

微反应器中溶剂-非溶剂法制备纳米 TATB

刘康, 黄瑶, 李斌栋*

(南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094)

摘要:建立了以 Caterpillar 微型混合器为核心的微反应系统,并在该系统中利用物理结晶法制备纳米 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB),在浓 DMSO/碱-酸体系下进行重结晶。结果表明,在 DMSO/碱-酸体系下,溶剂与非溶剂流量分别为 2 mL/min 和 3 mL/min,停留时间为 16.96 s,硝酸的质量分数为 2%时,获得的最小粒径 D_{50} 为 406 nm,其离散度为 0.68,小于文献中报道的 5 μm 的平均粒径。

关键词:TATB;粒径;微反应器;溶剂-非溶剂

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0202-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.042

Preparation of nano-TATB through solvent-nonsolvent method in microreactor

LIU Kang, HUANG Yao, LI Bin-dong*

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A micro-reaction system with Caterpillar micromixer as the core is established, in which nano TATB (1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitrobenzene) is prepared by physical crystallization. The prepared TATB is re-crystallized in DMSO/alkali-acid system. Results show that TATB with the minimum particle size $D_{50} = 406 \text{ nm}$ is obtained when the flow of solvent is $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the flow of nonsolvent is $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the residence time is 16.96 s and the mass concentration of nitric acid is 2% in DMSO/Base-acid system. The dispersion degree of TATB particle sizes is 0.68 and its average particle size is smaller than the reported 5 μm in the literatures.

Key words: TATB; particle size; microreactor; solvent-nonsolvent

随着现代弹药系统的发展,开发具有较高能量密度、较高能量释放率和较低感度的含能材料成为关键^[1]。纳米含能材料由于其潜在的民用和军事用途,最近引起了极大的关注。含能材料的能量释放和燃烧性能与其微观结构和尺寸密切相关,纳米或微米级含能材料是提高含能材料能量释放率和燃烧反应的最方便有效的途径^[2]。

随着纳米技术的发展,研究者已经愈发重视尺寸对含能材料性能的影响,特别是纳米含能材料在能量释放、起爆可靠性、爆速和装药密度等方面都有很大的提高^[3]。此外,微纳米含能材料与普通尺寸的含能材料相比性能也有所改进。如微纳米含能材料可以降低冲击机械灵敏度、增强短脉冲灵敏度、加速反应速率或燃烧速率,还可以降低爆炸和燃烧反应扩散的临界尺寸^[4]。在众多细化方法中最为常用的方法是重结晶法,该法又可细分为溶剂-非溶剂法、喷雾干燥法、微乳液法等^[5-8]。由于溶剂-非溶剂法具有结晶原理简单、工艺控制容

易、成本低等优点^[9],因此溶剂-非溶剂法引起了人们的极大关注。

Talawar^[10]在浓硫酸-冰水体系下利用重结晶法制备微纳米 TATB,将 TATB (55 μm) 的浓硫酸溶液逐滴加到冰水中。优化 TATB 的再沉淀参数以获得所需的 TATB (2 ~ 5 μm) 颗粒。Nandi^[11]通过在 DMSO 中加入强碱作为溶剂,以稀硝酸为非溶剂进行酸碱中和重结晶,成功将原料粒径中值大于 50 μm 的 TATB 细化至粒径中值小于 5 μm 的超细粉 TATB,颗粒晶型成双锥型。

在现代化学工业的发展过程中微化学技术已成功吸引了国内外研究人员和生产者的关注^[12]。微化学技术^[13] (Microchemical Technology) 是近期兴起的一门新兴学科,涉及化学工业、材料、微机械加工、微电子学等相关领域,体现了现代科学发展的特点^[14],与此同时,该法存在难于放大等弊端^[15],为解决这一弊端,将微反应器引入到该结晶过程中。由于微通道中流体 $Re \leq 2000$ 的层流状态^[16],其混

收稿日期:2019-12-26;修回日期:2020-08-26

基金项目:国家自然科学基金资助(21875109)

作者简介:刘康(1993-),男,硕士研究生,研究方向为微通道制备纳米含能材料,519759299@qq.com;李斌栋(1972-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为微反应器在有机合成中的应用及含能材料,通讯联系人,libindong@njjust.edu.cn。

合主要依赖于扩散,粘性力占据主导^[17],混合效率低。因此,开发高效的微混合器以提高混合效率对于微混合器的发展至关重要。由于常规的增强混合效率的手段并不适用,因此增强流体扩散和混合的最佳途径便是采用混沌对流的流动方式同时优化通道结构^[18]。与传统的圆底烧瓶相比,可以在微流控设备中进行更快、更轻松和可重现的化学反应^[19],同时使其具备良好的传质传热性能以及其他反应釜无法企及的安全性。

Watanabe 在微反应器中使用油包水(W/O)段塞流进行无皂乳液聚合,提出了以流动法生产聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)颗粒的方法。Baumgard^[20]使用微流体装置通过多元醇工艺连续制备平均粒径为1~4 nm的Pt纳米颗粒。微反应器在制备纳米材料领域具有广泛的应用,但在制备微纳米 TATB 领域仍未见报道。本论文将使用微反应器利用重结晶法制备纳米 TATB,并探究了不同条件下的粒径分布。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: TATB(自制,纯度98%)、DMSO(分析纯)、NaOH(分析纯)、98%发烟硝酸(分析纯)。

仪器:JB90-SH 数显恒温强力自动搅拌机;FA/JA 系列(精度为0.1 mg)分析天平;Mastersize 2000 超高速智能激光粒度仪;H1650-W 离心机。

1.2 实验方法

溶液 A:取氢氧化钠 0.15 g(3.75 mmol)溶于 20 mL 去离子水中,在超声下使其充分溶解,然后倒入 80 mL DMSO 继续在超声下震荡使其混合均匀。取 TATB 0.5 g(1.9 mmol)倒入已经混合均匀的 DMSO 碱液中,超声震荡 2 h 使其充分溶解,完全溶解后为澄清的红褐色液体。溶液 B:配置 8% 稀硝酸。反应开始前,分别用溶液 B 与 DMSO/碱液分别净化整个反应体系,尤其需要防止溶液 A 中的溶质遇水或其他非溶剂析出污染和堵塞柱塞泵,待确认体系无气泡后将两端入口分别换成溶液 A、B。在更换溶液后,打开放空阀排气,排气结束后便可关闭放空阀。两股反应液由柱塞泵泵入 Caterpillar 微混合器,混合器与延时管线浸入恒温水浴锅中,其中管路外径为 1.587 5 mm、内径为 0.6 mm、长度为 5 m,反应在 20℃ 下进行。在出口处放置接收瓶,接收到适量混合液后用大量水将其洗至中性,通过离心机

将液固分离,在真空干燥箱中干燥后即可得到纳米 TATB。

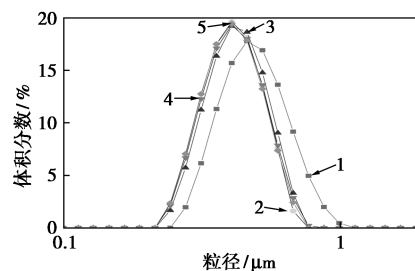
2 结果讨论

2.1 物料同时增速对晶体析出的影响

在微反应体系中流速是一个极为关键的因素。在其他实验条件不变的情况下,分别探究两物料体积流速对粒径的影响,结果如表 1、图 1 所示。

表 1 DMSO/碱体系两流体同时增速的粒径分布

序号	$v(8\% \text{硝酸})$: $v(\text{DMSO/碱})$	粒径分布/ μm			离散度
		D10	D50	D90	
1	1:1	0.364	0.512	0.740	0.73
2	2:2	0.346	0.434	0.590	0.56
3	3:3	0.311	0.429	0.588	0.65
4	4:4	0.318	0.438	0.604	0.65
5	5:5	0.316	0.434	0.593	0.64



两流体流速:1—1:1;2—2:2;3—3:3;4—4:4;5—5:5

图 1 DMSO/碱体系两流体同时增速的粒径分布曲线

从表 1 中可以看出, D50 普遍集中在 400~500 nm 之间,说明 DMSO/碱体系下的重结晶能有效减小粒径。从图 1 中可以看出,随着体积流速的增大粒径大致呈现出逐渐减小的趋势,但是总体变化幅度并不大,说明在该体系下停留时间会产生影响但影响效果较小。当流速比为 1:1 时,由于体系中流速较弱对颗粒的作用弱,因此颗粒较大;当流速比为 2:2 时,颗粒粒径迅速下降,说明流体对颗粒的剪切力开始起作用,颗粒在流体内部不断被冲刷碰撞使颗粒变小;当流速继续增大时,粒径的变化幅度很小,一方面是因为流速增大对颗粒的作用力增强,但是由于停留时间不断减小,颗粒在流体内部不能进行持续的碰撞挤压;另一方面是由于流体内部作用力达到一定程度时其对颗粒的粉碎作用会维持在一个稳定状态,即使流速变大粒径也不会出现大幅

度减小。从图 1 中还可以看出,整体粒径分布较窄,在流速比为 1:1 时由于粒径偏大,所以粒径分布曲线会整体向右平移;在其他流速比时粒径分布曲线十分集中并出现堆积。

2.2 非溶剂流速及停留时间的影响

使用溶剂-非溶剂法时,往往存在正向滴加和反向滴加 2 种方式,2 种方式在控制晶型晶貌中有十分广泛地应用。大量文献证实,在控制粒径方面反向滴加的效果往往更好,反向滴加即溶剂向非溶剂中滴加,这一滴加方式获得的粒径往往要小于正向滴加。因为反向滴加时高浓度的溶液滴入到非溶剂中会瞬间稀释溶剂导致溶剂对溶质的溶剂化作用迅速衰减,致使 TATB 粒子快速稳定地析出,更好地分散在非溶剂中,从而更易获得粒径小、粒径分布窄的颗粒;在正向滴加中,少量的非溶剂滴下后会造成局部浓度下降析出晶体,但是由于体系本身的浓度变化并不明显,随着非溶剂的缓慢加入体系晶体也会缓慢析出,这为晶体生长提供足够的时间,因此通过正向滴加的方式往往会得到较大颗粒。

由于微反应体系下,体积流量是一个极为关键的参数,在微反应体系中并不能像常规法这样正常的进行正向或反向操作,可以通过设定 2 种物料流量出现较大的流速差来近似地视作正反向操作。本实验中通过保持 DMSO/碱相流速恒定,分别固定其体积流量为 1、2 mL/min,通过不断增大去离子水相的流量来实现反向滴加的效果,探究非溶剂流速在 DMSO/碱体系下对粒径的影响,结果如表 2 所示。

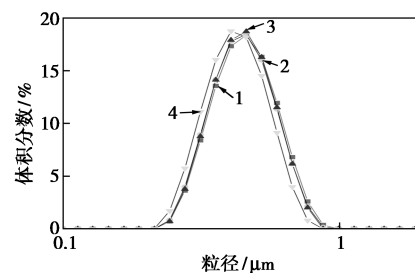
表 2 DMSO/碱体系不同非溶剂流速下的粒径分布

序号	$v(\text{DMSO/碱}) / v(8\% \text{硝酸}) /$		粒径分布/ μm			离散度
	$(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	D10	D50	D90	
1	1	2	0.342	0.481	0.674	0.69
2		3	0.338	0.474	0.664	0.69
3		4	0.340	0.476	0.662	0.68
4		5	0.323	0.450	0.628	0.68
5	2	3	0.309	0.423	0.575	0.62
6		4	0.316	0.433	0.587	0.63
7		5	0.308	0.422	0.573	0.63

从表 2 中可以看出,当 DMSO/碱相流速为 1 mL/min 时,随着非溶剂流速的增大,粒径整体上呈逐渐减小的趋势。在该条件下非溶剂流速为 3、

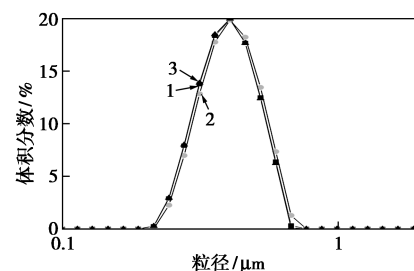
4 mL/min 时粒径的变化不大,甚至在 4 mL/min 时 D50 反而略比 3 mL/min 时大,说明在不考虑取样误差的情况下这 2 种流速对颗粒的作用几乎相同,体现了颗粒在流体内部流动时对流体的作用是有一定承受能力的;当非溶剂流速到达 5 mL/min 时,流速变大对颗粒的作用力增强,颗粒可以在流体内部进行更有效的挤压碰撞,致使流体的作用效果可以突破流体内部颗粒的承受范围,更容易对颗粒进行粉碎细化,从而获得更小尺寸的颗粒;当 DMSO/碱相流速为 2 mL/min 时粒径出现了少许浮动,从整体上看该条件的粒径远小于 DMSO/碱相流速为 1 mL/min 时的粒径,说明维持反向滴加时溶剂相流速增大有利于颗粒更快析出。从流速方面来看,流速增大作用力大,但此时流体对颗粒的作用强度并未达到在该粒径下颗粒所能承受的上限,也就是说对颗粒的作用力达不到进一步细化的目的。因此在该条件下所得的粒径大小几乎是一样的。

DMSO/碱体系不同非溶剂流速下的粒径分布曲线如图 2 所示。



非溶剂流速:1—1:2;2—1:3;3—1:4;4—1:5

(a) DMSO 流速为 1.0 mL/min



非溶剂流速:1—2:3;2—2:4;3—2:5

(b) DMSO 流速为 2.0 mL/min

图 2 DMSO/碱体系不同非溶剂流速下的粒径分布曲线

从图 2(a)中可以看出,粒径分布整体较窄,由于在非溶剂流速为 5 mL/min 时出现最小粒径,因此该条粒径分布曲线相较于整体而言向左平移少许。从图 2(b)中可以看出,粒径分布依旧很窄,由于在该条件下粒径差别不大,粒径分布曲线出现严重的

重合,说明其分布形态一致。通过对比图 2(a)、图 2(b)可以看出,图 2(b)中的分布要窄一些,这也进一步说明在该体系下停留时间的影响较小,然而造成这一现象的原因是由于该体系下的酸碱浓度变化所致,当溶剂相增大、非溶剂相不变的情况下,可视为体系的碱浓度增大,相应地也可以认为酸浓度降低。

2.3 硝酸质量分数的影响

由于碱浓度会影响 TATB 在 DMSO 中的溶解度,改变碱液浓度会引起其他参数的改变,因此,固定非溶剂流速为 3 mL/min、溶剂流速为 1 mL/min,其他反应条件不变,探究硝酸质量分数对粒径的影响,结果如表 3 所示。

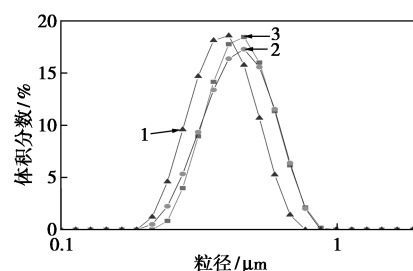
表 3 DMSO/碱体系下不同酸质量分数的粒径

序号	$v(\text{非溶剂}):v(\text{溶剂})$	酸质量分数/%	粒径/ μm			离散度
			D10	D50	D90	
1	3:1	8	0.338	0.474	0.664	0.69
2		4	0.322	0.470	0.664	0.73
3		2	0.292	0.410	0.571	0.68

从表 3 中可以看出,随着酸质量分数的降低粒径出现明显降低趋势。当硝酸质量分数为 2% 时获得了最小粒径。在粒径分布上无论采用哪种质量分数的硝酸都能取得较窄的粒径分布。当硝酸的质量分数为 8% 或 4% 时粒径的变化并不大,在 4% 时出现小幅度的减小;当硝酸质量分数降到 2% 后粒径出现大幅减小,原因在于在 DMSO/碱体系中会发生质子化变成低能量的稳定中间体 DMSO 阴离子。在进行重结晶过程时, H^+ 会与体系中大量 DMSO 阴离子作用使其被还原为 DMSO,同时又会被体系中的 OH^- 变成阴离子,又因为 DMSO 阴离子的空间位阻较大,在这一过程中大大降低了中和速度,而酸的质量分数较低时则相当于体系中的 OH^- 浓度大,少量的 H^+ 会迅速被体系中的 OH^- 中和,从而加快晶体的析出。因此,使用 2% 的硝酸获得了最小的粒径。

DMSO/碱体系下不同酸质量分数的粒径分布曲线如图 3 所示。

由图 3 可以看出,在 DMSO 体系下即溶剂与非溶剂流量比为 2:3 的最优工艺条件下,停留时间为 16.96 s、硝酸的质量分数为 2% 时获得最小粒径。



1—硝酸质量分数为 2%;2—硝酸质量分数为 4%;
3—硝酸质量分数为 8%

图 3 DMSO/碱体系下不同质量分数酸的粒径分布曲线

最优条件下的粒径及粒径分布曲线分别如表 4、图 4 所示。

表 4 不同体系下最优条件下的粒径

序号	制备方法	粒径/ μm			离散度
		D10	D50	D90	
1	DMSO/碱-酸	0.290	0.406	0.567	0.68

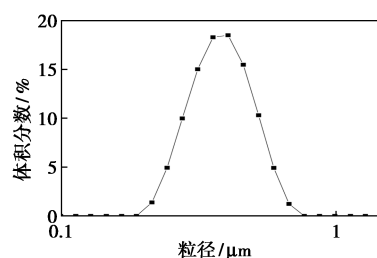


图 4 最优条件下的粒径分布曲线

由表 4、图 4 可以看出,在最优条件下获得最小粒径 D50 为 0.406 μm ,粒径分布很窄,离散度仅为 0.68,与其他条件下的重结晶相比,其粒径分布明显较窄。说明在微通道的小尺寸作用下有利于得到粒径分布窄的颗粒。

3 重结晶机理探究

在 DMSO 体系中由于本身溶解度很小,加入碱后溶解度会有所提升。在该体系下 TATB 并非以盐的形式存在,而是以氨基转变亚胺的形式存在^[7],如图 5 所示。这种结构并不稳定,当加入酸后便可迅速还原成 TATB。由于这一过程在微反应器中进行,流体流动又会对细化作用产生一定的积极作用。本实验中采用的 Caterpillar 微型混合器具有内部浮雕结构,该结构可引起垂直于流动方向的再循环流,从而导致有效的混沌混合。在微通道中两股流体之间的相互作用和碰撞将产生高剪切力,这种力可以

挤压颗粒使其更加细化。在流体中,由于纳米颗粒的存在也会造成局部湍流而有利于流体混合,从而获得更窄的粒径分布。

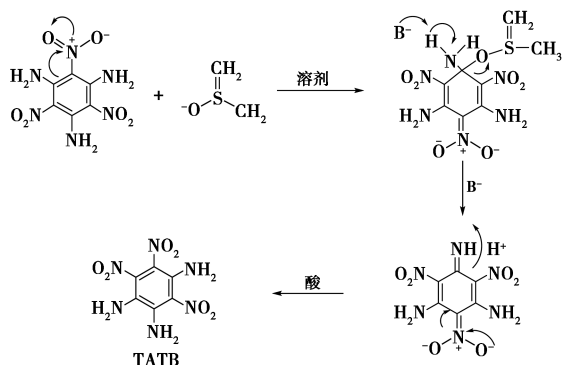


图 5 溶解结晶机理

在 DMSO 体系中要控制碱的质量分数以及溶解时的温度,因为当温度升高时在该体系下会发生 TATB 中 —NH_2 被 —OH 取代的反应,温度越高其转化率越高,由于该反应不可逆会大大影响产品纯度和收率。另外,由于 DMSO 的冰点为 18°C 左右,为防止其凝固重结晶,温度控制在 20°C 左右。

4 结论

首次将微反应器引入到重结晶体系中,并建立以 Caterpillar 微型混合器为核心的微反应系统。利用微反应器的小尺寸优势,在该系统下通过使用溶剂-非溶剂法成功得到纳米 TATB。以 DMSO/碱为溶剂、稀硝酸为非溶剂,当溶剂与非溶剂流量比为 2:3、停留时间为 16.96 s、硝酸的质量分数为 2% 时,获得的最小粒径 D_{50} 为 406 nm,离散度为 0.68。

参考文献

- [1] Teng Chen, Wei Jiang, Ping Du, *et al.* Facile preparation of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane/glycidylazide polymer energetic nanocomposites with enhanced thermolysis activity and low impact sensitivity[J]. RSC Adv, 2017, 7: 5957–5965.
- [2] Zhang Xin, Weeks Brandon L. Effects on the surface structure of organic energetic materials using spin coating[J]. Thin Solid Films, 2014, 550: 135–139.
- [3] Zhou X, Torabi M, Lu J, *et al.* Nanostructured energetic composites: Synthesis, ignition/combustion modeling, and applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(5): 3058–3074.
- [4] Kumar R, Siril P F, Soni P. Tuning the particle size and morphology

of high energetic material nanocrystals[J]. Defence Technology, 2015, 11(4): 382–389.

- [5] Shi X, Wang J, Li X, *et al.* Process optimization and characterization of an HMX/Viton nanocomposite[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2015, 2(3): 487–495.
- [6] 王敦举, 张景林, 王金英. W/O 微乳液法制备纳米 HMX 微球[J]. 火工品, 2009, (3): 23–26.
- [7] 黄荣慧, 闫石, 王现锋, 等. 静电喷雾法制备超细 CL-20 基复合含能微球及其性能研究[J]. 火炸药报, 2017, 40(6): 49–54.
- [8] 何得昌, 郑波, 谭靖. 窄分布纳米级 HMX 的制备[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 43–45.
- [9] Zeng G, Zhao L, Zeng X, *et al.* Preparation progress of micro/nano-energetic materials[J]. IOP Conference Series Materials Science and Engineering, 2018, 382: 1–8.
- [10] Talawar M B, Agarwal A P, Anniyappan M, *et al.* Method for preparation of fine TATB (2–5 μm) and its evaluation in plastic bonded explosive (PBX) formulations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(3): 1848–1852.
- [11] Nandi A K, Kasar S M, Thanigaivelan U, *et al.* Synthesis and characterization of ultrafine TATB[J]. Journal of Energetic Materials, 2007, 25(4): 213–231.
- [12] 凌芳, 顾小焱, 柯德宏, 等. 微通道反应器的发展研究进展[J]. 上海化工, 2017, 42(4): 35–38.
- [13] 李金鹰, 王勋章, 赵英翠, 等. 微化工技术的研究与应用[J]. 化工科技, 2011, 19(1): 72–76.
- [14] Protasova L N, Bulut M, Ormerod D, *et al.* Latest highlights in liquid-phase reactions for organic synthesis in microreactors[J]. Organic Process Research & Development, 2013, 17(5): 760–791.
- [15] 李凤生, 刘杰. 微纳米含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1061–1073.
- [16] 姜枫, 刘国君, 杨志刚, 等. 微混合器的研究现状[J]. 微纳电子技术, 2016, 53(3): 166–176.
- [17] Phan H V, Coskun M B, Sesen M, *et al.* Vibrating membrane with discontinuities for rapid and efficient microfluidic mixing[J]. Lab Chip, 2015, 15: 4206–4216.
- [18] Vikhansky A, Macinnes J M. Analysis of a pressure-driven folding flow microreactor with nearly plug-flow characteristics[J]. AIChE Journal, 2009, 56(8): 1988–1994.
- [19] Wiles C, Watts P, Haswell S J. An efficient, continuous flow technique for the chemoselective synthesis of thioacetals[J]. Tetrahedron Lett, 2007, 48: 7362.
- [20] Baumgard J, Vogt A M, Kragl U, *et al.* Application of microstructured devices for continuous synthesis of tailored platinum nanoparticles[J]. Chem Eng J, 2013, 227: 137–44. ■