

文章编号: 1006-9941(2017)01-0086-03

TNT/TNCB 共晶炸药的制备及表征

马媛^{1,2}, 黄琪², 李洪珍², 谭碧生², 刘玉存¹, 杨宗伟²

(1. 中北大学化工与环境学院, 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: 采用溶液共结晶法制得 2,4,6-三硝基甲苯/2,4,6-三硝基氯苯(TNT/TNCB)共晶炸药,采用 X 射线单晶衍射表征了其结构,该晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数: $a=2.1148(5)$ nm, $b=0.60974(14)$ nm, $c=1.4968(4)$ nm, $\alpha=90^\circ$, $\beta=110.374(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1.8093(7)$ nm³, $Z=4$ 。采用差示扫描量热法分析了共晶炸药的热性能,并测定了其撞击感度,结果表明,该共晶炸药熔点为 72.7 °C, $H_{50}=92.9$ cm,均低于 TNT 与 TNCB。运用密度泛函理论方法及 Kamlet-Jacobs 方程计算得到 TNT/TNCB 共晶炸药的爆速为 7508 m/s,爆压为 24.52 GPa。

关键词: 2,4,6-三硝基甲苯/2,4,6-三硝基氯苯(TNT/TNCB); 共晶炸药; 制备; 晶体结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.014

1 引言

目前,共晶炸药已逐步成为构筑新型含能材料并调控其性能的一种新策略,对含能材料的发展具有重要意义^[1-4]。同时,追寻具有高能低感特性的新型低熔点炸药作为熔铸炸药载体已成为国内外研究者关注的焦点^[5-6]。2,4,6-三硝基甲苯(TNT)具有熔点低、价格低、撞击感度低等优点,故以其为载体的熔铸炸药在军用混合炸药中占有很大比例。然而,TNT 能量偏低,严重制约了其在含能材料领域的发展和应用^[7]。2,4,6-三硝基氯苯(TNCB)能量、感度均高于 TNT,熔点接近于 TNT,常用作合成高能炸药的中间体^[8]。受共晶炸药调控性能的启发^[9-10],若能通过共晶技术使低感度的 TNT 与高能量的 TNCB 在分子水平上通过非共价键结合在同一晶格中,形成具有独特结构的共晶炸药,则有望在提高 TNT 能量的同时保持其低熔点与低感度特性,从而获得高能、低感及低熔点炸药以取代 TNT 作为新的熔铸炸药载体。

基于此,本研究采用溶液共结晶的方法,制得 TNT/

TNCB 共晶炸药。采用四圆单晶衍射仪(SXRD)表征了其结构,运用差示扫描量热仪(DSC)分析了其热性能,并测试了样品感度(H_{50}),预估了其爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

TNT,99%,AR,东方化学工业公司,TNCB,99%,AR,成都格雷西亚化学技术有限公司,无水乙醇,AR,天津市化学试剂厂。

荷兰 ENRAFNON US CAD 4 型四圆单晶 X-射线衍射仪;美国 TA 公司 Q-100 型差示扫描量热仪;ML-1 型撞击感度仪。

2.2 TNT/TNCB 共晶炸药的制备

将 10 mmol 的 TNT 与等摩尔数的 TNCB 溶于 100 mL 无水乙醇中,得到炸药溶液。取上述溶液 100 mL,置于 30 °C 恒温培养箱,缓慢挥发溶剂,一周左右即可得到淡黄色柱状共晶炸药及其单晶。

2.3 DSC 测试

分别将 1 mg TNT、1 mg TNCB、1 mg TNT/TNCB 共晶样品置于敞口铝坩埚内,流动氮气气氛,流速 20 mL·min⁻¹,以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率从 50 °C 升至 300 °C,从而得到三种物质的热性能数据。

2.4 撞击感度测试

TNT/TNCB 共晶炸药及相应组分的撞击感度参照 GJB-772A-1997,《炸药试验方法》方法 601.2 的规定进行测试:药量(30±1) mg,落锤质量 5 kg,环境

收稿日期: 2016-07-23; 修回日期: 2016-11-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(批准号: No. 11402236)

作者简介: 马媛(1989-),女,硕士研究生,主要从事含能材料晶体的制备与改性研究。e-mail: my04free@163.com

通信联系人: 刘玉存(1961-),男,教授,主要从事新型含能材料的合成、制备及应用研究。e-mail: lyc2ct@vip.sina.com

杨宗伟(1982-),男,副研究员,主要从事含能材料晶体改性研究。

e-mail: yzw_019@163.com

温度 10 ~ 35 °C, 相对湿度不大于 80%。

3 结果与讨论

3.1 共晶的晶体结构

共晶炸药的 X-射线单晶衍射结构见图 1, 由图 1 可知, TNT/TNCB 共晶炸药由 TNT 和 TNCB 以摩尔比 1 : 1 结合形成, 该晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数: $a = 2.1148(5) \text{ nm}$, $b = 0.60974(14) \text{ nm}$, $c = 1.4968(4) \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.374(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1.8093(7) \text{ nm}^3$, $D_c = 1.743 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu = 0.296 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 960$, $R_1 = 0.0750$, $wR_2 = 0.1782$ 。该晶体结构结果已被剑桥晶体学数据库 (CCDC) 收录, CCDC 号为 1484887。进一步分析 TNT/TNCB 共晶堆积方式 (图 2), 可以看出, TNT/TNCB 共晶内部呈现层状波浪形堆积 (图 2a), 通过 C—H...O 键和 C—Cl...O 键作用 TNT 和 TNCB 分子被连接成有序的锯齿链状结构 (图 2b), 且层与层之间存在有 π - π 作用, 这就使得二者形成的共晶在感度及热性能方面有别于单组分。

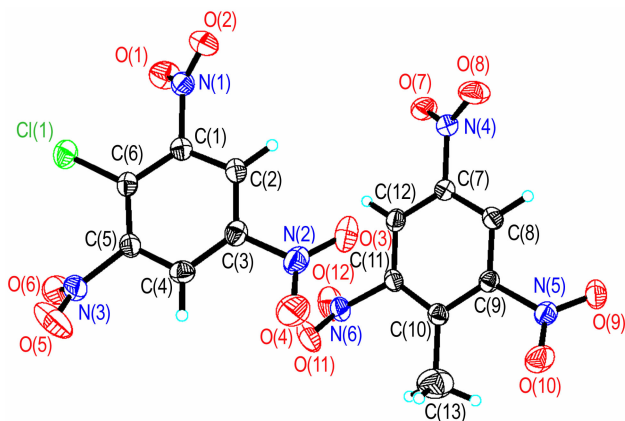


图 1 TNT/TNCB 共晶的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of TNT/TNCB cocrystal

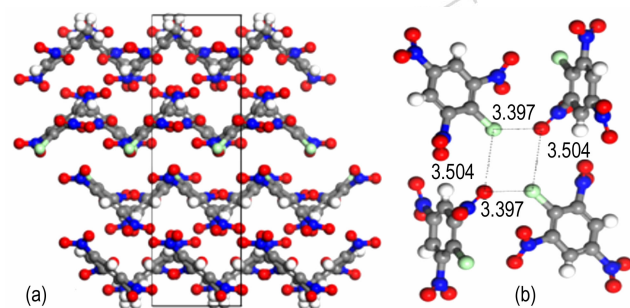


图 2 TNT/TNCB 共晶分子的三维晶胞层状堆积图 (a) 及其分子间 Cl...O 键作用 (b)

Fig. 2 3D packing of TNT/TNCB cocrystal (a) and the intermolecular interactions between chlorine atoms and oxygen atoms (b)

3.2 共晶的热性能

TNT/TNCB 共晶炸药的 DSC 曲线见图 3, 由图 3 可知, TNT/TNCB 共晶炸药的熔化温度为 72.7 °C, 低于单组分 TNT (83.3 °C) 与 TNCB (84.1 °C), 通常共晶熔点介于两组分熔点之间^[3-4], 但共晶熔点与原组分相比发生了突变。这可能是由于共晶分子中存在较弱的 Cl...O 键作用, 使得分子间作用强度降低, 熔点降低。另外, TNT/TNCB 共晶存在一个吸热分解峰 (249.2 °C), 介于 TNT (244.4 °C) 与 TNCB (258.4 °C) 之间。由以上分析可知, 共晶结构使炸药的热性能发生本质改变。

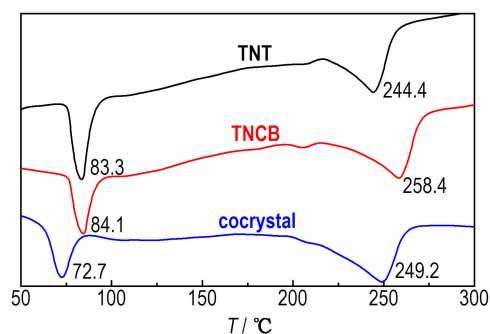


图 3 TNT、TNCB 及 TNT/TNCB 共晶的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of TNT, TNCB and TNT/TNCB cocrystal

3.3 共晶的撞击感度

TNT/TNCB 共晶炸药的特性落高 ($H_{50} = 92.9 \text{ cm}$), 高于 TNT ($H_{50} = 83.5 \text{ cm}$) 和 TNCB ($H_{50} = 59.6 \text{ cm}$)。这表明, TNT/TNCB 共晶炸药的感度比 TNT 和 TNCB 低, 安全性提高。这可能是通过共晶技术, 低感度的 TNT 与高感度的 TNCB 在分子水平上结合, 改变了炸药的内部组成和晶体结构; 此外, 共晶分子内呈现层状波浪形堆积, 这样的分子堆积方式提高了共晶分子对机械外力的抗振性, 从而提高了共晶分子的安全性。

3.4 共晶的爆轰性能

采用 Materials Studio 平台的 DMoL 程序代码, 用密度泛函理论方法及 Kamlet-Jacobs 方程对共晶炸药的爆轰性能进行预测^[11-12]。结果显示, TNT/TNCB 共晶的爆速和爆压分别为 $7508 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 24.52 GPa , 明显高于 TNT ($6670 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 19.24 GPa)^[7], 而接近于另一组分 TNCB ($7460 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 22.99 GPa)^[7]。

4 结论

(1) 采用溶液共结晶法制备得到 TNT/TNCB 共

晶炸药, 该共晶由 TNT 与 TNCB 以 1 : 1 (摩尔比) 结合形成, 属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 熔点为 $72.7\text{ }^\circ\text{C}$, $H_{50}=92.9\text{ cm}$ 。

(2) TNT/TNCB 共晶炸药的爆速、爆压理论预测值分别为 $7508\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 24.52 GPa , 明显高于 TNT ($6670\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 19.24 GPa)。

通过共晶技术得到的 TNT/TNCB 共晶炸药具有低熔点、低感度, 有望作为一种新型熔铸炸药载体取代 TNT。

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]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12): 5341–5347.
- [2] 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.
- [3] Wang Y P, Yang Z W, Li H Z, et al. A novel cocrystal explosive of HNIW with good comprehensive properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 590–596.
- [4] 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[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2012, 20(2): 256–257.
- [5] 郑保辉, 罗观, 舒远杰, 等. 熔铸炸药研究现状与发展趋势[J]. *化工进展*, 2013, 32(6): 1341–1346.
ZHENG Bao-hui, LUO Guan, SHU Yuan-jie, et al. Research status and prospect of melt-cast explosive[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(6): 1341–1346.
- [6] Ravi P, Badgujar D M, Gore G M, et al. Review on melt cast explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393–403.
- [7] 钟一鹏, 胡雅达, 江宏志. 国外炸药性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990: 1.
- [8] Miao Y L, ZHANG T L, QIAO X J, et al. Characterization and crystal structure of 2, 4, 6-trinitrochlorobenzene [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(4): 37–40.
- [9] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2 : 1 cocrystal of CL-20; HMX[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311–4314.
- [10] Yang Z W, Li H Z, Zhou X Q, et al. Characterization and properties of a novel energetic – energetic cocrystal explosive composed of HNIW and BTF[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(11): 5155–5158.
- [11] B. Delley. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(1): 508–517.
- [12] Bushuyev OS, Brown P, Maiti A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1422–1425.

Preparation and Characterization of TNT/TNCB Cocrystal Explosive

MA Yuan^{1,2}, HUANG Qi², LI Hong-zhen², TAN Bi-sheng², LIU Yu-cun¹, YANG Zong-wei²

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Institution of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: 2,4,6-trinitrotoluene/2,4,6-trinitrochlorobenzene (TNT/TNCB) cocrystal explosive was prepared by cocrystallization in solution, and its crystal structure was characterized by single crystal X-ray. Results show that the crystal crystallizes in monoclinic system, space group $P2_1/c$ with crystal parameters of $a=2.1148(5)\text{ nm}$, $b=0.60974(14)\text{ nm}$, $c=1.4968(4)\text{ nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=110.374(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1.8093(7)\text{ nm}^3$, $Z=4$. The thermal property and impact sensitivity of the product were measured by differential scanning calorimetry and sensitivity test, respectively. Results reveal that the melting point of TNT/TNCB cocrystal explosive is $72.7\text{ }^\circ\text{C}$ and the H_{50} of the cocrystal is 92.9 cm , which are lower than those of TNT and TNCB. Furthermore, the detonation velocity and pressure of TNT/TNCB cocrystal explosive were also calculated to be $7508\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 24.52 GPa by density functional theory(DFT) and Kamlet-Jacobs equation.

Key words: 2,4,6-trinitrotoluene/2,4,6-trinitrochlorobenzene (TNT/TNCB); cocrystal explosive; preparation; crystal structure

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.014