

文章编号:1006-9941(2022)07-0659-07

不同形貌 FOX-7 炸药的制备及其性能表征

刘畅¹,叶宝云^{1,2,3},刘乾⁴,安崇伟^{1,2},王晶禹^{1,2},赵凤起³,赵嘉静³

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原 030051;

3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 4. 宜昌测试技术研究所, 湖北 宜昌 443003)

摘要: 含能材料晶体的粒度和形貌对其性能影响较大,为了研究 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)炸药晶体形貌、粒度与其热分解性能的关系,采用溶剂-非溶剂法制备得到了不同形貌、粒度的 FOX-7 炸药颗粒。使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、差示扫描量热仪和撞击感度测试仪分别对 FOX-7 炸药的晶体形貌、粒度、晶型、热分解性能和安全性能进行了表征和测试。结果表明,通过改变降温速率、搅拌速率等工艺条件,可以得到海胆形、球形、花状和块状等不同形貌的 FOX-7 炸药颗粒,所制备的 FOX-7 炸药晶型与原料一致,均为 α 型;粒度和形貌对 FOX-7 分子内氢键的断裂和共轭体系的破坏影响较大,球形形貌有利于提高 FOX-7 的热分解温度;同一形貌的 FOX-7 样品,粒径越大,热稳定性越好。在粒径为几十微米的 FOX-7 样品中,球形形貌的 FOX-7 样品安全性能最好。

关键词: 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7);溶剂/非溶剂法;晶体形貌;热分解性能;安全性能

中图分类号: Tj55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021330

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种新型的钝感单质炸药^[1-2],是由 Nikolai V. Latypov 和 Jan Bergman 在 1998 年首次合成出来^[3],其晶体密度较大($1.878 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),爆速 $8870 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 33.96 GPa,能量与黑索今(RDX)相当^[4],撞击感度 126 cm(BAM, 2 kg)与三硝基甲苯(TNT)相近,并且与常规炸药奥克托今(HMX)、RDX 和 TNT 的相容性较好,在不敏感弹药和钝感推进剂中具有广泛的应用前景。

FOX-7 的晶体形貌以及晶体内部缺陷(空洞、裂纹、位错、杂质等)都会影响炸药的堆积密度、热安定性和感度等性能^[5]。研究表明,FOX-7 的形貌不同,其感度和输出能量也会有很大差异^[6]。Huang 等^[7]采用喷

雾冷冻干燥技术制备出了高能量密度的 FOX-7 三维(3D)网格,热分析结果表明,FOX-7 网格的平均颗粒尺寸减小会导致分解温度降低,分解速率加快。Mandel A K 等^[8]采用微乳化技术制备了直径在亚微米到纳米范围内的近球形 FOX-7 粒子,结果表明,粒径小、近球形的 FOX-7 样品与常规合成的 FOX-7 相比,其撞击感度较降低。周群等^[9]研究了二甲基亚砜(DMSO)、冰醋酸、环己酮、乙腈、二甲基甲酰胺(DMF)等不同溶剂对 FOX-7 重结晶形貌的影响,发现在 DMSO 和 DMF 溶剂中重结晶样品的形貌接近球形,感度最小;在环己酮溶剂中重结晶样品的形貌为棒状和针状,感度最大。Zhang 等^[10]采用喷雾干燥法制备了由堆叠尺寸为 100~250 nm 粒子形成的 FOX-7 纳米微球,相比于原料 FOX-7,其热稳定性较高。Xu 等^[11]采用了机械球磨法在悬浮液中制备了超细 FOX-7 颗粒,其机械感度和热稳定性较原料 FOX-7 都得到了改善。许睿轩等^[12]采用喷射结晶法制备了窄粒度分布、类球形 FOX-7 颗粒,结果表明,与原料相比,其活化能增大,摩擦和撞击感度降低。此外,有多篇文献进一步论证了类球形炸药颗粒具有良好的能量性能和安全性能^[13-17]。通过以上研究可以看出,改变

收稿日期:2021-12-07;修回日期:2022-01-20

网络出版日期:2022-04-24

基金项目:西安近代化学研究所开放合作创新基金

作者简介:刘畅(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:1312008228@qq.com

通信联系人:叶宝云,(1989-),女,讲师,主要从事含能化合物改性技术研究。e-mail:18334788650@163.com

引用本文:刘畅,叶宝云,刘乾,等.不同形貌 FOX-7 炸药的制备及其性能表征[J].含能材料,2022,30(7):659-665.

LIU Chang, YE Bao-yun, LIU Qian, et al. Preparation and Characterization of FOX-7 Explosives with Different Shapes[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(7):659-665.

FOX-7炸药的晶体形貌和尺寸,可以对其感度和热分解性能进行调控,但上述研究大多仅针对某一种形貌/粒度对FOX-7炸药性能的影响进行分析,而对于多种形貌、粒度对其性能影响的研究较少。

本课题组前期对FOX-7炸药重结晶制备工艺进行了大量研究^[18-20],掌握了不同形貌、粒度FOX-7炸药的制备方法。本研究在此基础上,采用溶剂-非溶剂法对FOX-7炸药进行了制备,通过改变工艺条件得到了不同形貌和粒径的FOX-7炸药颗粒,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)和撞击感度测试仪分别对其形貌、晶型、热性能和安全性能进行了表征和测试,对比分析了多种不同形貌、粒度FOX-7炸药对其性能的影响,以期为其在高性能钝感材料领域应用提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

DMSO、无水乙醇均为分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),上海麦克林生化科技有限公司;FOX-7原料,西安近代化学研究所。FOX-7晶种,本课题组自制,具体工艺见文献[11]。

电子天平,HZK-FA2105,福州华志科学仪器有限公司;夹套结晶器,上海雷佳科学仪器有限公司;加热制冷循环器,CF41,优莱博技术有限公司;顶置式数显电动搅拌器,OS-40C,宁波市鄞州群安实验仪器有限公司;蠕动泵驱动器,BT100-2J,保定兰格恒流泵有限公司;场发射扫描电子显微镜,Mira3,捷克泰思肯公司;差示量热扫描仪,DSCQ20,TA公司;X射线衍射仪,DX-2700,丹东浩元仪器有限公司;撞击感度仪,12型,中国兵器工业传爆药性能检测中心。

2.2 实验过程

采用溶剂-非溶剂法制备了不同形貌的FOX-7炸药颗粒,具体工艺流程如下:

称取0.7 g FOX-7原料,溶解于30 mL DMSO/无水乙醇混合溶剂($V_{\text{DMSO}}/V_{\text{无水乙醇}}=1/2$)中,加入一定量的PVP,控制其搅拌速率,在夹套结晶反应器温度为50 °C的条件下,滴加一定量的乙醇,50 °C下继续搅拌3 h,以一定的降温速率降至30 °C,30 °C下养晶3 h,过滤、洗涤、干燥后得到FOX-7炸药颗粒,分别将其命名为FOX-7-1至FOX-7-4。在上述工艺基础上,滴加乙醇时加入适量FOX-7晶种,将其命名为FOX-7-5。

具体实验工艺条件见表1所示。

表1 原料FOX-7与不同条件所得FOX-7样品的实验参数及形貌

Table 1 Experimental parameters and morphologies of raw FOX-7 and FOX-7 samples prepared by different conditions

samples	$m(\text{PVP}) / \text{g}$	$v(\text{stirring rate}) / \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	$V(\text{drop ethanol}) / \text{mL}$	$t / \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$	$m(\text{seed crystal}) / \text{g}$	morphology
raw FOX-7	/	/	/	/	/	lumpy
FOX-7-1	0.02	400	30	0.1	/	sea urchin
FOX-7-2	0.02	200	50	0.2	/	spherical
FOX-7-3	0.01	200	50	0.2	/	flower-shaped
FOX-7-4	/	600	30	1	/	lumpy
FOX-7-5	/	400	30	1	0.01	polyhedron

3 结果与讨论

3.1 样品粒度、形貌分析

采用SEM对原料FOX-7和所制备FOX-7样品的形貌和粒度进行了表征,结果如图1所示。FOX-7分子结构如图2所示。

由图1a可以看出原料FOX-7为块状不规则晶体,粒径在50~100 μm 之间;由图1b可以看出,FOX-7-1样品呈海胆形,晶体呈放射状,孔隙较多,粒径在40~70 μm 之间,产生这种形貌的主要原因是由于在FOX-7-1制备过程中加入了表面活性剂PVP,FOX-7

分子内本身存在氢键(图2),在重结晶过程中,表面活性剂会诱导FOX-7二次成核,改变了FOX-7分子的排列方式,使得析出的微小FOX-7晶体聚集在一起,形成了海胆形的FOX-7颗粒;从图1c中可以看出,FOX-7-2样品是由细小不规则的晶体聚集为球形聚晶,粒径在150 μm 左右,这主要是由于该工艺相比FOX-7-1制备工艺搅拌速率较低,晶体在二次成核过程中有足够的时间聚集和生长,故球形化程度较高,且粒度大于FOX-7-1;从图1d中可以看出,FOX-7-3样品呈花状,由粒度大小不一的许多微小晶体聚集而成,粒径在50 μm 左右。与FOX-7-2制备工艺相比,该过程添加的PVP较少,在成核诱导期析出的微小FOX-7

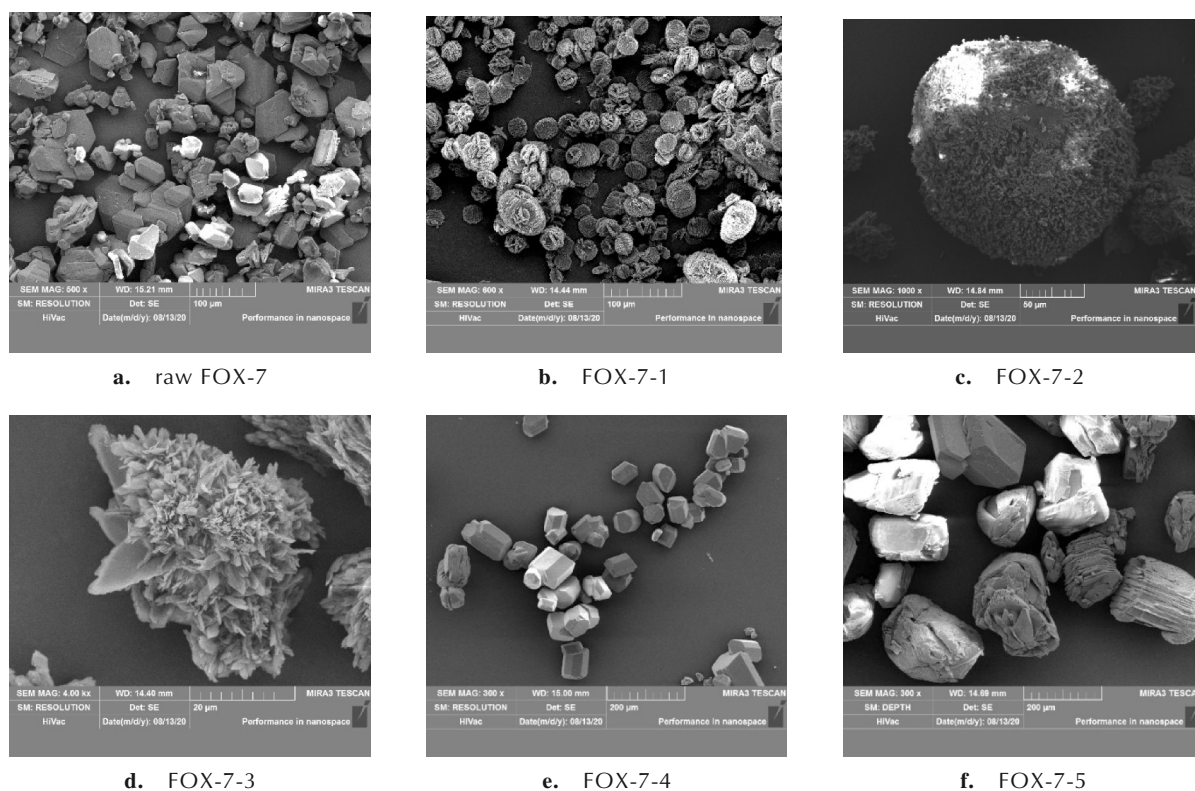


图1 原料FOX-7与不同条件所得FOX-7样品的SEM照片

Fig.1 SEM images of raw FOX-7 and FOX-7 samples prepared by different conditions

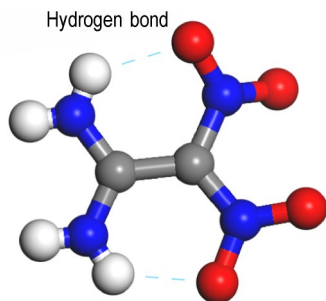


图2 FOX-7分子结构图

Fig.2 Molecular structure of FOX-7

晶体不能完全聚集在一起,形成了花状晶体;从图1e中可以看出,FOX-7-4样品为块状晶体,粒径在80~100 μm 之间,由于在重结晶过程中,未加入PVP,重结晶过程中剪切成核占主导,且养晶时间较长,所制备的FOX-7-4样品相比原料,粒度分布窄、晶体表面缺陷少;从图1f中可以看出,FOX-7-5样品为块状多面体状,结晶表面较粗糙,粒径在180~240 μm 之间。与FOX-7-4制备工艺相比,FOX-7-5晶体在介稳区内加入晶种,该晶体成核类型为晶种成核,在核表面吸附着小晶粒,称之为“晶尘”,过饱和推动力全部用来晶体生长,且搅拌速率较低,成核诱导期长,故粒径比FOX-7-4样品大且粗糙。

3.2 XRD分析

采用X射线粉末衍射仪对原料FOX-7及制备的5种样品的晶型进行了表征,结果如图3所示。

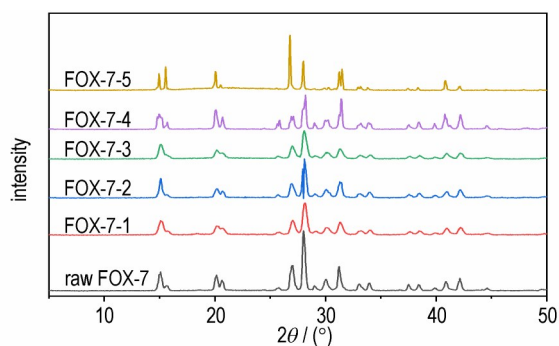


图3 原料FOX-7与不同条件所得FOX-7样品的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of raw FOX-7 and FOX-7 samples prepared by different conditions

由图3可以看出,原料FOX-7在 $2\theta=20.654^\circ$ 、 26.900° 和 28.066° 处出现3个典型衍射峰,分别对应FOX-7的(0 1 2)晶面、(0 2 0)晶面和(0 2 1)晶面,与文献[21]报道一致,说明原料FOX-7为 α 型。通过对比原料FOX-7和所制备FOX-7样品的XRD衍射图谱可以看出,FOX-7-1至FOX-7-5的5种样品的衍射峰

位置与原料 FOX-7 一致, 表明所制备的 FOX-7 样品晶型仍为 α 型。衍射峰的强度、宽度与材料的粒径、形貌关系较大。通过对比 5 种不同 FOX-7 样品的 XRD 图谱可以发现, 与原料 FOX-7 相比, FOX-7-1 和 FOX-7-3 样品衍射峰强度变低、半峰宽变大, 说明所得晶体粒径变小; FOX-7-2 的衍射峰强度相比原料 FOX-7 出现了不同程度地上升或下降, 这主要是由于 FOX-7-2 在不同晶面上产生了择优取向; FOX-7-4 样品与原料 FOX-7 的衍射峰强度和半峰宽相近, 说明晶体形貌和粒径相近。FOX-7-5 的衍射峰出现了明显地增强和变窄, 说明样品粒径变大。上述结果与 SEM 所得结论

一致。

3.3 热分解性能分析

采用 DSC 分别以 5、10、15 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率对样品的热分解性能进行了测试, 结果如图 4 所示。

由图 4a 可以看出, 原料 FOX-7 的热分解过程有 2 个明显的分解峰: 在 225~245 $^{\circ}\text{C}$ 之间出现了第一个分解峰, 这是由 FOX-7 分子氢键的断裂和共轭体系的破坏产生的分解峰; 在 280~300 $^{\circ}\text{C}$ 之间出现了第二个分解峰, 这是由于碳骨架断裂导致^[11]。

由图 4b~4d 可以看出, 以 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率为

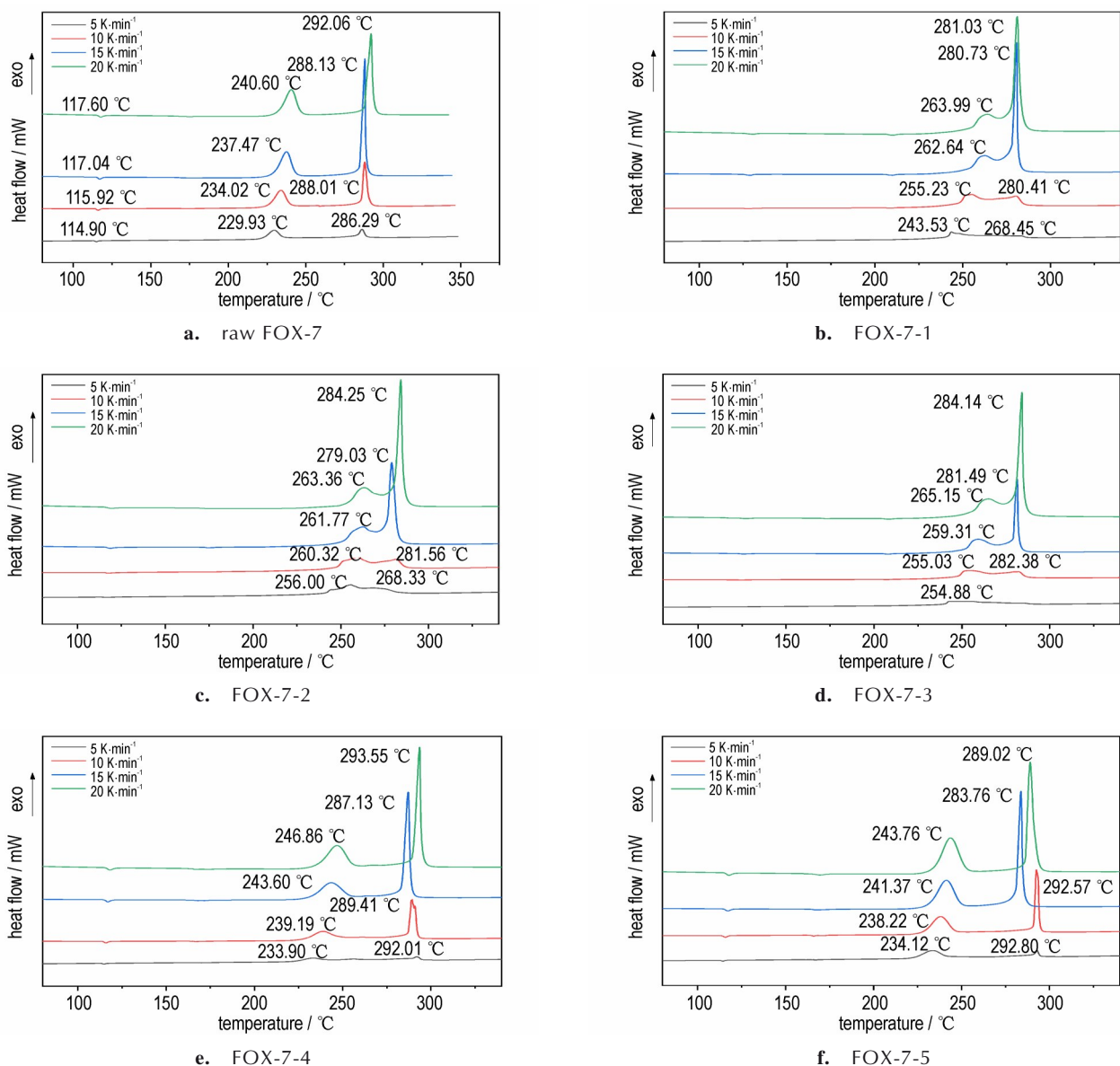


图 4 原料 FOX-7 与不同条件所得 FOX-7 样品的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of raw FOX-7 and FOX-7 samples prepared by different conditions

例,样品 FOX-7-1、FOX-7-2 和 FOX-7-3 第一个分解峰温分别为 263.99、263.36 °C 和 265.15 °C,相比原料 FOX-7 的 240.60 °C,提高了 23~25 °C。这是由于 3 种晶体的形貌近似于球形,长径比小,受热面积小,更难分解,故分解峰温提升明显^[18]。由图 4e~4f 可以看出,以 20 K·min⁻¹ 升温速率为例,FOX-7-4 和 FOX-7-5 样品的第一个分解峰温分别为 246.86 °C 和 243.76 °C,相比原料 FOX-7 提升了 3~6 °C。这是由于在形貌相似的情况下,粒径变大,热分解峰温提高,其块状或多面体的形貌使其受热面积大,分解容易,故第一分解峰温相对于球形样品显著降低,说明粒度和形貌对 FOX-7 分子内氢键的断裂和共轭体系的破坏影响较大,球形形貌有利于提高样品的热分解温度。

采用 Kissinger 法^[22]、Ozawa 法^[23] 和 Starink 法^[24] 计算了原料 FOX-7 和不同条件所得 FOX-7 样品的表观活化能;采用式(1)和式(2)计算了升温速率趋近于 0 K·min⁻¹ 时的分解峰温和热爆炸临界温度,结果见表 2;采用式(3)和式(4)计算了样品的活化焓和活化吉布斯自由能等热力学参数,结果见表 3。

表 2 原料 FOX-7,不同条件所得 FOX-7 样品和文献中样品的热分解动力学参数

Table 2 Thermal decomposition kinetic parameters of raw FOX-7, the FOX-7 samples prepared by different conditions and samples in references

samples	$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$			\bar{E}_a /kJ·mol ⁻¹	$\ln(A/s^{-1})$	T_{p0} /°C	T_b /°C
	Kissinger	Ozawa	Starink				
raw FOX-7	270.69	265.45	270.54	268.89	64.34	224.88	232.79
FOX-7-1	137.59	139.17	137.96	138.24	30.84	229.31	245.49
FOX-7-2	436.95	423.93	436.22	432.37	99.23	245.80	251.08
FOX-7-3	241.62	238.20	241.61	240.48	54.79	261.43	271.69
FOX-7-4	224.86	221.95	224.88	223.90	52.74	228.00	237.69
FOX-7-5	304.75	297.89	304.47	302.37	71.96	228.40	235.60
sample1 ^[10]	206.67	215.50	207.56	209.91	/	240.18	241.88
sample2 ^[10]	211.14	219.60	211.99	214.24	/	220.34	221.77
sample3 ^[12]	/	/	/	237.88	63.47	209.4	217.93

Note: E_a , apparent activation energy; T_{p0} , decomposition peak temperature when heating rate reaching 0 K·min⁻¹; T_b , critical temperature of thermal explosion.

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad (1)$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4RE_aT_{p0}}}{2R} \quad (2)$$

$$\Delta H = E_a - RT_{p0} \quad (3)$$

$$A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{p0}}\right) = \frac{K_B T_{p0}}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT_{p0}}\right) \quad (4)$$

表 3 原料 FOX-7,不同条件所得 FOX-7 样品和文献中样品的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of raw FOX-7, the FOX-7 samples prepared by different conditions and samples in references

samples	$\Delta H / kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta G / kJ\cdot mol^{-1}$
raw FOX-7	266.55	128.36
FOX-7-1	133.42	134.01
FOX-7-2	432.63	138.32
FOX-7-3	237.18	131.64
FOX-7-4	220.69	123.00
FOX-7-5	296.93	129.65
sample3 ^[12]	233.85	102.57

Note: ΔH , activation enthalpy; ΔG , activation Gibbs free energy.

式中, T_{p0} 为升温速率趋于 0 时的分解峰温,K; b 、 c 、 d 为常数; T_b 为热爆炸临界温度,K; E_a 为分解活化能,kJ·mol⁻¹; K_B 和 h 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数, $K_B=1.381\times 10^{-23} J\cdot K^{-1}$, $h=6.626\times 10^{-34} J\cdot s^{-1}$; T_{p0} 为曲线中升温速率趋近于 0 K·min⁻¹ 时的分解峰温,K; T_{pi} 为各个升温速率的分解峰温,K; A 为指前因子,s⁻¹; ΔH 为活化焓,kJ·mol⁻¹; ΔG 为活化吉布斯自由能,kJ·mol⁻¹。

原料 FOX-7、不同条件所得 FOX-7 样品和参考文献[10,12]报道的 FOX-7 样品的热分解动力学参数和热力学参数分别见表 2 和表 3。

由表 3 可以看出,在和文献[10,12]报道的 FOX-7 样品对比中,FOX-7-2 样品的热稳定性最好,其 E_a 为 432.37 kJ·mol⁻¹、升温速率趋于 0 时的分解峰温为 245.8 °C、 T_b 为 251.08 °C、 ΔG 为 138.32 kJ·mol⁻¹。这是因为 FOX-7-2 球形度高,粒径在 120 μm 左右,较为适中,所以热稳定性最优;粒径在 100 μm 之内的样品中,呈块状的 FOX-7-4 样品相较于海胆形的 FOX-7-1 样品和花状的 FOX-7-3 样品,升温速率趋于 0 时的分解峰温分别低了 1.31 °C 和 17.8 °C,热爆炸临界温度分别低了 7.8 °C 和 13.39 °C,活化吉布斯自由能分别低了 11 kJ·mol⁻¹ 和 8.64 kJ·mol⁻¹,热稳定性能最差。这是由于块状形貌相对于球形受热面积大,更易分解;同为块状的 FOX-7-5 样品和 FOX-7-4 样品相比,粒径大的 FOX-7-5 活化能提高了 78.47 kJ·mol⁻¹,热稳定性得到了提高。这说明了同一形貌的 FOX-7 样品,粒径越大,热稳定性越好。

3.4 撞击感度分析

按照 GJB 772A-1997《炸药实验方法》中 601.3《撞击感度 12 型工具法》,对样品进行撞击感度测试,样品量(35±1) mg,落锤 2.5 kg。撞击感度用特性落

高 H_{50} 表示,测试结果见表4。

表4 原料FOX-7与不同条件所得FOX-7样品的撞击感度测试
Table 4 Impact sensitivity of raw FOX-7 and FOX-7 samples prepared by different conditions

samples	H_{50} / cm
raw FOX-7	126.9
FOX-7-1	125.2
FOX-7-2	133.1
FOX-7-3	127.6
FOX-7-4	115.5
FOX-7-5	136.3

由表4可知,在2.5 kg的落锤撞击下,呈现为块状不规则晶体的FOX-7原料的特性落高为126.9 cm。FOX-7-1晶体在撞击作用下相比原料更敏感,结合样品形貌和热点理论^[25]分析可知,呈现为海胆状的FOX-7-1晶体形貌比原料更不规则,表面缺陷更少,在撞击作用下,更易产生热点;FOX-7-2在撞击作用下相比原料更钝感,这可能由于其呈现为球形的形貌较规则、晶体缺陷少,且球形晶体没有尖角,内摩擦小,在受到撞击时不易形成热点;呈现为花状的FOX-7-3晶体与原料相差不大;呈现为块状的FOX-7-4晶体比原料更敏感,可能因为其表面棱角较多,在撞击作用下,更容易形成热点,发生爆炸;FOX-7-5晶体的块状形貌相较于原料较好,粒度比原料大,更钝感。

4 结论

(1)采用溶剂-非溶剂法制备了海胆形、球形、花状和块状等多种形貌和不同粒度的FOX-7炸药,对样品的形貌、晶型和热分解性能进行了表征和测试研究。在重结晶过程中,PVP可以改变FOX-7分子的排列方式,使结晶形貌趋向于球形;添加晶种,可以得到大粒度的FOX-7颗粒。粒度和形貌对FOX-7分子内氢键的断裂和共轭体系的破坏影响较大,球形形貌有利于提高样品的热分解温度。

(2)形貌相似的情况下,粒度越大,FOX-7炸药的热稳定性越好。粒径在几十微米范围内同为块状的FOX-7样品中,球形形貌的FOX-7样品的热稳定性优于花状形貌的FOX-7样品,其活化能提升了79.8%;花状形貌的样品优于海胆形样品,其活化能提升了74.0%。

(3)球形形貌的FOX-7-2样品相较于原料FOX-7的特性落高 H_{50} 提高了6.2 cm,同为块状的FOX-7-5

样品相较于原料FOX-7提高了9.4 cm。

(4)海胆形的结构非常特殊,密实球心提供了整个晶体所需的结构强度,而越接近球面,晶体之间的孔隙越来越大,这种结构将有利于炸药晶体的长贮稳定性;花状样品因为其具有较高的比表面积,且不易团聚,具有较好的分散性,同时热爆炸临界温度高,可用于钝感炸药;球形和块状样品因为其具有良好的排列分布,对复合固体推进剂的力学性能有促进作用,可用于复合固体推进剂。

参考文献:

- [1] SORESCU D C, BOATZ J A, THOMPSON D L. Classical and quantum-mechanical studies of crystalline FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(20): 5010-5021.
- [2] KEMPA P B, HERRMANN M, MOLINA METZGER F J, et al. Phase transitions of FOX-7 studied by X-ray diffraction and thermal analysis [C]//35th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2004.
- [3] 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.
- [4] 肖鹤鸣. 高能化合物 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
XIAO He-ming. High energy compound [M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [5] 黄明, 李洪珍, 徐容, 等. 降感黑索今研究 [J]. *含能材料*, 2006, 14(6): 492-492.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Research on decreasing the sensitivity of cyclotrimethylenetrinitramine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailliao)*, 2006, 14(6): 492-492.
- [6] 王保民, 张景林, 邸运兰. GAS超临界重结晶过程中的晶形控制问题 [J]. *火工品*, 2001 (2): 11-13+17.
WANG Bao-min, ZHANG Jing-lin, DI Yun-lan. Crystalline form control in the process of supercritical gas antisolvent recrystallization [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2001 (2): 11-13+17.
- [7] HUANG B, QIAO Z, NIE F, et al. Fabrication of FOX-7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1-3): 561-566.
- [8] MANDAL A K, THANIGAIVELAN U, PANDEY R K, et al. Preparation of spherical particles of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) using a micellar nanoreactor [J]. *Organic Process Research & Development*, 2012, 16(11): 1711-1716.
- [9] 周群, 陈智群, 王伯周等. FOX-7不同形貌研究及对感度的影响 [C]//第十六届中国科协年会, 2014.
ZHOU Qun, CHEN Zhi-qun, WANG Bo-zhou, et al. Study on crystal morphology of FOX-7 from different solvents on the sensitivity [C]//16th Annual Meeting of China Association for Science and Technology, 2014.
- [10] ZHANG Y, HOU C, JIA X, et al. Fabrication of nanoparticle-stacked 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) microspheres with increased thermal stability [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019(1): 1-9.
- [11] XU R, AN C, HUANG H, et al. Preparation of multi-scale FOX-7

- particles and investigation of sensitivity and thermal stability [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(36): 21042–21049.
- [12] 许睿轩, 安崇伟, 王晶禹, 等. 喷射结晶法快速制备球形 FOX-7 的工艺研究 [J]. *火炸药学报*, 2020, 43(6): 649–656.
XU Rui-xuan, AN Chong-wei, WANG Jing-yu, et al. Study on the rapid preparation of spherical FOX-7 by jet crystallization technique [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 649–656.
- [13] YE B, AN C, ZHANG Y, et al. One-step ball milling preparation of nanoscale CL-20/graphene oxide for significantly reduced particle size and sensitivity [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1): 1–8.
- [14] SONG X, WANG Y, AN C. Thermochemical properties of nanometer CL-20 and PETN fabricated using a mechanical milling method [J]. *AIP Advances*, 2018, 8(6): 065009.
- [15] AN C, LI H, ZHANG Y, et al. Preparation and characterization of ultrafine HMX/TATB explosive co-crystals [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(4): 876–887.
- [16] WANG J Y, HUANG H, XU W Z, et al. Prefilming twin-fluid nozzle assisted precipitation method for preparing nanocrystalline HNS and its characterization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2–3): 842–847.
- [17] YE B Y, AN C W, WANG J Y, et al. Formation and properties of HMX-based microspheres via spray drying [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(56): 35411–35416.
- [18] 李小东, 杨武, 刘慧敏, 等. 喷雾重结晶法细化 FOX-7 及性能表征 [J]. *火炸药学报*, 2020, 43(6): 662–668.
LI Xiao-dong, YANG Wu, LIU Hui-min, et al. Refined FOX-7 Prepared by spray recrystallization method and the characterization of its performance [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 662–668.
- [19] 祁栋梁, 罗庆平, 崔鹏腾, 等. 溶剂-非溶剂法制备纳米 FOX-7 及其性能 [J]. *含能材料*, 2019, 27(1): 53–59.
QI Dong-liang, LUO Qing-ping, CUI Peng-teng, et al. Preparation of nano-FOX-7 by solvent-non-solvent method and its properties [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailliao)*, 2019, 27(1): 53–59.
- [20] 岳欣欣, 罗庆平, 崔鹏腾, 等. 超低温重结晶法制备纳米 FOX-7 及性能研究 [J]. *火炸药学报*, 2021, 44(2): 147–153.
YUE Xin-xin, LUO Qing-ping, CUI Peng-teng, et al. Preparation of nano-sized FOX-7 by ultra-low-temperature recrystallization and its properties [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(2): 147–153.
- [21] 樊思琪, 顾晓飞, 段晓惠, 等. FOX-7 在八种不同溶剂体系下的晶体形貌预测 [J]. *含能材料*, 2021, 29(11): 1–11.
FAN Si-qi, GU Xiao-fei, DUAN Xiao-hui, et al. Crystal morphology prediction of FOX 7 in eight different solvent systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailliao)*, 2021, 29(11): 1–11.
- [22] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [23] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [24] STARINK M J. Analysis of hydrogen desorption from linear heating experiments: Accuracy of activation energy determinations [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(13): 6632–6641.
- [25] 冯长根. 热点火理论 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1991.
FENG Chang-gen. Thermal ignition theory [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1991.

Preparation and Characterization of FOX-7 Explosives with Different Shapes

LIU Chang¹, YE Bao-yun^{1,2,3}, LIU Qian⁴, AN Chong-wei^{1,2}, WANG Jing-yu^{1,2}, ZHAO Feng-qi³, ZHAO Jia-jing³

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Engineering Technology Research Centre for Ultrafine Powder, Taiyuan 030051, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 4. Yichang Testing Technique R&D Institute, Yichang 443003, China)

Abstract: The particle size and morphology of energetic material crystal have a great influence on its performance. In order to study the relationship between crystal morphology, particle size and thermal decomposition performance of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) explosive, FOX-7 explosive particles with different morphologies and particle sizes were prepared according to solvent/non-solvent method. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC) and impact sensitivity tester were used to investigate the crystal morphology and particle size, crystal form, thermal decomposition property and safety property of FOX-7 explosives, respectively. The results show that by changing the cooling rate, stirring rate and other process conditions, FOX-7 explosive particles with different morphologies such as sea urchin shape, spherical shape, flower shape and block shape can be obtained. The crystal form of prepared FOX-7 explosive is consistent with that of raw material as α -form. The crystal morphology and particle size of FOX-7 have a great influence on the breaking of intramolecular hydrogen bonds and the destruction of the conjugated system, and the spherical shape is beneficial to increase the thermal decomposition temperature. For the FOX-7 sample with a same shape, the larger the particle size, the better the thermal stability. Among the FOX-7 samples with diameters of tens of microns, the sample with spherical morphology has the best safety performance.

Key words: 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); solvent/non-solvent method; crystal morphology; thermal decomposition performance; safety performance

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021330

(责编: 王馨逸)