

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.03.007

重结晶对 PYX 热性能和机械感度的影响*

罗 西 刘红妮 周文静 栾洁玉 赵 娟 常 海
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 分别采用降温法和溶剂-反溶剂法对 2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)进行了重结晶研究。表征了不同重结晶方法所得 PYX 晶体的形貌和粒径,测定了重结晶前、后的晶体纯度,研究了重结晶对晶体热性能和机械感度的影响。结果表明:采用降温法在 DMSO 中得到的多为小颗粒团聚形成的不规则块状 PYX 晶体;采用溶剂-反溶剂法在 DMF 或 DMSO 中得到的多为片状 PYX 晶体,在 DMSO/DMF 混合溶剂中得到的多为规则的多边形块状 PYX 晶体。相比较而言,多边形块状 PYX 晶体的表面光滑度良好,粒径跨度最小,纯度最高,热稳定性较优,且兼具最低的撞击感度和摩擦感度,其热分解峰温和热爆炸临界温度较重结晶前分别提高了 8.99 ℃ 和 9.11 ℃,撞击感度和摩擦感度较重结晶前分别降低了 16% 和 12%。

[关键词] PYX;晶体形貌;粒径;纯度;热性能;机械感度

[分类号] TJ55;O64

Influence of Recrystallization on Thermal Properties and Mechanical Sensitivity of PYX

LUO Xi, LIU Hongni, ZHOU Wenjing, LUAN Jieyu, ZHAO Juan, CHANG Hai
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] 2,6-bis (picrylamino) -3,5-dinitropyridine (PYX) was recrystallized by cooling method and solvent-antisolvent method, and morphology and particle size of the crystal obtained by different recrystallization methods were characterized. Crystal purity before and after recrystallization was tested. Effects of recrystallization on thermal property and mechanical sensitivity of the crystal were researched. The results show that the irregular block PYX crystals formed by the agglomeration of small particles were obtained by cooling method in DMSO. The flaky PYX crystals were obtained by solvent-antisolvent method in DMF and DMSO, and the regular polygonal block PYX crystals were obtained in the DMSO/DMF mixed solvent. In comparison, the polygonal block PYX crystals obtained by recrystallization have good surface smoothness, the smallest particle size span, the highest purity, better thermal stability, and the lowest impact sensitivity and friction sensitivity. Compared with those before recrystallization, its thermal decomposition peak temperature and thermal explosion critical temperature increase by 8.99 ℃ and 9.11 ℃, and impact sensitivity and friction sensitivity decrease by 16% and 12%, respectively.

[KEYWORDS] PYX; crystal morphology; particle size; purity; thermal performance; mechanical sensitivity

引言

2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)于 20 世纪 70 年代由美国 Los Alamos 国家实验室首次合成,是目前最常用的耐热炸药之一。PYX 兼具较高的能量和良好的耐热性能,在民用领域常用于石油射孔弹中,在军用领域常用于耐热的火工品及爆破装药中^[1-5]。目前,现有工艺生产的 PYX 多为针状、棒

状晶体。受限于较差的晶体成形性,PYX 在应用方面难以满足先进武器的装药需求,从而限制了 PYX 在军工行业的进一步应用。

因此,迫切需要改善 PYX 的晶体成形性,优化 PYX 的应用性能。

重结晶是提高炸药晶体品质的一种常用手段,具有效率高、易操作、能耗低等优点。目前,PYX 的相关研究多集中在合成工艺优化^[6-11]。关于制备超细 PYX 晶体的方法也有报道^[12-13],但是通过重结晶

* 收稿日期:2021-12-30
第一作者:罗西(1992-),男,博士研究生,主要从事火炸药理化分析研究。E-mail:luoxi12345678@163.com
通信作者:常海(1962-),男,博士,研究员,主要从事火炸药理化分析研究。E-mail:13809154895@126.com

优化 PYX 应用性能方面的研究较少。

本文中,分别采用降温法和溶剂-反溶剂法对 PYX 进行重结晶研究。表征了不同重结晶方法所得晶体的形貌和粒径,测定了重结晶前、后的晶体纯度,研究了重结晶对晶体热性能和机械感度的影响。以期对 PYX 在军工行业的进一步应用提供了理论依据。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Quanta 600 扫描电子显微镜 (SEM),美国 FEI 公司;Master Sizer 激光粒度分析仪,英国马尔文公司;HPLC1120 高效液相色谱仪,美国安捷伦公司;Q200 差示扫描量热仪 (DSC),美国 TA 公司;电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司。

二甲基亚砜 (DMSO)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、乙腈,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制;PYX,西安近代化学研究所。

1.2 样品制备方法

PYX-1:未重结晶的 PYX 原样品。

PYX-2:将未重结晶的 PYX 原样品在 DMF 中加热至完全溶解,在溶液中逐滴加入去离子水,析出 PYX 晶体,经过滤、洗涤、干燥,得到重结晶的 PYX 样品。

PYX-3:将未重结晶的 PYX 原样品在 DMF-DMSO (体积比 1 : 1) 混合溶剂中加热至完全溶解,在溶液中逐滴加入去离子水,析出 PYX 晶体,经过滤、洗涤、干燥,得到重结晶的 PYX 样品。

PYX-4:将未重结晶的 PYX 原样品在 DMSO 中加热至完全溶解,自然降温至室温,析出 PYX 晶体,经过滤、洗涤、干燥,得到重结晶的 PYX 样品。

PYX-5:将未重结晶的 PYX 原样品在 DMSO 中加热至完全溶解,在溶液中逐滴加入去离子水,析出 PYX 晶体,经过滤、洗涤、干燥,得到重结晶的 PYX 样品。

2 结果与讨论

2.1 重结晶前、后 PYX 的晶体形貌和粒径分析

2.1.1 晶体形貌

采用扫描电镜 (SEM) 对重结晶前、后的 PYX 样品进行形貌表征,得到的扫描电镜图如图 1 所示。

由图 1 可以看出,重结晶前、后, PYX 的晶体形貌变化较大,并且不同重结晶方法得到的晶体形貌有所不同。

由图 1(a)可知,重结晶前的 PYX 多为针状、棒状晶体,晶体的长径比较大,表面缺陷较多。

以 DMSO 为溶剂,采用自然降温法得到的多为形状不规则的块状 PYX 晶体,晶体表面缺陷较多,如图 1(d)所示。这是因为在降温过程中,溶液与环境的温差较大,产生了较大的过饱和度,导致了爆发式成核,从而形成了极小的颗粒晶体,这些小颗粒晶体易团聚,形成不规则的块状晶体。

分别以 DMF、DMF-DMSO (体积比 1 : 1)、DMSO 为溶剂,水为反溶剂,采用溶剂-反溶剂法得到的 PYX 晶体如图 1(b)、图 1(c)、图 1(e)所示。在 DMF 中得到的多为六边形片状 PYX 晶体;在 DMSO 中得到的多为四边形片状 PYX 晶体;在 DMSO-DMF 混合溶剂中得到的多为规则的多边形块状 PYX 晶体,晶体表面光滑度良好且无明显缺陷。这是因为不同溶剂对晶体各晶面的吸附作用力不同,导致结晶过程中各晶面的相对生长速率不同,从而形成了不同形貌的晶体。

2.1.2 粒径及分布

采用激光粒度仪对重结晶前、后的 PYX 样品进行粒径表征。得到的粒径分布如图 2 所示;粒径测定结果如表 1 所示。表 1 中: d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 分别为体积分数累积至 10%、50%、90% 时的颗粒粒径; s 为粒径跨度, $s = (d_{90} - d_{10}) / (2d_{50})$ 。

由表1可知,不同重结晶法得到的晶体粒径及分布有所不同。PYX-4 的晶体粒径 d_{50} 为 163.24

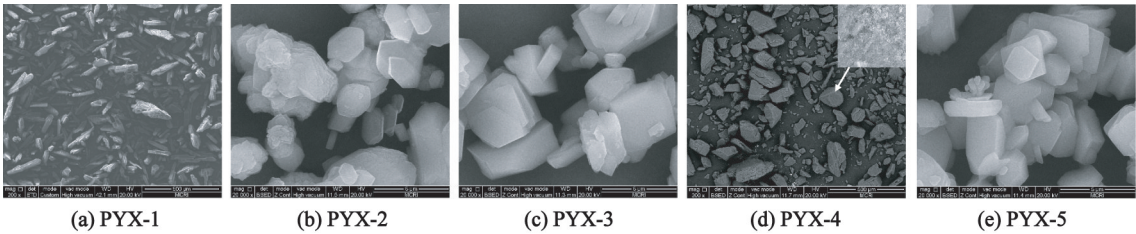


图 1 PYX 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of PYX

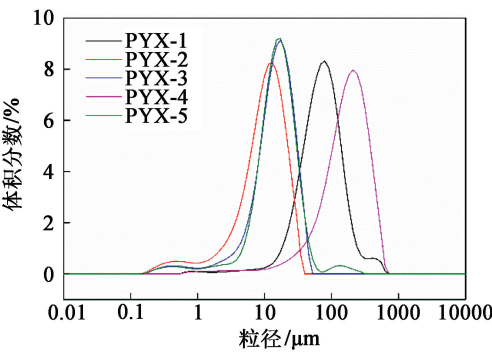


图 2 PYX 的粒径分布

Fig. 2 Particle size distributions of PYX

表 1 粒径测定结果

Tab. 1 Test results of particle size

样品	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	s
PYX-1	26.21	66.90	152.16	0.94
PYX-2	2.54	9.78	20.59	0.92
PYX-3	4.74	13.98	27.66	0.82
PYX-4	47.86	163.24	351.71	0.93
PYX-5	5.82	14.46	30.06	0.84

μm , 由于细小颗粒的团聚, 导致其粒径较重结晶前的 PYX-1 有明显增大。PYX-2、PYX-3、PYX-5 的晶体粒径 d_{50} 约为 $9.00 \sim 15.00 \mu\text{m}$, 较重结晶前的 PYX-1 有所减小。结合表 1 和图 2 可知: 重结晶后, PYX 的粒径跨度有不同程度的减小, 说明重结晶能够优化 PYX 的晶体粒径分布; 其中, PYX-3 的粒径跨度最小, 为 0.82, 与重结晶前相比减小了 0.12。

2.2 重结晶前、后 PYX 的纯度分析

采用液相色谱法对重结晶前、后的 PYX 样品进行纯度测定。首先, 称取 PYX 标准品和 PYX 样品各 20 mg, 分别置于 50 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容至刻度, 作为标准溶液和样品溶液。然后, 在一定的色谱条件下进样, 每个样品平行测定 3 次。试验用色谱柱为 C18 反相色谱柱, 流动相为乙腈-水 (体积比 1 : 1), 检测器为紫外检测器, 检测波长 210 nm, 柱温 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。

PYX 的纯度计算公式为

$$w = \frac{Sm_s}{S_s m} \quad (1)$$

式中: w 为试样溶液中 PYX 的质量分数; S 为试样溶液中 PYX 的峰面积; S_s 为标准溶液中 PYX 的峰面积; m_s 为标准溶液的 PYX 质量; m 为试样溶液中 PYX 的质量。

结果见表 2。表 2 中, R_{SD} 为相对标准偏差。

由表 2 可知, PYX-2、PYX-3、PYX-4、PYX-5 的纯度平均值较重结晶前的 PYX-1 分别提高了 2.8%、

表 2 纯度测定结果

Tab. 2 Test results of purity

样品	w	\bar{w}	R_{SD}
PYX-1	95.4	95.4	0.16
	95.2		
	95.5		
PYX-2	98.4	98.2	0.16
	98.2		
	98.1		
PYX-3	98.6	98.7	0.12
	98.8		
	98.8		
PYX-4	97.8	97.5	0.31
	97.2		
	97.5		
PYX-5	97.8	98.2	0.33
	98.4		
	98.3		

3.3%、2.1%、2.8%, 说明通过重结晶能够提高 PYX 样品的纯度。相比较而言, 采用溶剂-反溶剂法得到的晶体纯度均高达 98.0% 以上; 其中, PYX-3 的晶体纯度最高, 为 98.7%。不同样品纯度测定结果的相对标准偏差在 0.12% ~ 0.33% 之间, 说明平行测定的结果具有较好的重复性。

2.3 重结晶对 PYX 热性能的影响

2.3.1 热分解温度

采用差示扫描量热法 (DSC) 分析了重结晶前、后 PYX 样品的热分解行为, 得到的 DSC 曲线如图 3 所示。试验气氛为流动的高纯氮气, 流速 50 mL/min , 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 升温区间 $25 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 试样皿为铝池, 试样质量 $1 \sim 2\text{ mg}$ 。

由图 3 可以看出, PYX 的热分解过程分两个阶段。其中, 第一阶段的热分解峰较强烈, 为主分解阶

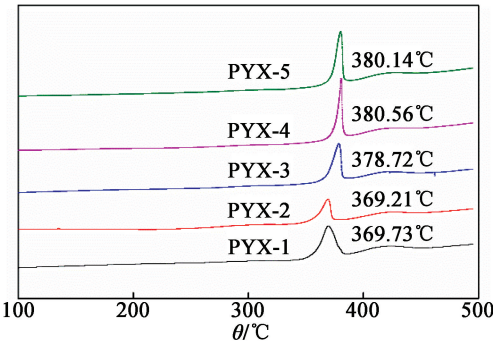


图 3 PYX 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of PYX

段。本文中,重点考虑主分解峰。由图 3 可知,PYX-3、PYX-5 的热分解峰温较 PYX-1 分别提高了 8.99、10.41 ℃。这是因为重结晶使样品中的 2,6-二苦氨基吡啶(PAP)、2,6-二苦氨基-3-硝基吡啶(MNPAP)等有机杂质的含量进一步降低,弱化了杂质的热催化作用;同时,晶体的形貌趋于规整,晶体缺陷减少,导致热作用下的反应热点较少;因此,提高了热分解峰温。PYX-4 的热分解峰温较 PYX-1 提高了10.83 ℃。虽然 PYX-4 的晶体缺陷较多,在热作用下的反应热点较多,但由于其粒径较大,减小了比表面积,不利于热传导,使得测量结果滞后;因此,提高了热分解峰温。PYX-2 的热分解峰温较 PYX-1 变化不大,但较其他重结晶样品有明显的降低。这是因为 PYX-2 的晶体形貌多呈片状六边形,与其他重结晶样品相比,其棱角数较多,增加了反应热点;因此,具有较低的热分解峰温。

2.3.2 热爆炸临界温度

采用非等温分析法估算重结晶前、后 PYX 样品的热爆炸临界温度^[14]。首先,测定不同升温速率 β_i 下的 DSC 热分解峰温 T_{pi} 。再结合式(2)和式(3)计算表观活化能 E_a 和升温速率趋于 0 时的热分解峰温 T_{p0} 。然后,根据式(4)计算得到热爆炸临界温度 T_b 。计算结果如表 3 所示。

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{pi}};$$

（2）

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3;$$

（3）

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

（4）

式中: β_i 为升温速率,K/min; T_{pi} 为热分解峰温,K; E_a 为表观活化能,J/mol; A 为指前因子; T_{p0} 为升温速率趋于 0 时的热分解峰温,K; T_b 为热爆炸临界温度,K; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K)。

表 3 热爆炸临界温度估算结果

Tab. 3 Estimation results of critical temperature of thermal explosion

样品	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	T_{p0}/K	T_b/K
PYX-1	264.85	624.99	637.75
PYX-2	320.44	627.94	638.51
PYX-3	379.78	637.70	646.86
PYX-4	301.85	637.99	649.61
PYX-5	313.07	636.84	647.99

由表 3 可知,重结晶后,PYX 的热爆炸临界温度较重结晶前有不同程度的提高;其中,PYX-2 的热爆炸临界温度较重结晶前的 PYX-1 提高了 0.76 K,

变化较小;而 PYX-3、PYX-4、PYX-5 的热爆炸临界温度较 PYX-1 分别提高了 9.11、11.86、10.24 K,说明采用合适的重结晶方法能够优化 PYX 的热感度。

2.4 重结晶对 PYX 机械感度的影响

根据 GJB 772A—1997 中的方法 601.1 和 602.1,采用爆炸概率法测试了重结晶前、后 PYX 样品的撞击感和摩擦感度,结果如表 4 所示。

表 4 撞击感和摩擦感度测定结果

Tab. 4 Test results of impact sensitivity and friction sensitivity

样品	撞击感度	摩擦感度
PYX-1	40	96
PYX-2	28	94
PYX-3	24	84
PYX-4	36	88
PYX-5	26	88

由表 4 可知,与其他样品相比,PYX-1 有着较高的撞击感和摩擦感度。这是因为重结晶前,PYX 样品的形貌多为针状、棒状,在机械作用下易断裂而形成较多的热点,从而产生爆炸。从撞击感度试验结果可知,与其他重结晶样品相比,PYX-4 有着较高的撞击感度。这是因为 PYX-4 形貌不规则,晶体缺陷较多,在撞击作用下易形成起爆热点;PYX-3、PYX-5 由于形貌规则且晶体表面的光滑度良好,在撞击作用下不易形成起爆热点,所以撞击感度较低。从摩擦感度试验结果可知,与其他重结晶样品相比,PYX-2 有着较高的摩擦感度。这是因为 PYX-2 晶体棱角数较多,在摩擦作用下易形成起爆热点;PYX-3 由于晶体表面光滑且形貌规整,在摩擦作用下不易形成起爆热点,所以摩擦感度较低。

综合撞击感和摩擦感度的试验结果可以看出,PYX-3 兼具最低的撞击感和摩擦感度,其撞击感和摩擦感度较重结晶前分别降低了 16% 和 12%。

3 结论

1)采用降温法在 DMSO 中得到的多为小颗粒团聚形成的不规则块状 PYX 晶体,晶体表面缺陷较多,粒径较重结晶前有明显增大。以水为反溶剂,采用溶剂-反溶剂法在 DMF 或 DMSO 中得到的 PYX 多为片状晶体;在 DMSO-DMF 混合溶剂中得到的 PYX 多为规则的多边形块状晶体,晶体表面光滑度良好,粒径较重结晶前有所减小,纯度高达 98.0%

以上。相比较而言,采用溶剂-反溶剂法在 DMSO-DMF 混合溶剂中得到的多边形块状 PYX 晶体的粒度跨度最小,纯度最高。

2)以水为反溶剂,采用溶剂-反溶剂法在 DMSO-DMF 混合溶剂中得到的多边形块状 PYX 晶体具有较优的热稳定性,且兼具最低的撞击感度和摩擦感度,其热分解峰温和热爆炸临界温度较重结晶前分别提高了 8.99 ℃ 和 9.11 ℃,撞击感度和摩擦感度较重结晶前分别降低了 16% 和 12%。

参 考 文 献

- [1] 任务正,王泽山. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方化学工业总公司出版社,2001.
REN W Z, WANG Z S. Theory and practice of propellant and explosive [M]. Beijing: China North Chemical Industry Corporation Press, 2001.
- [2] 黄亚峰,王晓峰,冯晓军,等. 高温耐热炸药的研究现状与发展[J]. 爆破器材,2012,41(6):1-4.
HUANG Y F, WANG X F, FENG X J, et al. Preset research and perspective of the high-temperature heat-resistant explosives[J]. Explosive Materials, 2012, 41(6): 1-4.
- [3] 尉志化,王建龙,刁莹,等. 单质耐热炸药的研究概况[J]. 化工中间体,2011,8(5):14-16.
WEI Z H, WANG J L, DIAO Y, et al. Elementary heat-resistant explosives research situation [J]. Chemical Intermediate, 2011, 8(5): 14-16.
- [4] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ASTHANA S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(2/3): 289-305.
- [5] AGRAWAL J P. Past, present & future of thermally stable explosives[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2012, 9(3): 273-290.
- [6] COUBUM M D. 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine and a method for its preparation: US 3678061[P]. 1972-07-18.
- [7] HUDSON F M. Method of preparing 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine: EP 0104717[P]. 1984-04-04.
- [8] KUBOSZEK R, PAWLOWSKI W. Synthesis of 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine: PL 186580 [P]. 1997.
- [9] KŁAPÓTKA T M, STIERSTORFER J, WEYRAUTHER M, et al. Synthesis and investigation of 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine (PYX) and its salts [J]. Chemistry—A European Journal, 2016, 22(25): 8619-8626.
- [10] 王军,黄靖伦,廖龙渝,等. 一种 PYX 制备新技术[J]. 含能材料,2008,16(4):480.
WANG J, HUANG J L, LIAO L Y, et al. A new preparation technology of PYX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(4): 480.
- [11] 邓明哲,张川,叶志虎,等. 耐热炸药 PYX 制备工艺改进[J]. 应用化工,2013,42(5):904-906,935.
DENG M Z, ZHANG C, YE Z H, et al. Improvement of the preparation process of the heat-resistant explosive PYX [J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(5): 904-906,935.
- [12] 王保国,陈亚芳,张景林. 溶剂-非溶剂法制备超细 PYX 的影响因素[J]. 兵工学报,2008,29(9): 1034-1038.
WANG B G, CHEN Y F, ZHANG J L. Influencing factors of preparing ultrafine PYX by solvent and non-solvent technique [J]. Acta Armamentarii, 2008, 29(9): 1034-1038.
- [13] 刘兰,王平,曾贵玉,等. 超细 PYX 的制备及表征[J]. 火工品,2009(2):17-19.
LIU L, WANG P, ZENG G Y, et al. Preparation and characterization of ultrafine PYX [J]. Initiators & Pyrotechnics, 2009(2): 17-19.
- [14] 胡荣祖,宁斌科,俞庆森,等. 用非等温分析法估算含能材料的热爆炸临界温度[J]. 含能材料,2003,11(1):18-23.
HU R Z, NING B K, YU Q S, et al. Estimating the critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal analysis method [J]. Energetic Materials, 2003, 11(1): 18-23.