

文章编号:1006-9941(2021)12-1182-04

TNB/1,4-DNI 共晶炸药的制备与表征

乔申^{1,2},杨宗伟²,李洪珍²,于雁武¹,刘玉存¹,王建华¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 采用溶剂挥发法制备获得 1,3,5-三硝基苯/1,4-二硝基咪唑(TNB/1,4-DNI)共晶炸药,通过单晶 X 射线衍射表征共晶结构,其晶体属于正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群,晶胞参数: $a=6.4068(5) \text{ \AA}$, $b=10.4569(8) \text{ \AA}$, $c=20.7164(17) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $\rho=1.776 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=4$ 。采用差示扫描量热法(DSC)分析其热性能,结果表明其熔点为 $84.4 \text{ }^\circ\text{C}$,明显低于单组份 TNB($123.5 \text{ }^\circ\text{C}$)和 1,4-DNI($91 \text{ }^\circ\text{C}$)的熔点,且 TNB/1,4-DNI 共晶炸药经熔融冷却能够重新形成纯共晶炸药。采用经验氮当量法计算得到 TNB/1,4-DNI 共晶炸药的爆速为 $7704 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 26.08 GPa ,明显优于常用熔铸炸药 TNT 的爆轰性能。因此,TNB/1,4-DNI 共晶炸药可作为一种新型熔铸炸药。

关键词: 共晶炸药;1,3,5-三硝基苯(TNB);1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI);制备;结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021170

1 引言

共晶含能材料(CCEMs)^[1-3]主要是指两种或两种以上中性炸药分子通过分子间非共价键作用(氢键、 π 堆积作用和范德华力),以一定比例微观结合在同一晶格,形成具有特定结构和性能的多组分晶体。近年来,国内外学者把共晶技术从药物领域引入含能材料领域,开展共晶含能材料研究,从分子尺度调控炸药性能。共晶含能材料显著特征在于通过氢键或其它方向性的非共价键形式连接两种炸药分子,在不破坏分子本身结构的同时达到修饰目标炸药分子的物理化学等方面的性质。因此,共晶含能材料作为一种相对有效的性能调控方式,能够有效克服原炸药的缺陷,并赋予炸药不同于机械混合物的新性能^[4-9]。

近年来,国内外相关研究者已成功研发出多种系列共晶炸药,如六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[4-6]、

苯并氧化呋咱(BTF)^[7-8]和 1,3,5-三卤素-2,4,6-三硝基苯(TXTNB,其中 X 为 Cl、Br 和 I 等元素)^[9]等系列共晶炸药,结果表明共晶的形成,能够有效实现调节炸药的理化性能、热分解行为、安全性和爆轰性能,如密度、熔点、分解温度、感度、爆速和爆压等。目前,共晶含能材料已逐渐发展成为含能材料合成与性能调控一体化新策略,是当前国内外含能材料领域研究热点之一。

鉴于共晶炸药调控性能的优势,本研究通过共晶策略合成低熔点炸药。1,3,5-三硝基苯(TNB)^[10]作为一种常用的商业采矿和军事用途的炸药,具有价格低廉和感度低等优点,与 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)化学结构类似,其能量略高于 TNT(TNT: $7000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 20.59 GPa ; TNB: $7270 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 22.37 GPa)^[11],但熔点却偏高(TNT: $80.54 \text{ }^\circ\text{C}$; TNB: $122.88 \text{ }^\circ\text{C}$)^[11],不适合作为熔铸炸药载体。1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)常用作高能炸药的中间体^[12],其能量(1,4-DNI: $8270 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 29.56 GPa)^[6]高于 TNT 和 TNB,但熔点(1,4-DNI: $91 \text{ }^\circ\text{C}$)^[6]略高于 TNT。受共晶技术调控炸药性能的启发^[13-15],若能通过共晶技术,将 TNB 与 1,4-DNI 通过氢键等非共价键的作用结合在同一晶格中,形成一种具有独特结构的共晶炸药,有望在不削弱能量的同时,降低 TNB 熔点,为熔铸炸药提供一种新型载体。

本研究采用溶剂挥发法制备 TNB/1,4-DNI 共晶

收稿日期: 2021-06-23; 修回日期: 2021-08-19

网络出版日期: 2021-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助(21975233)

作者简介: 乔申(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料晶体改性研究。e-mail: 840446040@qq.com

通信联系人: 王建华(1977-),女,副教授,主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail: wjh522996@163.com

引用本文: 乔申,杨宗伟,李洪珍,等. TNB/1,4-DNI 共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料,2021,29(12):1182-1185.

QIAO Shen, YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, et al. Preparation and Characterization of a TNB/1,4-DNI Cocrystal Explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(12):1182-1185.

炸药,通过单晶X射线衍射仪(SXRD)确定其单晶结构,采用差示扫描量热法(DSC),并结合粉末X射线衍射(PXRD)对其热性能进行表征分析。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:TNB,99%,AR,东京化成工业株式会社;1,4-DNI,中北大学;无水乙醇,AR,天津科密欧化学试剂。

仪器:分析天平(METTLER TOLEDO AL204);磁力搅拌器(Heidolph MR Hei-MIX 5);差示扫描量热仪(TGA/DSC,METTLER TOLEDO STAR° system),单晶X射线衍射仪(Bruker APEX-II-CCD);粉末X射线衍射仪(Bruker D8 Advanced)。

2.2 TNB/1,4-DNI 共晶炸药的制备

溶剂挥发法制备:将213 mg TNB和158 mg 1,4-DNI溶解于20 mL无水乙醇,过滤后将溶液放置35 °C恒温培养箱,缓慢挥发溶剂,大约一周后从溶液析出淡黄色棒状TNB/1,4-DNI共晶炸药。

2.3 表征测试方法

单晶结构表征:通过Bruker APEX-II-CCD衍射仪以石墨单色化的Mo-K α 射线衍射收集晶体数据,温度130 K,使用OLEX软件对衍射数据进行处理,使用SHELXS2对单晶结构进行求解和细化,最终确定其单晶结构;粉末衍射表征:采用Bruker D8 Advanced衍射仪,以Cu-K α 为辐射源进行数据收集,电压40 kV,扫描范围为5°~50°,扫描速率0.02°/0.2 s;粉末衍射图谱模拟:将单晶结构文件导入Materials Studio软件中,采用软件中Reflex模块对晶体进行模拟得的单晶模拟粉末衍射图谱,具体扫描范围和扫描速率参数与实验时测试参数一致;热性能表征:采用差示扫描量热仪进行热分解性能分析,温度区间为50~350 °C,升温速率为在10 °C·min⁻¹,氮气流为60 mL·min⁻¹,氧化铝坩埚,试样质量不超过2.0 mg。

3 结果与讨论

3.1 TNB/1,4-DNI 共晶晶体结构

单晶晶体结构表明(图1a),TNB/1,4-DNI共晶炸药是由单组份的TNB和1,4-DNI以摩尔比1:1结合形成,共晶的最小非对称单元由一个TNB分子和一个1,4-DNI分子组成,共晶为正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群,晶胞参数: $a=6.4068(5)$ Å, $b=10.4569(8)$ Å,

$c=20.7164(17)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=1.3879(19)\times 10^3$ nm³, $Z=4$, $\rho=1.776$ g·cm⁻³, $F(000)=752$, $wR_1=0.0971$, $wR_2=0.1019$ 。进一步分析共晶的堆积方式可以看出,TNB分子和1,4-DNI分子以层状堆积在一起,一层TNB分子和一层1,4-DNI分子交差层状排列,且TNB分子和1,4-DNI分子之间形成了氢键,氢键类型为C—H...O氢键,而且在层状排列的结构中层与层之间也存在 π 堆积作用,具体两种分子间的主要相互作用见图1b和图1c。也就是在氢键和 π 堆积的共同作用下使得两种单组份形成的共晶在性能上有别与单组份。

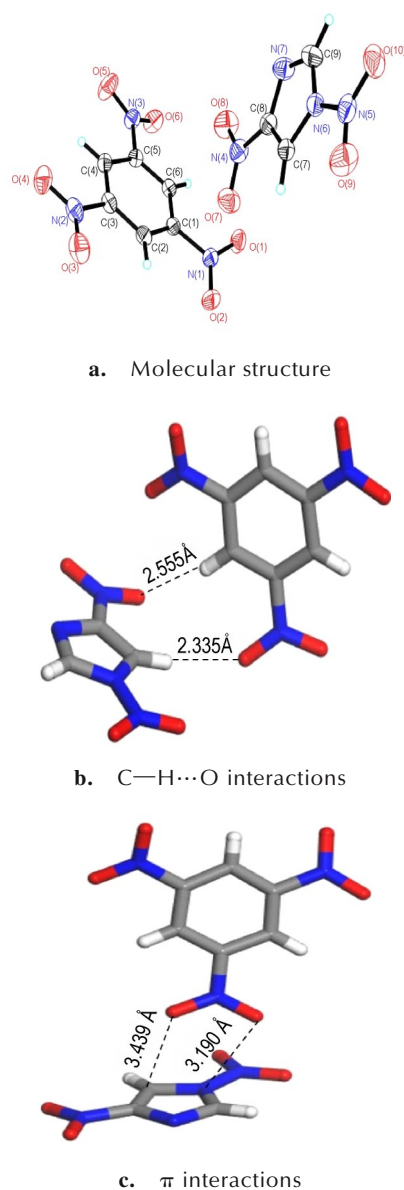


图1 TNB/1,4-DNI共晶分子结构和共晶主要分子间作用力
Fig.1 Molecular structure of the TNB/1,4-DNI cocrystal and main intermolecular interactions of cocrystal

3.2 TNB/1,4-DNI共晶炸药的热性能

TNB/1,4-DNI共晶炸药、TNB和1,4-DNI的DSC曲线如图2所示,三者的DSC曲线存在明显的区别。TNB的DSC曲线只在123.5℃处表现出一个尖锐的吸热峰,对应TNB的熔点。1,4-DNI的DSC曲线在91℃时表现出一个尖锐而窄的吸热峰,对应1,4-DNI的熔点,在166℃处存在一个强而尖锐的放热峰,对应1,4-DNI的热分解过程中第一次热分解峰温,而在298℃又出现一个较弱的放热峰,代表的是1,4-DNI第一次热分解后发生了二次热分解反应。而TNB/1,4-DNI共晶炸药DSC曲线在84.4℃时表现出一个尖锐而窄的吸热峰,对应该共晶的熔点,在170℃处存在一个强而尖锐的放热峰,对应该共晶的热分解峰温。通过共晶的形成,组份熔点发生突变,该共晶熔点低于单组份,接近TNT熔点。另外,将熔化后的共晶冷却凝固,借助粉末衍射进一步分析,结果如图3所示。比较PXRD谱图(图3)发现,该凝固后的粉体其PXRD谱图与用单晶结构在Materials Studio软件中模拟得到

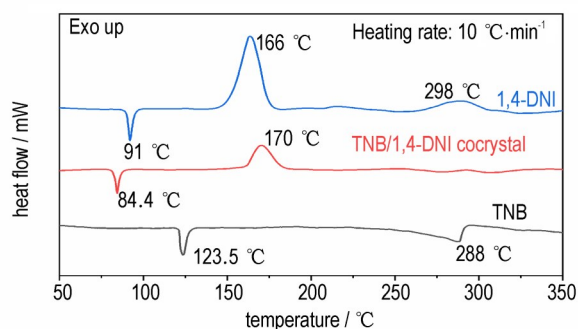


图2 TNB/1,4-DNI共晶炸药、TNB及1,4-DNI的DSC曲线
Fig.2 DSC curves of the TNB/1,4-DNI cocrystal explosive, TNB and 1,4-DNI

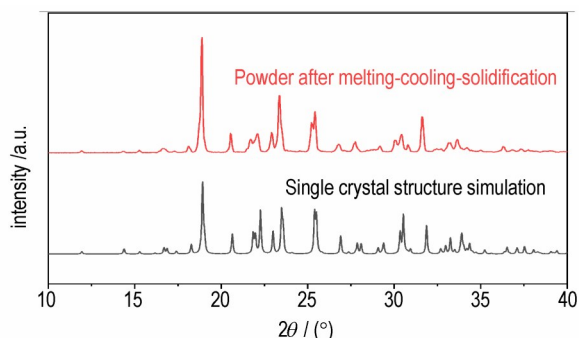


图3 TNB/1,4-DNI共晶炸药经熔融-冷却-凝固后的粉末衍射图和基于单晶结构的模拟衍射图
Fig.3 Powder diffraction pattern of TNB/1,4-DNI cocrystal explosive after melting-cooling-solidification and simulated diffraction pattern based on single crystal structure

的PXRD完全匹配,说明该凝固粉体也是共晶,进一步表明该共晶经熔融-冷却-凝固后仍然可以重新形成纯共晶,因此,TNB/1,4-DNI共晶炸药有望成为一种新的熔铸炸药载体。

3.3 TNB/1,4-DNI共晶炸药的爆轰性能

为了评估TNB/1,4-DNI共晶炸药的爆轰性能,采用经验氮当量法^[16]对共晶炸药、形成共晶炸药的单组份炸药和TNT的爆轰性能进行预测,结果见表1。表1结果显示,TNB/1,4-DNI共晶炸药的爆速和爆压分别为7704 m·s⁻¹和26.08 GPa,明显高于TNB(7277 m·s⁻¹, 22.40 GPa)和常用熔铸炸药TNT(6910 m·s⁻¹, 19.91 GPa),表明共晶结构的形成能够有效调节炸药爆轰性能。

表1 炸药爆轰性能预测

Table 1 Predicted detonation performances of explosives

| sample | detonation velocity / m·s ⁻¹ | detonation pressure / GPa |
|-----------|---|---------------------------|
| TNB | 7277 | 22.40 |
| 1,4-DNI | 8228 | 29.38 |
| Cocrystal | 7704 | 26.08 |
| TNT | 6910 | 19.91 |

4 结论

(1)通过溶剂挥发法制备出摩尔比为1:1的TNB/1,4-DNI共晶炸药,该共晶炸药属于正交晶系, $P2_12_1$ 空间群,晶体密度 $\rho=1.776 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,该共晶主要通过C—H...O氢键和 π 堆积作用形成。

(2)TNB/1,4-DNI共晶炸药的熔点为84.4℃,且熔化冷却后仍然能够重新形成该共晶,且TNB/1,4-DNI共晶炸药的爆速爆压理论预测值分别为7704 m·s⁻¹和26.08 GPa,明显优于常用熔铸炸药TNT,有望作为一种新型熔铸炸药载体,其具体的性能有待后续做进一步评估。

参考文献:

- [1] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960–8963.
- [2] BENNION J C, MATZGER A J. Development and evolution of energetic cocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(7): 1699–1710.
- [3] BOND A D. What is a co-crystal?[J]. *Cryst Eng Comm*, 2007, 9(9): 833–834.
- [4] 杨宗伟, 张艳丽, 李洪珍, 等. CL-20/TNT共晶炸药的制备、结构与性能[J]. *含能材料*, 2012, 20(6): 674–679.

- YANG Zong-wei, ZHANG Yan-li, LI Hong-zhen, et al. Preparation, structure and properties of CL-20/TNT cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 674-679.
- [5] 王玉平, 杨宗伟, 李洪珍, 等. CL-20/DNB 共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 554-555.
- WANG Yu-ping, YANG Zong-wei, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of CL-20/DNB cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 554-555.
- [6] TAN Y, YANG Z, WANG H, et al. High energy explosive with low sensitivity: A new energetic cocrystal based on CL-20 and 1,4-DNI [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(8): 4476-4482.
- [7] ZHANG H, GUO C, WANG X, et al. Five energetic cocrystals of BTF by intermolecular hydrogen bond and π -stacking interactions [J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(2): 679-687.
- [8] 马媛, 郝世龙, 李洪珍, 等. BTF-DNAN 共晶炸药制备与性能(英)[J]. 含能材料, 2015, 23(12): 1228-1230.
- MA Yuan, HAO Shi-long, LI Hong-zhen, et al. Preparation and performance of BTF-DNAN cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(12): 1228-1230.
- [9] BENNION J C, VOGT L, TUCKERMAN M E, et al. Isostructural cocrystals of 1,3,5-trinitrobenzene assembled by halogen bonding [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(8): 4688-4693.
- [10] JETTI R, BOESE R, THALLAPALLY P K, et al. Five New Pseudopolymorphs of sym-Trinitrobenzene [J]. *Crystal Growth & Design*, 2003, 3(6): 1033-1040.
- [11] GUO C, ZHANG H, WANG X, et al. Study on a novel energetic cocrystal of TNT/TNB [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(3): 1351-1357.
- [12] 杨利, 高福磊, 凡庆涛, 等. 咪唑类含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 374-379.
- YANG Li, GAO Fu-lei, FAN Qing-tao, et al. Progress in imidazolium-based energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 374-379.
- [13] 马媛, 黄琪, 李洪珍, 等. TNT/TNCB 共晶炸药的制备及表征[J]. 含能材料, 2017, 25(1): 86-88.
- MA Yuan, HUANG Qi, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of TNT/TNCB cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 86-88.
- [14] 王灏静, 马媛, 李洪珍, 等. ADN/18C6 共晶制备与表征[J]. 含能材料, 2018, 26(6): 545-548.
- WANG Hao-jing, MA Yuan, LI Hong-zhen, et al. Preparation and characterization of ADN/18C6 cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 545-548.
- [15] BELLAS M K, MATZGER A J. Achieving balanced energetics through cocrystallization [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(48): 17185-17188.
- [16] 胡荣祖, 姚二岗, 马海霞, 等. 预测接近 Kamlet-Jacobs 方程结果的 CHNO 炸药的爆速和爆压的经验氮当量方程(英)[J]. 含能材料, 2015, 23(12): 1243-1244.
- HU Rong-zu, YAO Er-gang, MA Hai-xia, et al. The empirical nitrogen equivalent equations for predicting the detonation velocity and detonation pressure of CHNO explosives with approaching the results of Kamlet-Jacobs equations [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(12): 1243-1244.

Preparation and Characterization of a TNB/1,4-DNI Cocrystal Explosive

QIAO Shen^{1,2}, YANG Zong-wei², LI Hong-zhen², YU Yan-wu¹, LIU Yu-cun¹, WANG Jian-hua¹

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: A 1,3,5-trinitrobenzene /1,4-dinitroimidazole (TNB/1,4-DNI) cocrystal explosive was prepared by solvent evaporation. The crystal structure was characterized by single crystal X-ray diffraction analysis. Results shows that the cocrystal crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with crystal parameters of $a = 6.4068(5) \text{ \AA}$, $b = 10.4569(8) \text{ \AA}$, $c = 20.7164(17) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $\rho = 1.776 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z = 4$. The differential scanning calorimetry (DSC) was used to analyze the thermal properties of the TNB/1,4-DNI cocrystal explosive. The melting point is $84.4 \text{ }^\circ\text{C}$, which is significantly lower than that of both TNB ($123.5 \text{ }^\circ\text{C}$) and 1,4-DNI ($91 \text{ }^\circ\text{C}$). The TNB/1,4-DNI cocrystal explosive can be re-formed into pure cocrystal explosive after melting and cooling. The detonation velocity and pressure of TNB/1,4-DNI cocrystal explosive were also calculated to be $7704 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 26.08 GPa by the empirical nitrogen equivalent equations, which are significantly higher than those of the commonly used melt-cast explosive TNT. Therefore, TNB/1,4-DNI cocrystal explosive could be used as a new type of melt-cast explosive.

Key words: cocrystal explosive; 1,3,5-trinitrobenzene (TNB); 1,4-dinitroimidazole (1,4-DNI); structure; preparation

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021170

(责编:王馨逸)