

文章编号: 1006-9941(2007)06-0656-04

HNIW 在硝酸中的转晶技术研究

金韶华¹, 杨博¹, 刘进全¹, 雷向东², 陈树森¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 航天科工集团三院三十一所, 北京 100074)

摘要: 测定了六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)在不同浓度硝酸中的溶解度及其随温度的变化。研究了将 α 、 γ -HNIW在硝酸中转为 ϵ -HNIW的工艺。结果表明,通过改变硝酸浓度、加晶种温度、搅拌速率可制备出具有不同结晶特性的HNIW。采用90%的硝酸进行HNIW的转晶,将加晶种温度控制在34~40℃,可以得到 ϵ -HNIW,得率为98%以上,纯度为99%以上,酸值低于2‰。

关键词: 应用化学; HNIW; 转晶; 粒度分布; 溶解度

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)在常温常压下有 α 、 β 、 γ 和 ϵ 四种晶型,其中 ϵ -HNIW的密度最大,晶体密度为 $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,且安全性能最高。HNIW转晶就是将其它晶型的HNIW转变为 ϵ -HNIW,并使其具有较高的纯度和较低的感度。

国内外普遍采用的HNIW转晶方法是溶剂-非溶剂法转晶^[1-7](此处溶剂指的是有机溶剂)。溶剂-非溶剂法转晶有诸多优点:大量的溶剂对HNIW有明显的精制作用且有利于降低晶体酸度,整个工序易于工业化等;但同时也有缺点:需要在无水条件下进行,硝化得到的HNIW需过滤、洗涤、干燥,再进行转晶,工序和设备多,操作十分危险。为了提高 ϵ -HNIW生产过程的安全性,简化 ϵ -HNIW的制备工艺,本实验选择硝酸作为溶剂,以 α 、 γ -HNIW两种晶体为原料,进行HNIW的转晶研究。

2 实验

2.1 仪器与试剂

仪器: 数显恒速搅拌器、IR-408 红外测试仪、CILAS 1064 激光粒度分析仪、XSP-15 型生物显微镜、NIKON数码照相机。

试验试剂: α 、 γ 、 ϵ -HNIW,本实验室自制;发烟硝酸,AR级,天津化学试剂一厂。

2.2 HNIW 在硝酸中溶解度测定

配取80%、90%、95%三种不同浓度的硝酸溶液,

测量常温(18℃)下HNIW在其中的溶解度及其随温度的变化,结果见图1。

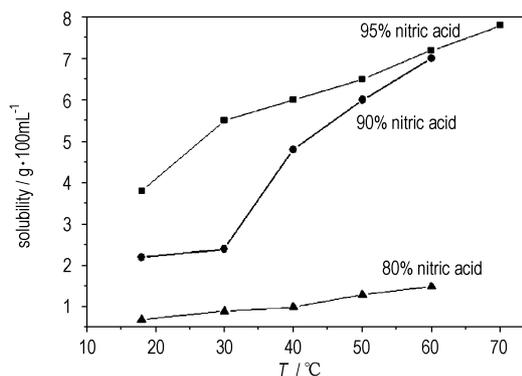


图1 HNIW在三种浓度硝酸中的溶解度及其随温度的变化
Fig. 1 Solubility of HNIW and its changes with temperature in different concentrations of nitric acid

2.3 HNIW 在硝酸中的转晶

用量筒量取一定浓度的硝酸,加入三口烧瓶中搅拌。加入一定量HNIW(纯度98.5%以上),搅拌,升温,使其全部溶解。完全溶解后自然降温,达到指定温度后加入一定量晶种,继续搅拌,自然降温。当温度达到室温时滴加蒸馏水,控制滴水速度,使其在60~120 min内缓慢稀释至原浓度1/2左右。

3 结果与讨论

3.1 硝酸浓度的选择

由图1可以看出,HNIW在80%的硝酸中溶解度较小,因此选择95%和90%的硝酸进行HNIW的转晶。试验发现,在一定条件下,在两种体系中均能成功转晶得到 ϵ -HNIW。但在95%的硝酸中转晶得到的 ϵ -HNIW,晶体颜色发黄,可能是由于硝酸受热分解,产生大量有

收稿日期: 2006-11-22; 修回日期: 2007-02-26

基金项目: 兵总火炸药局青年基金(40406020102-1)

作者简介: 金韶华(1965-),女,副教授,博士,从事含能化合物制备工艺、含能材料化学物理研究。e-mail: jinshaohua@bit.edu.cn

色的二氧化氮,导致 HNIW 析晶过程中,包夹了氮氧化物所致,因此选择 90% 的硝酸进行下一步的试验研究。

3.2 加晶种时的温度对 HNIW 转晶的影响

取 HNIW 7.5 g,加热溶解于 100 mL 90% 硝酸溶液中,溶解完毕,自然降温,达到一定温度后加入 0.5 g 晶种。研究加晶种的温度对 HNIW 转晶的影响,结果列于表 1。对转晶后的产品进行红外分析,结果如图 2 所示。

表 1 HNIW 在 90% 的硝酸中的转晶

Table 1 Crystal transition of HNIW in 90% nitric acid

temperature of adding crystal seeds / °C	results of crystal transition
34	success
38	success
42	unsuccess

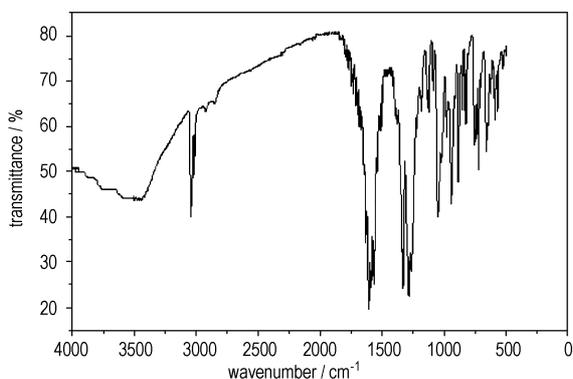


图 2 转晶得到的 ϵ -HNIW 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of obtained ϵ -HNIW

由表 1 可以看出,加晶种时的温度是影响转晶成功的关键,控制加晶种的温度为 34, 38 °C 时,转晶成功。加晶种时的温度为 42 °C 时转晶不成功,其原因可能是加入的少量晶种在此温度下完全溶解,形成过饱和溶液。而后随着温度的降低,水的加入,HNIW 在体系中的过饱和度增大,导致大量新的非 ϵ -HNIW 晶核生成,因而转晶不成功。而当加晶种时的温度为 34, 38 °C 时,加入的晶种没有被完全溶解,起到了晶种的作用。

3.3 加晶种时的温度对 ϵ -HNIW 粒度分布和外形的影响

选择加晶种的温度分别为 34, 36, 38, 40 °C, 其它条件不变的情况下,研究了加晶种时温度对 ϵ -HNIW 粒度分布和外形的影响,结果如图 3、图 4 所示。图 3 中横坐标为粒径大小,纵坐标为小于此粒径全部颗粒所占百分数,取 D_{50} 的颗粒大小进行比较可以看出,加入晶种温度越高,样品粒度分布范围越窄,粒径越小。

从图 4 可以看出,加晶种温度较低时晶体颗粒比较大,晶体较为完整,聚晶较少,随着加晶种温度的升高,

碎晶和聚晶增加,晶体的两边变得较尖,长径比大。其原因可能为在较低温度时加入晶种,晶体析出、生长缓慢,有序性增强,从而使晶体较为完整。而在较高温度时加入晶种,晶体析出、生长速度快,晶体生长的有序性差;另外由于温度高,热运动加剧,晶体间、晶体与器壁、晶体与搅拌浆的碰撞增多,从而造成碎晶和聚晶增加。

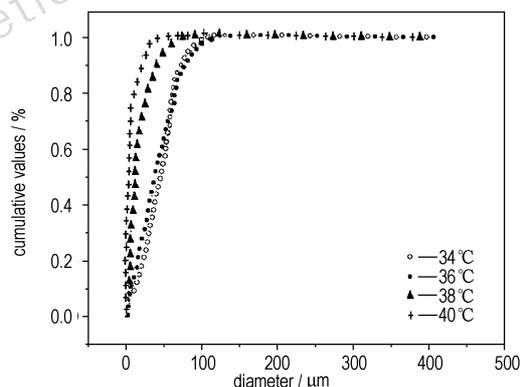


图 3 加晶种时温度对 HNIW 样品的粒度分布的影响

Fig. 3 Influence of seeding temperature on granularity distribution of HNIW obtained

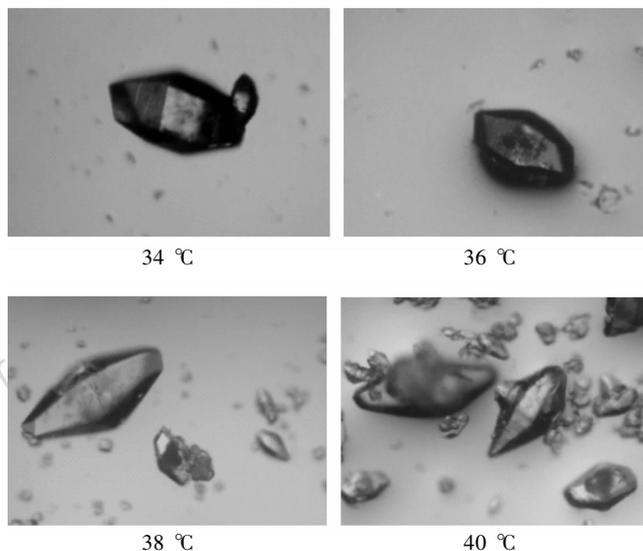


图 4 加晶种温度对 HNIW 外形的影响

Fig. 4 Influence of seeding temperature on shapes of HNIW obtained

3.4 搅拌速率对 HNIW 粒度分布和外形的影响

在其它条件一定的条件下,研究了搅拌速率对 HNIW 晶体粒度分布和外形的影响,其结果如图 5、图 6 所示(加晶种的温度为 38 °C,加入的晶种量为 0.5 g)。

由图 5 可以看出随着搅拌速率的加快,晶体的粒度分布越来越小。从图 6 可以看出,搅拌速率较低时晶体的外形较好,基本上没有碎晶,随着搅拌速率增

加,碎晶增多。这是因为增加搅拌强度,将使界稳区的宽度变窄,溶质分子间的碰撞增加,将已经规则排列在一起的分子堆成的锥形晶核打碎,从而使溶液中晶粒个数增加,粒度向减小粒径方向移动。因此选择合适的搅拌速率很重要,一般认为,搅拌速率应与稀释剂的加入速率相匹配,如制备大颗粒时,控制溶液过饱和度低,搅拌速率也相对较慢;反之亦然。

3.5 ϵ -HNIW 的纯度和酸值

纯度、酸值是衡量 HNIW 质量的一个重要指标,选择 90% 硝酸中制得的 5 个 ϵ -HNIW 样品干燥,称重,计算其得率;采用酸碱滴定法^[8],测定其酸值;采用 Elite P230 型高效液相色谱仪测定其纯度^[9,10],结果列于表 2 中。

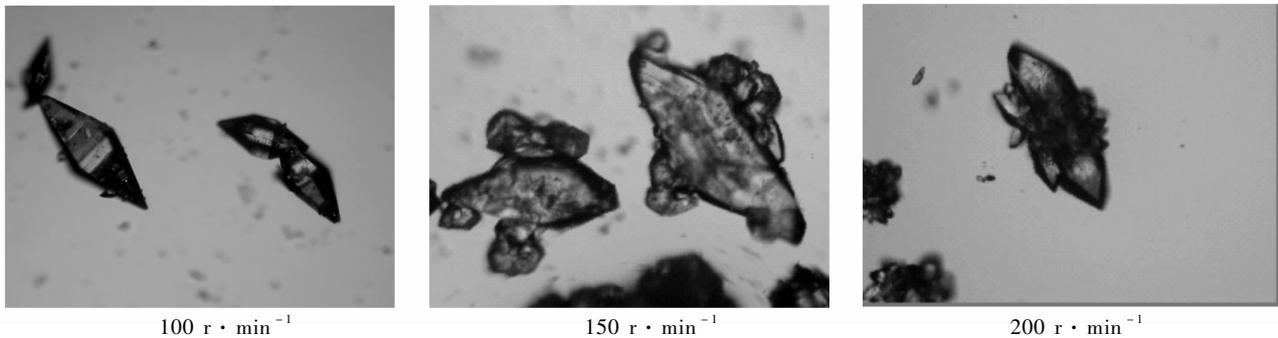


图 5 搅拌速率对 ϵ -HNIW 晶体粒度分布的影响
Fig. 5 Influence of stirring rate on granularity distribution of HNIW obtained

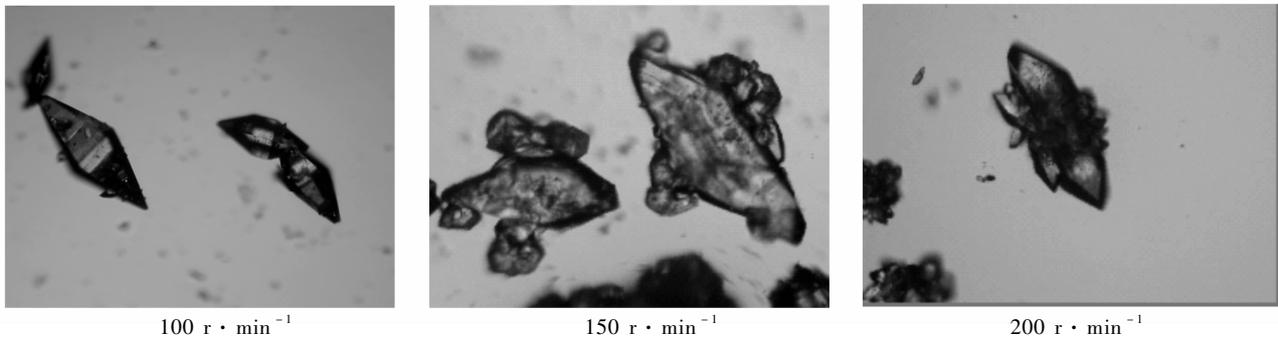


图 6 搅拌速率对 HNIW 外形的影响

Fig. 6 Influence of stirring rate on shapes of HNIW obtained

表 2 90% 硝酸中转晶得到 HNIW 的得率、纯度、酸值

Table 2 Yield, purity and acid number of HNIW obtained in 90% nitric acid

number	yield/%	purity/%	acid number/‰
1	98.2	99.51	0.18
2	98.2	99.37	0.16
3	98.3	99.28	0.67
4	98.4	99.60	0.10
5	98.6	99.56	0.31

在电子显微镜下观察 HNIW 晶体,在颗粒的表面上可以看到存在叠层、沟槽和洞穴,颗粒内部可能还有盲腔。这些叠层、沟槽、洞穴和盲腔的孔径虽然只有几微米到几十微米,但与一般只有几十埃的分子尺寸相比,却是相当庞大的空间。HNIW 颗粒是在结晶母液中生长起来的,其中的洞穴、沟槽、叠层和盲腔里当然不会是真空,可能充满着母液、空气。在硝酸中转晶制备 ϵ -HNIW 时,母液主要成分是稀硝酸,这便是造成产品酸值高的最根本的原因。但是根据结晶学原理,通过控制结晶条件,可以制备出晶癖少,结晶完整的晶

体。由表 2 可以看出,采用 90% 的硝酸进行 HNIW 的转晶,产品得率可达到 98% 以上,纯度可达到 99% 以上,酸值可小于 2‰,控制适当的工艺条件,可以制备出满足实际需要的 ϵ -HNIW。

4 结论

(1) 采用 90%、95% 的硝酸进行 HNIW 的转晶,控制加晶种温度在 34 ~ 40 °C,可以转晶得到 ϵ -HNIW。

(2) 加晶种的温度影响 ϵ -HNIW 的粒度分布和晶体外形。较低温度下加入晶种转晶得到的晶体较为完整,颗粒大,晶体缺陷较少。

(3) 采用 90% 的硝酸进行 HNIW 的转晶,产品得率可达到 98% 以上,纯度可达到 99% 以上,酸值可低于 2‰。

参考文献:

- [1] Johnston H E, Wardle R B. Process of Crystallizing 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.05,9.03,11]Dodecane[P]. USP5874. 1999.
- [2] Duddu R, Dave P R. Processes and composition for nitration of N-substituted isowurtzitane compounds[P]. WO 99 57 104.

