

文章编号: 1006-9941(2018)08-0638-07

FOX-7 在 DMSO-H₂O 二元混合体系中的结晶研究

刘璐^{1,2}, 刘才林¹, 杨海君¹, 郝世龙², 周小清², 李洪珍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: 为获得不同结晶条件对 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)晶体质量和形貌的影响规律, 实现对其晶体形态的控制, 使用 CrystalSCAN 多通道结晶仪, 采用浊度法测定了 20~95 °C, FOX-7 在二甲基亚砜(DMSO)、水(H₂O)及其二元混合溶剂中的溶解度以及在 DMSO/H₂O=2:1(体积比)混合溶剂中的介稳区宽度。采用降温法研究了 FOX-7 在多种结晶条件下的晶体形态, 并测试了晶体的机械感和热性能。结果表明, FOX-7 的溶解度随着温度的升高和二元混合溶剂中 DMSO 含量的增加而增加; 介稳区宽度随着温度的升高、降温速率的减小和搅拌速率的增大而变窄。降温结晶过程中, FOX-7 的晶体形态显著受溶剂比例、结晶起始温度和降温速率的影响, 在 50~80 °C, 降温速率不低于 2 °C·min⁻¹ 的条件下, 可得到长径比几乎相同、形貌规则的立方块状高品质 FOX-7 晶体, 并且粒径在 20~150 μm 内可控。同时, FOX-7 的晶体质量越好, 晶体颗粒密度越大, 热分解温度越高; FOX-7 的撞击感度都较低, 且受颗粒形貌影响小, 但摩擦感度受颗粒形貌影响较大, 其中长柱状晶体的摩擦感度最小, 片状晶体的最大。

关键词: 炸药; 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); 结晶; 二甲基亚砜(DMSO)

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018044

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)自 1998 年首次合成以来^[1], 其简单的合成工艺和优良的综合性能立即引起了各国含能材料工作者的关注。FOX-7 的晶体密度为 1.878 g·cm⁻³, 计算爆速 8870 m·s⁻¹, 爆压 34.0 GPa, 对撞击、火花、摩擦和冲击波刺激钝感, 是一种典型的高能低感含能材料, 可应用于不敏感弹药、推进剂、高安全型武器装药^[2-3]。为满足应用要求, 国内外的研究者采用降温、沉析、超声等结晶技术, 主要以二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、乙腈等有机溶剂为结晶体系, 控制 FOX-7 的形貌、粒径和质量, 得到的颗粒形状多为片状、棒状、块状、棱柱状和聚晶等结晶形态^[4-8], 晶体形貌控制还不十分理想, 粒度调控研究更少。另

外, 不同形貌的 FOX-7 感度相差很大^[9], 晶体特征对感度的影响规律也还不十分清楚。因此, 对 FOX-7 晶体形态的研究及优化控制具有重要的实际意义。结晶作为炸药应用前最后一道关键工序, 对其粒度、形貌以及晶体质量有重要的影响, 且与浇注、压装等装药工艺的流变性、成型性、安全性等密切相关, 进而影响武器系统中炸药部件的做功能力、力学、长储等性能。

为此, 在前期研究的基础上^[10], 本研究以 DMSO 和 H₂O 二元混合溶剂作为结晶体系, 系统研究了 FOX-7 在 DMSO、H₂O 以及两者混合溶剂中的溶解特性, 以及在 DMSO/H₂O=2:1(体积比)中的介稳区宽度及影响因素, 采用降温结晶法, 研究了溶剂比例、结晶起始温度、降温速率和搅拌速率对形貌和粒度的影响规律, 制备出形貌规则, 粒度在 20~150 μm 内可调的高品质 FOX-7 块状晶体。

2 理论模型

Apelblat 模型^[11-12]适用于溶剂或定组分混合溶剂中溶解度随温度变化的情形, 是分析溶解度和温度之间关系的常用模型。方程的形式如公式(1):

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (1)$$

收稿日期: 2018-02-12; 修回日期: 2018-03-19

网络出版日期: 2018-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助(11302199)

作者简介: 刘璐(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料研究。e-mail: 1281790481@qq.com

通信联系人: 李洪珍(1971-), 女, 研究员, 主要从事含能材料研究。e-mail: hongzhenli@caep.cn

引用本文: 刘璐, 刘才林, 杨海君, 等. FOX-7 在 DMSO-H₂O 二元混合体系中结晶研究[J]. 含能材料, 2018, 26(8): 638-644.LIU Lu, LIU Cai-lin, YANG Hai-jun, et al. Crystallization of FOX-7 in DMSO-H₂O Binary Mixed System[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Caiiao), 2018, 26(8): 638-644.

式中, A 、 B 和 C 是方程的拟合参数, 根据溶解度数据由最小二乘法拟合获得; x 为溶质在溶剂中的摩尔分率溶解度, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为温度, K 。

结晶介稳区宽度定义为溶液的溶解度曲线和超溶解度曲线之间的距离, 一般采用极限过冷度 (ΔT_{\max}) 来表示。

$$\Delta T_{\max} = T_1 - T_2 \quad (2)$$

式中, T_1 为溶解温度, $^{\circ}\text{C}$; T_2 为超溶解温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

FOX-7, 纯度 $\geq 99.29\%$, 中国工程物理研究院化工材料研究所提供; 二甲基亚砜 (DMSO), 分析纯, 购于天津致远化工试剂厂; 蒸馏水, 自制。

Crystal SCAN 多通道结晶系统 (E1320, United Kingdom He., Ltd.); 加热制冷循环装置 (Huber CC1-505wl vpc55, Germany) 精确度为 0.1°C ; 扫描电子显微镜 (FE-SEM, Ultra 55); 布鲁克 D8 先进 X 射线功率衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, 1.5418 \AA); METTLER 差示扫描量热仪; 粉末密度仪 (Accupyc11 1340); 轻落锤撞击感度测试仪 (BFH PEx); 轻摩擦感度测试仪 (FSKM 10L)。

3.2 溶解度与介稳区测定

采用浊度法^[13]测试溶解度。称量质量分别为 $0.012 \sim 4.0 \text{ g}$ FOX-7 和 16 mL DMSO 与 H_2O 的二元混合溶剂加入到 40 mL 反应器中, 安装好反应仪器。设置升温速率为 $0.2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 搅拌速率为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。随着温度升高, 浊度降低, 当浊度达到最小值且不再变化时, 记录此时的温度值为 T_1 , 此时的浓度为 T_1 时溶解度值。每个浓度值重复测试三次, 最后算出平均值。增加或减少 FOX-7 的用量可获得不同温度下的溶解度。

FOX-7 在二元混合溶剂 (DMSO/ H_2O =2:1) 中介稳区宽度的测试同溶解度的测试原理相同。基于 FOX-7 的溶解度数据, 在 T_1 达到溶解平衡时, 降低温度, 晶体析出, 在晶体刚刚析出时, 溶液浊度开始升高, 记录浊度开始升高时的温度为 T_2 , 得到介稳区宽度 ΔT_{\max} 。分别测试了降温速率 $0.5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 搅拌速率 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时温度对介稳区宽度的影响; 结晶起始温度 67°C , 搅拌速率 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时降温速率对介稳区宽度的影响; 结晶起始温度 59°C , 降温速率 $0.5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时搅拌速率对介稳区宽度的影响。每组实验平行测试三次, 最后算出平均值。

3.3 结晶实验

根据实验条件需要, 配制浓度为 $0.00234 \sim 0.15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 FOX-7 溶液, 加入到结晶器内, 升温到溶质全部溶解后并保温 30 min , 以 $0.5 \sim 5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率降温到 20°C , 析出晶体, 过滤、洗涤、干燥。最后对样品进行形貌、粒度、密度、感度和热分析测试。

3.4 性能测试

密度测试采用气体置换法, 精确测量晶体产品的体积, 然后用质量除以体积得到密度, 每组测试 3 次求平均值; 撞击感度采用轻落锤撞击感度测试仪 (BFH PEx) 进行测试, 样品量约为 10 mg , 每组测试次数为 5 次; 摩擦感度采用轻摩擦感度测试仪 (FSKM 10 L) 进行测试, 样品量约为 10 mg , 每组测试次数为 5 次; 热分析采用 METTLER 差示扫描量热仪进行测试, N_2 保护气氛下, 设置升温速率为 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品量约为 1 mg 。

4 结果与讨论

4.1 FOX-7 的晶体特征

为了确定在 FOX-7 的溶解度实验中是否发生了晶相转变, 对溶解度测试后的结晶产品进行了 XRD 测试, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 实验中使用的 FOX-7 属于 α 晶型且无晶型转变。

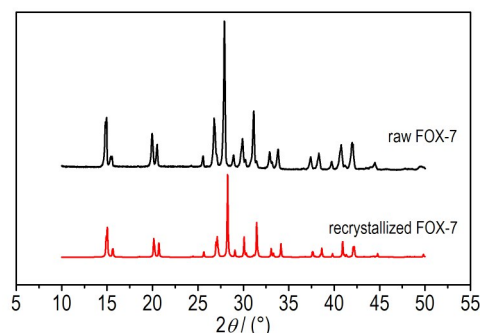


图 1 原料 FOX-7 与重结晶 FOX-7 的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of raw FOX-7 and recrystallized FOX-7

4.2 FOX-7 在 DMSO 和 H₂O 及其二元混合溶剂中的溶解特性

溶解度是描述溶质与溶剂间相互作用的基础^[14], 也是结晶实验选择溶剂、结晶方法和结晶条件的依据。图 2 为 FOX-7 在 DMSO、 H_2O 和二元混合溶剂 (DMSO/ H_2O) 不同比例中的溶解度曲线。由图 2 可见, FOX-7 在 DMSO 中的溶解度很大, 在 H_2O 中几乎

不溶,在二元混合溶剂(DMSO/H₂O)中随DMSO含量增加而增加,并且都有随温度的升高而增加的趋势。表1给出了Apelblat方程的拟合参数,可以看出它们的关联系数(R^2)都接近1,说明Apelblat方程对FOX-7在这些溶剂中的溶解度有很好的拟合效果,可以采用该模型预测FOX-7在其他温度下的溶解度数据。

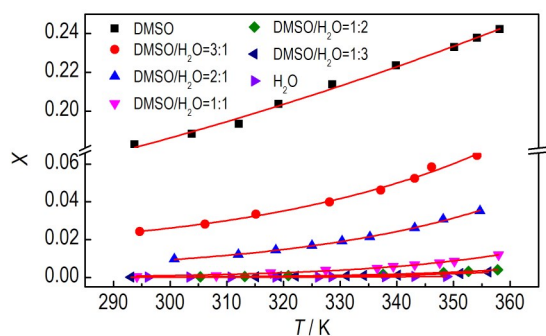


图2 FOX-7在不同溶剂中的溶解度曲线

Fig. 2 The solubility curves of FOX-7 in different solvents

表1 Apelblat方程拟合FOX-7溶解度数据的参数

Table 1 Parameters for the solubility of FOX-7 in different solvent fitted by Apelblat's equation

solvent	A	B	C	R^2
DMSO	-23.5138	643.1464	3.4520	0.9935
DMSO/H ₂ O=3:1	-155.9387	5786.0387	23.3186	0.9907
DMSO/H ₂ O=2:1	-157.4801	5143.4050	23.7835	0.9983
DMSO/H ₂ O=1:1	-83.6915	-169.5199	13.5597	0.9926
DMSO/H ₂ O=1:2	-159.3816	2942.2140	24.7697	0.9899
DMSO/H ₂ O=1:3	-98.0002	-442.1325	15.8829	0.9868
H ₂ O	-90.5919	-676.5524	14.5035	0.9909

Notes: A, B, C is the parameters of Apelblat. R^2 is the correlation coefficient.

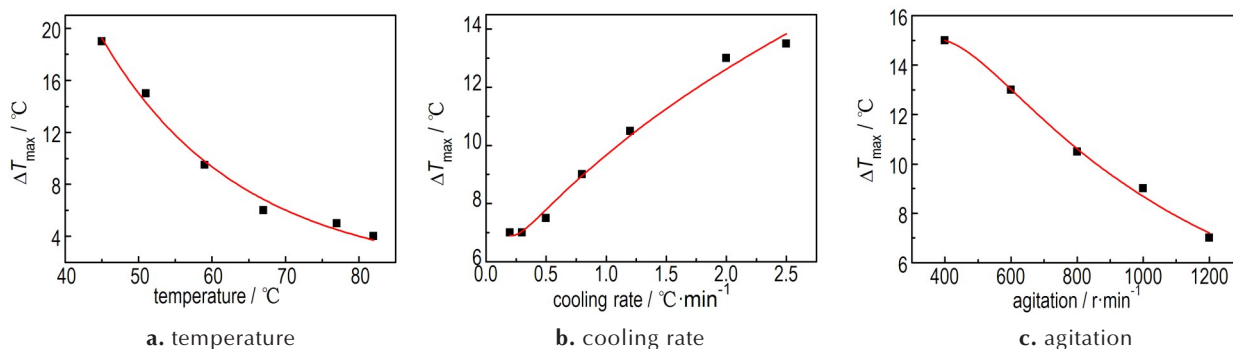


图3 FOX-7在DMSO/H₂O=2:1混合体系中介稳区宽度的影响因素及变化趋势

Fig. 3 Influencing factors and variable tendency for the metastable zone width of FOX-7 in DMSO/H₂O (2:1, vol.) mixed system

4.3 FOX-7在二元混合溶剂(DMSO/H₂O=2:1)中的介稳区宽度

考虑到FOX-7在DMSO纯溶剂中溶解度过大且温度系数较小,用于降温结晶时产品收率低,而二元混合溶剂(DMSO/H₂O=2:1)中的溶解度相对适中,且随温度变化明显,故可以作为FOX-7降温结晶的优选溶剂。图3给出了FOX-7在二元混合溶剂(DMSO/H₂O=2:1)中降温结晶时,温度、降温速率和搅拌速率对介稳区宽度的影响规律。

从图3a可以看出,在降温速率和搅拌速率保持不变时,当结晶温度从45℃升高到82℃,介稳区宽度从19℃减小到4℃;说明温度显著影响介稳区的宽度,温度越高,介稳区越窄。这是因为温度越高,溶液的浓度越大,分子碰撞的几率增加,体系越容易由饱和状态达到过饱和状态,从而容易产生自发成核,难以进行结晶的有效控制。从图3b可以看出,选取结晶起始温度和搅拌速率不变时,改变降温速率由0.3℃·min⁻¹增大到2.5℃·min⁻¹,介稳区宽度从7℃增大到13.5℃。说明随着降温速率的增加,介稳区宽度变宽,在达到过饱和状态时的温度区间比慢速降温时大很多。快速降温时,溶液在达到过饱和状态后还有一定弛豫时间,所以快速降温结晶会在温度达到成核状态时而不能立即成核,随后会容易爆发成核而得到小粒径的晶体。

从图3c可以看出,在结晶起始温度和降温速率不变时,改变搅拌速率由400r·min⁻¹增大到1200r·min⁻¹,介稳区宽度从15℃减小到7℃;这是由于随着搅拌速率增加,体系传热和传质速率增大,使分子间的碰撞几率增大,成核的时间提前。在实际的结晶过程中,搅拌速率太快消耗的动力成本大,而且晶体易破碎。搅拌速率太慢,不利于溶液的传热传质,因此选择800r·min⁻¹为最终降温结晶搅拌速率。

4.4 FOX-7 的结晶研究

4.4.1 DMSO/H₂O 混合溶剂的组成对 FOX-7 晶体形态的影响

在溶液中结晶,溶质与溶剂的相互作用影响各个晶面的生长速率从而影响晶体形貌^[15],因此选择合适的溶剂进行结晶对于提高晶体的产品质量与形貌非常重要。采用降温结晶法,所选溶剂不仅需要有一定的溶解度,而且随着温度的改变要有一定的溶解度变化区间。为了获得理想的晶体形貌,分别对 FOX-7 在 DMSO 和 H₂O 中进行了降温结晶,实验结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,在纯溶剂 DMSO 和 H₂O 中得到的结晶产品以长棒状为主,表面光滑,但是粒度分布不均匀。同时考虑到 FOX-7 在 DMSO 中溶解度过大,导致产率低;在 H₂O 中溶解度太小,形貌不规则,所以单

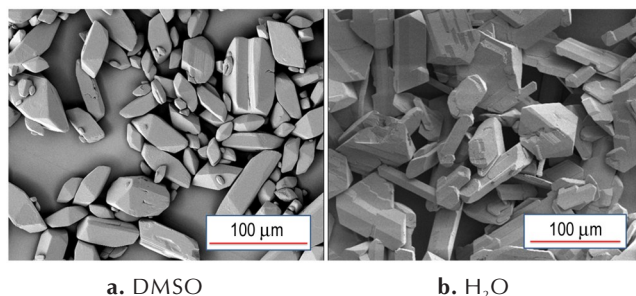


图 4 分别在 DMSO 和 H₂O 中降温结晶所得 FOX-7 样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of FOX-7 samples prepared by cooling crystallization in DMSO and H₂O respectively

一溶剂(DMSO 和 H₂O)不适合作为 FOX-7 降温结晶的优选溶剂。

在二元混合溶剂(DMSO/H₂O)中,由于水的加入使 FOX-7 在 DMSO 中的溶解度有所减小且随温度的变化更为明显。所以选择二元混合溶剂(DMSO/H₂O)为结晶溶剂考察对 FOX-7 的晶体形貌的影响。图 5 为 FOX-7 在不同比例的二元混合溶剂(DMSO/H₂O=3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3)中,结晶起始温度为 60 °C,降温速率 0.5 °C·min⁻¹,搅拌速率 800 r·min⁻¹ 时降温结晶的晶体形貌。由图 5 可以看出,随着混合溶剂中水含量的增加,晶体从块状逐渐变为不规整的长棒状,且晶体品质变差。FOX-7 不同晶面的生长速度受溶剂极性的影响显著,随溶剂极性的增加,FOX-7 不同晶面的生长速度发生显著差异,在 DMSO/H₂O 比例 2:1 和 1:1 范围内为粒度分布均匀的光滑块状。为了得到更加合适的结晶溶剂,进一步研究了 DMSO/H₂O 比例对形貌的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可得,随着水的含量增加,晶体由块状逐渐变为板状。在 DMSO/H₂O=2:1 时晶体形貌更好,为光滑立方体状。因此选择 DMSO/H₂O=2:1 作为 FOX-7 的最佳结晶溶剂,后面以此溶液来继续进行研究。

4.4.2 结晶起始温度对 FOX-7 晶体形态的影响

在二元混合溶剂(DMSO/H₂O=2:1)中,保持降温速率 0.5 °C·min⁻¹、搅拌速率 800 r·min⁻¹ 不变,分别研究了起始结晶温度(45, 51, 59, 67, 76, 82 °C)对

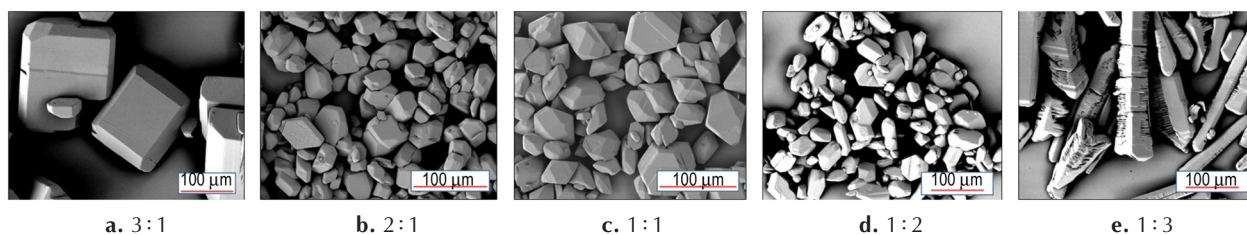


图 5 在混合溶剂 DMSO/H₂O 体积比为 3:1~1:3 范围内用降温结晶所得 FOX-7 样品的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of FOX-7 samples prepared by cooling crystallization in DMSO/H₂O(3:1~1:3, vol.) mixed solvent

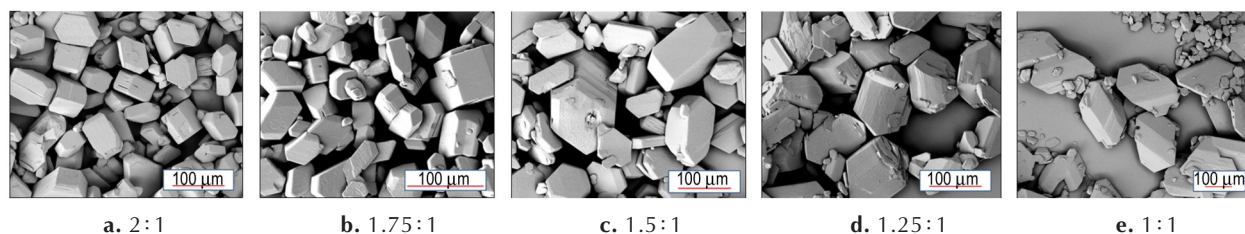


图 6 FOX-7 在混合溶剂 DMSO/H₂O 体积比为 2:1~1:1 范围内用降温结晶所得样品的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of FOX-7 samples prepared by cooling crystallization in DMSO/H₂O(2:1~1:1, vol.) mixed solvent

FOX-7的形貌与粒度的影响。图7给出了不同起始结晶温度时,FOX-7结晶的晶体形貌。由图7可知:从82℃开始,随着温度的下降,颗粒形貌由开始的较薄六边形片状,厚度逐渐增加,变为50~60℃间的立方块状,当温度进一步降低到50℃以下,晶体长径比逐渐增加,缺陷也显著增多,粒度大小更不均匀,因此,50~60℃为较优的结晶起始温度。这是因为过饱和度是结晶的推动力^[16],对晶体生长速率有着重要作用。不同温度下的溶液由于其溶质质量的不同达到过饱和的程度也不同,在较高温度时溶液因其高的过饱和度和,促使生长速度快的晶面生长更快,不同晶面的生长速率差异更大,最终使部分晶面消失,得到片状晶体。在较低温度下,过饱和度也显著下降,过饱和度对各个生长面的生长速度影响较小,因此晶体的大多数晶面的生长速率几乎相同,最终得到立方块状;当起始温度进一步降低,过饱和度更小,溶质的浓度更低,对

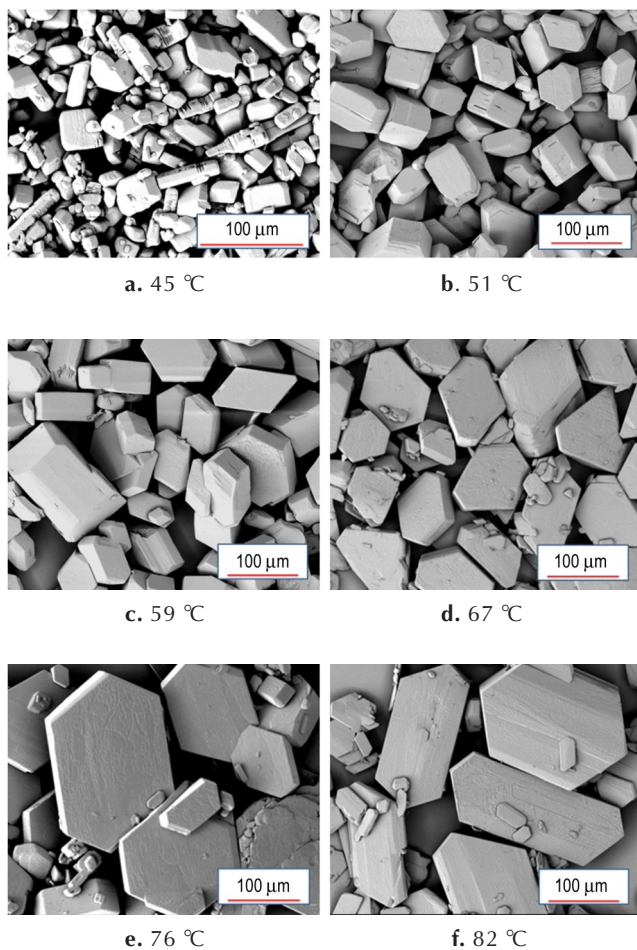


图7 不同起始温度下降温结晶所得FOX-7样品的SEM图
Fig. 7 SEM images of FOX-7 samples prepared by cooling crystallization at different starting crystallization temperatures

不同生长面的生长速率影响增大,因此,晶体长径比增加。当然,从高温下生长,由于浓度梯度大,更容易得到粒径大的晶体颗粒。

4.4.3 降温速率对FOX-7晶体形态的影响

降温结晶时,降温速率是决定晶体生长速度和质量的一个重要参数。在二元混合溶剂(DMSO/H₂O=2:1)中,保持搅拌速率均为800 r·min⁻¹,分别研究了结晶起始温度分别为76℃和59℃,降温速率(0.5,1,2,3,5℃·min⁻¹)对FOX-7颗粒形貌与粒度的影响。结果见图8和图9。由图8和图9可知:随着降温速率的增加,FOX-7晶体都由片状逐渐变为长径比几乎相同的块状或柱状体。分析认为:当降温速率较大时,晶体不同晶面的生长速度主要由动力学控制,生长速度几乎相同;而在低降温速率下,各个晶面的生长速度以热力学控制为主,不同晶面的生长速度差异很大,从而得到长径比显著不同的片状或板状颗粒。

当然不同的结晶起始温度对晶体形貌影响存在较大差异。当结晶起始温度较低时(59℃,颗粒的长径比变化不大,但粒径随降温速率的增加显著减小(图8),这是因为在此温度下降温结晶,体系的介稳区宽,降温速率对过饱和度的变化影响较小,缓慢降温成核速度慢,可得到大颗粒块状晶体;随着降温速率的增加,由于大量成核故得到小粒径块状光滑晶体。其中在0.5~3℃·min⁻¹内降温结晶可得到平均粒径100 μm的立方柱状晶体,5℃·min⁻¹降温得到平均粒径30 μm的立方柱状晶体。制备更大粒径的颗粒需要在更高温度下具有更高浓度的溶液中进行或采用添加晶种的方式实现。在较高的结晶起始温度下(76℃),过饱和度大且介稳区窄,降温时容易爆发成核,晶体质量稍次于低温结晶。此时缓慢降温,晶核生长主要受热力学控制,不同晶面的生长速率差异较大且得到充分生长,获得表面光滑的FOX-7大颗粒板状晶体;随着降温速率的增加,不同晶面的生长速率受动力学控制而差别不大,且易爆发成核,最后都长为粒径较小的块状或宝石状晶体(图9)。

4.5 FOX-7的晶体特征对性能的影响

选取长柱状、片状、棱柱和块状四种不同形貌的晶体产品(图4b,图7e,图9d,图9e),分别对其粉末密度、感度和热性能进行分析,结果见表2和图10。由图10和表2可知,晶体粉末密度与第一个热分解峰温有很好的 consistency,顺序为:块状>棱柱状>片状>长柱状。说明FOX-7晶体质量越好,晶体密度越大,分解

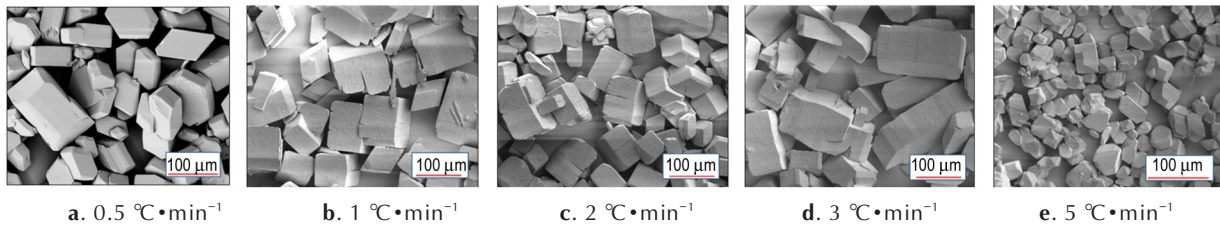


图 8 结晶起始温度为 59 °C 时不同降温速率对 FOX-7 晶体形貌的影响

Fig. 8 Effect of different cooling rates on the the crystal morphology of FOX-7 at starting crystallization temperature of 59 °C

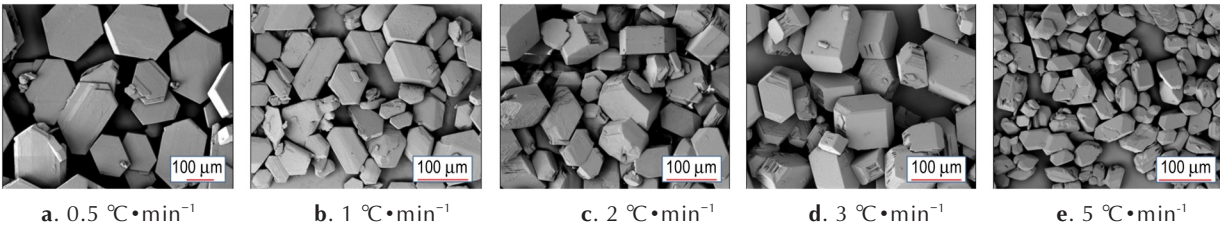


图 9 结晶起始温度为 76 °C 时不同降温速率对 FOX-7 晶体形貌的影响

Fig. 9 Effect of different cooling rates on the the crystal morphology of FOX-7 at starting crystallization temperature of 76 °C

表 2 不同形貌 FOX-7 晶体的密度和机械感度

Table 2 The density and mechanical sensitivity of FOX-7 crystals with different morphology

morphology	density / g·cm ⁻³	impact sensitivity / J	friction sensitivity / N
columnar-like	1.8502	>20	360
plate-like	1.8664	>20	216
prismatic-like	1.8729	>20	240
bulk-like	1.8764	>20	216

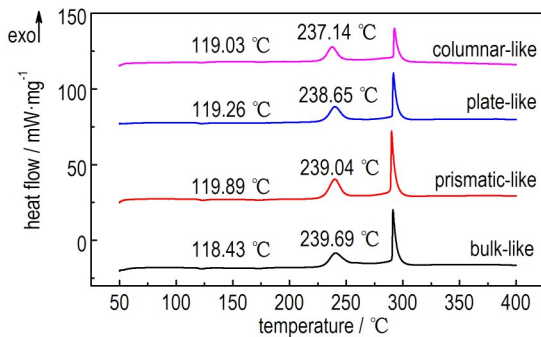


图 10 不同形貌 FOX-7 晶体的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curves of FOX-7 crystals with various morphology

温度也越高,热安定性越好。感度测试表明:FOX-7 的撞击感度都很低,受颗粒形貌的影响较小,但摩擦感度随颗粒形貌的不同差异较大,其中以长柱、棱柱状的摩擦感度较低,片状、块状的摩擦感度较高。其原因可能是:摩擦感度除与炸药分子结构有关外,还与颗粒强度有关。这与已经报道的 FOX-7 晶体形貌对感度的影响^[4]一致。

5 结论

(1) FOX-7 在二元混合溶剂(DMSO/H₂O)中的溶解度随温度的升高和 DMSO 浓度的增加而升高。在相同温度下溶解度的大小顺序为: DMSO > (DMSO/H₂O=3:1 > 2:1 > 1:1 > 1:2 > 1:3) > H₂O。FOX-7 的晶体形态随着混合溶剂中水含量的增加,晶体从块状逐渐变为不规整的长棒状,且晶体品质变差,粒度也依次变小,其中 DMSO/H₂O 比例在 2:1 和 1:1 范围内可得到粒度分布均匀的光滑块状颗粒。

(2) FOX-7 在二元混合溶剂(DMSO/H₂O=2:1)中的介稳区宽度随着温度的升高、降温速率的减小和搅拌速率的增大而变窄。在此溶剂体系中进行降温结晶,FOX-7 晶体形态显著受到结晶起始温度和降温速率的影响。在 50~80 °C 范围内,降温速率不低于 2 °C·min⁻¹ 的条件下,可得到长径比几乎相同的形貌规则的立方块状的高品质 FOX-7 颗粒,并且粒径在 20~150 μm 内可控。

(3) 感度和热分析表明:晶体质量越好,晶体密度越大,热分解温度越高,热安定性越好。FOX-7 的撞击感度都很低,且受颗粒形貌的影响较小,但摩擦感度随颗粒形貌的不同差异较大,其中以长柱、棱柱状的摩擦感度较低,片状、块状的摩擦感度较高。

参考文献:

- [1] Latypov N V, Bergman J, Langlet A, et al. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*,

- 1998, 54(38): 11525-11536.
- [2] 周诚,黄新萍,周彦水,等.FOX-7的晶体结构和热分解特性[J]. 火炸药学报, 2007,30:60-63.
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007,30:60-63.
- [3] 蔡华强,舒远杰,郁卫飞,等.1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的研究进展. 含能材料. 2004,12(2):124-128.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Research development of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 124-128.
- [4] Ahn J H, Kim J K, Kim H S, et al. Solubility of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene in *N,N*-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and *N*-methyl-2-pyrrolidone [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, (54): 3259-3260.
- [5] Ulrich T, Indra F, Kerstin H, et al. Crystallization of 1, 1-diamino-2, 2-dinitro-ethylene (FOX-7) [C]//35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2004.
- [6] 周诚,黄靖伦,王伯周,等.溶剂对FOX-7晶体相变和热性能的影响[J]. 火炸药学报, 2016,(39): 19-22.
ZHOU Chen, HUANG Jing-lun, WANG Bo-zhou, et al. Effects of solvent on phase transitions and thermal properties of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39: 19-22.
- [7] Shim H M, Kim H S, Koo K K. Molecular modeling on supersaturation-dependent growth habit of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015,15(4):1833-1842.
- [8] 任晓婷,叶丹阳,丁宁,等.溶剂效应对FOX-7晶体形貌影响的分子动力学模拟研究[J]. 兵工学报, 2015,36:272-278.
REN Xiao-ting, YE Dan-yang, DING Ning, et al. A molecular dynamics simulation of effects on the crystal morphology of FOX-7[J]. *Acta Armamentarii*, 2015,36:272-278.
- [9] 周群,陈智群,郑朝民,等.FOX-7晶体形貌对感度的影响[J]. 火炸药学报, 2014,37:67-76.
ZHOU Qun, CHEN Zhi-qun, ZHENG Chao-min, et al. Effects of morphology of FOX-7 crystals on its sensitivity[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014,37:67-76.
- [10] Liu L, Li H Z, Chen D, et al. Solubility of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene in different pure solvents and binary mixtures (dimethyl sulfoxide + water) and (*N,N*-dimethylformamide + water) at different temperatures [J]. *Fluid Phase Equilibria*. 2018,460: 95-104.
- [11] Apelblat A, Manzurola E. Solubilities of magnesium, calcium, barium, cobalt, nickel, copper, and zinc acetate in water from $T = (278.15 \text{ to } 348.15) \text{ K}$ [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1999,31: 85-91.
- [12] Manzurola E, Apelblat A. Solubilities of L-glutamic acid, 3-nitrobenzoic acid, *p*-toluic acid, calcium-L-lactate, calcium gluconate, magnesium-DL-aspartate, and magnesium-L-lactate in water [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002, 34: 1127-1136.
- [13] 布汝朋,周小清,李洪珍,等.LLM-105在二甲基亚砷中的结晶介稳区研究[J]. 含能材料, 2017,25(6): 479-485.
BU Ru-peng, ZHOU Xiao-qing, LI Hong-zhen, et al. Study on metastable zone of LLM-105 in dimethyl sulfoxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6): 479-485.
- [14] Kim D Y, Kim K J. Correlation between quantity of defect and supersaturation in RDX crystallization using γ -butyrolactone and water as solvent [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010,(88):1461-1466.
- [15] Kim D Y, Kim K J, Kim H S. Semi-quantitative study on the inclusion in cooling crystallization of RDX using various solvents [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010,(35): 38-45.
- [16] 陈建新. 氢化可的松结晶过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
CHEN Jian-xin. A study on crystallization process of hydrocortisone [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.

Crystallization of FOX-7 in DMSO-H₂O Binary Mixed System

LIU Lu^{1,2}, LIU Cai-lin¹, YANG Hai-jun¹, HAO Shi-long², ZHOU Xiao-qing², LI Hong-zhen²

(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: To obtain the influence rule of different crystallization conditions on the quality and morphology of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) crystals and realize the control of its crystal morphology, the solubility of FOX-7 in dimethyl sulfoxide (DMSO), water (H₂O) and its binary mixed solvent in the range of 20-95 °C and the metastable zone width of binary solvent mixtures DMSO/H₂O=2:1 (in volume ratio) were measured by turbidimetric method using a CrystalSCAN multi-channel crystallizer. The crystal morphology of FOX-7 under various crystallization conditions was investigated by cooling method, and the mechanical sensitivity and thermal performance of FOX-7 were tested. Results show that the solubility of FOX-7 increases with the increase of temperature and DMSO content in binary mixed solvent. The width of metastable zone becomes narrower with the increase of temperature, decrease of cooling rate and increase of stirring rate. In the process of cooling crystallization, the crystal morphology of FOX-7 is significantly affected by solvent ratio, starting temperature and cooling rate of crystallization. In the range of 50-80 °C, at the cooling rate of higher than 2 °C·min⁻¹, the cube-like high-quality FOX-7 crystal with almost the same aspect ratio and regular morphology can be obtained, and particle size is controllable in the range of 20-150 μm. At the same time, the better crystal quality of FOX-7, the higher crystal density and the higher thermal decomposition temperature. The impact sensitivity of FOX-7 is lower and small affected by the crystal morphology, but the friction sensitivity is greatly affected by particle morphology, the frictional sensitivity value of columnar-like crystals is the smallest and that of plate-like crystals is the largest.

Key words: explosive; 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7); crystallize; dimethyl sulfoxide (DMSO)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018044