

文章编号: 1006-9941(2013)04-0414-05

1-甲基咪唑硝酸盐辅助直接硝解法制备降感 RDX

齐秀芳¹, 何俊蓉¹, 程广斌², 吕春绪²

(1. 西南科技大学国防科技学院, 四川 绵阳 621010; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 考察了离子盐 1-甲基咪唑硝酸盐 ($[\text{mimH}]\text{NO}_3$) 辅助直接硝解乌洛托品 (HA) 制备黑索今 (RDX) 的结晶工艺条件。研究了搅拌速度、结晶温度、 $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 用量、滴水速度对 RDX 晶形的影响。用扫描电镜和撞击感度仪分析、表征了其晶形和感度。结果表明, 最佳结晶工艺条件为: $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 与 HA 的物质的量之比为 0.015, 水的滴加速度 1 滴/40 s, 搅拌速度 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 结晶过程温度 $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 。该工艺条件下所得 RDX 粒度均匀, 形状规整, 呈八面体型。按 GJB772A-1997-601.1 方法, 测得其爆炸概率为 17%。

关键词: 应用化学; 黑索今; 直接硝解法; 离子盐; 降感

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.002

1 引言

高品质单质炸药的制备是当今含能材料领域的一个重要研究方向。一般情况下, 表面光滑近似球形的单质晶体较其他细长形状等不规则晶体的流散性要好, 装药密度要高, 感度也更低, 同时能够改善成型性^[1]。因此, 通过控制结晶或重结晶过程的各条件, 如加料速度、搅拌强度、表面活性剂、溶剂或非溶剂种类、反应温度等, 可以控制炸药晶体的形状、粒度、缺陷等性能参数, 从而改善炸药的品质^[2-5]。

乌洛托品 (HA) 直接硝解法 (简称直接法) 合成黑索今 (RDX) 是目前工业生产 RDX 的主要方法, 该法硝酸用量大, 废酸处理量大, 产率低; 而且制备出来的 RDX 存在晶体缺陷, 颗粒大小不均匀, 形状不规整, 影响其使用性能, 往往需要重结晶处理才能满足使用要求。离子液体 (ionic liquid, IL) 存在下直接法制备 RDX 已有报道, 离子液体的加入能够提高硝解反应的速率, 使 RDX 的收率提高 $6\% \sim 9\%$ ^[6-7], 但离子液体对该体系 RDX 结晶的影响尚未见报道。另外, 离子液体/盐还可以作为晶形控制剂, 如宋宇等^[8]用 1-甲基-3-乙基咪唑溴盐离子液体合成了球形的方钠石分子筛。在炸药重结晶方面, 离子液体-有机溶剂复合体系

精制 TATB^[9] 和 RDX^[10] 也取得了良好的研究结果。在上述工作基础上, 本实验考察了离子盐 (ionic salts, IS) 1-甲基咪唑硝酸盐 ($[\text{mimH}]\text{NO}_3$) 存在下直接硝解法合成 RDX 的结晶工艺条件, 通过控制搅拌速度、结晶温度、离子盐的用量、水的滴加速度等结晶条件直接制备出 RDX, 其感度有所降低。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯, 乌洛托品、硝酸 (95%)、硝酸 (67%) 为成都科龙化工厂生产; 1-甲基咪唑 (99%) 为百灵威试剂。 $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 为实验室自制并通过红外光谱表征^[6]。

偏光显微镜配相机: 型号 MVC3000, 上海麦聚瑞电子仪器有限公司; 撞击感度仪: 型号 ZBL-B, 西安 204 所; 扫描电镜: SPI3800N 型扫描探针显微镜, 日本精工电子。

2.2 实验过程

称量一定量的 $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 于三口烧瓶中, 冰水浴, 加入 10 mL 硝酸 (95%), 缓慢加入 1.4 g 乌洛托品 (加料时间 10 min), 反应 1 h 后, 向反应体系中缓慢滴加 15 mL 去离子水, 滴加结束 20 min 后, 进行过滤、蒸馏水洗、 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 蒸馏水煮洗至滤液呈中性, 滤饼于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 10 h, 得到的产品用偏光显微镜观察晶形。依次考察搅拌速度、结晶温度、离子盐的用量、水的滴加速度等因素对产物晶形的影响。在逐步优化的

收稿日期: 2012-09-26; 修回日期: 2012-12-17

基金项目: 西南科技大学博士研究基金 (09zx7101)

作者简介: 齐秀芳 (1976-), 女, 博士, 主要从事绿色硝化反应和含能材料研究。e-mail: qf412@sina.com

条件下得到最佳产品,通过撞击感度试验、扫描电镜等对其进行分析表征。

2.3 分析测试方法

2.3.1 撞击感度

根据 GJB772A-1997 火炸药撞击感度试验方法,采用爆炸概率法(方法 601.1),用 ZBL-B 撞击感度仪进行测试。药量 25 mg,落锤质量 5 kg,落锤高度 25 cm。一组 25 发,重复 2 组,计算其爆炸百分率。

2.3.2 酸度测定

配制 $0.016 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液,再取 $(0.2 \pm 0.005) \text{ g}$ 的产品于锥形瓶中,加入 8 mL 丙酮,若没有完全溶解则水浴加热,使其溶解,然后加入 4 滴酚酞,用 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈浅红色。平行做三次,取其平均值。酸度(以硝酸计)含量(X%):

$$X\% = 63NV/40G \times 100$$

式中, N 为 NaOH 标准溶液的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为 NaOH 的体积, L; 63 为 HNO_3 的相对分子质量; 40 为 NaOH 的相对分子质量; G 为试样量, g。

3 结果与讨论

3.1 不同结晶条件对 RDX 晶形的影响

3.1.1 搅拌速度对 RDX 晶形的影响

称取 0.0374 g $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 于三口烧瓶中,搅拌速度从 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 到 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 每隔 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行一次实验,考察搅拌速度对 RDX 晶形的影响。

由于 $100 \sim 400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 所得 RDX 晶形很不规则,粒度不均,搅拌速度大于 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 以后晶形逐渐趋近于球形,因此,只给出了 $500 \sim 1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌速度下所得 RDX 晶形的偏光显微镜照片,如图 1 所示。

由图 1 可见,搅拌速度小于 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时(见图 1a~图 1d),随转速的增加晶形逐渐变得规整,晶体粒度变均匀;搅拌速度大于 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时(见图 1e~图 1f),随转速增加,晶形逐渐变差,粒度分布又变得不均。搅拌速度加快,使溶液中 RDX 的成核速度加快,有利于制备细小的 RDX 晶体;并且搅拌速度的增加会加速溶质分子间的膨胀,使之易于接近并按某种规则排列在一起而形成球形 RDX。同时搅拌速度还影响到结晶体系中水和硝酸的分散速度,搅拌的增强使得杂质不易进入晶体,晶体生长易趋于平衡态,不易产生晶体缺陷和包藏母液,有利于产品 RDX 晶体酸度的降低。结晶制备细 RDX 时,搅拌速度高些为好^[3];但是速度过

快,液体会向器壁飞溅影响晶核的形成与生长,而得不到球形黑素晶。因此最佳的搅拌速度为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

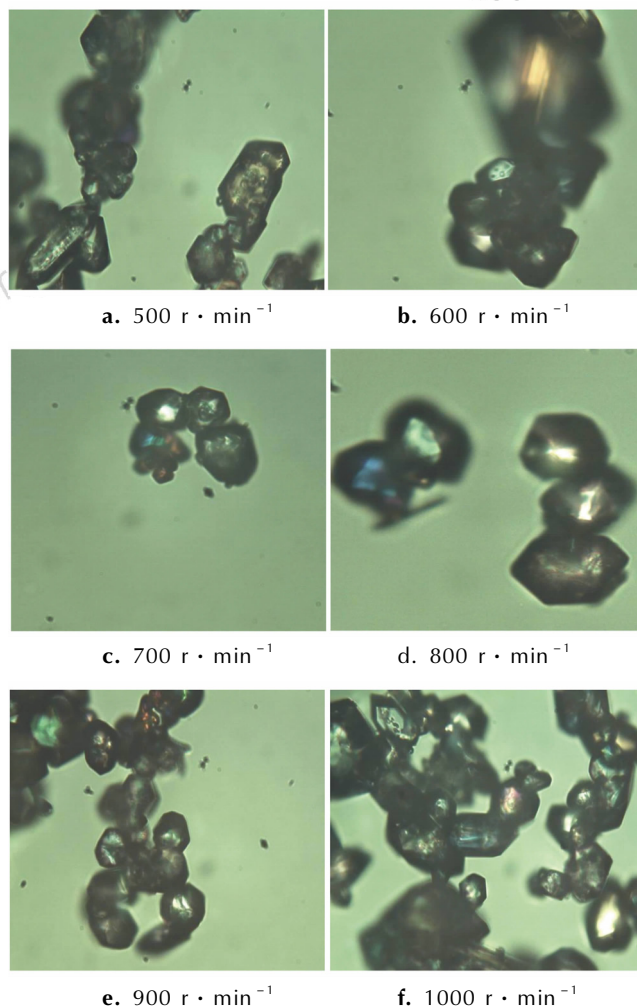


图 1 不同搅拌速度下所得 RDX 的晶形图片 (Mag: 400 ×)

Fig. 1 Crystal images of RDX obtained at different stirring rates

3.1.2 离子盐的用量对 RDX 晶形的影响

按离子盐与乌洛托品的摩尔比 $n(\text{IS})/n(\text{HA})$ 为 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.05, 考察 $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 用量对 RDX 晶形的影响,结晶过程搅拌速度为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 所得产品晶形如图 2 所示。

由图 2 可以看出,离子盐的用量对 RDX 的晶形有较大影响。从图 2a~2b 可看到,随着 $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 用量增多,晶形逐渐趋向球形,粒度分布变均匀;当离子盐的用量 $n(\text{IS})/n(\text{HA})$ 为 0.015~0.05, RDX 晶形又逐渐变得不规则,粒度分布变得不均,如图 2c~2e 所示。 $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 与 HA 的物质的量之比为 0.015 时(图 2b),得到的 RDX 晶形最圆整,粒度分布较均匀。

离子盐的作用一方面是可以降低溶液的界面张

力,使晶核的形成和生长易于平稳进行;另一方面的作用可能与离子盐在 RDX 晶面的吸附有关:当离子盐用量很小时,离子盐吸附在 RDX 的晶面,但不能在 RDX 晶体外部形成一层包覆层而阻碍 RDX 分子迁移,使得到的晶体不均匀;也可能离子盐选择吸附在一定的晶面上,但不能完全改变各晶面的相对生长速率,故晶形比较凌乱。随着离子盐的用量增大,能有效调控各晶面的相对生长速率,从而得到的晶形逐渐规整,颗粒度越来越均匀;当离子盐的用量达到某一值后,继续增加所起的作用不明显。

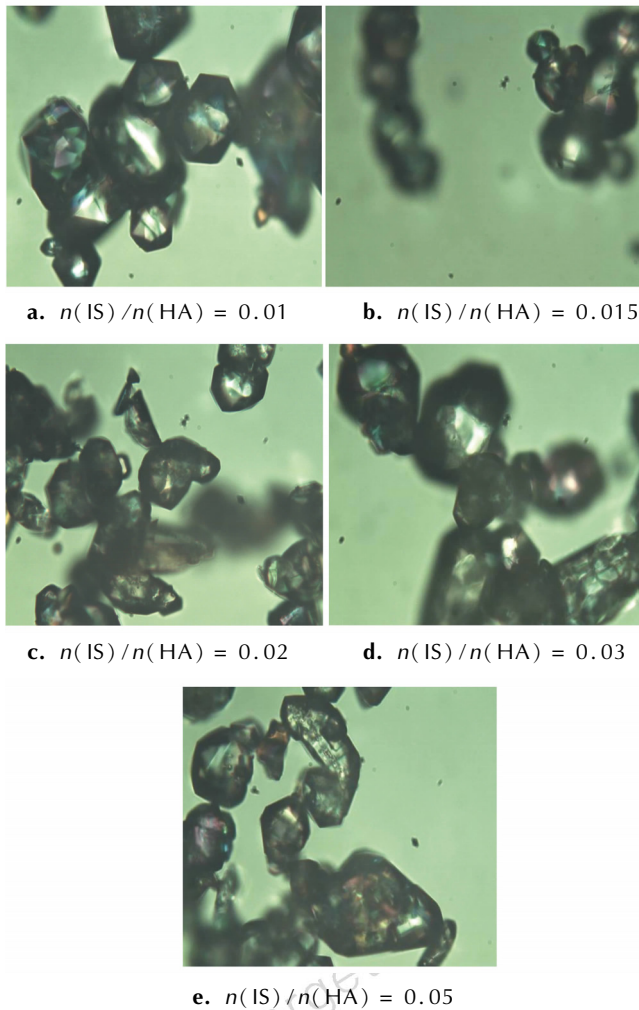


图2 不同离子盐用量($n(\text{IS})/n(\text{HA})$)下所得 RDX 的晶形图片 (Mag: 400 ×)

Fig.2 Crystal images of RDX obtained with different contents of ionic salt

3.1.3 温度对 RDX 晶形的影响

[mimH] NO_3 与 HA 的物质的量之比为 0.015, 搅拌速度为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 分别在冰水浴($0 \text{ }^\circ\text{C}$)、常

温(移去冰水浴,体系温度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$)、高温($55 \text{ }^\circ\text{C}$)下,去离子水滴加速度为 1 滴/30 s, 开始进行 RDX 的结晶,结晶过程温度依次为 $0 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $55 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。不同温度下所得 RDX 晶形如图 3 所示。

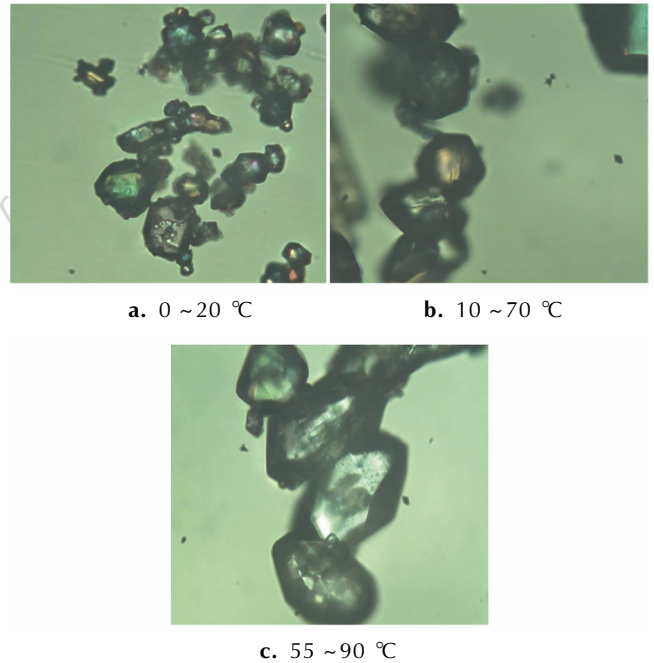


图3 不同结晶温度所得 RDX 的晶形图片 (Mag: 400 ×)

Fig.3 Crystal images of RDX obtained at different crystallization temperatures

从图 3a 可看出,在 $0 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 结晶时得到的 RDX 晶形多趋向于圆球状和多面体状,粒度小并且分布宽;图 3b 中, $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 结晶得到的 RDX 晶形较圆整,粒度分布较均匀;图 3c 中 $55 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 结晶得到的 RDX 晶形呈扁平多面体状,粒度较均匀;由图 3a ~ 图 3c 可知,随结晶过程温度升高,RDX 晶体颗粒度逐渐变大。在冰水浴中结晶时,结晶过程温度为 $0 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$,结晶温度低,新的晶核不断形成减慢了晶体生长的速度,晶核形成与晶体生长同时进行,因此得到的 RDX 粒度较小且分布较宽;部分晶体的圆整度较高可能是由于离子盐的存在改善了这部分晶核的表面能而起到了助晶型化作用。 $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 结晶时,低温阶段晶核形成占优势,随体系温度升高,晶体生长逐渐占优势,晶核数目与离子盐的用量相匹配,结晶温度适合离子盐对晶核的表面作用并利于晶体生长,因此 RDX 晶形较圆整,粒度分布较均匀。 $55 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 结晶,晶体生长占优势,且温度高不利于离子盐对晶核的表面作用,所以形成的 RDX 晶体粒度较大、分布均匀,晶形圆整度低。由以上分析可得出, $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 为最佳结晶温度。

3.1.4 非溶剂水的滴加速度对 RDX 晶形的影响

[mimH] NO_3 与 HA 的物质的量之比为 0.015, 搅拌速度为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 结晶过程温度为 $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$, 考察去离子水的滴加速度(1 滴/60 s, 1 滴/50 s, 1 滴/40 s, 1 滴/30 s, 1 滴/20 s, 1 滴/10 s)对 RDX 晶形的影响。所得产物的晶形如图 4 所示。

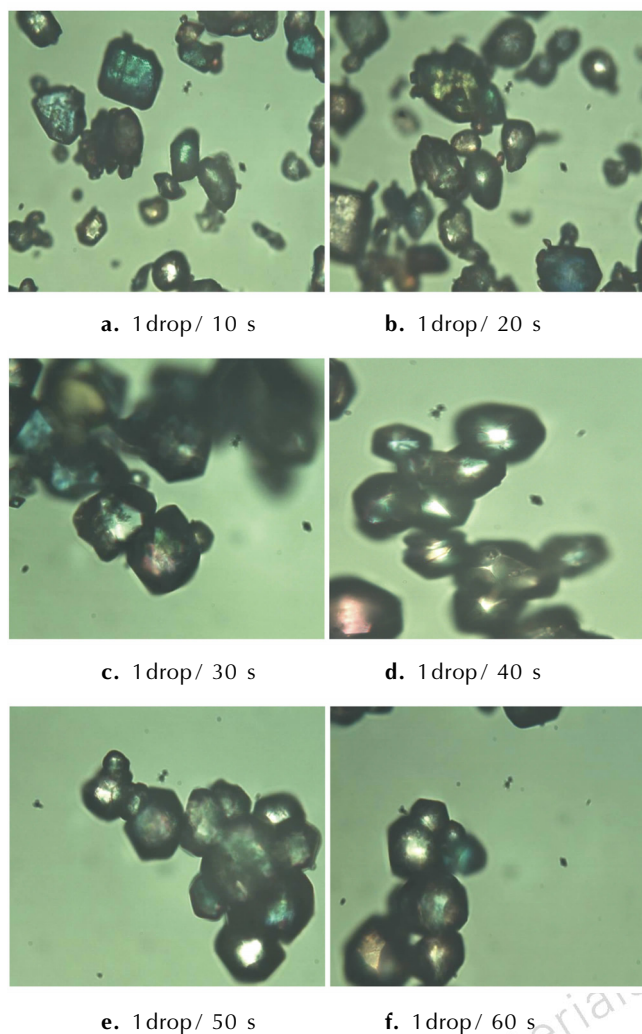


图 4 去离子水不同滴加速度下所得 RDX 的晶形图片(Mag: 400 ×)
Fig.4 Crystal images of RDX obtained at different dropping rates of deionized water

由图 4a ~ 图 4d 可以看出,随着水的滴加速度减慢,从 1 滴/10 s 到 1 滴/40 s,所得 RDX 的晶形逐渐趋于球形,粒度逐渐变均匀;水的滴加速度从 1 滴/40 s 到 1 滴/60 s(图 4d ~ 图 4f)所得到的晶形进一步趋于球形,球形化程度相近。随着去离子水的加入,硝酸浓度降低,RDX 结晶析出,水的滴加速度直接影响着 RDX 在硝解液中过饱和度的形成。当水加入较快时,RDX 在硝解液中很容易达到高的过饱和度,晶核快速形成并

生长为小晶粒;同时,水加入越快,晶核的表面越不稳定,易产生形状不规则的晶体;在晶核界面周围,当过饱和度越大时,吸附原子(分子)具有的能量会高于界面很多吸附位置的位能,因此在界面上产生多个位置的随机吸附,使生长出的晶体颗粒棱角明显,晶形不平整,粒度不均匀;可见水的滴加速度快时,离子盐对 RDX 晶体生成不能起到晶形控制作用。而当水滴加缓慢时,RDX 溶液不易形成较高的过饱和度,使晶核成核速率慢,晶核表面较稳定,吸附原子(分子)的能量较低,离子盐可充分发挥其作用,因此可得到尺寸较大、粒度分布较均匀、形状较圆整的晶体。考虑到时间经济性,选择 1 滴/40 s 为较佳的去离子水滴加速度。

3.2 性能测试

3.2.1 扫描电镜(SEM)分析

图 5 为在最佳工艺条件即离子盐与乌洛托品的物质的量之比为 0.015,水的滴加速度 1 滴/40 s,搅拌速度 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,结晶过程温度 $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下所得 RDX 的 SEM 照片。从图中可以看出得到的 RDX 晶体粒度比较均匀,形状比较规整,多呈八面体型。

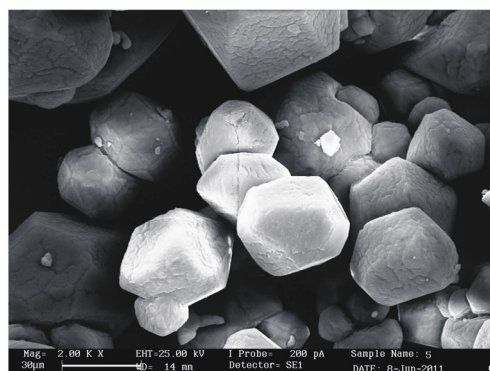


图 5 最佳工艺条件制备的 RDX 的扫描电镜照片
Fig.5 SEM image of RDX prepared under the optimum conditions

3.2.2 撞击感度

按 GJB772A-1997 撞击感度爆炸概率法(601.1),测试上述最佳工艺和普通结晶工艺条件下制备的 RDX 的爆炸概率分别为 17% 和 48%。说明,离子盐存在条件下制得的 RDX 撞击感度大幅降低。

3.2.3 酸度测定

实验测得在最佳工艺条件下所制备的 RDX 的酸度值(以硝酸计)为 0.045%。搅拌速度合适,裹入的硝酸母液较少,故可得到酸度比较低的 RDX。工业上要求酸度(以硫酸计)不大于 0.05%^[11],换成以硝酸计为不大于 0.06%,故本工艺条件下制得的 RDX 完全符合工业要求。

4 结 论

(1) 在离子盐存在下直接硝解法制备降感 RDX 的结晶工序最佳工艺条件为: $[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 与 HA 的物质的量之比为 0.015, 搅拌速度 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 去离子水的滴加速度为 1 滴/40 s, 结晶过程温度 $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$;

(2) 由扫描电镜分析可知, 最佳工艺条件下制备的 RDX 粒度比较均匀, 形状比较规整, 多呈八面体型; 按 GJB772A-1997 撞击感度爆炸概率法(601.1), 测得其爆炸百分率为 17%, 撞击感度大幅降低; 其酸度以硝酸计为 0.045%。

参考文献:

- [1] 李凤生. 特种超细粉体制备技术应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
LI Feng-sheng. Application and Manufacture Technology of Special Superfine Powder[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.
- [2] 王元元. 炸药重结晶晶形及粒度控制研究[D]. 山西: 中北大学, 2009.
WANG Yuan-yuan. Study on Crystal Shape and Granulation Controlling of Explosives by Recrystallization[D]. Shanxi: North University of China, 2009.
- [3] 芮久后, 叶毓鹏, 刘玉海, 等. 黑索今粒度分级及球形化[J]. 南京理工大学学报, 1995, 19(6): 497-500.
RUI Jiu-hou, YE Yu-peng, LIU Yu-hai, et al. Granularity and spheroidization of RDX[J]. *Chinese Journal of Nanjing University of Science & Technology*, 1995, 19(6): 497-500.
- [4] 余威早, 司马天龙, 孙宽德. 不同溶剂中黑索今的结晶与其力学性质分析[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 78-81.
YU Xian-han, SIMA Tian-long, SUN Kuan-de. Analysis of mechanical properties of RDX crystals obtained from different solvents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 78-81.
- [5] 赵雪, 芮久后, 冯顺山. 重结晶法制备球形化 RDX[J]. 南京理工大学学报, 2011, 31(1): 5-7.
ZHAO Xue, RUI Jiu-hou, FENG Shun-shan. Recrystallization method for preparation of spherical RDX[J]. *Chinese Journal of Nanjing University of Science & Technology*, 2011, 31(1): 5-7.
- [6] Cheng G B, Li X, Qi X, et al. Synthesis of RDX catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(1): 35-44.
- [7] 石煜. 黑索今的合成工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
SHI Yu. Study on Synthetic Process of RDX[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2010.
- [8] 宋宇, 徐云鹏, 田志坚, 等. 离子热合成微球方钠石[J]. 无机化学学报, 2010, 26: 1923-1926.
SONG Yu, XU Yun-peng, TIAN Zhi-jian, et al. Ionothermal synthesis of sodalite microspheres[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26: 1923-1926.
- [9] Han TY, Pagoria PF, Gash AE, 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: 50-56.
- [10] 任白玉, 王鹏, 李清霞, 等. 离子液体-DMSO 混合溶剂精制 RDX 的研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 639-642.
REN Bai-yu, WANG Peng, LI Qing-xia, et al. Recrystallization of RDX in a ionic liquid-DMSO co-solvent system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 639-642.
- [11] 轩春雷. 直接法制备黑索今工艺改进研究[D]. 山西: 华北工学院, 2003.
XUAN Chun-lei. Study on process proving of RDX preparation with nitric acid way[D]. Shanxi: North Chinese Institute of Technology, 2003.

Preparation of Reduced Sensitivity RDX by Direct Nitrolysis Method in the Presence of 1-Methyl-imidazole Nitrate

QI Xiu-fang¹, HE Jun-rong¹, CHENG Guang-bin², Lü Chun-xu²

(1. School of National Defence Science and Technology, Southwest University of Science & Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing, 210094, China)

Abstract: The crystallization technology conditions of preparing the Reduced Sensitivity RDX (RS-RDX) by direct nitrolysis of 1,3,5,7-tetraazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}] decane (HA) at the presence of 1-methyl-imidazole nitrate (ionic salt) were studied. The effects of stirring speed, crystallization temperature, amount of ionic salt, and dropping rate of water on the crystalline form of RDX were investigated. The morphology and sensitivity of RDX crystals were analyzed and characterized by scanning electron microscopy (SEM), and impact sensitivity test. The results show that the optimal crystallization technology conditions are the molar ratio of 1-methyl-imidazole nitrate and HA is 0.015, and stirring speed $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, dropping rate of water 1 drop/40 s, crystallization process temperature $10 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$. The RDX obtained under the optimum conditions is uniform with regular shape like octahedron, and the explosion probability is 17% according to the standardization method of GJB772A-1997-601.1.

Key words: applied chemistry; RDX; direct nitrolysis method; ionic salt; reduced sensitivity

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.002