

溶剂及两种超临界工艺对 HMX 形貌和晶型的影响

尚菲菲, 张景林

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原, 030051)

摘 要: 采用 5 种有机溶剂分别运用超临界流体增强溶液扩散技术 (SEDS 法) 和超临界反溶剂技术 (GAS 法) 对 HMX 进行重结晶细化。结果表明: SEDS 法不能成功制得 β -HMX, 大都为 γ -HMX 结晶; 当以丙酮或 DMSO 为有机溶剂时, 在合适的工艺条件下 GAS 可得到 β -HMX; 环己酮或乙腈为溶剂时 GAS 工艺制得的 HMX 为 γ -型, NMP 作溶剂时为 δ -型。

关键词: 炸药; HMX; SEDS 法; GAS 法; 粒度; 晶型

中图分类号: TQ564 **文献标识码:** A

Effect of Solvent on Particle Morphology and Crystal Phase in Recrystallization of HMX by Different Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent

SHANG Fei-fei, ZHANG Jing-lin

(College of Chemical Engineering & Environment Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: Crystallization refinement HMX was prepared in the five organic solvents through using two kinds of recrystallization methods, namely, the process of solution enhanced dispersion by supercritical fluid (SEDS process) and the process of supercritical anti-solvent method (GAS). The results show that using GAS process, β -HMX is available under suitable technological conditions using acetone or DMSO as organic solvent, though cyclohexanone or acetonitrile as the solvent, HMX is γ -type, and HMX is δ -type when NMP was used as solvent. However, obtaining β -HMX via SEDS process is not possible.

Key words: Explosives; HMX; SEDS process; GAS process; Particle size; Crystal phase

环四亚甲基四酰胺 (HMX) 是当今世界综合性能最好的单质炸药之一。常温常压下具有 α 、 β 、 γ 和 δ 4 种晶型, 不同晶型的 HMX 具有不同的物理化学性质和爆轰性能^[1], 其中, β -HMX 的密度和能量最高且最钝感, 是炸药配方中的理想晶型^[2]。此外, 提高炸药晶体的品质 (形貌规整、棱角圆润、粒度小且分布窄等) 对推动其在武器装备中的应用、提高武器系统安全性也是至关重要的。因此, 研究制备 β -HMX 的稳定结晶方法及机理, 以及良好结晶品质的 HMX 具有重要的现实意义。

近年来, 超临界流体增强溶液扩散技术 (SEDS 法) 和气体反溶剂技术 (GAS 法) 在制备超细粒子方面的成效显著^[3]。目前, 有关虽然 GAS 法重结晶细化 HMX 的报道较多^[4-5], 特别是蔡建国课题组, 但采用的有机溶剂较为单一, 而 SEDS 法重结晶细化 HMX 在国内却鲜有报道。

在本实验中, 选取环己酮、二甲基亚砜 (DMSO)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、丙酮和乙腈 5 种有机溶剂, 通过对 SEDS 法和 GAS 法重结晶细化的 HMX 样品进行对比, 分析不同工艺、溶剂及参数条件对 HMX

收稿日期: 2013-12-09

作者简介: 尚菲菲 (1986-), 女, 在读博士研究生, 主要从事超临界流体技术处理含能材料方面的研究。

基金项目: 基础产品创新计划火炸药科研专项 (950836)。

晶体形貌、粒度及晶型的影响,以期稳定制备超细甚至亚微米级粒度、粒度窄的 β -HMX。

1 实验部分

1.1 原材料和仪器设备

丙酮(纯度 99.9%), DMSO(纯度 99.9%), 天津市申泰化学试剂有限公司; 环己酮(纯度 99.9%), 天津市天大化工实验厂; 乙腈(纯度 99.9%), 天津市红岩化学试剂厂; NMP(纯度 99.9%) 天津市光复精细化工研究所; 液态 CO_2 (纯度 99.3%), 山西晋龙太达气体发展有限公司; HMX 粒度分布在 30~200 μm 之间, 甘肃银光化工厂。

XP-800C 型偏光显微镜, 上海蔡康光学仪器厂; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), 美国热电公司生产; 90Plus 型激光粒度分析仪, 美国 BROOKHAVEN 公司。

1.2 实验过程

SEDS 法重结晶细化 HMX 的工艺过程如图 1 所示。具体的操作步骤为^[6]: 在常温下配制一定浓度的溶液; 待温度达到预设值, 将 CO_2 通入结晶釜中, 调节泵的流速; 当压力稳定到设置值, 再开启溶液泵, 将 HMX 溶液以一定的速率通过结晶釜顶部的同轴通道喷嘴进入结晶釜中; 溶液喷射结束后, 继续经 CO_2 泵通入一段时间的反溶剂; 最后, 停止注入 CO_2 , 缓慢泄压, 即可得到细化后的 HMX 晶体。

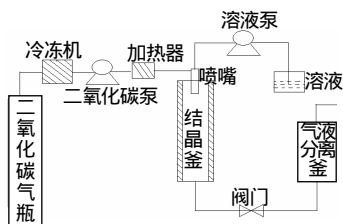


图1 SEDS法细化HMX的工艺过程

Fig.1 The SEDS process of refining HMX

GAS 法重结晶细化 HMX 的工艺过程如图 2 所示。其操作步骤为: 常温下配制一定浓度的 HMX 溶液; 待温度升到预设值, 将溶液倒入结晶釜; 调节泵的流速, 通入 CO_2 , 待升到一定的压力并稳定后, 关闭泵 CO_2 ; 保压一段时间; 打开泵 CO_2 , 再次调节其流速, 萃取 1h; 最后, 关闭泵 CO_2 , 保压若干分钟,

缓慢泄压。

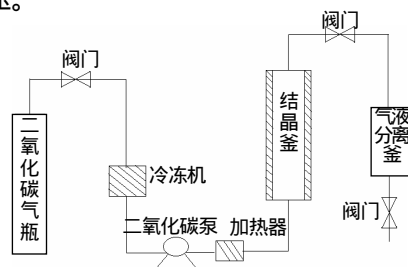


图2 GAS法细化HMX的工艺过程

Fig.2 The GAS process of refining HMX

2 结果与讨论

2.1 粒度和形貌分析

大量文献表明^[7], 采用超临界流体重结晶细化炸药时, 有机溶剂的选取影响粒子的形貌和粒度大小及分布。表 1~2 中分别为采用 SEDS 法和 GAS 法细化 HMX 的实验工艺参数和实验结果。为便于分析, SEDS 法细化 HMX 时的溶液流速和 CO_2 流速都保持不变, 且温度基本为 33 $^{\circ}\text{C}$; GAS 工艺中, 除温度基本不变外, 保压时间也均为 10min。由表 1 可以看出, 采用 SEDS 法从不同溶剂中细化出的 HMX 表现出针状, 针、片状, 粒、针状, 片、粒状, 和粒状几种形貌。只有以 DMSO 和 NMP 为溶剂得到的 HMX 结晶为纯粒状, 粒度分布窄并均匀, 都在 10 μm 以下, 属于超细粒子, 针状粒子的长度小于 5 μm 而宽度在 1 μm 以下。从表 1 中还可以看出, 当其它工艺条件相同时, 有机溶剂的类型不同, 其形貌和粒度也不同。此外, 对于大多数有机溶剂, 压力升高、温度降低或浓度增大均有利于得到粒度分布更窄和形貌趋于粒状的结晶粒子。

运用 GAS 法重结晶细化 HMX 的实验结果如表 2 所示。显然, 从不同有机溶剂结晶得到的 HMX 的粒子形貌基本为粒状, 只有以乙腈为溶剂的粒子为粒状和片状的混合形貌; 粒度分布宽, 且不均匀, 一部分尺寸在 1 μm 以下, 一部分粒度能达到 30 μm 及以上, 但以 DMSO 和丙酮为溶剂时可以得到亚微米以下的 HMX 粒子。由表 2 可见, 与 SEDS 法相似, 当其它工艺条件相同时, 有机溶剂的类型不同, 其形貌和粒度也不同, 如编号 6 和 7。对比实验编号 2 与

3、5 与 6 可知,压力是影响晶体粒度分布最主要的因素,高压时,易产生小颗粒、窄分布的结果^[8]。

表 1 不同溶剂、SEDS 法细化 HMX 的实验条件及结果

Tab.1 Experimental conditions and results of fined HMX from different solvents by SEDS process

溶剂	编号	压力/MPa	温度/	溶液浓度/%	溶液流速/(mL · min ⁻¹)	CO ₂ 流速/(kg · h ⁻¹)	粒度分布/μm	粒子形貌	晶型
环己酮	1	9.0	33	2.00	3.5	6.0	1 × 5	针状	
	2	12.0	33	2.00	2.0	6.0	1 × 3	粒/针状	
	3	12.0	33	2.00	3.5	6.0	1 × 3	针状	
	4	12.0	33	5.00	2.0	6.0	1~15	片/粒状	
DMSO	5	12.0	33	10.00	2.0	6.0	1~3	粒状	
	6	15.0	33	5.00	2.0	6.0	3~10	粒状	
NMP	7	12.0	33	5.00	2.0	6.0	1 × 5	针/片状	
	8	7.3	33	5.00	2.0	6.0	1	片/粒状	
	9	7.3	33	10.00	2.0	6.0	1	粒状	
	10	12.0	33	2.00	2.0	6.0	1 × 3	针状	
丙酮	11	7.3	33	2.00	2.0	6.0	1 × 5	针状	
	12	12.0	40	2.00	2.0	6.0	1 × 5	针状	
乙腈	13	12.0	40	2.00	2.0	6.0	1	粒/针状	
	14	7.3	33	2.00	2.0	6.0	1	粒/针状	

表 2 不同溶剂、GAS 法细化 HMX 的实验条件及结果

Tab.2 Experimental conditions and results of fined HMX from different solvents by GAS process

溶剂	编号	压力/MPa	温度/	溶液浓度/%	保压时间/min	升压/换气速率/(kg · h ⁻¹)	粒度分布/μm	粒子形貌	晶型
环己酮	1	12.0	33	2.50	10	12.0/6.0	1,15~20	粒状	γ
DMSO	2	8.0	30	5.00	10	6.0/3.0	1,20~30	粒状	β
	3	12.0	33	4.00	10	12.0/6.0	1	粒/针状	γ
NMP	4	12.0	33	5.00	10	12.0/6.0	1,20~30	粒状	δ
丙酮	5	8.0	30	2.00	10	6.0/3.0	1	粒状	β
	6	12.0	33	2.50	10	12.0/6.0	1,20~50	粒状	γ
乙腈	7	12.0	33	2.00	10	12.0/6.0	1,30~50	粒/片状	γ

尽管采用相同的有机溶剂,且温度和压力相同,但在不同的工艺条件下结晶得到的 HMX 粒子的形貌和粒度分布却有显著差异。例如,以丙酮为有机溶剂时,SEDS 法重结晶细化出的 HMX 几乎全为极细的针状,而 GAS 法处理后得到的 HMX 粒子为较大的粒状。在 SEDS 工艺过程中,当溶液通过同轴双通道喷嘴分散成小液滴并喷射进入 SC-CO₂ 反溶剂,由于 SC-CO₂ 强大的机械效应以及高效萃取性使溶液瞬间达到过饱和度^[6],这时溶液的高过饱和性和溶剂-溶质的相互作用为结晶成核及生长的主要影响因素;而在 GAS 工艺中,结晶成核及生长的推动力为溶剂-反溶剂相互作用引发的体积膨胀^[8]。因此,SEDS 法重结晶细化出的粒子的粒度更小且形貌趋于不规则。

2.2 晶型分析

晶型定性鉴别最方便的方法是红外光谱法。傅立叶红外光谱显示 N-N 键和 NO₂ 官能团与环硝基化合物相连^[7]。光谱显示 γ-型和 δ-吸收峰的位置很相似,但与 -型的却有很大不同。通常,β-型在 700 ~

750cm⁻¹ 的吸收区域内无特征吸收峰。然而, -型的特征吸收峰在 709cm⁻¹、732cm⁻¹、907cm⁻¹ 和 1 014cm⁻¹, δ-型则在 713 cm⁻¹、739 cm⁻¹、910 cm⁻¹ 和 1 028cm⁻¹, 两者只有轻微差别,对于 α-型的特征峰在 720cm⁻¹ 和 741cm⁻¹^[7]。

2.2.1 工艺对晶型的影响

本实验采用 FT-IR 对不同超临界流体细化工艺及不同有机溶剂细化的 HMX 样品进行了表征,如图 3~4 所示。图中的数字标示分别与表 1 和表 2 相对应。

从图 3 可以看出,除实验 5 的样品以外,采用 SEDS 法得到的 HMX 样品的 FT-IR 图谱在 700 ~ 750cm⁻¹ 的吸收区域内均有几乎相同的特征吸收峰,其位置为 709 cm⁻¹、732 cm⁻¹、907 cm⁻¹ 和 1 014cm⁻¹,这与 γ-型的特征吸收峰的位置相符,说明这些 HMX 样品是 -型;而样品 5 的特征吸收峰的位置在 713 cm⁻¹、739cm⁻¹、910cm⁻¹ 和 1 028cm⁻¹ 处,为 -型;实验结果表明,采用 SEDS 法不能制得 β-HMX,而易于得到 γ-HMX。

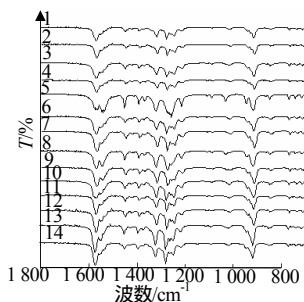


图 3 不同溶剂、SEDS 法细化 HMX 的 FT-IR 图谱
Fig.3 FT-IR of HMX from different solvents by SEDS process

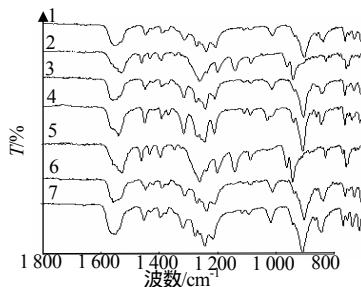


图 4 不同溶剂、GAS 法细化 HMX 的 FT-IR 图谱
Fig.4 FT-IR of HMX from different solvents by GAS process

尽管图 4 中样品 1、3、4、6 和 7 的 FT-IR 图谱在 709cm^{-1} 、 732cm^{-1} 、 907cm^{-1} 和 $1\,014\text{cm}^{-1}$ 处有特征吸收峰，为 γ -型；然而，样品 2 和 5 的 FT-IR 图谱在 $700 \sim 750\text{cm}^{-1}$ 的吸收区域内无任何吸收峰，判断此处的 HMX 为 β -型；因此，只要采用合适的有机溶剂及工艺条件，通过 GAS 法即可成功地得到 β -HMX。

以上结果表明，物质的晶型与结晶的方法有关。叶毓鹏等^[9]认为，溶于丙酮的 HMX 热饱和溶液，进行缓慢的冷却，在搅拌下利于得到 β -HMX；上述溶液如以较快速度冷却，便可得到 α -晶型；若以更快的速度冷却，又可得到 γ -型的 HMX。这说明，结晶速率太快，有可能造成晶面缺陷形成巨阶梯发展而呈长针状，HMX 则会产生 α -或 γ -型；若结晶速率较缓慢时，在晶体的各个晶面上均匀生长，利于生成短棒状或球状结晶，即生成 β -HMX。

对 SEDS 工艺来说，由于同轴双通道喷嘴的特殊结构，当溶有 HMX 的溶液经其进入沉积釜时，瞬间即产生强烈的“机械效应”和高过饱和度，这样 HMX 以极快的速度析出晶核、并生长，故直接生成了 γ -HMX。而 GAS 工艺的成核速率主要受过程的压力和过饱和比控制，压力越高、升压速率越快，则过饱和比越大，成核速率越大^[8]，所以，控制好上述 2 个

因素使 HMX 缓慢结晶，选用合适的溶剂即可得到 β -HMX。对应表 2 和图 4 可知，以 DMSO 和丙酮为溶剂，在合适的压力，升压/进气速率下可得到 β -型 HMX。

2.2.2 溶剂对晶型的影响

由图 4 可知，以 DMSO 和丙酮为溶剂时，分别成功得到 β -HMX（即表 2 中实验 2 和 5），而其它几种溶剂尚未获得，故在此只讨论 GAS 法下溶剂对 HMX 晶型的影响作用。叶毓鹏等^[9]认为，炸药在溶剂中的溶解度较大，控制缓慢析晶条件，易生成短棒状或球状晶体，若在溶剂中的溶解度较小，则析晶较快，易生成针状结晶。由表 3 可见，HMX 在 DMSO 中的溶解度最大，在丙酮中的溶解度则非常小，但两种溶剂在相同的实验条件下得到了相同的晶型，且形态均为粒状，所以，可以认为 HMX 的晶型与其在溶剂中的溶解度无关。但溶剂是 HMX 晶体生长的介质，超临界细化工艺本质上是非溶剂分子与 HMX 分子争夺溶剂的过程，当有机溶剂-超临界 CO_2 分子间的作用力比有机溶剂-溶质分子间的作用力强时，非溶剂就会将有机溶剂与 HMX 分子隔离，使 HMX 的局部过饱和度升高，从而析出晶体。那么，在此过程中，有机溶剂和非溶剂超临界 CO_2 的性质对 HMX 晶体的析出造成重要影响，特别是偶极矩、极性及介电常数等性质^[10-12]。

表 3 25℃时 HMX 在溶剂中的溶解度 (g/100g 溶剂) 及各溶剂性质^[13]

溶剂	溶解度	偶极矩	极性	介电常数
环己酮	2.11	-	5.3	18.2
DMSO	57.00	11.57	7.2	47.2
NMP	-	-	-	-
丙酮	0.96	9.07	5.4	20.7
乙腈	1.98	13.07	6.2	36.6
N,N-二甲基甲酰胺	4.40	12.73	6.4	38.3

由表 3 可见，上述 6 种溶剂中 DMSO 的极性和介电常数最大，而乙腈介于 DMSO 和丙酮之间，本实验以 DMSO 和丙酮为有机溶剂时成功制得 β -HMX，故在此比较这几种有机溶剂的极性和介电常数不能得到结论。

Lee^[7]等和 Kim^[14]等分别采用超临界工艺以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为 HMX 重结晶的溶剂时，得到的 HMX 晶型为 γ -型，但从丙酮中结晶时却成功得到

-HMX(与实验结论一致)。结合表 2~3 可知,DMF 的偶极矩为 12.73D,当以偶极矩大于 12.73D 的乙腈为溶剂时,GAS 法可制备的 HMX 为 γ -型;当偶极矩小于 12.73D 的 DMSO 和丙酮为溶剂时,GAS 法可制备出 β -HMX;至于 NMP 和环己酮因偶极矩未知,为溶剂时 HMX 晶型为 β -型,故推断其偶极矩较大。

徐金江等^[12]采用溶剂-反溶剂法重结晶细化 CL-20 时发现,偶极矩大的非溶剂分子会对 CL-20 产生极化作用,促使溶液中的 CL-20 分子产生诱导偶极,以具有较大偶极矩的分子构象存在,从而得到该构象分子组成的 CL-20 晶体,且非溶剂的偶极矩越大,对 CL-20 分子的诱导作用就越强。而本实验中以超临界 CO₂ 为非溶剂,不能考虑其影响,这样有机溶剂对 HMX 极化作用则显得十分关键。由于 γ -HMX 偶极矩比 β -HMX 晶体的偶极矩大,偶极矩大乙腈就会强烈影响 HMX 分子的稳定化,以 γ -晶型存在,而偶极矩稍小的 DMSO 对 HMX 的极化作用则不能阻碍 HMX 的稳定化,结晶时倾向于得到最稳定的 β -晶型晶体。

3 结 论

(1) 采用 SEDS 法结晶出的 HMX 样品形貌复杂,但粒度小且粒度分布窄,属于超细粒子,部分达到亚微米级。压力升高、温度降低和浓度增大有助于得到粒度小且趋于粒状的 HMX 粒子;(2) SEDS 法不能成功制得 β -HMX,大都为 γ -HMX 结晶;(3) GAS 法制得的 HMX 结晶几乎全为粒状,粒度分布宽,部分粒度达到了 30 μ m 及以上,压力是影响 HMX 粒度的最主要因素;当以丙酮或 DMSO 为有机溶剂时,在合适的工艺条件下可得到 β -HMX。

参考文献:

- [1] McCrone W C. Crystallographic data: cyclotetramethylene tetranitramine (HMX)[J]. Anal Chem,1950,22(9):1 225-1 226.
- [2] Candy H H, Smith L C. Studies on the polymorphs of HMX [M]. U.S. Atomic Energy Commission,1962.
- [3] Thiering R ,Dehghani F ,Foster N R. Current issues relating to anti-solvent micronisation techniques and their extension to industrial scales[J]. Supercrit. Fluids,2001(21):159-177.
- [4] 蔡建国,周展云,邓修.超临界 CO₂-GAS 重结晶 HMX 过程温度对晶体形貌的影响[J].火炸药学报,2000(4):42-44.
- [5] 高振明,蔡建国,龙宝玉,等.超临界 CO₂ 法制备超细 HMX 颗粒[J].火炸药学报,2008,31(4):22-25.
- [6] 尚菲菲,张景林,张小连,等.超临界流体增强溶液扩散技术制备纳米 CL-20 及表征[J].火炸药学报,2012,35(6):37-40.
- [7] Lee B M ,Kim, J S ,Lee B C ,et al. Preparation of micronized β -HMX using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J]. Ind. Eng. Chem. Re,2011(50): 9 107-9 115.
- [8] 王保民.炸药的超临界重结晶细化技术[J].火炸药学报,2003,26(3):62-64.
- [9] 叶毓鹏,曹欣茂,叶玲,等.炸药结晶工艺学及其应用[M].北京:兵器工业出版社,1995.
- [10] Blagden N , Davey R , Lieberman H , et al. Crystal chemistry and solvent effects in polymorphic systems sulfathiazole[J]. Chem Soc , Faraday Trans , 1998,94(8): 1 035-1 044.
- [11] Weissbuch I ,Torbeev VY ,Leiserowitz L ,et al. Solvent effect on crystal polymorphism: why addition of methanol or ethanol to aqueous solutions induces the precipitation of the least stable form of glycine[J]. Angewandte Chemie International Edition,2005,44(21): 3 226-3 229.
- [12] 徐金江.CL-20 重结晶过程中的晶型转变研究[D].绵阳:中国工程物理研究院,2012.
- [13] 欧育湘.炸药分析[M].北京:兵器工业出版社,1994.
- [14] Kim C K ,Lee B C ,Lee Y W ,et al. Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX (cyclotetramethylene tetranitramine) using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J].Korean J. Chem. Eng.,2009,26(4): 1 125-1 129 .

[1] McCrone W C. Crystallographic data: cyclotetramethylene