

文章编号:1006-9941(2020)09-0826-08

FOX-7 在 DMSO-EAC 混合体系中的结晶热力学

赵鑫华,陈丽珍,王建龙,韩子豪

(中北大学化学工程与技术学院,山西 太原 030051)

摘要: 为了研究 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)在二甲基亚砜-乙酸乙酯(DMSO-EAC)混合溶剂中的结晶行为,促进 FOX-7 球形化晶体制备工艺研究,利用激光动态法测定了 298.15~333.15 K 温度范围内 FOX-7 在不同体积比 DMSO-EAC 混合溶剂中的溶解度,建立了溶解度方程,估算了结晶热力学参数,并在 DMSO-EAC 混合溶剂中进行了降温结晶实验。结果表明,FOX-7 在该混合体系溶剂中的溶解度随温度和 DMSO 含量的增加而增加;所有模型拟合结果良好,其中 CNIBS/R-K 模型的关联结果最优;在 $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{EAC}}=1:3$ 体系中降温结晶所得晶体形貌规则、呈椭球状且粒度均匀。

关键词: 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);激光动态法;溶解度;结晶热力学;降温结晶

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020092

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种综合性能优异的新型高能钝感炸药。自 1998 年首次合成以来,引起了含能材料研究者的高度重视^[1]。X 射线单晶分析结果表明,FOX-7 属推-拉型烯烃,分子内存在 π 电子共轭体系,分子内和分子间存在较强的氢键,而表现出无熔点、晶体密度高、稳定性好、感度低等特点^[2]。FOX-7 的密度为 $1.878 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,撞击感度 $15\sim 40 \text{ N}\cdot\text{m}$,爆速为 $9.0 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 36.0 GPa 。能量水平约 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)的 85%,与环三亚甲基三硝胺(RDX)相当;但远比 HMX 和 RDX 钝感^[3-4],是钝感弹药的理想组分^[5-6]。

含能化合物的晶体形貌不仅影响其工艺性能,而且对其物化性能、感度、热安定性和爆炸性能等均有着重要的影响^[7]。然而通常合成得到的 FOX-7 颗粒细小、堆积密度低、形貌不规则、晶体缺陷较多,不能直接

投入使用。为了进一步提高其性能,拓宽其应用,必须在结晶过程控制其晶体形貌,提高晶体质量^[8]。

国内外开展了 FOX-7 结晶工艺研究。Kim 等^[9]研究了 FOX-7 在纯溶剂二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中的结晶行为,得到不规则片状晶体,团聚现象比较明显。付秋波^[10]在 DMF-H₂O 和 NMP-H₂O 体系中获得的 FOX-7 晶体分别为延长的四面或六面棱柱形和斜方菱形,晶体不规则、表面粗糙、长径比大、团聚现象明显。周群^[11]研究了多种溶剂(DMSO-H₂O、冰醋酸、环己酮、乙腈、DMF-H₂O)中 FOX-7 的结晶形貌,得到的晶体形状不规则,堆积不密实,缺陷较多。周诚^[12]在 DMF-H₂O、DMSO-H₂O 和 NMP-H₂O 中得到了片层状堆积的 FOX-7 晶体。刘璐^[13]在 DMSO-H₂O 体系中采用降温结晶,得到了形貌规则的立方块状晶体,采用溶剂结晶,得到的晶体有少量裂缝和部分聚晶。这些研究均未得到理想的 FOX-7 晶体。

FOX-7 结晶热力学和动力学等研究是 FOX-7 晶体形貌控制技术的基础。文献[14-18]报道的 FOX-7 在 DMSO、NMP 等 9 种纯溶剂和 DMSO-H₂O、DMSO-EtOH、DMSO-ACE、DMF-H₂O 等混合溶剂中的热力学基础数据为 FOX-7 的结晶方法和结晶条件的选择提供了直接的指导。

本课题组对 FOX-7 在不同二元混合体系中的结

收稿日期:2020-04-16;修回日期:2020-05-15

网络出版日期:2020-06-22

作者简介:赵鑫华(1994-),女,博士,主要从事含能材料结晶研究。e-mail:495514721@qq.com

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

引用本文:赵鑫华,陈丽珍,王建龙,等. FOX-7 在 DMSO-EAC 混合体系中的结晶热力学[J]. 含能材料,2020,28(9):826-833.

ZHAO Xin-hua, CHEN Li-zhen, WANG Jian-long, et al. Crystallization Thermodynamics of FOX-7 in DMSO-EAC Solvent Mixtures[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9):826-833.

晶进行研究时发现 EAC 是一种较好的非溶剂,因此提出以 DMSO-EAC 为结晶体系,研究 FOX-7 在其中的结晶行为。本研究采用激光动态法测定 FOX-7 在不同体积比的 DMSO-EAC 混合溶剂中的溶解度,用 Apelblat、van't Hoff 和 CNIBS/R-K 模型关联溶解度实验数据,计算 FOX-7 的热力学参数、固液表面张力和晶体表面熵因子,为 FOX-7 的结晶研究提供基础数据,进行降温结晶实验,获得了不同形貌的晶体。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

FOX-7,甘肃银光化学工业集团有限公司,经 DMSO 中重结晶纯化,纯度大于 99.5%;DMSO 和 EAC,均为分析纯,西陇化工股份有限公司。

分析天平,AL104 型,梅特勒-托利多仪器有限公司;玻璃恒温水浴,SYP 型,巩义市予华仪器有限责任公司;数显恒温磁力搅拌器,Jeio Tech Co.LTD;激光监测装置,JDW-3 型,北京大学物理系;水浴锅,SYD-100 型,杭州仪表电机有限公司;搅拌器,JJ-1 型,北京市永光明仪器有限公司;抽滤机,SHZ-CA 型,巩义市予华仪器有限责任公司;真空干燥箱,巩义市予华仪器有限责任公司;光学显微镜,XSP-10A 型,上海光学仪器厂。

2.2 溶解度的测定和计算

本研究采用激光动态法^[19-20]测定溶解度,测定装置如图 1 所示,激光具有良好的方向性、单一的波长和

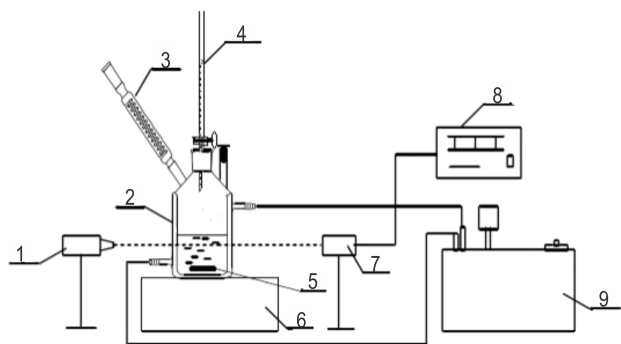


图 1 溶解度测定装置示意图

1—激光发射器,2—结晶器,3—空气冷凝器,4—酸式滴定管,5—磁力转子,6—磁力搅拌器,7—信号接收器,8—显示仪,9—超级恒温水浴

Fig.1 Schematic diagram of the solubility measuring equipment
1—laser emitter, 2—crystallizer, 3—air condenser, 4—acid burette, 5—magnetic rotor, 6—magnetic stirrer, 7—signal receiver, 8—display instrument, 9—super constant temperature water bath

极好的穿透能力,以穿过结晶器的激光强度的突变来判定固液相平衡的终点。

测定步骤:按图 1 安装实验装置,打开激光器预热;准确量取一定量的溶剂和称量适当过量的 FOX-7,加入结晶器;设置温度及搅拌速率,开启恒温装置和搅拌装置;当结晶器内达到预置温度并稳定 20 min 后,记录透射光强;用滴管逐次缓慢加入少量溶剂,记录透射光强及加入的溶剂量;当透射光强示数达到最大并且基本不再变化时,认为 FOX-7 已经完全溶解,记录加入的溶剂总量;进行数据处理,计算溶解度。

FOX-7 在二元混合溶剂中的溶解度(x)通过式(1)计算;二元混合溶剂中 DMSO 的摩尔分数(x_{DMSO})通过式(2)计算:

$$x = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2 + m_3/M_3} \quad (1)$$

$$x_{\text{DMSO}} = \frac{m_2/M_2}{m_2/M_2 + m_3/M_3} \quad (2)$$

式中, m_1 、 m_2 、 m_3 分别为 FOX-7、DMSO、EAC 的质量,g; M_1 、 M_2 、 M_3 分别为 FOX-7、DMSO、EAC 的相对分子质量。

2.3 热力学参数的计算

FOX-7 在 DMSO-EAC 混合溶剂中的溶解焓、溶解熵和溶解过程吉布斯自由能变化通过 van't Hoff 方程^[21]计算:

$$\ln x = -\frac{\Delta_{\text{dis}}H}{RT} + \frac{\Delta_{\text{dis}}S}{R} \quad (3)$$

式中, x 为 FOX-7 的溶解度, $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\Delta_{\text{dis}}H$ 为溶解焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{dis}}S$ 为溶解熵, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

FOX-7 的吉布斯自由能^[22]用式(4)计算,温度 T_{mean} 取结晶过程平均温度 315.65 K。

$$\Delta_{\text{dis}}G = \Delta_{\text{dis}}H - T_{\text{mean}}\Delta_{\text{dis}}S \quad (4)$$

溶解过程焓变和熵变对吉布斯自由能的相对贡献值 $\% \xi_{\text{H}}$ 和 $\% \xi_{\text{S}}$ ^[23-24]由式(5)和(6)计算:

$$\% \xi_{\text{H}} = \frac{|\Delta_{\text{dis}}H|}{|\Delta_{\text{dis}}H| + |T_{\text{mean}}\Delta_{\text{dis}}S|} \times 100 \quad (5)$$

$$\% \xi_{\text{S}} = \frac{|T_{\text{mean}}\Delta_{\text{dis}}S|}{|\Delta_{\text{dis}}H| + |T_{\text{mean}}\Delta_{\text{dis}}S|} \times 100 \quad (6)$$

2.4 固液表面张力和晶体表面熵因子的计算

固液表面张力(γ)是代表晶体物理性质的主要物

理量,表面张力的获得不仅使理论预测成核行为成为可能,而且可以促进对成核理论的深入理解。此外,固液表面张力很大程度上决定着晶体的生长机理。因此研究固液表面张力非常必要。Meresmann^[25]推导出一个较为简单的表面张力理论计算式:

$$\gamma = 0.414kT(\rho_c N_A / M)^{\frac{2}{3}} \ln \left(\frac{\rho_c}{C_{eq}} \right) \quad (7)$$

式中, N_A 为 Avogadro 常数, $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; k 为玻尔兹曼常数, $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; ρ_c 为晶体密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_{eq} 为晶体溶解度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; M 为晶体摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

晶体表面熵因子(f)可以通过溶解度数据及固液表面张力计算。 f 可以表征晶体表面在原子水平上光滑程度, f 越大,晶体表面越光滑,晶体生长越困难。Barata等^[26]提出的由固液表面张力求晶体表面熵因子,见式(8),(9):

$$f = \frac{4V^{\frac{2}{3}}\gamma}{kT} \quad (8)$$

$$V = \frac{M}{\rho N_A} \times 10^{-6} \quad (9)$$

式中, V 为分子体积, m^3 ; M 为摩尔质量, kg ; ρ 为密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; N_A 为 Avogadro 常数, $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

2.5 结晶实验

在不同体积比的 DMSO-EAC 混合溶剂中进行降温结晶实验。结晶工艺条件为:起始温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速率 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 降温速率 $0.3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在结晶器中加入 30 mL 混合溶剂, 根据所测溶解度数据加入相应质量的 FOX-7; 升温至设定的起始温度, 搅拌使 FOX-7 完全溶解形成饱和溶液; 以设定的速率使体系降温至析晶点并养晶; 再以相同的降温速率降至室温; 将晶体滤出并用 EAC 洗涤, 干燥; 用光学显微镜观测晶体形貌。

3 结果与讨论

3.1 溶解度数据和模型

FOX-7 在不同温度下不同体积比的 DMSO-EAC 混合溶剂中溶解度的实验值如表 1 所示。

3.1.1 Apelblat 方程

Apelblat 方程^[27]由 Apelblat 等从 Clausius—Clapeyron 方程^[28]推导出来, 常用于拟合溶解度与温度间关系:

$$\ln x = A_1 + \frac{B_1}{T} + C_1 \ln T \quad (10)$$

式中, x 为 FOX-7 的溶解度, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; A_1 、 B_1 和 C_1 是模型参数。

通过实验数据回归得到的 Apelblat 方程的模型参数值如表 2 所示。为了对比将方程计算得到的溶解度数据也列于表 1, 溶解度对比曲线如图 2 所示。

3.1.2 Van't Hoff 方程

Van't Hoff 方程^[29]是根据固-液平衡的热力学原理来描述溶解度摩尔分数的对数与温度之间关系的溶解度方程:

$$\ln x = A_2 + \frac{B_2}{T} \quad (11)$$

式中, x 为 FOX-7 的溶解度, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; A_2 和 B_2 是模型参数。

通过实验数据回归得到的 van't Hoff 方程的模型参数值如表 3 所示, 溶解度对比曲线如图 3 所示。

3.1.3 CNIBS/R-K 模型

CNIBS/R-K 模型^[30]由 Acree 等^[31]提出来, 能较好地二元混合溶剂中溶剂组成变化时的溶解度数据进行关联:

$$\ln x = B_0 + B_1 x_{\text{DMSO}} + B_2 x_{\text{DMSO}}^2 + B_3 x_{\text{DMSO}}^3 + B_4 x_{\text{DMSO}}^4 \quad (12)$$

式中, x 为 FOX-7 的溶解度, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; x_{DMSO} 为 DMSO 在混合溶剂中的摩尔分数, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; B_0 、 B_1 、 B_2 、 B_3 和 B_4 是模型参数。

通过实验数据回归得到的 CNIBS/R-K 模型的模型参数值如表 4 所示, 溶解度对比曲线如图 4 所示。

3.1.4 溶解度拟合结果

前述模型均用相对误差(RD)检验结果的一致性; 用均方差(RMSE)评估相关方程的拟合效果, 见式(13),(14):

$$RD = \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \quad (13)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}})^2}{N}} \quad (14)$$

式中, x_{exp} 为实验值; x_{cal} 为计算值; N 代表实验点的总数。

从图 2~图 4 可看出, FOX-7 在 DMSO-EAC 混合溶剂中的溶解度随 DMSO 含量的增大而增大, 说明 DMSO 是 FOX-7 的良溶剂, EAC 为不良溶剂; 溶解度随温度的升高而增大, 表明该溶解过程为吸热过程, 升高温度有助于溶解平衡。

从表 1~表 4 可看出, 采用 Apelblat、van't Hoff 和 CNIBS/R-K 模型对溶解度进行拟合, 得到溶解度计算

表 1 FOX-7 在 DMSO-EAC 混合溶剂中溶解度的实验值和计算值

Table 1 Experimental and calculated values of solubility of FOX-7 in DMSO-EAC mixed solvents

| T/K | $x_{\text{exp}} \times 100$ | Apelblat equation | | van't Hoff equation | | CNIBS/R-K model | |
|--|-----------------------------|-----------------------------|---------|-----------------------------|---------|-----------------------------|--------|
| | | $x_{\text{cal}} \times 100$ | RD | $x_{\text{cal}} \times 100$ | RD | $x_{\text{cal}} \times 100$ | RD |
| $V_{(\text{DMSO})} : V_{(\text{EAC})} = 3:1$ | | | | | | | |
| 298.15 | 15.0036 | 15.0128 | -0.0006 | 14.9291 | 0.0050 | 15.0036 | 0.0000 |
| 308.15 | 15.7863 | 15.7875 | -0.0001 | 15.8213 | -0.0022 | 15.7863 | 0.0000 |
| 318.15 | 16.6664 | 16.6464 | 0.0012 | 16.7057 | -0.0024 | 16.6664 | 0.0000 |
| 328.15 | 17.6119 | 17.5912 | 0.0012 | 17.5811 | 0.0017 | 17.6119 | 0.0000 |
| 333.15 | 18.0915 | 18.0966 | -0.0003 | 18.0152 | 0.0042 | 18.0915 | 0.0000 |
| $V_{(\text{DMSO})} : V_{(\text{EAC})} = 2:1$ | | | | | | | |
| 298.15 | 14.1923 | 14.1931 | -0.0001 | 14.0378 | 0.0109 | 14.1923 | 0.0000 |
| 308.15 | 14.7794 | 14.7669 | 0.0008 | 14.8301 | -0.0034 | 14.7794 | 0.0000 |
| 318.15 | 15.4977 | 15.5035 | -0.0004 | 15.6132 | -0.0075 | 15.4978 | 0.0000 |
| 328.15 | 16.4141 | 16.4052 | 0.0005 | 16.3862 | 0.0017 | 16.4141 | 0.0000 |
| 333.15 | 16.9198 | 16.9198 | 0.0000 | 16.7687 | 0.0089 | 16.9199 | 0.0000 |
| $V_{(\text{DMSO})} : V_{(\text{EAC})} = 1:1$ | | | | | | | |
| 298.15 | 10.3242 | 10.3274 | -0.0003 | 10.2420 | 0.0080 | 10.3241 | 0.0000 |
| 308.15 | 10.9786 | 10.9828 | -0.0004 | 11.0157 | -0.0034 | 10.9785 | 0.0000 |
| 318.15 | 11.7311 | 11.7330 | -0.0002 | 11.7938 | -0.0053 | 11.7310 | 0.0000 |
| 328.15 | 12.6009 | 12.5831 | 0.0014 | 12.5743 | 0.0021 | 12.6009 | 0.0000 |
| 333.15 | 13.0322 | 13.0475 | -0.0012 | 12.9651 | 0.0051 | 13.0321 | 0.0000 |
| $V_{(\text{DMSO})} : V_{(\text{EAC})} = 1:2$ | | | | | | | |
| 298.15 | 6.5293 | 6.5311 | -0.0003 | 6.4718 | 0.0088 | 6.5294 | 0.0000 |
| 308.15 | 7.0827 | 7.0740 | 0.0012 | 7.0954 | -0.0018 | 7.0828 | 0.0000 |
| 318.15 | 7.6814 | 7.6920 | -0.0014 | 7.7344 | -0.0069 | 7.6816 | 0.0000 |
| 328.15 | 8.3803 | 8.3915 | -0.0013 | 8.3866 | -0.0008 | 8.3804 | 0.0000 |
| 333.15 | 8.7807 | 8.7740 | 0.0008 | 8.7172 | 0.0072 | 8.7808 | 0.0000 |
| $V_{(\text{DMSO})} : V_{(\text{EAC})} = 1:3$ | | | | | | | |
| 298.15 | 4.4567 | 4.4563 | 0.0001 | 4.3827 | 0.0166 | 4.4567 | 0.0000 |
| 308.15 | 4.8226 | 4.8179 | 0.0010 | 4.8437 | -0.0044 | 4.8226 | 0.0000 |
| 318.15 | 5.2613 | 5.2673 | -0.0011 | 5.3197 | -0.0111 | 5.2612 | 0.0000 |
| 328.15 | 5.8156 | 5.8143 | 0.0002 | 5.8091 | 0.0011 | 5.8156 | 0.0000 |
| 333.15 | 6.1247 | 6.1283 | -0.0006 | 6.0585 | 0.0108 | 6.1247 | 0.0000 |

Note: x_{exp} is the experimental solubility data, x_{cal} is the correlated solubility data, RD is the relative deviation.

表 2 Apelblat 方程关联的模型参数

Table 2 Model parameters, RMSE and R^2 , correlated by the Apelblat equation

| $V_{(\text{DMSO})} : V_{(\text{EAC})}$ | A_1 | B_1 | C_1 | RMSE/% | R^2 |
|--|---------|---------|-------|--------|--------|
| 3:1 | -38.62 | 1265.36 | 5.70 | 0.02 | 0.9997 |
| 2:1 | -76.60 | 3060.73 | 11.30 | 0.01 | 0.9999 |
| 1:1 | -55.73 | 1933.35 | 8.24 | 0.01 | 0.9997 |
| 1:2 | -59.03 | 1919.19 | 8.75 | 0.01 | 0.9999 |
| 1:3 | -106.34 | 4051.60 | 15.73 | 0.01 | 0.9999 |

Note: A , B and C are the Apelblat equation model parameters, RMSE is the root-mean-square deviation, R^2 is the correlation coefficient.

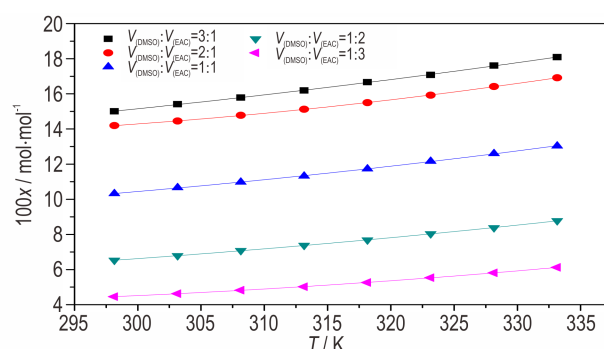


图 2 不同温度下 Apelblat 方程关联 FOX-7 溶解度的曲线
Fig.2 Solubility curves of FOX-7 at different temperature, correlated by the Apelblat equation

表3 van't Hoff方程关联的模型参数

Table 3 Model parameters, RMSE and R^2 , correlated by the van't Hoff equation

| $V_{(\text{DMSO})}:V_{(\text{EAC})}$ | A_2 | B_2 | RMSE/% | R^2 |
|--------------------------------------|-------|---------|--------|--------|
| 3:1 | -0.11 | -533.26 | 0.06 | 0.9969 |
| 2:1 | -0.27 | -504.48 | 0.10 | 0.9875 |
| 1:1 | -0.03 | -669.09 | 0.06 | 0.9959 |
| 1:2 | 0.10 | -845.27 | 0.04 | 0.9972 |
| 1:3 | -0.05 | -918.89 | 0.05 | 0.9926 |

Note: A and B are the van't Hoff equation model parameters, RMSE is the root-mean-square deviation, R^2 is the correlation coefficient.

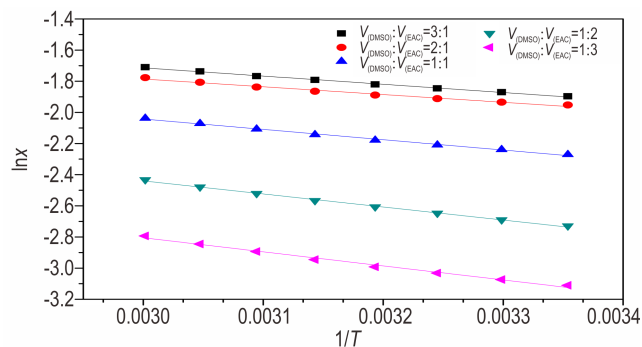


图3 不同温度下 van't Hoff方程关联 FOX-7溶解度的曲线

Fig.3 Solubility curves of FOX-7 at different temperature, correlated by the van't Hoff equation

表4 CNIBS/R-K方程关联的模型参数

Table 4 Model parameters, RMSE and R^2 , correlated by the CNIBS/R-K equation

| T/K | B_0 | B_1 | B_2 | B_3 | B_4 | RMSE/% | R^2 |
|--------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 298.15 | -7.72 | 30.06 | -71.52 | 83.21 | -36.76 | 0.00 | 0.9999 |
| 308.15 | -7.56 | 29.03 | -67.03 | 75.52 | -32.42 | 0.00 | 0.9999 |
| 318.15 | -7.16 | 26.36 | -58.68 | 64.12 | -26.84 | 0.00 | 0.9999 |
| 328.15 | -6.83 | 24.74 | -54.45 | 58.99 | -24.54 | 0.00 | 0.9999 |
| 333.15 | -6.96 | 26.33 | -59.31 | 65.02 | -27.21 | 0.00 | 0.9999 |

Note: B_0, B_1, B_2, B_3 and B_4 are the CNIBS/R-K equation model parameters, RMSE is the root-mean-square deviation, R^2 is the correlation coefficient.

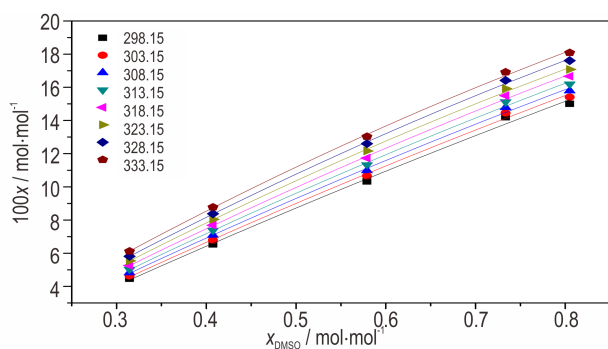


图4 不同浓度下 CNIBS/R-K模型关联 FOX-7溶解度的曲线

Fig.4 Solubility curves of FOX-7 at different concentration, correlated by the CNIBS/R-K equation

值和实验值相对误差均比较小,最大不超过2%;三种模型拟合的RMSE(%)的最大值分别为0.02、0.10和0.00。结果表明,Apelblat、van't Hoff和CNIBS/R-K模型都可以较好地关联溶解度数据($R^2 > 0.98$),并可以预测体系中其他温度点下的溶解度数据,可为以后的结晶过程提供理论依据。

3.2 热力学参数

FOX-7在DMSO-EAC混合溶剂中的热力学参数值见表5。可以看出: $\Delta_{\text{dis}}H$ 都为正值,表明FOX-7的溶解是吸热过程,FOX-7分子和溶剂分子之间的相互作用比溶剂分子之间的相互作用更强; $\Delta_{\text{dis}}G$ 也都为正值,且随着二元混合溶剂中DMSO含量的增加而降低,表明FOX-7的溶解是非自发过程;此外, $\% \xi_H$ 始终大于 $\% \xi_S$,表明焓是FOX-7溶解中吉布斯自由能的主要贡献者。

表5 FOX-7在DMSO-EAC混合溶剂中的热力学参数值

Table 5 Thermodynamic parameters of FOX-7 in DMSO-EAC mixed solvents

| $V_{(\text{DMSO})}:V_{(\text{EAC})}$ | $\Delta_{\text{dis}}H$ /J·mol ⁻¹ | $\Delta_{\text{dis}}S$ /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹ | $\Delta_{\text{dis}}G$ /J·mol ⁻¹ | $\% \xi_H$ | $\% \xi_S$ |
|--------------------------------------|--|---|--|------------|------------|
| 3:1 | 4433.79 | -0.91 | 4722.48 | 93.89 | 6.11 |
| 2:1 | 4194.50 | -2.24 | 4903.11 | 85.55 | 14.45 |
| 1:1 | 5563.15 | -0.25 | 5641.88 | 98.60 | 1.40 |
| 1:2 | 7028.00 | 0.83 | 6765.55 | 96.40 | 3.60 |
| 1:3 | 7640.11 | -0.42 | 7771.33 | 98.31 | 1.69 |

Note: $\Delta_{\text{dis}}H$ is the solution enthalpy of FOX-7, $\Delta_{\text{dis}}S$ is the solution entropy of FOX-7, $\Delta_{\text{dis}}G$ is the Gibbs free energy for the solution process of FOX-7, $\% \xi_H$ is the relative contributions by enthalpy toward the solution process, $\% \xi_S$ is the relative contributions by entropy toward the solution process.

3.3 固液表面张力和晶体表面熵因子

FOX-7在DMSO-EAC混合溶剂中的固液表面张力和晶体表面熵因子见表6和表7。可以看出:二元混合溶剂中DMSO含量越少,固液表面张力越大,表面能越高,晶体生长就越慢。随着温度的升高,固液表面张力减小,说明温度越高,分子运动越剧烈,生长越快;相同的是,随着温度和二元混合溶剂中DMSO含量的降低,晶体表面熵因子增加。晶体表面熵因子越大,生长能垒越高,晶体生长越慢。

3.4 晶体形貌表征

采用光学显微镜对FOX-7在不同比例的DMSO-EAC混合溶剂中降温结晶所得的晶体形貌进行表征,如图5所示。由图5可知,在 $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{EAC}}=3:1$ 体系中得到晶体为立方块状,且有较多不规则碎晶,晶体质

表 6 FOX-7 在 DMSO-EAC 混合溶剂中的固液表面张力

Table 6 The solid-liquid surface tension of FOX-7 in DMSO-EAC mixed solvents $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$

| T/K | $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{EAC}}$ | | | | |
|--------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 3:1 | 2:1 | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
| 298.15 | 11.23 | 11.83 | 14.56 | 18.22 | 21.08 |
| 308.15 | 11.20 | 11.90 | 14.58 | 18.24 | 21.22 |
| 318.15 | 11.11 | 11.89 | 14.53 | 18.21 | 21.26 |
| 328.15 | 10.97 | 11.77 | 14.39 | 18.09 | 21.16 |
| 333.15 | 10.90 | 11.68 | 14.32 | 17.99 | 21.07 |

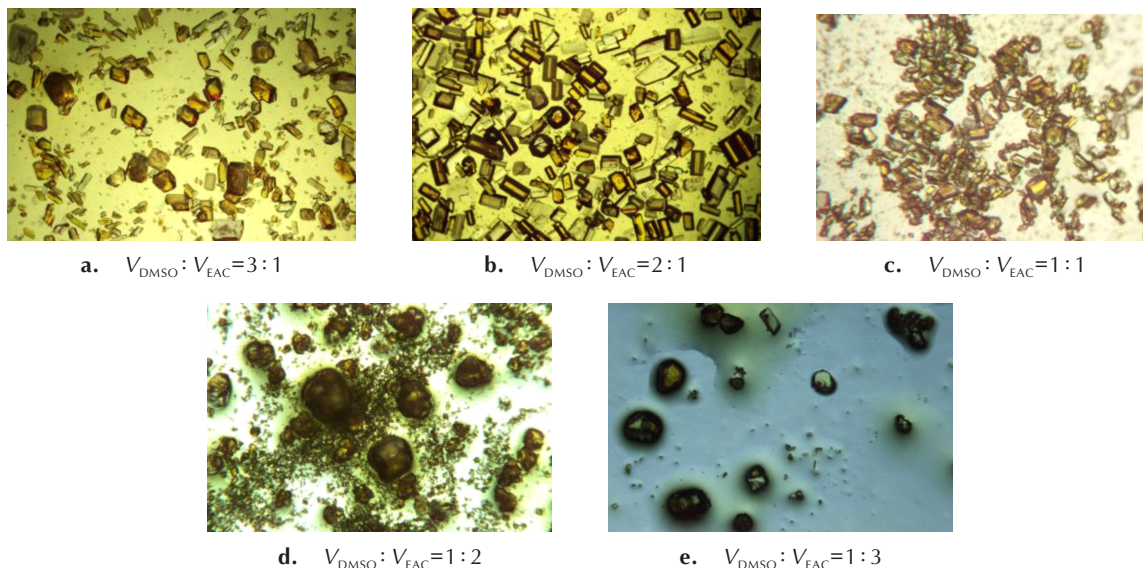
量较差;在 $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{EAC}}=1:3$ 体系中得到晶体形状更规则统一呈椭球状,没有团聚现象,晶体缺陷少;随着混合溶剂中 EAC 含量的增加,晶体从立方块状逐渐变为光滑椭球状。进一步结合 FOX-7 在 DMSO-EAC 混合溶剂中的固液表面张力和晶体表面熵因子计算结果分

表 7 FOX-7 在 DMSO-EAC 混合溶剂中的晶体表面熵因子

Table 7 The crystal surface entropy factor of FOX-7 in DMSO-EAC mixed solvents

| T/K | $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{EAC}}$ | | | | |
|--------|----------------------------------|------|------|------|------|
| | 3:1 | 2:1 | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
| 298.15 | 2.81 | 2.96 | 3.65 | 4.57 | 5.28 |
| 308.15 | 2.71 | 2.88 | 3.53 | 4.42 | 5.14 |
| 318.15 | 2.61 | 2.79 | 3.41 | 4.28 | 4.99 |
| 328.15 | 2.50 | 2.68 | 3.28 | 4.12 | 4.82 |
| 333.15 | 2.44 | 2.62 | 3.21 | 4.03 | 4.73 |

析可知,FOX-7 在 $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{EAC}}=1:3$ 体系中的固液表面张力最大,晶体生长最慢。相同的是,在该体系中晶体表面熵因子也是最大,且都约 5.0,可以判定为螺旋位错生长模式^[32],即晶体表面非常光滑,生长速率缓慢,晶体更为致密。

图 5 FOX-7 在 DMSO-EAC 混合溶剂中的晶体显微照片($\times 40$)Fig.5 The crystal micrographs of FOX-7 in DMSO-EAC mixed solvents ($\times 40$)

4 结论

(1) 采用激光动态法测定了 298.15-333.15K 温度范围内 FOX-7 在不同体积比的 DMSO-EAC 混合溶剂中的溶解度。结果表明,FOX-7 在混合溶剂中的溶解度随温度的升高和 DMSO 含量的增加而增大,其溶解为吸热过程。

(2) 用 Apelblat、van't Hoff 和 CNIBS/R-K 模型对实验溶解度数据进行拟合,得到溶解度计算值和实验值相对误差均比较小,最大不超过 2%,所有模型拟合结果良好;建立了溶解度方程,三种关联模型所得方程

计算得到的溶解度数值均与实验值吻合度高,其中 CNIBS/R-K 模型对实验数据的关联结果最优;FOX-7 的溶解度数值与关联模型可作为基础数据与模型应用于 FOX-7 的结晶过程控制。

(3) 计算获得了 FOX-7 在 DMSO-EAC 混合溶剂中的溶解焓、溶解熵和吉布斯自由能等热力学参数。以平均温度 315.65 K 计算,FOX-7 的溶解焓和吉布斯自由能在 DMSO-EAC 混合溶剂中都为 $4\sim 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明 FOX-7 的溶解过程是吸热且非自发的。

(4) 利用实验溶解度数据估算了 FOX-7 的固液表面张力和晶体表面熵因子。FOX-7 在 $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{EAC}}=1:3$ 体

系中的固液表面张力和晶体表面熵因子最大,晶体生长最慢,降温结晶得到的椭球状晶体,生长方式为螺旋位错生长模式。

参考文献:

- [1] Latypov N V, Bergman J, Langlet A, et al. Synthesis and reaction 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(1): 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 and Propellants*, 2007, 30(1): 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 [J]. 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] 龙宗昆. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成研究进展 [J]. 广州化学, 2013, 38(4): 71-78.
LONG Zong-kun. Research development of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene synthesis [J]. *Guangzhou Chemistry*, 2013, 38(4): 71-78.
- [5] 徐抗震, 宋纪蓉, 赵凤起, 等. 1,1'-二氨基-2,2'-二硝基乙烯的比热容、热力学性质及绝热至爆时间研究 [J]. 化学学报, 2007, 65(24): 2827-2831.
XU Kang-zhen, SONG Ji-rong, ZHAO Feng-qi, et al. Special heat capacity, thermodynamic properties and adiabatic time-to-explosion of 1, 1'-diamino-2, 2'-dinitroethylene [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 65(24): 2827-2831.
- [6] 陈咏顺, 徐抗震, 王敏, 等. FOX-7 的反应性研究进展 [J]. 含能材料, 2012, 20(1): 120-125.
CHEN Yong-shun, XU Kang-zhen, WANG Min, et al. A review on reactivity of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 120-125.
- [7] 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(2): 272-278.
REN Xiao-ting, YE Dan-yang, DING Ning, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of FOX-7 [J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(2): 272-278.
- [8] 兰贯超, 王建龙, 曹端林, 等. 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑结晶工艺 [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-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(5): 427-432.
- [9] 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.
- [10] 付秋波. 1,1'-二氨基-2,2'-二硝基乙烯的合成及其性能研究 [D]. 成都: 四川大学, 2007.
FU Qiu-bo. Synthesis and properties of 1, 1'-diamino-2, 2'-dinitroethylene [D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
- [11] 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(5): 67-76.
ZHOU Qun, CHEN Zhi-qun, ZHENG Chao-min, et al. Effect of morphology of FOX-7 crystal on sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(5): 67-76.
- [12] 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(4): 19-22.
ZHOU Cheng, HUANG Jing-lun, WANG Bo-zhou, et al. Effect of solvents on phase transformation and thermal properties of FOX-7 crystals [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2016, 39(4): 19-22.
- [13] 刘璐. 高能低感炸药 FOX-7 的结晶研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
LIU Lu. Crystallization of high-energy low-sensitivity explosive FOX-7 [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2018.
- [14] Liu L, Li H, 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.
- [15] 刘璐, 刘才林, 杨海君, 等. FOX-7 在 DMSO-H₂O 二元混合体系中的结晶研究 [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 Cailiao)*, 2018, 26(8): 638-644.
- [16] Zhao X H, Wang J L, Chen L Z, et al. Crystallization thermodynamics of FOX-7 in three binary mixed solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 295: 111445.
- [17] 赵鑫华, 曹端林, 王建龙, 等. FOX-7 在 DMSO-H₂O、DMSO-EtOH、DMSO-ACE 二元混合体系中的溶解度及结晶 [J]. 火炸药学报, 2019, 42(5): 473-479+489.
ZHAO Xin-hua, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Solubility and crystallization of FOX-7 in DMSO-H₂O, DMSO-EtOH and DMSO-ACE binary mixed solvents [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2019, 42(5): 473-479+489.
- [18] 刘立媛, 张萌, 赵鑫华, 等. FOX-7 在 DMF/H₂O 二元体系中的降温结晶动力学 [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.
- [19] 张静, 胡金伟, 陈丽珍, 等. TNAZ 在乙醇-水二元溶剂中的溶解度 [J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 39-42.
ZHANG Jing, HU Jin-wei, CHEN Li-zhen, et al. Solubility of TNAZ in ethanol-water mixture [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(5): 39-42.
- [20] 王莹, 雒廷亮, 李延勋, 等. 己二胺溶解度的测定及关联 [J]. 化工中间体, 2008, 4(12): 54-56.
WANG Ying, LUO Yan-liang, LI Yan-xun, et al. Determination and correlation of solubility of hexamethylenediamine [J]. *Chemical Industry and Petrochemical*, 2008, 4(12): 54-56.
- [21] Acree W E, Zvaigzne A I. Thermodynamic properties of non-electrolyte solutions: Part 4. Estimation and mathematical representation of solute activity coefficients and solubilities in binary solvents using the NIBS and Modified Wilson equations

- [J]. *Thermochimica Acta*, 1991, 178: 151-167.
- [22] Krug R R, Hunter W G, Grieger R A. Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1976, 80(21): 2335-2341.
- [23] Perlovich G L, Kurkov S V, Bauer-Brandl A. Thermodynamics of solutions: II. Flurbiprofen and diflunisal as models for studying solvation of drug substances[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2003, 19(5): 423-432.
- [24] Perlovich G L, Kurkov S V, Kinchin A N, et al. Thermodynamics of solutions III: Comparison of the solvation of (+)-naproxen with other NSAIDs[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2004, 57(2): 411-420.
- [25] Mersmann A. Calculation of interfacial tensions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, 102(4): 841-847.
- [26] Barata P A, Serrano M L. Salting-out precipitation of potassium dihydrogen phosphate (KDP). I. Precipitation mechanism[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 160(3): 361-369.
- [27] Apelblat A, Manzurola E. Solubilities of manganese, cadmium, mercury and lead acetates in water from $T=278.15$ K to $T=340.15$ K[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2001, 33(2): 147-153.
- [28] Zhao Yan. Measurement and correlation of solubility of tetracycline hydrochloride in six organic solvents[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 57: 9-13.
- [29] Schröder B, Luís M.N.B.F. Santos, Marrucho I M, et al. Prediction of aqueous solubilities of solid carboxylic acids with COSMO-RS[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 289(2): 140-147.
- [30] Yu J, Ma T, Li A, et al. Solubility of disodium cytidine 5'-monophosphate in different binary mixtures from 288.15 K to 313.15 K[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 565: 1-7.
- [31] Jouyban-Gharamaleki A, Acree W E. Comparison of models for describing multiple peaks in solubility profiles[J]. *International Journal of Pharmaceutics (Amsterdam)*, 1998, 167(1): 177-182.
- [32] 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.

Crystallization Thermodynamics of FOX-7 in DMSO-EAC Solvent Mixtures

ZHAO Xin-hua, CHEN Li-zhen, WANG Jian-long, HAN Zi-hao

(School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To facilitate the crystallization of spherical FOX-7, a laser dynamic method was performed to determine the solubility of FOX-7 in the solvent mixtures of DMSO-EAC with different volume ratio in the temperature range of 298.15~333.15 K. The solubility equation was established and the crystallization thermodynamic parameters were estimated. The cooling crystallization experiment was carried out in DMSO-EAC mixed solvent. The results show that the solubility of FOX-7 in mixed solvents increases with increasing temperature and DMSO content. All models fit well with experimental data, of which the CNIBS/R-K model has the best correlation. The crystals of FOX-7 obtained by cooling crystallization in $V_{\text{DMSO}}:V_{\text{EAC}}=1:3$ system are regular, ellipsoidal and uniform in particle size.

Key words: 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7); laser dynamic method; solubility; crystallization thermodynamics; cooling crystallization

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020092

(责编: 高毅)