

文章编号: 1006-9941(2012)05-0601-04

聚焦光束反射测定 HMX 溶解度及关联

林鹤¹, 朱顺官¹, 李洪珍², 张琳¹, 胡建举¹

(1. 南京理工大学, 江苏 南京 210094; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 用聚焦光束反射 (FBRM) 和全自动反射仪 (Labmax) 组成的动态在线分析系统测定了奥克托今 (HMX) 在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、1,4-丁内酯和环己酮中的溶解度。用 Apelblat 模型和多项式对实验数据进行了关联。结果表明: 对多项式模型, HMX 在 DMF、1,4-丁内酯、环己酮中溶解度的平均相对偏差分别为 0.019919, 0.013156, 0.033673; 相关系数分别为 0.99948, 0.99758, 0.99768。对 Apelblat 模型, HMX 在 DMF、1,4-丁内酯、环己酮中溶解度的平均相对偏差分别为 0.004435, 0.005204, 0.009582; 相关系数分别为 0.99857, 0.99689, 0.99565。说明, HMX 的溶解度曲线在 Apelblat 模型中符合较好。

关键词: 物理化学; 奥克托今 (HMX); 溶解度; 聚焦光束反射 (FBRM); 全自动反射仪 (Labmax)

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.018

1 引言

目前, 随着高能炸药的广泛应用, 对其颗粒的大小和晶型的要求也越来越高。高能炸药的性能与晶体的形貌、颗粒度大小及纯度有着密切的关系。HMX 是一种能量大, 密度高的单质猛炸药, 用于火箭和导弹的战斗部装药, 但是 HMX 的机械感度较高, 应用受到限制。近年来的研究表明, 通过重结晶技术, 制备晶体密度大^[1], 球形化好^[2], 流散性好^[3]的 HMX 颗粒, 可提高 HMX 在 PBX 的固体含量, 降低 HMX 的机械感度^[4]。但是上述方法通常采用离线监测手段, 未能从结晶机理上研究 HMX 的结晶过程。

近些年来, 随着过程分析技术 (Process Analytical Technology, PAT) 在结晶工艺中广泛应用, 结晶过程得到很好的控制^[5-7]。PAT 技术的优势是可以实时监测反应过程, 有效控制产品质量, 从测试质量控制 (QBT) 转变为设计质量控制 (QBD)。PAT 技术可以实时追踪结晶过程中晶型的转变, 过饱和度的变化, 颗粒破碎或聚集等。这些都是常规离线监测手段无法达到的。聚焦光束反射测量 (focused beam reflectance measurement, FBRM) 是一种原位实时监测反应过程

中颗粒分布的工具, 是测定结晶过程中溶解度和超饱和度和溶解度的有力手段。此外通过颗粒分布加权处理可以获得结晶过程中晶体颗粒变化。

溶解度测定分为静态法和动态法。静态法测定通常实验重复性差, 数据准确性差; 动态法测定速度快, 实验重复性好。火炸药领域常采用静态法测定溶解度^[8], 动态法测定 HMX 在环己酮、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、1,4-丁内酯中的溶解度曲线未见报道。本研究采用 PAT 技术, 全自动合成反应器 (Labmax) 和 FBRM, 通过严格控制温度的变化测定了 HMX 在环己酮、DMF 和 1,4-丁内酯中的溶解度, 并建立溶解度曲线模型, 为 HMX 结晶工艺的开发提供理论基础。

2 实验部分

2.1 原料

HMX 结晶, 经过 100 目筛处理后备用; 环己酮, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 1,4-丁内酯, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; DMF, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

2.2 仪器

梅特勒 FBRM D600 在线颗粒度仪; 梅特勒全自动反应器 Labmax; 梅特勒电子天平 AL2004。

2.3 实验方法

如图 1 所示, FBRM 探头和温度计插在 0.6 L 反应釜中, 距离上翻式搅拌桨 2 cm。FBRM 可以原位实时监测溶液中颗粒度分布, 随着温度的升高, FBRM 显

收稿日期: 2011-11-08; 修回日期: 2012-01-03

作者简介: 林鹤 (1987-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料和精细化工研究。e-mail: linhe2011@yahoo.com

通讯联系人: 朱顺官 (1962-), 男, 研究员, 从事火工、烟火药剂相关研究。e-mail: zhusg@mail.njust.edu.cn

示的总颗粒数逐渐减少,当溶质完全溶解时,总颗粒数平衡不再变化(理想状态,溶质完全溶解时总颗粒数为0),如图2所示。

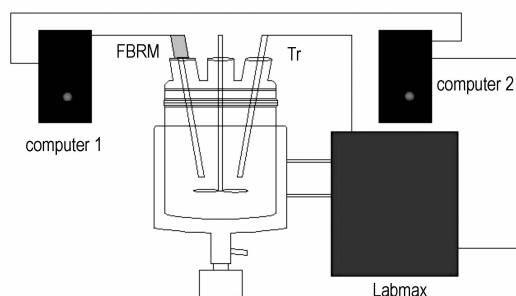


图1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus

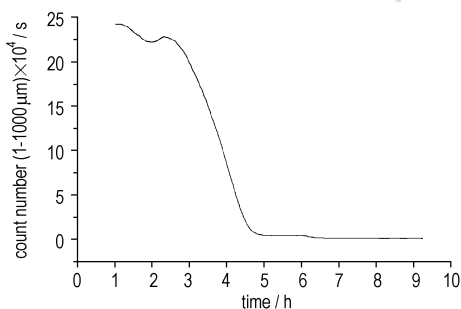


图2 FBRM 测溶解度模型

Fig. 2 The model of the solubility with FBRM

本研究采用动态法测定 HMX 在 DMF、1,4-丁内酯和环己酮中的溶解度。用梅特勒电子天平(精度为 0.1 mg)准确称取一定质量的 HMX, 加到 0.6 L 的反应釜中, 并加入 200 mL 溶剂。为了严格控制温度, 采用 Labmax 和 FBRM 通过串口线连接, FBRM 监测到的颗粒数反馈到 Labmax, Labmax 进行调整相应的升温速率, 以使溶液达到平衡。实验开始, Labmax 以 $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温, 待 FBRM 监测到颗粒数为 200, 快接近平衡时, Labmax 以 $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温, 直到随着温度的升高, 总的颗粒数不再变化, FBRM 趋势线中一阶导数为 0 的第一个点所对应的温度即为该体系下平衡时的温度。采取同样的方法测试下面的点。

3 结果与讨论

3.1 HMX 在各溶剂中溶解度

实验中, 测定了 20~90 °C 范围内 HMX 在 DMF、1,4-丁内酯和环己酮 3 种溶剂中的溶解度, 如图 3 所示。由图 3 和表 1 可知, HMX 在各溶剂的溶解度随温度的升高而增大。HMX 在 DMF 和 1,4-丁内酯的溶解度变化比在环己酮内变化大, 更适合冷却结晶。

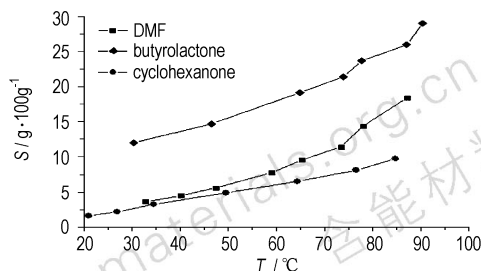


图3 HMX 在 DMF, 1,4-丁内酯, 环己酮中的溶解度

Fig. 3 The solubility of HMX in DMF, 1,4- butyrolactone and cyclohexanone

3.2 HMX 不同溶解度模型回归结果

3.2.1 Apelblat 模型

Apelblat 溶解度模型是假定溶液的热焓随温度线性变化, 从 Clausius-Clapeyron 方程推得的溶解度随温度变化关系为^[10]:

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (1)$$

式中, x 为溶质的摩尔分数; T 为绝对温度, K; A, B, C 为参数。

采用上述 Apelblat 溶解度模型对实验结果进行了回归, 并求出了 A, B, C 。回归结果和平均相对偏差, 相关系数 R 列于表 2, 其中平均相对偏差定义:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{X_{\text{cal}, i} - X_i}{X_i} \times 100\% \right| \quad (2)$$

由表 2 分析可知, 实验数据按公式(1)进行回归, 三种体系得到的相关系数 R 均大于 0.995, 平均相对偏差均小于 1%, 说明 Apelblat 溶解度模型在三种体系是适用的。从表 2 可知, 环己酮的平均相对偏差较大, 这是由于环己酮对 HMX 的溶解性差, HMX 的密度大, 造成 HMX 没有均匀地悬浮于环己酮的溶液中, 对 FBRM 的监测有干扰。

3.2.2 经验多项式模型

经验多项式模型是压力、溶质、溶剂确定时, 温度对溶解度的影响的关系式。其关系式为:

$$s = A + BT + CT^2 \quad (3)$$

式中, S 为溶解度, $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, T 为温度, °C, A, B, C 为参数。

采用经验多项式模型对实验数据进行了回归, 其回归结果、平均相对误差和相关系数列于表 3。由表 3 分析可知, 实验数据按公式(3)进行回归, 相关系数均大于 0.997, 平均相对偏差小于 4%。说明 HMX 在三种体系的多项式关联程度较好, 但相对偏差比较大, 准确度不太高, 波动比较大。

表 1 HMX 在 DMF,1,4-丁内酯,环己酮的溶解度

Table 1 Solubility of HMX in DMF,1,4- butyrolactone and cyclohexanone

DMF		1,4-butyrolactone		cyclohexanone	
T/°C	S/g · 100 g ⁻¹	T/°C	S/g · 100 g ⁻¹	T/°C	S/g · 100 g ⁻¹
32.86	3.61(3.40 ^[1])	30.39	12.01(12,30 °C ^[9])	21.05	1.60
47.46	5.60(5.46 ^[1])	46.49	14.69	34.56	3.25
59.04	7.76(7.69 ^[1])	62.47	16.95	49.61	4.89
65.36	9.58(9.13 ^[1])	77.47	23.67(21,60 °C ^[9])	76.58	8.10
73.43	11.43(11.22 ^[1])	90.37	29.00	84.80	9.74

表 2 HMX 在 DMF,1,4-丁内酯,环己酮的 Apelblat 模型参数和相关性

Table 2 Apelblat model parameters and correlativity of HMX in DMF,1,4- butyrolactone and cyclohexanone

parameter	A	B	C	δ/%	R
DMF	-143.432	4032.147	21.932	0.4435	0.99857
1,4- butyrolactone	-107.145	3799.812	15.963	0.5204	0.99689
cyclohexanone	318.710	-17796.871	-46.342	0.9582	0.99565

表 3 HMX 在 DMF,1,4-丁内酯,环己酮的经验多项式回归结果

Table 3 Polynomial model of HMX in DMF,1,4- butyrolactone and cyclohexanone

parameter	A	B	C	δ/%	R
DMF	6.215	-0.206	0.004	1.9919	0.99948
1,4- butyrolactone	12.266	-0.0991	-0.0031	1.3156	0.99758
cyclohexanone	-0.1604	0.0785	0.00042	3.3673	0.99768

4 结 论

(1) 采用 FBRM 和 Labmax 动态法在 290 ~ 363 K 范围内测定 HMX 在 DMF、1,4-丁内酯和环己酮中的溶解度曲线,其实验数据与其他文献报道的相差小。FBRM 测定溶解度显示出快速、准确性高等特点。

(2) 用 Apelbalt 溶解度模型和经验多项式模型分别对 HMX 在 DMF、1,4-丁内酯和环己酮中的溶解度曲线进行关联,相关系数均大于 0.995,但 Apelbalt 溶解度模型的平均相对偏差小于 1%,而经验多项式模型的相关偏差小于 4%,说明,Apelbalt 模型对三种体系是适用的。

参考文献:

- [1] Krober H. Crystallization of insensitive HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotech*,2008,33(1): 33-36.
- [2] 徐瑞娟,康彬,黄辉,等. 球形化 HMX 颗粒的晶体品质与性能[J]. *含能材料*,2008,16(2): 150-155.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Crystal quality and properties of spherical HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2008,16(2): 150-155.
- [3] Kim C K, Lee B H, Lee Y W, et al. Solvents effect on particle morphology in recrystallization of HMX (cyclotetramethylenetetranitramine) using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J]. *Korean J Chem Eng*,2009,26(4): 1125-1129.
- [4] 李伟明,冉军鹏,周小伟. 奥克托今结晶工艺对其撞击感度的影响研究[J]. *应用化工*,2008,37(9): 1054-1056.
LI Wei-ming, RAN Jun-peng, ZHOU Xiao-wei. Study on influence of crystal technology on the impact sensitivity of HMX [J]. *Applied Chemical Industry*,2008,37(9): 1054-1056.
- [5] Barrett P, Glennon B. Characterizing the metastable zone width and solubility curve using Lasentec FBRM and PVM [J]. *Chemical Engineering Research and Design*,2002,80: 799-805.
- [6] Andreia P M, Silva D, Silva J F. Determination of the adipic acid solubility curve in acetone by using ATR-FTIR and heat flow calorimetry [J]. *Org Process Res Dev*,2011,15(4): 893-897.
- [7] Jung J W, Kim K J. Effect of supersaturation on the morphology of coated surface in coating by solution crystallization [J]. *Ind Eng Chem Res*,2011,50(6): 3475-3482.
- [8] 吴志远,姜夏冰,张景林,等. HMX 在二甲亚砜、丙酮和硝酸中溶解度的测定及关联[J]. *火炸药学报*,2009,32(1): 48-51.
WU Zhi-yuan, JIANG Xia-bing, ZHANG Jing-lin, et al. Measurement and correlation of HMX solubility in DMSO, acetone and nitric acid [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2009,32(1): 48-51.
- [9] 任特生,孙业斌,张熙和,等. 硝酸铵及硝酸酯炸药化学与工艺学 [M]. 北京: 兵器工业出版社,1994.
REN Te-sheng, SUN Ye-bin, ZHANG Xi-he, et al. Nitramine and Nitrate Ester Explosives Chemistry and Technology [M]. Beijing: Ordnance Industry Press,1994.
- [10] Apelblat A, Manzurola E. Solubility of *o*-acetylsalicylic, 3,5-dinitrosalicylic, and *p*-toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from T=(278 to 348) K [J]. *J Chem Thermodyn*,1999,31: 85-91.

