

文章编号:1006-9941(2020)03-0215-08

FOX-7 在 DMF/H₂O 二元体系中的冷却结晶动力学

刘立媛¹,张 萌¹,赵鑫华¹,陈丽珍¹,王建龙¹,周 诚²

(1. 中北大学化学工程与技术学院, 山西 太原 030051; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为解决直接合成所得 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)存在的晶体形貌不规则,粒度分布不均匀等问题,采用激光动态法和间歇动态法分别测定了 FOX-7 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)与水(H₂O)二元体系(*V*(DMF):*V*(H₂O)=7:3)中的溶解度和超溶解度及冷却结晶动力学数据,利用最小二乘法拟合得到了晶体成核速率与生长速率方程。结果表明,FOX-7 在上述体系中溶解度方程为 $\ln x = 16.42 - \frac{5019.51}{T} - 0.45 \ln T$; 在冷却结晶过程中呈粒度无关生长模型; 在成核速率与生长速率方程中,过饱和比 *S* 的指数分别为 0.61 与 0.45,悬浮密度 *M_f* 指数的为 2.30,搅拌强度 ω_i 的指数为 0.22。

关键词: 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); 粒度分布; 最小二乘法; 冷却结晶动力学

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019207

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7),1998年由瑞典国防研究院高能材料研究所的 Nikolai V Latypov 等首次合成^[1-2],其爆速、爆压与环三次甲基三硝胺(RDX)相近^[3-4],其感度与钝感炸药 3-硝基-1,4-三唑-5-酮(NTO)、三氨基三硝基苯(TATB)相当^[5-6]。直接合成所得 FOX-7 颗粒较小、粒度分布不均匀、形状不规则、表面存在裂纹、流散性较差等,影响其应用性能。结晶既是一种重要的分离提纯手段,又是一种调控晶体形貌的有效方法,因此研究 FOX-7 结晶过程、改善其晶体品质具有重要意义。目前关于 FOX-7 的研究集中在其合成^[7-9]、形貌预测^[10-13]、热性能^[14-15]、晶型^[16]、以及溶解性能^[17-19]等方面,围绕其结晶过程研究的报道较少。

结晶过程包括成核和晶体生长,成核速率和晶体生长速率决定最后的晶体品质^[20-22]。本研究在前期溶剂优选

基础上首先测定 FOX-7 在 *V*(DMF):*V*(H₂O)=7:3 二元体系中的溶解度和超溶解度,建立相应的溶解度方程; 然后研究相同体系中的冷却结晶动力学过程,获取不同温度、过饱和度、搅拌强度、悬浮密度等条件下的成核速率和晶体生长速率,建立相应的动力学方程,为进一步研究 FOX-7 结晶工艺、改善晶体品质提供理论指导。

2 FOX-7 结晶动力学模型的建立

2.1 晶体成核动力学

结晶行为的产生一般需要两个条件:其一是作为推动力的过饱和度,其二是溶液中必须存在成核中心,比如说细小颗粒、晶核等。成核中心的形成过程是一个相变过程,根据晶核形成模式的不同,将成核分为初级成核和二次成核^[23]。初级成核也可指自发生成核,它是指没有晶体存在下的成核;二次成核指有晶体存在下的成核。在一般工业结晶过程中,由于结晶产品大多有品质、粒度(CSD)等指标要求,而初级成核易爆发成核导致结晶过程难以控制,结晶产品粒度小、品质差。所以控制二次成核是工业结晶的关键技术之一。通常情况下,晶体的二次成核速率可用如下的经验方程来表示^[24]:

$$B_s = k_b M_f^i \omega_i^j S^b \quad (1)$$

式中, B_s 为二次成核速率, $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; i, j, b 为与操作条件

收稿日期:2019-07-25; 修回日期:2019-10-13

网络出版日期:2019-12-23

作者简介:刘立媛(1995-),女,硕士,主要从事含能材料结晶研究。e-mail:llysw2127@163.com

通信联系人:陈丽珍(1964-),女,副教授,博士生导师,主要从事含能材料的结晶研究。e-mail:Chen17555@163.com

引用本文:刘立媛,张萌,赵鑫华,等. FOX-7 在 DMF/H₂O 二元体系中的冷却结晶动力学[J]. 含能材料,2020,28(3):215-222.

LIU Li-yuan, ZHANG Meng, ZHAO Xin-hua, et al. Cooling Crystallization Kinetics of FOX-7 in DMF/H₂O Binary System[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(3):215-222.

有关的常数; k_0 为与温度有关的成核速率常数; ω_i 为系统输入能量,如搅拌强度, $W \cdot m^{-3}$; M_i 为溶液悬浮密度, $g \cdot mL^{-1}$; S 为过饱和比。

2.2 晶体生长动力学

当溶液体系中存在晶核时,由于过饱和度的作用,溶质分子或离子借助浓度差进入晶面使得小晶核成长为大晶体,这个过程称为晶体生长。一般来说,晶体的生长分为三个阶段:①结晶物质经扩散作用到达晶体表面的静止液层,从溶液中转移至晶体表面②溶质在晶体表面堆积,晶体长大并放出结晶热③放出的热效应经传导回到溶液中^[25]。事实上,结晶过程受热效应影响较少,可忽略不计,此时可将晶体生长分为扩散控制成长和表面反应控制成长两种形式。在工业结晶中,综合考虑晶体生长方式,常用经验方程式(2)来表示^[26]:

$$G = k_g \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) S^b \quad (2)$$

式中, G 为生长速率, $m \cdot s^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为结晶温度, $^{\circ}C$; E_a 为生长活化能, $J \cdot mol^{-1}$; S 为过饱和比; k_g 为生长速率常数。

2.3 生长模型判定

在晶体生长过程中,最直观的指标是结晶过程中粒度密度分布随时间的变化,通常用粒数密度连续性方程来描述这种变化,其通用形式如式(3)^[27]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{Q}{V}n = \frac{Q_i}{V}n_i + B - D \quad (3)$$

式中, n 为晶体的粒数密度, $m^{-3} \cdot s^{-1}$; t 为操作时间, s ; G 为晶体成长速率, $m \cdot s^{-1}$; L 为晶体粒度, m ; Q 为流出结晶器的体积, $m^3 \cdot s^{-1}$; V 为结晶母液体积, m^3 ; Q_i 为流入结晶器的体积, $m^3 \cdot s^{-1}$; n_i 为流入结晶器中的某体积晶体的粒数密度, $m^{-3} \cdot s^{-1}$; B 为结晶生函数, $m^{-3} \cdot s^{-1}$; D 为结晶死函数, $m^{-3} \cdot s^{-1}$ 。

在间歇结晶动力学实验中,取样分析所用晶浆较少,可近似认为结晶器内物料体积恒定不变;根据FOX-7在体系中结晶所得晶体形貌(图1)可知,在此溶剂体系中FOX-7晶体呈块状生长,形状规整,表面无明显凹陷,所以晶体之间的聚集和破碎现象可以忽略不计,此时, $B=D=0$, (3)式可简化为:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = 0 \quad (4)$$

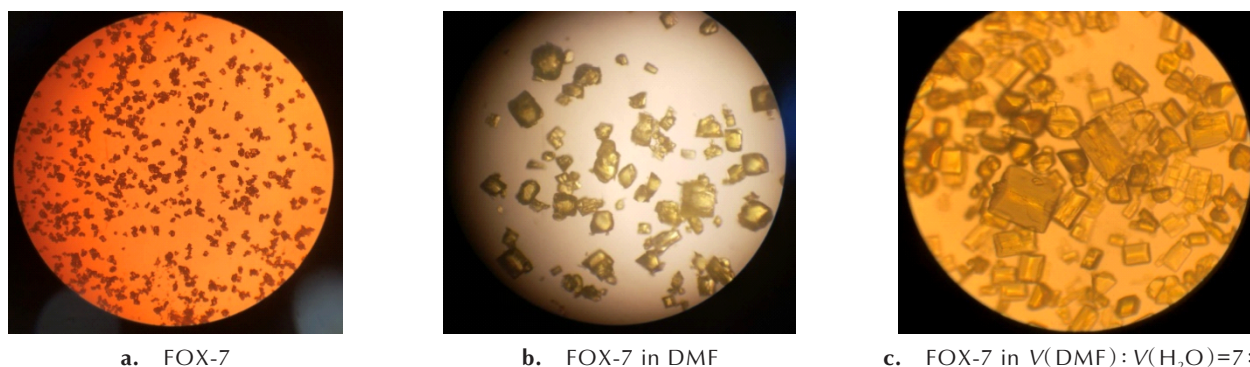


图1 FOX-7的原料、在DMF中冷却、在V(DMF):V(H₂O)=7:3中冷却的晶体形貌图

Fig.1 The crystal morphology of FOX-7, FOX-7 in DMF, FOX-7 in V(DMF):V(H₂O)=7:3

利用文献[27]介绍的方法通过 $\ln n_i$ 与 L_i 是否为线性关系(ΔL 定律)来判定晶体生长是否为粒度无关生长模型。

2.4 动力学模型的建立

伴随动力学实验的进行,按照预定速率抽取一定量的晶浆样本,并测定其干燥后的粒度分布,以晶浆样本的体积与质量计算各时刻悬浮密度、溶液浓度、过饱和比以及各通道粒子数、粒数密度。对照式(1)和式(2),用最小二乘法拟合实验数据可得FOX-7在V(DMF):V(H₂O)=7:3二元体系中的冷却结晶动力

学方程。

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

FOX-7,经重结晶处理后纯度可达99.5%,西安近代化学研究所;DMF,分析纯,纯度大于99.5%,天津市凯通化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室自制。电子天平,0.0001 g,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;夹套结晶器,100 mL,太原迎新玻璃仪器厂;电热恒温水浴锅,0.01 $^{\circ}C$,苏州力意达仪器有限公司;数显恒温磁

力搅拌器, Jeio Tech Co.LTD; 激光粒度仪, BT2002, 丹东百特; 真空干燥箱, 上海海向仪器设备厂; 温度计, 上海仪表三厂; 移液管, 海门市中泰实验器材厂; 激光监测装置, 北京大学物理系; 保温取样器, 太原迎新街玻璃厂; 智能玻璃恒温水浴缸, 上海志泽生物科技发展有限公司; 专用过滤器, 进口。

3.2 FOX-7 溶解度及超溶解度的测定实验

3.2.1 实验装置

采用激光动态法^[28]测定 FOX-7 在 V(DMF): V(H₂O)=7:3 二元体系中的溶解度及超溶解度, 实验装置如图 2 所示。

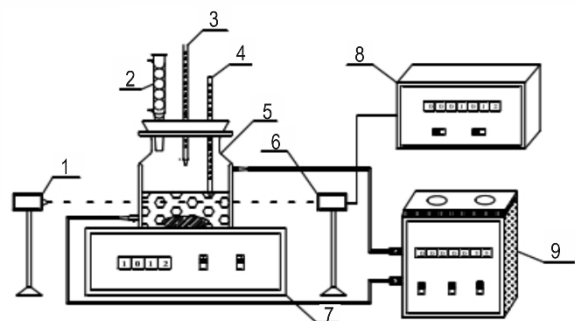


图 2 溶解度和超溶解度测定装置示意图

1—激光发射器, 2—空气冷凝管, 3—移液管, 4—温度计, 5—溶解度瓶, 6—激光接收器, 7—磁力搅拌器, 8—激光强度显示仪, 9—超级恒温装置

Fig.2 Schematic diagram of the experimental device for the determination of solubility and supersolubility

1—laser emitter, 2—air condenser, 3—solvent pipette, 4—thermometer, 5—solubility bottle, 6—laser receiver, 7—magnetic stirrer, 8—laser intensity indicator, 9—super constant temperature

3.2.2 实验步骤

(1) 采用文献 [28] 方法测定 FOX-7 在 V(DMF): V(H₂O)=7:3 二元体系中的溶解度, 步骤如下: ①安装仪器, 打开激光监测装置预热 30 min; ②设置温度, 量取一定初始体积的溶剂, 缓慢加入溶质直至不溶; ③缓慢补加溶剂直至达到溶解平衡; ④记录所加溶剂的总体积以及溶质质量, 计算溶解度数据; ⑤重复三次, 取平均值作为 FOX-7 在该温度下的溶解度。

(2) 采用文献 [28] 方法测定 FOX-7 在 V(DMF): V(H₂O)=7:3 二元体系中的超溶解度, 步骤如下: ①安装仪器, 打开激光监测装置预热 30 min; ②设置温度, 以溶解度数据为基础, 配制该温度下的饱和溶液, 溶解平衡 30 min; ③设置降温速率为 0.1 K·min⁻¹, 搅拌速率为 300 r·min⁻¹, 开始降温; ④饱和溶液中出现晶核, 激光示数发生突变, 此时记录对应温度; ⑤重

复三次, 取平均值作为 FOX-7 在该温度下的超溶解度。

3.3 FOX-7 结晶动力学实验

3.3.1 实验装置

FOX-7 冷却结晶动力学实验装置如图 3 所示。

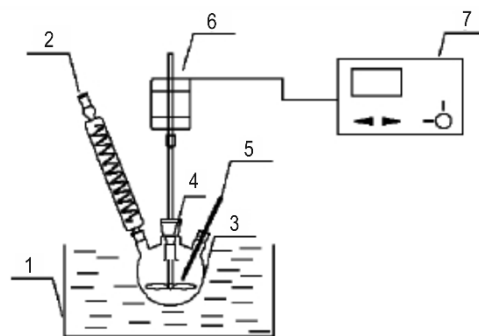


图 3 结晶动力学实验装置示意图

1—恒温水浴锅, 2—空气冷凝管, 3—结晶器, 4—取样口, 5—温度计, 6—电动搅拌器, 7—搅拌器控制器

Fig.3 Schematic diagram of the crystallization kinetics experimental setup

1—constant water bath, 2—air condenser, 3—crystallization system, 4—sampling position, 5—thermometer, 6—electric mixer, 7—mixer controller

3.3.2 实验步骤

采用文献 [29] 方法测定冷却结晶动力学数据, 步骤如下: ①安装仪器, 设置水浴锅温度; ②按前述方法所测溶解度数据配制该温度下的饱和溶液, 加入到结晶器中, 溶解平衡 30 min; ③依据所设降温速率、搅拌速率开始降温, 当温度降至某一点时, 加入晶种 (粒径在 80~106 μm, 表面无明显缺陷的晶体作为晶种); 养晶 30 min; ④继续降温至室温, 结晶结束。

在结晶过程中, 每 5 min 抽取一定量的样本, 过滤干燥, 称量滤饼干重及滤液干燥所得固体质量, 对过滤得到的溶质颗粒进行粒度分析。

对过滤器中的溶质颗粒进行粒度分析。

按预定的动力学实验方案 (表 1), 改变搅拌速率、添加晶种量、结晶起始温度、FOX-7 质量和降温速率, 重复上述实验。

3.4 分析测定方法

3.4.1 结晶过程中悬浮密度的测定

悬浮密度是指单位体积的晶浆中所包含的晶体质量。本研究采取重量法测定体系悬浮密度, 具体方法为养晶结束后用保温取样器抽取晶浆样品, 记录快速过滤前后的过滤器的质量, 根据质量差与晶浆体积可求得悬浮密度, 公式如下^[30]:

表1 冷却结晶动力学实验安排表

Table 1 Experimental table of cooling crystallization kinetics

No.	m(FOX-7)/g	crystallization temperature /K	seed join temperature /K	stirring rate /r·min ⁻¹	seed addition amount /%	cooling rate /K·min ⁻¹
1	7.1	338.15	333.15	300	1	0.1
2	7.1	338.15	333.15	400	2	0.2
3	7.1	338.15	333.15	500	3	0.3
4	6.0	333.15	328.15	400	1	0.3
5	6.0	333.15	328.15	500	2	0.1
6	6.0	333.15	328.15	300	3	0.2
7	5.2	328.15	323.15	500	1	0.2
8	5.2	328.15	323.15	300	2	0.3
9	5.2	328.15	323.15	400	3	0.1

$$M_T = (m_2 - m_1)/V \quad (5)$$

式中, M_T 为体系悬浮密度, $g \cdot mL^{-1}$; m_1, m_2 分别为过滤器质量和干燥后带有过滤器的质量, g ; V 为移取晶浆体积, mL 。

3.4.2 结晶过程中溶液浓度、过饱和度和过饱和比的测定

体系溶液浓度也可通过重量法测得,测量方法与悬浮密度测量方法类似。过饱和度及过饱和比可通过体系溶液浓度计算得到,计算公式如下^[30]:

$$C = \frac{m_c/M_c}{m_c/M_c + m_N/M_N + m_H/M_H} \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C_{eq}} = \frac{C - C_{eq}}{C_{eq}} \quad (7)$$

$$S = \frac{C}{C_{eq}} \quad (8)$$

式中,下标 c 代表溶质, N 代表DMF, H 代表 H_2O ; m_c, m_N, m_H 分别为FOX-7、DMF及 H_2O 的质量, g ; M_c, M_N, M_H 分别为FOX-7、DMF及 H_2O 的相对分子质量, $g \cdot mol^{-1}$; σ 为相对过饱和度; C_{eq} 为相同条件下溶解平衡的FOX-7浓度, $g \cdot mL^{-1}$; C 为溶液中FOX-7的浓度, $g \cdot mL^{-1}$; S 为过饱和比。

3.4.3 样品粒度分析

采用BT-2002激光粒度分析仪测定晶体颗粒的粒度及粒数分布。所用分散剂均为蒸馏水,每个样品测试三次取平均值。通过粒度分析可以得到各通道粒子的体积分率,晶体粒数密度可用(9)式计算^[30]:

$$n_i = \frac{M_T \omega_i \%}{100 \bar{L}_i^3 \Delta L_i K_V \rho_c} \quad (9)$$

式中, n_i 为第 i 个粒度范围内的粒数密度,个; $\omega_i\%$ 为第 i 个粒度区间内的粒子占粒子总量的体积分率; \bar{L}_i 为第 i

个区间内粒子粒径的平均值; ΔL_i 为第 i 个粒数区间的范围,也叫通道宽度; M_T 为体系悬浮密度, $g \cdot mL^{-1}$; K_V 为体积形状因子,取值为 $\pi/6$ (类球体); ρ_c 为FOX-7晶体密度, $1.885 \times 10^{-3} kg \cdot m^{-3}$ 。

通道平均粒径(L_i)和通道宽度(ΔL_i)采用式(10)、(11)计算^[30]:

$$L_i = \frac{L_i + L_{i+1}}{2} \quad (10)$$

$$\Delta L_i = L_{i+1} - L_i \quad (11)$$

第 i 个通道晶粒个数 N_i 由(12)式计算:

$$N_i = n_i \times \Delta L \quad (12)$$

以实验编号为6的第8次样本(代号6-8)为例,其粒度分布数据如图4所示。

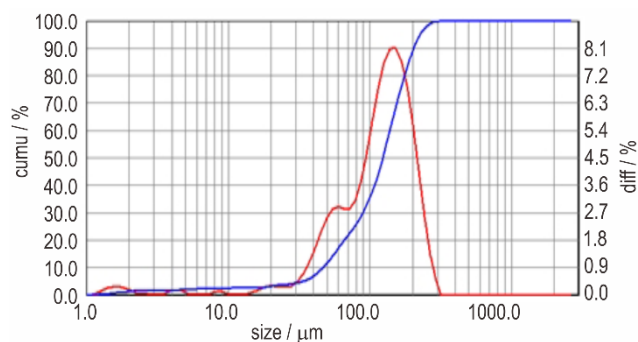


图4 6-8样本的粒度分布

Fig. 4 The size distribution analyzer analysis system results of No.6-8

4 结果与讨论

4.1 FOX-7溶解度与超溶解度

实验测得FOX-7在前述体系中的溶解度及超溶解度示于图5。以Apelblat模型对溶解度数据进行拟

合得到的溶解度方程如下：

$$\ln x = 16.42 - \frac{5019.51}{T} - 0.45 \ln T \quad (13)$$

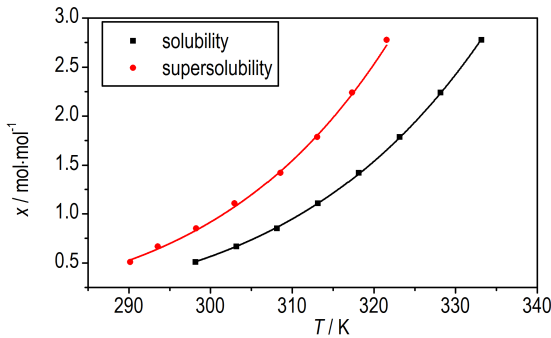


图5 在 V(DMF):V(H₂O)=7:3 的二元体系中的 FOX-7 介稳区和溶解度曲线

Fig.5 FOX-7 metastable zone and solubility curve in a mixed solution of V(DMF):V(H₂O)=7:3

由图5可知,溶解度随着温度的升高而增大,且温度越高增大速率越快,因此冷却结晶法适用于 FOX-7 的结晶;超溶解度曲线与溶解度曲线呈现大致相同的趋势,介稳区的宽度随着温度的升高逐渐变宽。

冷却结晶后得到的晶体形貌如图6。

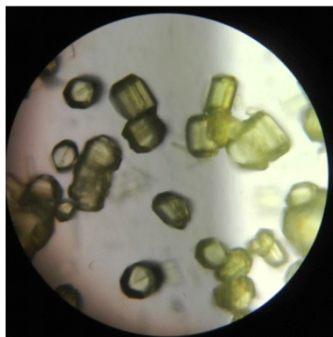


图6 FOX-7 经冷却结晶的显微镜图片

Fig.6 The crystal morphology of FOX-7 after cooling crystallization

4.2 动力学数据分析

动力学实验中 FOX-7 晶体生长变化过程见图7。对3.3.2实验测得数据利用3.4.1~3.4.3方法进行处理,得到粒数密度 n_i 、晶粒个数 N_i 、过饱和比 S 、悬浮密度 M_T 、搅拌强度 ω_r 、通道平均粒径 L_i 等过程数据。对 $\ln n_i$ 与 L_i 作图判定晶体生长模型,典型 $\ln n_i \sim L_i$ 关系见图8。

从图8可知 $\ln n_i$ 和 L_i 呈线性关系,由此可得 FOX-7 在 V(DMF):V(H₂O)=7:3 二元体系中的晶体生长为粒度无关模型。

利用动力学过程数据计算出各取样间隔的晶体成核和生长速率,部分数据列于表2。

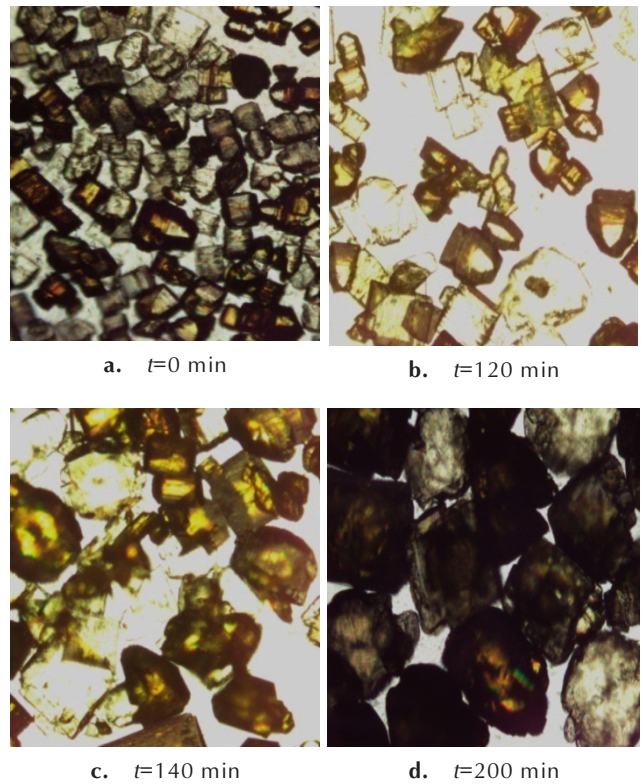


图7 FOX-7 晶体生长过程

Fig.7 Crystal growth process diagram

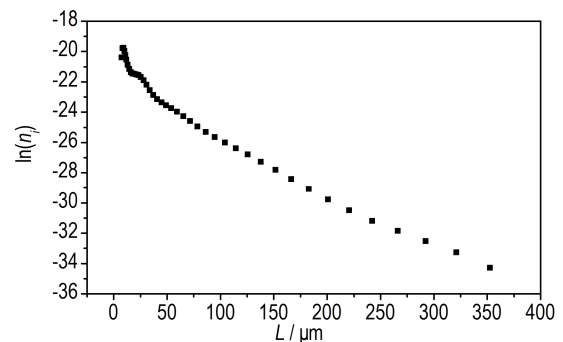


图8 粒数密度与粒度关系

Fig.8 Relationship between particle number density and particle size

根据 G 、 B 与 T 、 S 、 M_T 、 ω_r 等对应数据拟合得到动力学方程如下：

$$G = 7.29 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{4540.98}{RT}\right) S^{0.45} \quad (14)$$

$$B = 3.63 \times 10^{-9} \omega_r^{0.22} S^{0.61} M_T^{2.30} \quad (15)$$

由式(14)和(15)可以看出,晶体成核速率随着搅拌强度、过饱和比和悬浮密度的增大而增大,比较三者的指数可以看出悬浮密度是影响晶体成核速率的重要因素,悬浮密度的增加使得体系中颗粒数增多,成核速率增大;晶体的生长速率随着结晶温度、过饱和比的

表2 FOX-7在V(DMF):V(H₂O)=7:3二元体系中的结晶动力学数据计算结果(部分数据)

Table 2 Calculation results of crystallization kinetic data of FOX-7 in a mixed solution of V(DMF):V(H₂O)=7:3(part of data)

T/K	S	M _r /g·mL ⁻¹	ω _r	G/μm·s ⁻¹	B/mL·s ⁻¹
307.15	1.43	0.014	93.77	4.91E-03	7.68E-13
308.65	1.47	0.016	96.66	5.01E-03	1.07E-12
309.15	1.52	0.013	38.08	5.05E-03	4.42E-13
310.15	1.54	0.014	39.40	5.10E-03	5.33E-13
311.15	1.56	0.016	40.88	5.16E-03	7.29E-13
311.65	1.57	0.019	103.24	5.25E-03	1.71E-12
312.15	1.46	0.012	218.39	4.93E-03	8.90E-14
312.15	1.58	0.017	42.09	5.22E-03	8.53E-13
312.65	1.16	0.005	23.30	4.30E-03	3.37E-14
313.15	1.64	0.021	106.75	5.40E-03	2.26E-12
313.15	1.63	0.018	43.48	5.33E-03	8.01E-12
313.65	1.23	0.013	149.06	4.29E-03	6.99E-15
314.65	1.72	0.022	111.26	5.57E-03	2.69E-12
316.15	2.36	0.027	131.58	6.66E-03	6.60E-13
321.65	1.42	0.017	28.38	5.03E-03	6.09E-13
323.15	1.37	0.007	164.17	4.67E-03	2.31E-13

增大而增大。晶体成核速率与生长速率均与过饱和比有关,过饱和比大、过饱和度高更有利于晶体的成核,说明增大结晶冷却速率有利于制得粒径更小、数量更多的晶体。

4.3 晶体成核过程的影响因素

根据晶体成核速率方程可知,忽略晶体聚集、破碎等因素,影响其成核的主要有过饱和比、悬浮密度、搅拌强度。图9~图11显示了实验过程中过饱和比、悬浮密度、搅拌强度与成核速率的关系,由图9~图11可知随着过饱和比、悬浮密度、搅拌强度的增大成核速率增大,这是因为过饱和比、悬浮密度和搅拌强度的增大均表示晶体颗粒之间碰撞能量、碰撞几率变大,使得晶体更易成核。

4.4 晶体生长过程的影响因素

根据晶体生长速率方程可知,晶体生长与过饱和比、结晶温度有关。图12~图13显示了实验过程中过饱和比与温度对晶体生长速率的影响。由图12~图13可知,晶体的生长速率随过饱和比的增大而增大,随着温度的增大晶体的生长速率也在增大。这是因为过饱和比的增大使得体系中晶体生长所需的粒子增多,而温度与生长速率呈正比的关系从侧面说明了FOX-7晶体的生长过程是一个吸热过程。

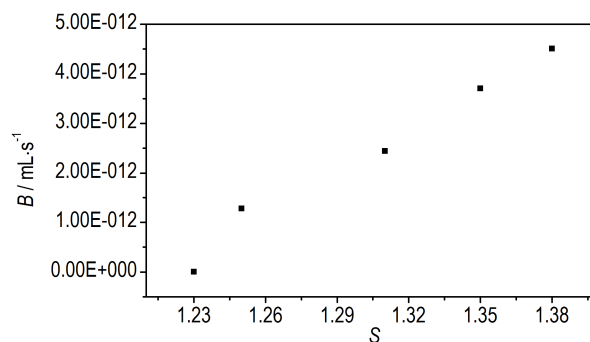


图9 过饱和比对成核速率的影响

Fig.9 The effect of supersaturation ratio on nucleation rate

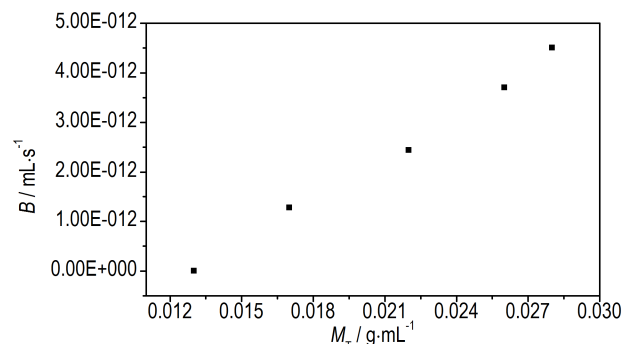


图10 悬浮密度对成核速率的影响

Fig.10 The effect of suspension density on nucleation rate

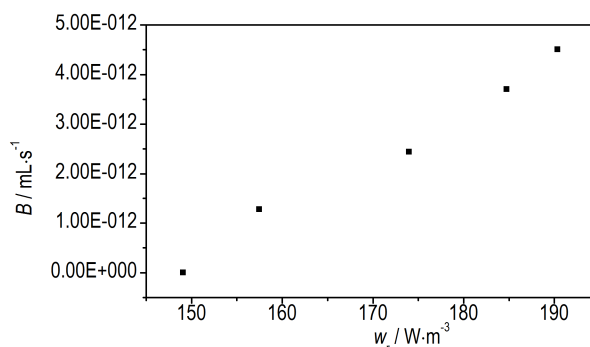


图11 搅拌强度对成核速率的影响

Fig.11 The effect of stirring intensity on nucleation rate

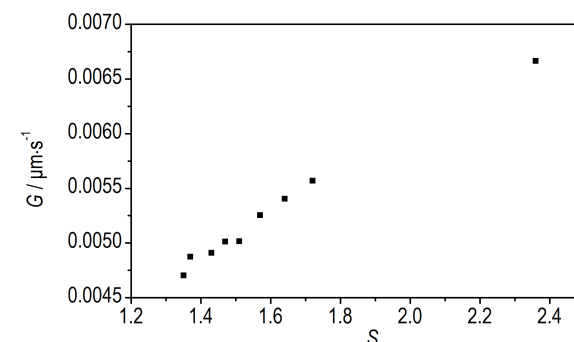


图12 过饱和比对生长速率的影响

Fig.12 The effect of supersaturation ratio on growth rate

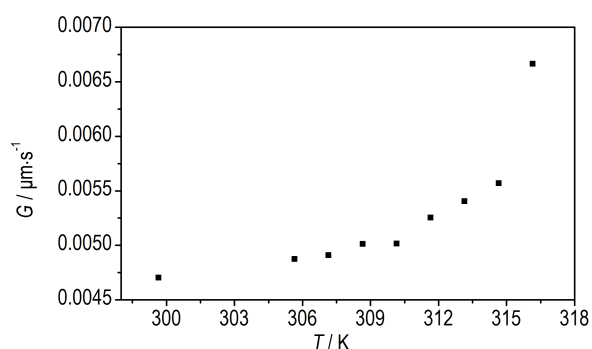


图 13 温度对生长速率的影响

Fig.13 The effect of temperature on growth rate

5 结论

(1) 通过激光动态法测定了 FOX-7 在 V(DMF): V(H₂O)=7:3 二元体系中的溶解度与超溶解度,建立了溶解度与温度的关系方程:

$$\ln x = 16.42 - \frac{5019.51}{T} - 0.45 \ln T$$

(2) FOX-7 在上述体系中冷却结晶行为符合 ΔL 定律,生长速率与粒度无关。

(3) 通过最小二乘法对实验所得数据进行拟合,得到了 FOX-7 在上述体系中的晶体成核速率和生长速率方程:

$$B = 3.63 \times 10^{-9} \omega_r^{0.22} S^{0.61} M_T^{2.30}$$

$$G = 7.29 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{4540.98}{RT}\right) S^{0.45}$$

参考文献:

- [1] 冯晓晶, 马会强, 张寿忠, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(2): 24-29.
FENG Xiao-jing, MA Hui-qiang, ZHANG Shou-zhong, et al. Research progress in synthesis of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(2):24-29.
- [2] Ostmark H, Langlet A, Bergman H, et al. FOX-7—a new explosive with low sensitivity and high performance. The Eleventh international symposium on detonation [C]//Snowmass Village, Colorado: Naval Surface Warfare Center, Indian Head Division Office of Naval Research, 1998:807-812.
- [3] Bellamy A J. In: Klapötke T.M. High energy density materials [C]. Structure and Bonding. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, 125:1-33.
- [4] Janzon B, Bergman H, Eldstätter C, et al. FOX-7 (1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethene) [C]. Östmark H (2002) 20th International Symposium on Ballistics. Orlando, FL, 2002: 686.
- [5] 南海, 王晓峰. DADE 及其混合炸药的机械感度[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1):23-25.
NAN Hai, WANG Xiao-feng. Mechanical sensitivity of DADE and its mixed explosives[J]. *The Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(1):23-25.
- [6] 徐司雨, 赵凤起, 李上文, 等. 几种钝感低特征信号推进剂的能量特性[J]. 含能材料, 2006, 14(6):416-420.
XU Si-yu, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Energy characteristics of several insensitive low-feature signal propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(06):416-420.
- [7] Taylor D E, Rob F, Rice B M, et al. A molecular dynamics study of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene(FOX-7) crystal using a symmetry adapted perturbation theory-based intermolecular force field[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(37): 16629-16636.
- [8] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. FOX-7 的合成和反应机理研究[J]. 化学学报, 2004, 62(3):295-301.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Study on the synthesis and reaction mechanism of FOX-7[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(3): 295-301.
- [9] 邵闪, 蔺向阳, 潘仁明. 提高工艺安全性的 FOX-7 合成方法[J]. 爆破器材, 2016, 45(6): 21-25.
SHAO Shan, LIN Xiang-yang, PAN Ren-ming. A synthesis method to improve process safety of FOX-7[J]. *Explosive Materials*, 2016, 45(6): 21-25.
- [10] Han Gao, Xiao-ting Hou, Xiang Ke, et al. Effects of nano-HMX on the properties of RDX-CMDB propellant: higher energy and lower sensitivity[J]. *Defence Technology*, 2017, 13(5): 323-326.
- [11] Makhov M N. Energy content of HMX-silicon nano-powder mixtures[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 12(1): 115-119.
- [12] Liu J, Bao X Z, Rong Y B, et al. Preparation of nano-RDX-based PBX and its thermal decomposition properties [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2018, 131(3): 2693-2698.
- [13] Doukali M, Patel R B, Stepanov V, et al. The effect of ionic strength and ph on the electrostatic stabilization of nano-RDX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(9): 1066-1071.
- [14] 宗和厚. FOX-7 热分解机理及晶体特性的理论研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2007: 44-50.
ZONG He-hou. Theoretical study on thermal decomposition-mechanism and crystal properties of FOX-7[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2007: 44-50.
- [15] Burnham A K, Weese R K, Wang R, et al. Thermal properties of FOX-7 [C] //36th International Annual Conference of ICT & 32nd International Pyrotechnics Seminar Karlsruhe: 2005.
- [16] 张红梨, 刘渝, 张浩斌, 等. 变温红外光谱法研究 FOX-7 的相变[J]. 含能材料, 2016, 24(9):880-885.
ZHANG Hong-li, LIU Yu, ZHANG Hao-bin, et al. Investigation of the phase transitions of FOX-7 by temperature-dependent FTIR spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(9):880-885.
- [17] 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(12):3259-3260.
- [18] Liu L, Li H, Chen D, et al. Solubility of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene in different pure solvents and binary mixtures (di-

- methyl sulfoxide+water) and (*N,N*-dimethylformamide + water) at different temperatures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2018, 460:95-104.
- [19] Lee H Y, Kim M J, Jeong W B. Habit modification of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (DADNE) by crystallization[J]. *Science & Technology of Energetic Materials*, 2012, 73 (3) : 59-62.
- [20] 陈丽珍. 六硝基芪结晶过程研究[D].太原:中北大学, 2017.
CHEN Li-zhen. Study on the crystallization process of hexanitroguanidine[D]. Taiyuan:North University of China, 2017.
- [21] 兰贯超, 王建龙, 曹端林, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱结晶工艺[J]. 含能材料, 2016, 24(5):427-432.
LAN Guan-chao, WANG Jian-long, CAO Duan-lin, et al. Crystallization process of 3,4-dinitrofurazanyloxyfurazan [J]. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24 (5): 427-432.
- [22] 李小娜. 对苯二酚冷却结晶过程研究[D].天津:天津大学, 2006.
- [23] Tavaré N S. Characterization of crystallization kinetics from batch experiments [J]. *Separation & Purification Methods*, 1993, 22(2):93-210.
- [24] Power MEC. Nucleation and early crystal growth [J]. *Ind-Chem*, 1963, 39:351-358.
- [25] 叶铁林. 化工结晶过程原理及应用[M].北京:北京工业大学出版社, 2012.
- YE Tie-lin. Principle and application of chemical crystallization process [M]. Beijing : Beijing University of Technology Press, 2012.
- [26] A. Larson M, Garside J. Crystallizer desing techniques using the population balance [J]. *The Chemical Engineer*. 1973, 25:318.
- [27] Alan D. Randolph, Maurice A. Larson. Theory of panic late process[M]. New York: Academic Press, 1971: 46.
- [28] Huan Hou, Jian-Long Wang, Li-Zhen Chen, et al. Experimental determination of solubility and metastable zone width of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNTF) in (acetic acid+water) systems from (298.15 K-338.15 K) [J]. *Fluid Phase Equilibrium*, 2016, 408:123-131.
- [29] 侯欢, 王建龙, 曹端林, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱冷却结晶动力学[J]. 含能材料, 2016, 24(7):669-673.
HOU Huan, WANG Jian-long, CAO Duan-lin, et al. Cooling crystallization kinetics of 3,4-dinitrofurazanyloxyfurazan [J]. *Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24 (7): 669-673.
- [30] 王静康. 化学工程手册-结晶[M].北京:化学工业出版社, 2002: 9-13.
WANG Jing-kang. Handbook of chemical engineering-crystallization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 9-13.

Cooling Crystallization Kinetics of FOX-7 in DMF/H₂O Binary System

LIU Li-yuan¹, ZHANG Meng¹, ZHAO Xin-hua¹, CHEN Li-zhen¹, WANG Jian-long¹, ZHOU Cheng²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to solve the problems of irregular crystal morphology and uneven particle size distribution of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) obtained by direct synthesis. Solubility, supersolubility and cooling crystallization kinetics of FOX-7 in $V(N,N\text{-dimethylformamide}):V(\text{water})=7:3$ binary system were determined by laser dynamic method and intermittent dynamic method respectively. Results show that the solubility equation of FOX-7 in the above system is $\ln x = 16.42 - \frac{5019.51}{T} - 0.45 \ln T$. There is a granularity-independent growth model during cooling crystallization. In the nucleation rate and growth rate equation, the supersaturation ratio S index are respectively 0.61 and 0.45, the suspension density M_t index is 2.30, and the stirring strength ω_r index is 0.22.

Key words: 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); particle size distribution; least squares method; cooling crystallization kinetics
CLC number: TJ55; O64 **Document code:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2019207

(责编:王艳秀)