

文章编号: 1006-9941(2010)06-0639-04

# 离子液体-DMSO 混合溶剂精制 RDX 的研究

任白玉<sup>1</sup>, 王 鹏<sup>1</sup>, 李清霞<sup>1</sup>, 孟子晖<sup>1</sup>, 王伯周<sup>2</sup>, 葛忠学<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 为了得到晶粒均一, 形貌规整的 RDX 晶体, 在 70 °C 下, 采用 DMSO-[Emim]BF<sub>4</sub>, DMSO-[Bmim]Cl, DMSO-C<sub>6</sub>mimBr (质量比均为 80: 20) 混合溶剂对 RDX 进行重结晶, 室温冷却析晶得到精品, 滤液再利用水或甲醇沉淀, 将所得到的晶体用扫描电镜和差热扫描量热仪 (DSC) 进行分析。扫描电镜显示, 利用离子液体和 DMSO 混合溶剂重结晶能得到粒度分布均匀, 颗粒较分散, 形状较圆整的 RDX 晶体; 用 DMSO-C<sub>6</sub>mimBr 混合溶剂重结晶得到的晶体质量要优于 DMSO-[Emim]BF<sub>4</sub> 和 DMSO-[Bmim]Cl 混合溶剂得到的晶体。DSC 分析结果表明, 采用 DMSO-[Emim]BF<sub>4</sub>, DMSO-[Bmim]Cl, DMSO-C<sub>6</sub>mimBr 混合溶剂重结晶后能提高 RDX 的纯度, 用 DMSO-C<sub>6</sub>mimBr 混合溶剂重结晶得到的晶体热安定性高于 DMSO-[Emim]BF<sub>4</sub> 和 DMSO-[Bmim]Cl 混合溶剂得到的晶体。

**关键词:** 有机化学; 重结晶; 离子液体; 钝感炸药

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.007

## 1 引言

RDX 是一种应用广泛、性能良好的高能单质炸药, 但其冲击波感度和机械感度较高, 近年来对 RDX 的降感研究较多, 并取得一定的成果。法国 SNPE 公司首先研制了不敏感 RDX(I-RDX), 目前已经批量生产<sup>[1]</sup>; 封雪松<sup>[2]</sup>等以二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂, 以 Twin-80 为晶体改性剂对 RDX 进行重结晶处理, 其得到冲击波感度比相同配方下普通 2 类 RDX 降低 25%; 王元元<sup>[3]</sup>等主要研究了重结晶条件的改变对 RDX 感度的影响, 证明在 70 °C 下较适宜 RDX 晶体生长; 耿孝恒<sup>[4]</sup>等人则研究了 RDX 机械感度随其粒度大小的变化规律。但却未见利用离子液体精制 RDX 的报道。

离子液体又称室温离子液体或室温熔融盐, 具有很多独特的物理化学性质, 如蒸汽压低、不挥发、不可燃、热容量大、离子导电率高、电化学窗口宽、物质溶解性好、萃取能力好、相稳定性好、热稳定性好、水稳定性好、酸碱稳定性好等<sup>[5]</sup>。由于其对环境友好可回收利用等优点, 近年来被广泛应用于萃取分离, 化学反应中的溶剂, 高分子溶解等方面。T. Yong-Jin Han<sup>[6]</sup>等人

利用了离子液体进行 TATB 溶解度和感度的研究, 在 DMSO-EmImOAc (质量比 80: 20) 混合溶剂中重结晶 TATB 取得了很好的效果, 孟子晖<sup>[7]</sup>等人则利用离子液体精制 TATB 并证明其热稳定性有所提高。

本研究主要利用三种离子液体 3-乙基-1-甲基咪唑四氟化硼 ([Emim]BF<sub>4</sub>), 3-丁基-1-甲基咪唑氯化物 ([Bmim]Cl), 3-己基-1-甲基咪唑溴化物 (C<sub>6</sub>mimBr) 和 DMSO 混合溶剂对 RDX 进行精制, 研究了重结晶后 RDX 的 DSC 特征量, 并利用扫描电镜分析了 RDX 晶体的形貌。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

#### 2.1.1 仪器

圆底烧瓶, DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 电子天平, 真空干燥箱, 差热扫描量热仪 (MultiSTAR, 梅特勒-托利多), 冷场发射扫描电子显微镜 (HITA-CHI, S-4800, 日本日立)。

#### 2.1.2 试剂

3-乙基-1-甲基咪唑四氟化硼 ([Emim]BF<sub>4</sub>); 3-己基-1-甲基咪唑溴化物 (C<sub>6</sub>mimBr); 3-丁基-1-甲基咪唑氯化物 ([Bmim]Cl), 以上离子液体纯度 99%, 购自河南理化制药有限公司。甲醇, DMSO, 分析纯, 购自北京化学试剂公司。RDX, 自制, 纯度在 98% 以上。

收稿日期: 2010-04-19; 修回日期: 2010-06-20

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室资助 (KFJJ-0904, YBKT-0908)

作者简介: 任白玉 (1988 -), 研究生。e-mail: 562650204@qq.com

通讯联系人: 孟子晖, e-mail: m\_zihui@yahoo.com

## 2.2 实验

分别称取 DMSO-[Emim]BF<sub>4</sub>, DMSO-[Bmim]Cl, DMSO-C<sub>6</sub>mimBr(质量比均为 80:20)混合溶剂放入三个圆底烧瓶中, 标号分别为 A, B, C, 搅拌并加热到 70 °C, 逐渐加入 RDX 粗品, 直到溶液变浑浊, 在 70 °C 下再加入少量 DMSO 至溶液变澄清。将 A, B, C 三瓶溶液分别缓慢冷却至室温, 此时三瓶溶液中均析出 RDX 晶体。采用减压过滤法收集精制的 RDX, 用水多次洗涤后, A, B, C 瓶中的晶体分别为 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>晶体。适量去离子水和甲醇作为非溶剂加入, 能降低溶剂的溶解能力, 使溶质达到饱和析出。A 滤液用去离子水提取后析出结晶体, 过滤洗净后得 3<sup>#</sup>晶体, B 滤液用甲醇提取后析出晶体过滤洗净后标记为 5<sup>#</sup>晶体, C 滤液用水提取析晶后过滤洗净得 7<sup>#</sup>晶体。将原料 RDX 粗品标为 1<sup>#</sup>。将 1<sup>#</sup>~7<sup>#</sup>晶体在真空干燥箱在 0.01 MPa, 20 °C 的条件下干燥 4h, 得到干燥的 RDX, 最后对产品进行检测。

## 2.3 RDX 在离子液体-DMSO 混合溶剂中的溶解度

为了判断离子液体是否对 RDX 有很好的溶解性, 用 [Emim]BF<sub>4</sub> 作为溶剂, 70 °C 时, 0.214 g [Emim]BF<sub>4</sub> 能溶解 0.055 g RDX, 溶解度为 25.70 g/100 g, 溶解度大于 10 g, 易溶。

但是由于离子液体的高黏度, 导致过滤困难, 只采用离子液体重结晶并不实用。已知 RDX 易溶于二甲基亚砷(DMSO)<sup>[8]</sup>, 所以采用 DMSO 和离子液体作为混合溶剂, 研究了 RDX 在三种离子液体-DMSO 混合溶剂中的溶解度。70 °C 时, RDX 溶于离子液体与 DMSO 混合溶剂的溶解度见表 1。由表 1 可见, RDX 在三种离子液体和 DMSO 的混合溶剂中均有很好的溶解性, 易溶于混合溶剂中(溶解度大于 10 g)。

表 1 70 °C 时 RDX 在离子液体与 DMSO 混合溶剂中的溶解度

Table 1 Solubility of RDX in various Ionic Liquid-DMSO co-solvent systems at 70 °C

DMSO-Ionic Liquid co-solvent system	RDX solubility(g/100 g)
DMSO-[Emim]BF <sub>4</sub>	67.4
DMSO-[Bmim]Cl	126.9
DMSO-C <sub>6</sub> mimBr	77.3

## 2.4 热稳定性实验

分别称取 1~3 mg 1<sup>#</sup>~7<sup>#</sup> RDX 晶体, 用差式扫描量热仪对样品进行测试。在测试的过程中使用的是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚, 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>。设定温度区间为 100~300 °C。

图 1 为 7 种样品的 DSC 曲线。各样品的 DSC 温度特征量见表 2。其中,  $T_m$  为熔融起始温度,  $T_p$  为熔融吸热峰温,  $T_o$  为分解放热起始温度,  $T_{p1}$  和  $T_{p2}$  分别为分解放热峰温 1 和分解放热峰温 2。

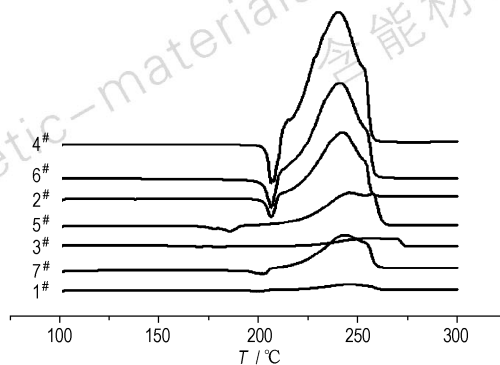


图 1 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup> 时各样品 RDX 的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of RDX samples at 10 °C · min<sup>-1</sup>

表 2 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup> 时各 RDX 样品的 DSC 特征量

Table 2 Characteristic values on DSC curves of RDX samples at 10 °C · min<sup>-1</sup>

RDX	endotherm		exotherm		
	$T_m$ /°C	$T_p$ /°C	$T_o$ /°C	$T_{p1}$ /°C	$T_{p2}$ /°C
1 <sup>#</sup>	175.37	201.13	203.57	246.13	256.86
2 <sup>#</sup>	202.81	206.27	208.37	243.82	255.07
3 <sup>#</sup>	166.95	170.29	224.60	259.18	267.83
4 <sup>#</sup>	203.21	205.23	216.19	243.54	255.59
5 <sup>#</sup>	178.94	185.01	222.12	246.29	258.28
6 <sup>#</sup>	201.52	205.61	207.45	243.90	255.94
7 <sup>#</sup>	174.81	202.64	221.25	244.60	255.55

Note:  $T_m$  is onset temperature of melting,  $T_p$  is endothermic peak temperature of melting,  $T_o$  is onset temperature of exothermic decomposition,  $T_{p1}$  is the first exothermic peak temperature of decomposition,  $T_{p2}$  is the second exothermic peak temperature of decomposition.

由图 1 可以看出熔融的全过程, 包括初熔和熔距, 从中可以估计被测物质的纯度, 1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup> RDX 晶体的 DSC 曲线有杂峰和肩峰, 说明没有 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> RDX 晶体纯。由表 2 可见, RDX 粗品(1<sup>#</sup>)于 175.37 °C 开始熔化, 并且有很宽的吸热峰。利用离子液体和 DMSO 混合溶剂重结晶得到的 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> RDX 晶体的熔融起始温度均比原料高出 26 °C 以上。从图 1 和表 2 可以看出, RDX 在整个测试阶段至少有三个过程, 除了在较低温度时有熔融吸热外, 还存在两个分解过程。分解峰高和 DSC 曲线形状能显示物质的纯度, 1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup> RDX 晶体的分解峰高低于 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> RDX 晶体的分解峰高, 这也能说明前者纯度低。DSC 的特征量还

能表征含能材料的热安定性。最常用的是放热分解峰温  $T_p$ 。这里讨论纯度较高的 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>RDX 晶体的放热分解峰温  $T_p$  才有意义。比较 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>RDX 晶体的主放热分解峰温  $T_{p1}$ , 其热安定性顺序为 6<sup>#</sup> > 2<sup>#</sup> > 4<sup>#</sup>。

综上, 可以得出以下结论: 用三种离子液体和 DMSO 混合溶剂精制后的 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>RDX 晶体比原料 1<sup>#</sup> 纯度变高, 熔点变高, 峰形变好, 但是, 用去离子水或甲醇作为非溶剂得到的 3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup> 和 7<sup>#</sup>RDX 晶体的 DSC 曲线热区较宽, 峰形很差, 熔融起始温度未有明显提高, 说明产物中杂质较多。另外, 用 DMSO-C<sub>6</sub>mimBr 混合溶剂重结晶得到的 6<sup>#</sup>RDX 晶体的 DSC 曲线未出现明显杂峰, 峰形最好, 热安定性最高。

## 2.5 扫描电镜实验

7 种 RDX 晶体样品的扫描电镜照片如图 2 所示。由图 2 可见, 1<sup>#</sup> 原料晶体大小不一, 形状各异且不够圆滑。利用 DMSO-离子液体混合溶剂重结晶后的 2<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup> RDX 晶体更圆整, 形状更规则, 晶体大小较一致, 晶体均匀。但是用去离子水或甲醇作为非溶剂得到的 3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup> 和 7<sup>#</sup> RDX 晶体形状各异, 既有针状, 球状, 也有圆盘状。晶体粒度分布不均, 大小不一, 既有 1 μm 以下的晶体, 也有近 100 μm 的晶体, 相差很大, 而且存在母液包覆情况, 缺陷较多, 有聚晶产生。可见无论使用去离子水(3<sup>#</sup> 晶体和 7<sup>#</sup> 晶体)还是甲醇(5<sup>#</sup> 晶体)作为非溶剂, 得到的晶体与原料 1<sup>#</sup> 相比, 质量未得到大的改观。

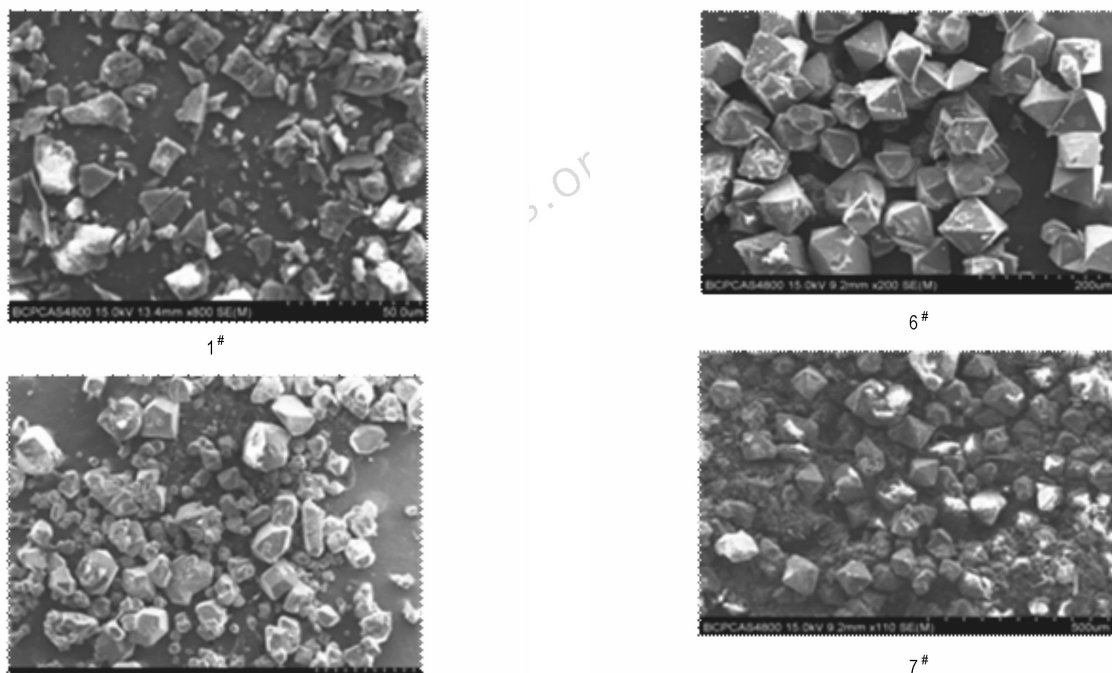


图 2 样品 RDX 的 SEM 图

Fig.2 SEM photos of RDX samples

综上,可见2<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>,6<sup>#</sup>晶体粒度分布均匀,颗粒较分散,形状较圆整规则,无聚晶和包裹体出现。3<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>,7<sup>#</sup>晶体大小不一,形状各异,出现母液包覆和聚晶体的现象,这可能因为向溶液中加入水或甲醇时,由于RDX不溶于这些溶剂,于是强制析出,速度较快,造成结晶体较细,表面积较大,吸附母液较多,容易夹有杂质,生长界面的稳定性被破坏,造成不规则生长。由图2可知,利用DMSO-离子液体混合溶剂能改善RDX晶体质量,且6<sup>#</sup>晶体大小均一,呈类球状,质量最佳,即利用DMSO-C<sub>6</sub>mimBr混合溶剂得到的晶体要优于其他两种混合溶剂。

炸药的颗粒品质对炸药感度有重要影响。颗粒品质包括外部品质(颗粒间品质)和晶体品质(颗粒内品质或者内部品质),炸药颗粒外部品质包括炸药颗粒度、粒度跨度、球形度、表面光滑度,炸药颗粒晶体品质包括炸药晶体内部的空洞、裂纹、位错、杂质等<sup>[9]</sup>。晶体表面圆滑,无明显棱角,缺陷较少,且分散均匀,这些都是降低炸药感度的原因<sup>[3]</sup>。获得形貌规整,质量好的RDX晶体能降低感度。由此可知,2<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>,6<sup>#</sup>RDX晶体可能会降低感度。

### 3 结 论

在70℃下,利用DMSO和离子液体的混合溶剂(质量比80:20)对RDX重结晶后发现能提高纯度,改善RDX的晶貌和结构,利用水或甲醇将滤液沉淀后所得晶体的质量却不好。在相同条件下,用DMSO-C<sub>6</sub>mimBr混合溶剂重结晶得到的晶体要优于DMSO-[Emim]BF<sub>4</sub>和DMSO-[Bmim]Cl混合溶剂得到的晶体,而且热安定性也最高。

#### 参考文献:

[1] Watt D, Peugeotot F. Reduced sensitivity RDX, where are we[C]

//35th International Annual Conference of ICT, Energetic Materials(Structure and Properties). Karlsruhe: ICT, 2004.

- [2] 封雪松,赵省向,李小平.一种重结晶黑索今的冲击波感度研究[J].含能材料,2007,15(6):581-582.  
FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, LI Xiao-ping. The shock sensitivity of a recrystallizing RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007,15(6):581-582.
- [3] 王元元,刘玉存,王建华,等.降感RDX的制备及晶形控制[J].火炸药学报,2009,32(2):44-47.  
WANG Yuan-yuan, LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, et al. Preparation and crystal control of desensitized-RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2009,32(2):44-47.
- [4] 耿孝恒,王晶禹,张景林.不同粒度RDX的重结晶制备和机械感度研究[J].工业安全与环保,2009,35(7):29-32.  
GENG Xiao-heng, WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin. Recrystallization preparation of different particle RDX and study on the mechanical sensitivity[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2009,35(7):29-32.
- [5] 王凤彦,邵光杰.离子液体应用研究进展[J].化学试剂,2009,31(1):25-30.  
WANG Fen-yan, SHAO Guan-jie. Advance in research of room temperature ionic liquids[J]. *Chemical Reagents*, 2009,31(1):25-30.
- [6] Yong-Jin Han T, F Pagoria Philip, E Gash Alexander, et al. The solubility and recrystallization of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene in a 3-ethyl-1-methylimidazolium acetate-DMSO co-solvent system[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009,33(1):50-56.
- [7] 孟子晖,杨风敏,李清霞,等.利用离子液体精制TATB的研究[J].含能材料,2009,17(6):753-754.  
MENG Zi-hui, YANG Feng-min, LI Qing-xia, et al. Recrystallization of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene in Ionic Liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009,17(6):753-754.
- [8] 刘帅,张景林.RDX在68%硝酸中溶解度的测定及关联[J].山西化工,2009,29(3):47-49.  
LIU Shuai, ZHANG Jing-lin. Measurement and correlation of RDX solubility in 68% nitric acid[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2009,29(3):47-49.
- [9] 黄明,李洪珍,徐容,等.降感黑索今研究[J].含能材料,2006,14(6):492.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Research of desensitized RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006,14(6):492.

### Recrystallization of RDX in a Ionic Liquid-DMSO Co-solvent System

REN Bai-yu<sup>1</sup>, WANG Peng<sup>1</sup>, LI Qing-xia<sup>1</sup>, MENG Zi-hui<sup>1</sup>, WANG Bo-zhou<sup>2</sup>, GE Zhong-xue<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Ionic liquid-DMSO co-solvent system (20:80 w/w) for recrystallizing RDX was investigated at 70℃. A non-agitated cooling crystallization method was employed for RDX growth and main collection, and rest RDX were collected by added some water or methanol to the filtrates. All the RDX samples were investigated by the DSC thermograph and SEM. The results obtained by the DSC thermograph and SEM show the thermal stability, purity, shape and quality of recrystallized RDX by Ionic liquid-DMSO co-solvent systems are improved while the H<sub>2</sub>O-precipitated or the MeOH-precipitated materials are not. The recrystallized RDX in the DMSO-C<sub>6</sub>mimBr co-solvent system are better than others.

**Key words:** organic chemistry; ionic liquids; RDX; recrystallization

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.007