文献[4]结果表明炸药与溶剂形成的溶剂化物本身化学结构并不稳定, 极易在特定的外界条件下分解, 失去溶剂分子重新生成单质炸药, 因此有人尝试利用这个特性将溶剂化物作为中间状态制备具有特殊结构的炸药。陈娅^[14]等利用 HMX 与二甲基亚砷(DMSO)形成溶剂化物, 快速将其加入蒸馏水和含聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的溶液中, 从而得到具有多孔网状的超细 HMX, 并对其热性能进行研究, 发现相转变

收稿日期: 2015-08-31; 修回日期: 2015-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助(11372290, 11572295)

作者简介: 张红梨(1989-), 女, 在读研究生, 主要从事炸药微结构的调控与表征研究。e-mail: zhanghl0817@163.com

通信联系人: 杨世源(1968-), 男, 教授, 主要从事无机非金属材料制备与表征研究。e-mail: syyang@swust.edu.cn

温度、热分解温度、热失重温度比 HMX 原料大大降低,但其采用 PVP 作为添加剂,引入了杂质导致 HMX 纯度不高。在上述研究的基础上,我们认为溶剂化物作为中间过渡态可以实现对炸药微观结构的调控。

因此,选择起爆传爆药 HNS 作为目标炸药,以其典型的溶剂化物 HNS/Dioxane 为研究对象,通过 XRD 原位热解的去溶剂化方式,使溶剂化物发生分解,考察其在去溶剂化过程中的结构变化,并利用原位 XRD,扫描电子显微镜(SEM)、 N_2 -吸附/脱附仪等考察其去溶剂化前后的微观结构与性能变化。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

HNS(纯度 99%),由中国工程物理研究院化工材料研究所提供,Dioxane,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

X-射线粉末衍射仪(XRD),D8 Advance 型,德国 Bruker 公司, $Cu-K_{\alpha}$ ($\lambda=1.54439 \text{ \AA}$),电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,数据采集 2θ 范围为 $5^{\circ} \sim 50^{\circ}$,步长 0.02° ,扫描速度 0.1 s/step ;扫描电子显微镜(SEM),Carl Zeiss model Ultra 55 型,德国 Oberkochen,加速电压为 3 kV;德国 NETZSCH 公司 STA 449C 型同步热分析仪,升温速率 $10.00 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;北京 JWGB Sci&Tech Co. 公司的 JW-BK 300 型吸附仪, N_2 为吸附质,BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算比表面积,BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法从吸附支等温线计算孔尺寸分布。

特性落高,按照 GJB772A-1997《炸药实验方法》方法 601.2 的规定测试:药量 50 mg,落锤质量 5 kg,环境温度 $19 \text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度(RH)不大于 60%;摩擦感度,按照方法 602.1 的规定测试:摆角-摆锤-表压-药量(90° -1.5 kg-3.92 MPa-30 mg),环境温度 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度(RH)不大于 54%;静电火花感度,按照方法 Q/H CZYP-13-2011 的规定测试:电极间隙/电容/药量(0.5 mm-30000 pF-20 mg)环境温度 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度不大于 66%。

2.2 实验过程

2.2.1 HNS/Dioxane 溶剂化物的制备

称取 5 g HNS,缓慢加入到装有 1000 mL Dioxane 的三口烧瓶中,并将三口烧瓶置于水浴中,在 $260 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下搅拌,升温至 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 使其完全溶解。待溶解完全并稳定 1 h 后开启降温程序($90 \sim 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min;

$65 \sim 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min; $45 \sim 15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 min),其中在降温至 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,引入功率为 88 W 的超声振动,超声 20 min,程序结束后, $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 继续搅拌 2 h,使晶体充分析出,过滤后,得到 HNS/Dioxane 溶剂化物晶体。

2.2.2 HNS/Dioxane 溶剂化物原位 XRD 去溶剂化

将 HNS/Dioxane 溶剂化物装入 XRD 样品池,利用原位 XRD 的加热功能使 HNS/Dioxane 溶剂化物去溶剂化分解,在线考察溶剂化物去溶剂化过程中的晶体结构变化,原位 XRD 升温速率为 $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$,其升降温程序见表 1。

表 1 原位 XRD 升降温程序

Table 1 Heating/cooling temperature procedure for *In-situ* XRD

No.	temperature/ $^{\circ}\text{C}$	delay time/s
1	30	600
2	50	1200
3	60	1200
4	65	1200
5	70	1200
6	75	1200
7	80	1200
8	85	1200
9	90	1200
10	30	600

3 结果与讨论

3.1 热性能分析

图 1 是 HNS 和 HNS/Dioxane 溶剂化物的 DSC 曲线。由图 1 可见,原料 HNS 在 $320.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一个吸热峰,这主要是原料 HNS 在 $314.0 \sim 323.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生了熔化;在 $350.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 有一个分解放热峰。与原料 HNS 对比,HNS/Dioxane 溶剂化物在 $80.0 \sim 130.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间多了一个吸热峰,这是由于 HNS/Dioxane 溶剂化物发生了去溶剂化过程,HNS 与 Dioxane 之间的相互

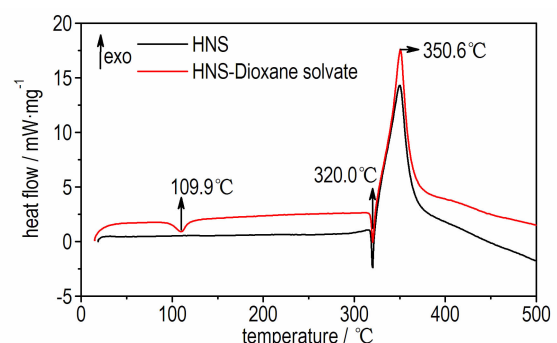


图 1 原料 HNS 及 HNS/Dioxane 溶剂化物的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of raw HNS and HNS/Dioxane solvate

作用力被破坏, Dioxane 以气态形式挥发去除。因此, 通过 DSC 曲线可以得知, HNS/Dioxane 溶剂化物去溶剂化过程发生在 80.0 ~ 130.0 °C。

3.2 原位 XRD 分析

实验在 2.2.2 所述升降温程序控制下, 进行了 HNS/Dioxane 溶剂化物的原位 XRD 分析, 测定了溶剂化物热解过程中的晶体结构变化, 如图 2。

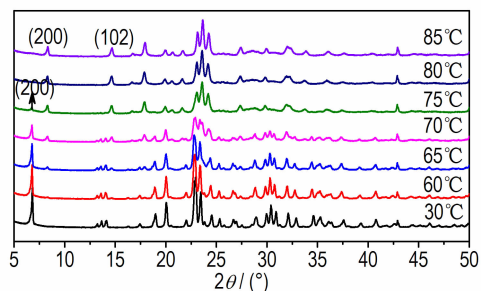


图 2 升温过程中 HNS/Dioxane 溶剂化物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of HNS/dioxane solvate in the process of increasing the temperature

从图 2 可以看出, HNS/Dioxane 溶剂化物 (30 °C) 具有自身特定的衍射峰, 对比 CCDC 中的 PAXXUI^[15], 证实 2.2.1 实验方法制备的晶体是 HNS/Dioxane 溶剂化物, 它是不同于 HNS (JCPDS, 卡

片号为 00-044-1629) 的另一种晶体结构。而这种结晶结构其实质上是由 HNS 为主体分子, Dioxane 作为客体分子构成的一种超分子结构, 其分子间作用力以氢键为主^[13], 相互之间的结合力较弱。随着温度的升高, 其分子间的弱相互作用力受到破坏, 使这种超分子结构出现分解, 与 HNS 分子结合的 Dioxane 溶剂分子很容易从超分子结构中逃逸出来, 剩余的 HNS 分子重新发生晶体结构排布, 恢复形成 HNS 晶体。图 2 中 65 °C XRD 图谱表明, 已经开始出现 HNS 晶相的特征衍射峰 (200), (102)。当达到 80 °C 时, 基本上未见 HNS/Dioxane 溶剂化物的衍射峰, 说明溶剂化物已全部转化为 HNS。与 DSC 曲线相比, HNS/Dioxane 溶剂化物去溶剂化分解过程的温度范围有所降低, 其原因在于原位 XRD 和热分析的升温速率不同, 且外界微环境也存在差异。可见, 去溶剂化过程不仅与去溶剂化时的温度有关外, 还与去溶剂化的热解时间和作用环境等因素有关。

3.3 SEM 分析

为了考察 XRD 原位热解去溶剂化对 HNS/Dioxane 溶剂化物表观形貌的影响, 采用 SEM 对原位热解后的 HNS/Dioxane 溶剂化物的微观结构进行了分析, 如图 3 所示。

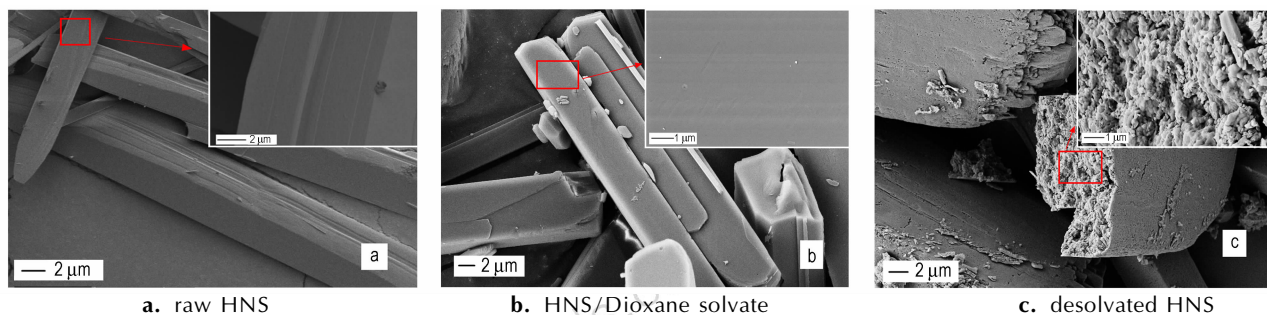


图 3 原料 HNS、HNS/Dioxane 溶剂化物和去溶剂化 HNS 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of raw HNS, HNS/Dioxane solvate and desolvated HNS

从图 3 可以看出, HNS/Dioxane 溶剂化物在热解前后其表观形貌发生了较大的变化。图 3a 中可以看出原料 HNS 为片层形貌, 表面较光滑。图 3b 为溶剂化物晶体, 为棒状晶体, 表面也较为光滑。而热解后, 超分子中的 Dioxane 分子逸出后, 剩余的 HNS 分子之间发生结构重排, 由于固相结晶分子迁移受限且相互作用力有限, 仅能形成细小的微晶结构, 微晶之间由于原溶剂化物的模板效应, 基本能保持成为具有溶剂化物形状的微晶团簇结构, 如图 3c。这种去溶剂化后的 HNS 超细多孔团簇结构, 将使其表现出较大的比表面积和孔体积。这种具有特殊微孔结构的 HNS, 对于

改善其燃烧性能和爆轰性能具有潜在的应用价值。

3.4 孔结构分析

为了对比原料 HNS 和原位 XRD 去溶剂化后的 HNS 在孔结构上的差异, 利用 N₂-吸附/脱附仪考察了二者的孔结构特征, 如图 4 所示。

图 4a 中, 原料 HNS 的脱附曲线非常接近吸附曲线, 不存在滞后环。但孔径在 2 ~ 100 nm 有分布, 结合 SEM 图, HNS 晶体本身不存在孔结构特征, 这时的孔可能是由于晶体之间交错排列产生^[16], 比表面积为 1.6 m² · g⁻¹。图 4b 为原位 XRD 去溶剂化后的 HNS, 等温线在相对压力 $p = 0.5 \sim 0.9$ 处上升较快,

可归为IV型,是典型的介孔材料^[17]。在 $p = 0.9 \sim 1.0$ 处,等温线陡升,说明存在大量的大孔^[18]。滞后环是明显的H3型,结合SEM,说明晶体中的孔是狭缝状的^[19]。图4b中内插图去溶剂化后HNS的孔径分布,也可以说明去溶剂化后的HNS晶体本身存在大量的大孔和介孔,测得比表面积为 $3.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这样的孔结构特征对HNS的起爆传爆性能有积极的意义。

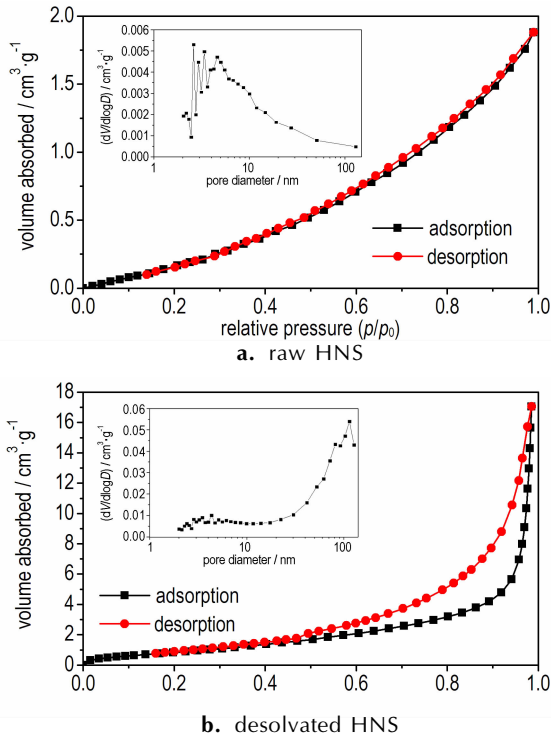


图4 原料HNS和去溶剂化的HNS的吸附脱附曲线
Fig. 4 Adsorption and desorption isothermal curves of raw HNS and desolvated HNS

3.5 性能表征

为了分析原料HNS和原位XRD去溶剂化后的HNS安全性能,对其特性落高、摩擦感度和静电火花感度进行了测试,结果见表2。

表2中,原料HNS的特性落高为 H_{50} 为109.3 cm,而原位XRD去溶剂化后的HNS特性落高 H_{50} 为29.9 cm,说明其感度显著提高,其原因可能是HNS/Dioxane溶剂化物去溶剂化后,HNS晶体表面与内部结构中形成了较多孔洞,在冲击过程中易形成热点,导致其感度得以提高;在静电火花感度方面,原料HNS起爆所需的能量为0.896 J,而去溶剂化后的HNS起爆仅需能量为0.413 J,所需能量降低了一半,说明相比原料HNS,去溶剂化后的HNS对静电火花刺激变得更为敏感;摩擦感度也说明了去溶剂化后的HNS安全性能发生变化,其中,原料HNS摩擦感度为

36%,而去溶剂化后的HNS为12%,证实了其摩擦感度相比原料HNS有所降低。因此,可以通过炸药的溶剂化物去溶剂化对炸药的微结构进行调控,从而有效地提高炸药对不同刺激的不同响应程度。

表2 原料HNS和去溶剂化HNS撞击、摩擦和静电火花感度
Table 2 Impact, friction and electrostatic spark sensitivity of raw HNS and desolvated HNS

sample	impact sensitivity	friction sensitivity	electrostatic spark sensitivity	
	H_{50} / cm	P / %	V_{50} / kV	E_{50} / J
raw HNS	109.3	36	7.73	0.896
desolvated HNS	29.9	12	5.25	0.413

3.6 去溶剂化过程机理分析

首先依靠溶剂分子Dioxane与炸药分子HNS之间弱相互作用力的定向组装,形成具有特定晶习的溶剂化物晶体。在热力作用下将溶剂化物去溶剂化,这个过程中,主体分子与客体分子之间的非共价键遭到外界作用力破坏,使超分子结构发生分解,客体分子不断地从溶剂化物表面逃逸,主体分子只能与相邻主体分子结合,重新发生结构重排并形成晶核,受固相结晶限制,仅能依靠范德华力等将临近的主体分子吸引至晶体表面沉积,离晶核较远的主体分子就较难吸引迁移,因此只能长成微晶;相类似,离晶核较远的主体分子只能与其它相近的主体分子另外组成晶胞并逐渐成核长成一定尺寸的微晶,由于这个过程首先由晶体表面开始,超分子结构发生分解也是由表面逐步进行,不会受到较大冲击发生破碎开裂,因此整体外观形貌基本上能够得以保持,最后形成具有溶剂化物形状印迹的HNS多孔微晶团簇结构。

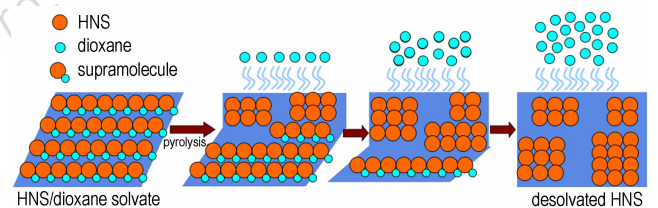


图5 去溶剂化HNS的形成机理
Fig. 5 The formation mechanism of desolvated HNS

4 结论

(1) 通过原位XRD方式,使HNS/Dioxane溶剂化物去溶剂化分解,获得了具有多孔结构的HNS微晶团簇。结果表明,HNS/Dioxane去溶剂化分解过程与温度、热作用时间等因素相关。

(2) 利用HNS/Dioxane溶剂化物去溶剂化后得到的具有多孔微晶团簇结构的HNS其比表面积显著

增大,较原料 HNS 其比表面积和孔体积都有较大的增加,比表面积由 $1.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加为 $3.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明采用溶剂化物去溶剂化的方式可以实现炸药微观结构的设计与调控。

(3) 去溶剂化后得到的 HNS 微晶团簇结构其特性落高、静电火花感度都有不同程度的增加,而摩擦感度则降低,说明采用溶剂化物去溶剂化后得到的 HNS 对不同刺激响应程度不同,利用这些特性可以实现炸药对某些特定刺激的选择响应。

参考文献:

- [1] Cobbleddick R E, Small R W H. The crystal structure of the complex formed between 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane(HMX) and *N,N*-dimethylformamide(DMF)[J]. *Acta Crystal*, 1975, B31: 2805–2806.
- [2] Kira B Landenberger, Adam J Matzger. Cocrystal of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane(HMX)[J]. *Crystal Growth and Design*, 2012, 12(7): 3608–3609.
- [3] Selig W. New adducts of octahydro-1,3,5,7-tetrazocine(HMX)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1982, 7(3): 70–77.
- [4] Selig W. New adducts of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexan(RDX)[J]. *Propellants and Explosives*, 1981, 6(1): 1–4.
- [5] 赵信岐,刘娟.六硝基六氮杂异伍兹烷的分子络合物[J].北京理工大学学报,1996,16(5):494–497.
ZHAO Xin-qi, LIU Juan. Some molecular complexes of hexanitrohexaazaisowurtzitaane[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1996, 16(5): 494–497.
- [6] 金韶华,陈树森,雷向东. HNIW 与二甲基甲酰胺、二甲基亚砷分子加合物的研究[J]. 兵工学报, 2008, 29(1): 90–93.
JIN Shao-hua, CHEN Shu-sen, LEI Xiang-dong. Investigation of adducts of HNIW with DMF and DMSO[J]. *Acta Armamentarii*, 2008, 29(1): 90–93.
- [7] Duan X H, Yu H L, Chen J, Li H Z. Theoretical investigation on structure and intermolecular interaction for HMX/DMF Solvate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 454–458.
- [8] Haller T M, Rheingold A L, Brill T B. The structure of the complex between octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine(HMX) and *N,N*-dimethylformamide(DMF), $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. A second polymorph[J]. *Acta Crystal*, 1983, C39: 1559–1563.
- [9] Cobbleddick R E, Small R H E. The crystal structure of the complex formed between 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane(HMX) and *N,N*-dimethylformamide(DMF)[J]. *Acta Crystal*, 1975, 31(12): 2805–2808.
- [10] David I A Millar, Helen E Maynard-Casely, David R Allan, et al. Crystal engineering of energetic materials: Co-crystal of CL-20[J]. *Cryatal Enneering Communication*, 2012, 14(10): 3742–3749.
- [11] Guo C Y, Zhang H B, Wang X C, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/caprolactam cocrystal[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1048: 267–273.
- [12] Selig W. Some 1:1 complex of cyclomethylenetetranitramine(HMX) and their application to the estimation of HMX in admixture with RDX[R]. UCRL-12168: 1964.
- [13] Bellamy A J, Price T P, Mahon M F, et al. Crystal structure of the 1:1 adduct of hexanitrostilbene and dioxan[J]. *Journal of Energetic Material*, 2005, 23(1): 33–41.
- [14] 陈娅,徐瑞娟,刘渝,等.多孔网状 HMX 的制备与表征[J].含能材料,2015,23(6):606–609.
CHEN Ya, XU Rui-juan, LIU Yu, et al. Preparation and characterization of porous reticular HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(6): 606–609.
- [15] Cambridge Structure Database search, CSD Version 5.32, May 2011 update, Cambridge Crystallographic Data Centre, UK, www.ccdc.cam.ac.uk, 2015.
- [16] Du H Q, Bai J F, Zuo C Y, et al. A hierarchical supra-nanostructure of HKUST-1 featuring enhanced H_2 adsorption enthalpy and higher mesoporosity[J]. *Crystal Engineering Communication*, 2011, 13(11): 3314–3316.
- [17] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reportingphysi-sorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure & Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603–619.
- [18] Zhang H J, Shu J, Wang K X, et al. Lithiation mechanism of hierarchical porous MoO_2 nanotubes fabricated through one-step[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(1): 80–86.
- [19] Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Adsorption by powders and porous solids[M]. London: Academic Press, 1999.

Microstructure and Performance in the Desolvation Process of HNS/Dioxane Solvate by In-situ XRD Method

ZHANG Hong-li^{1,2}, LIU Yu², LI Shi-chun², YANG Shi-yuan¹, LI Jin-shan¹

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

Abstract: The crystal structure of the solvate formed by explosive and solvent is very unstable, and it is easy to transfer to explosive crystal with the removal of the solvent molecules under certain conditions. To investigate the changes of microstructure and properties of hexanitrostilbene(HNS)/1,4-dioxane(Dioxane) solvate in the process of rapid desolvation, the desolvation way of in-situ pyrolysis to solvent by in-situ X-ray powder diffraction(XRD) made the solvate decompose and a preliminary study of the microstructure change and macro performance were performed. Results show that the desolvation of HNS/Dioxane solvate can be realized by in-situ XRD technique and the obtained HNS has microcrystal cluster and fine porous structure. Compared with conventional HNS, the surface area of desolvated HNS significantly increases from $1.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (raw HNS) to $3.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The value of characteristic drop height H_{50} of impact sensitivity decreases from 109.3 cm for raw HNS to 28.9 cm for desolvated HNS, and the value of energy required for initiation E_{50} of electrostatic spark sensitivity decreases from 0.896 J for raw HNS to 0.413 J for desolvated HNS. The value of explosion probability point P of friction sensitivity decreases from 36% for raw HNS to 12% for desolvated HNS, revealing that the fast desolvation method of explosive of the solvate not only can obtain micro/nano porous HNS but also can effectively improve the response to different stimuli.

Key words: hexanitrostilbene(HNS); HNS/Dioxane solvate; desolvate; microstructure; sensitivity

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.009