

文章编号: 1006-9941(2012)05-0575-04

## 碳酸丙烯酯中 HMX 结晶形貌及其机理

高峰<sup>1,2</sup>, 黄辉<sup>1</sup>, 黄明<sup>1</sup>, 段小惠<sup>2</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 为了获得无孪晶和形貌一致的 HMX 晶体, 采用碳酸丙烯酯(PC)对普通 HMX 进行重结晶, 研究不同实验条件对晶体形貌的影响; 通过光学显微镜分析重结晶样品 HMX 结晶形貌, 发现长时间结晶可以使晶体平均粒径达到 2000  $\mu\text{m}$ ; 加入晶种和少量水, 晶体偏向于球形化; 只加入晶种, 得到的晶体形貌比较一致。研究 HMX 晶面结构发现: PC 溶剂容易与(100)面发生强的弱相互作用致使该晶面无法生长, 因此 PC 结晶得到的晶体大都含有(100)面。

**关键词:** 有机化学; 碳酸丙烯酯; 晶体形貌; 球形化

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.012

### 1 引言

通常, HMX 晶形呈棒状且容易形成孪晶, 这一结晶形貌会影响到它的使用安全性能<sup>[1-4]</sup>。如安崇伟<sup>[5]</sup>用丙酮溶解 HMX 进行重结晶时, 通过控制 HMX 溶液浓度和滴加速度得到了短棒状的 HMX 晶体; 余咸早<sup>[6]</sup>用  $\gamma$ -丁内酯作溶剂对 HMX 进行重结晶, 通过控制重结晶的温度和 HMX 溶液的浓度分别制得不同粒度的 HMX; 蔡建国<sup>[7]</sup>研究了超临界  $\text{CO}_2$ -GAS 重结晶 HMX 过程, 温度对晶体形貌的影响, 结果表明: 温度对 HMX 晶型起控制作用, 而对颗粒尺寸影响不大; 曹端林等<sup>[8]</sup>利用溶剂结晶法, 直接制备微小 HMX 颗粒; 韦兴文<sup>[9]</sup>利用溶液降温法研究了环己酮、乙腈、丙酮、丁内酯、二甲基亚砷和二甲基甲酰胺等溶剂对 HMX 重结晶形貌的影响, 结果表明: 以环己酮为溶剂得到的 HMX 晶粒很细并呈针状聚晶, 以丁内酯为溶剂得到的 HMX 呈块状聚晶, 晶面比较完整且表面光滑, 以丙酮、乙腈和二甲基亚砷重结晶得到的 HMX 呈宝石状单晶, 表面比较光滑, 晶体大小均匀, 以丙酮和丁内酯混合溶剂结晶时, 容易形成孪生晶体; 以二甲基甲酰胺为溶剂得到的 HMX 呈球形, 但表面存在微裂纹。上述研究中, 不同溶剂对 HMX 晶体形貌的影响及其机

理研究还不够深入, 其形貌控制基本停留在经验上。

HMX 在碳酸丙烯酯(PC)中结晶的研究在国内还未见报道。Hartmut Krober<sup>[10-11]</sup>等人采用 PC 重结晶 HMX, 发现在过饱和度为 1.26 时, 加入少量水结晶出的 HMX, 其晶体密实、内部缺陷少, 密度为  $1.895 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 但是重结晶得到的晶体产生了大量的孪晶; 为了获得形貌一致的 HMX 晶体, 本研究采用对比实验, 改变结晶条件使用 PC 溶剂对 HMX 进行重结晶, 并且用光学显微镜(OMS)对其结晶产品进行形貌表征; 探索研究 HMX 晶体在 PC 中无孪晶生成的结晶方法, 期望获得形貌单一的高品质 HMX 晶体。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料及试剂

实验材料: HMX, 购自银光化工集团, 密度范围为  $1.8968 \sim 1.8984 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  工业品; PC 溶剂, 分析纯。

#### 2.2 结晶样品的制备

称取一定质量的 HMX, 分别在 PC 和碳酸酯丙烯、水混合溶液中升温到  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  溶解, 恒温 20 min 降温到  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 得到饱和溶液, 采用降温和加晶种的方法, 析出 HMX 抽滤烘干, 得到重结晶 HMX, 物料配比如表 1; 用折光匹配显微镜(OMS)对结晶样品的形貌进行表征。

#### 2.3 实验装置和过程

实验在 5 L 的结晶器里进行, 通过实验测定了 HMX 在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  的饱和度, 实验装置如图 1; 结晶过程中的时间与温度关系如图 2。在恒温区间 *de* 段加入晶种。从图 2 可知, 区间 *ab*: 室温升温到  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , 使

收稿日期: 2011-10-18; 修回日期: 2012-04-12

作者简介: 高峰(1986-), 男, 在读硕士, 从事含能材料的结晶和晶体形貌的模拟工作。e-mail: 549957332@qq.com

通讯联系人: 黄明(1969-), 男, 研究员, 从事炸药合成和结晶研究, 发表论文三十余篇。e-mail: jy\_hm@163.com

HMX 快速溶解在 PC 溶剂中; 区间 *bc*: 95 °C 时恒温 20 min, 区间 *cd*: 95 °C 到 80 °C 降温, 时间为 25 min, 此区间内没有晶体析出; 区间 *de* 在 80 °C 恒温 0.5 h, 此时溶剂处于饱和状态, 但是并没有晶体析出; 区间 *ef* 为降温区间, 时间为 9 h, 温度降到 0 °C, 并伴随大量晶体析出; 区间 *fg* 为恒温区间, 在此区间内, 只有极少部分的晶体没有析出, 绝大部分晶体都析出。在各个区间内, 搅拌的速度分别为: *ab*, *bc* 区间为  $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ; *cd*, *de* 区间为  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ; *ef*, *fg* 区间为  $280 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

表 1 实验物料配比关系表

Table 1 Material ratio in the experiment

No.	materials			crystal seed/g
	<i>m</i> (HMX)/g	<i>V</i> (PC)/mL	<i>V</i> (H <sub>2</sub> O)/mL	
sample-1	144	1000	80	0
sample-2	144	1000	80	4
sample-3	144	1000	0	0
sample-4	144	1000	0	4

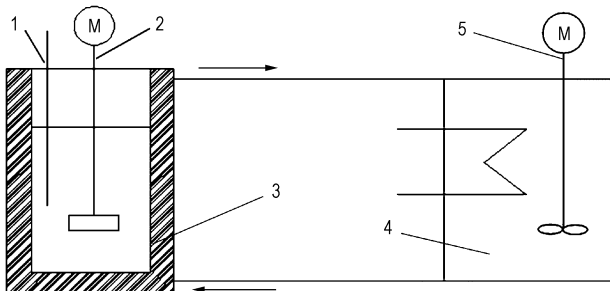


图 1 实验装置简图

1—温度计, 2—搅拌装置, 3—结晶器, 4—自动控温装置, 5—输送泵

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1—thermometer, 2—stirring device, 3—crystallizer, 4—auto-control temperature, 5—transfer pump

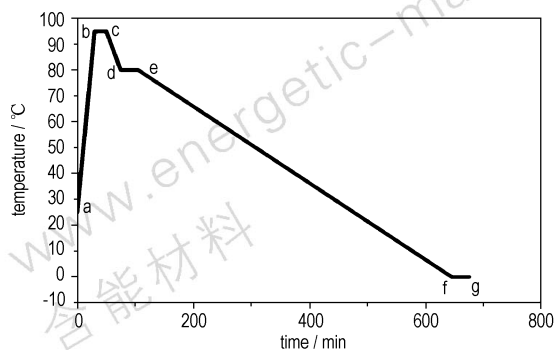


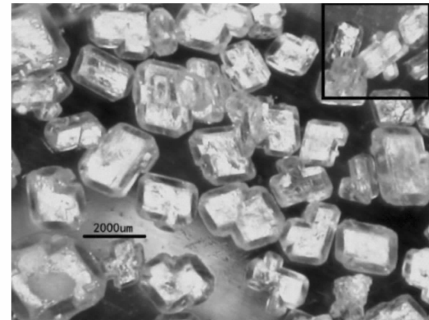
图 2 实验时间和温度关系

Fig. 2 Relationship between time and temperature in crystallization

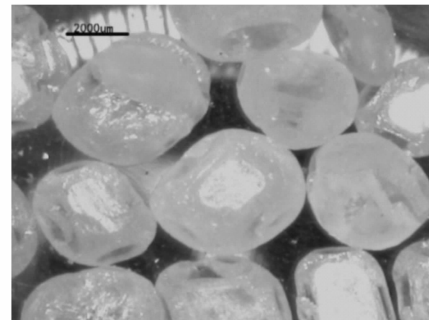
### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体外部形貌

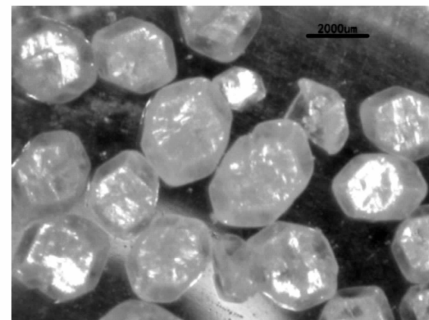
表 1 四种条件下得到重结晶样品的折光匹配显微镜 (OMS) 照片如图 3 所示。



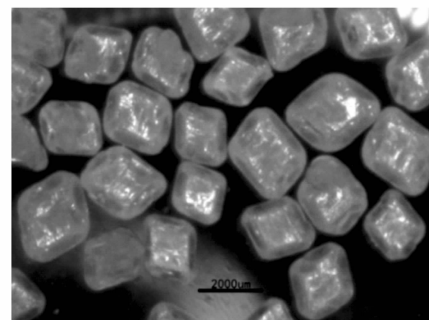
a. with water without seeds



b. with water and seeds



c. without water and seeds



d. without water with seeds

图 3 HMX 重结晶样品的 OMS 图

Fig. 3 OMS photographs of re-crystallization sample of HMX

可见,图 3a 晶体的颗粒不规则,产生大量的孪晶,结晶的形貌呈棱角及刻面分明的块状,粒度分布较宽;图 3b 晶体颗粒偏大,粒度分布窄,晶体的棱角都消失趋向于球形化;图 3c 晶体形状不规则,没有孪晶,粒度分布宽;图 3d 晶体的颗粒规则呈块状,没有孪晶,粒度分布窄。

### 3.2 水和晶种对晶体形貌的影响

由图 3 可知,四种样品的平均粒径都在 2000 μm 左右;在没有晶种的存在下,加入少量水得到了大量的孪晶(图 3a);在加水和加晶种的情况下,得到了棱角消失的大颗粒晶体(图 3b),该晶体粒径比其它三种的都要大;无水无晶种的情况下,出现了晶体破碎的情况(图 3c),晶体的形貌很不规整,HMX 不适合在这种条件下结晶;在没有水加入晶种的情况下,得到的晶体的形貌比较一致(图 3d)。根据溶解-沉淀原理<sup>[12]</sup>晶体突出的部分,优先被不饱和度小的溶液所侵蚀、磨损,并且在机械搅拌用下,液体对固体的冲刷或颗粒之间的碰撞、摩擦也将钝化棱角,使晶体趋于球形化;临界半径  $R_c$  与溶液的过饱和度  $\sigma$  的关系如下:

$$R_c = (2\gamma V) / (RT\sigma) \quad (1)$$

式中, $\gamma$  为表面张力,  $N \cdot m^{-1}$ ;  $V$  为 1 mol 晶体体积,  $m^3 \cdot mol^{-1}$ ;  $R$  为阿伏伽德罗常数,  $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $T$  为热力学温度,  $K$ 。当过饱和度一定时,晶核尺寸小于临界半径的都会溶解掉,对于晶角或晶轮处的曲率半径较少,首先发生溶解作用。水的存在,使溶液的表面张力变大,进而使临界半径  $R_c$  变大,图 3b 中大晶粒的晶角和晶轮处都发生了溶解作用,使晶体趋于球形化;虽然图 3a 的晶体也有水的加入,但由于没有加入晶种诱导结晶,晶体的颗粒要比图 3b 的小;没加入水时,临界半径  $R_c$  变小,晶轮也有部分溶解(图 3d),同时由于晶体颗粒没有图 3b 的晶体大,因此没有出现球形化。

### 3.3 孪晶形成机理

从 PC 溶剂结晶得到的 HMX 晶体的晶型为稳定的  $\beta$  型,而  $\beta$  型的 HMX 晶体属于单斜晶系,该晶系比其它晶体系更容易产生孪晶,而这种趋势取决于 HMX 所生长的溶剂环境。图 4 是 HMX 在 PC 中产生的孪晶,从图上可以看出孪晶中主要存在的面为 (100) 和 (011)。文献[13]研究表明,HMX 孪晶的产生主要发生在 (101) 面上,为了进一步研究孪晶的成因,我们利用计算软件 Material Studios 5.0 中的“Cleave Surface”方法对 HMX 晶体延 (101) 面进行切割,得到了 (101) 晶面上分子排布图(图 5),从图上可以看出

(100) 和 (101) 面成 45° 角。从晶面结构分析可以知道,(101) 晶面非常不稳定,在晶体生长过程中晶面会消失,故溶剂结晶得到的 HMX 的形貌都不包括 (101) 面,而 (100) 面上硝基与平面垂直,该硝基是富电子基团,在结晶过程中 PC 溶剂分子含有多个缺电子的氢原子,所以硝基与大多数溶剂能形成强的弱相互作用,因此 (100) 面比其它面更容易吸引溶剂,溶剂覆盖在晶面上使 (100) 面无法生长,最终 (100) 面会被保留下来; (101) 面在溶剂生长得太快,而 (100) 面被溶剂覆盖无法生长,因此就导致了孪晶的产生;因为加入的 HMX 晶种也是从溶剂中结晶得到的,并不包含 (101) 面,所以加入晶种能够得到无孪晶的晶体。

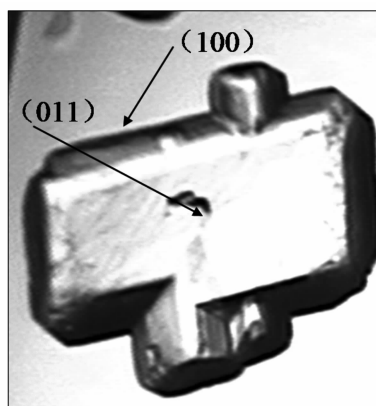


图 4 HMX 晶体孪晶 OMS 照片  
Fig. 4 OMS photographs of HMX twin-crystal

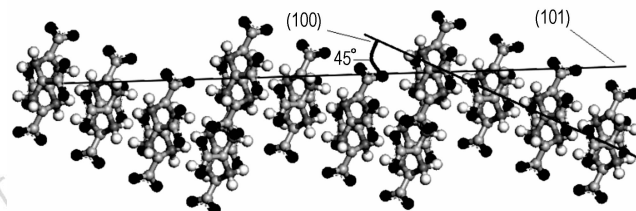


图 5 HMX 晶体中 (100) 和 (101) 面的关系  
Fig. 5 Relationship of face (100) and (101) in HMX crystal

## 4 结 论

(1) 采用不同工艺结晶得到的 HMX 晶体质量和形貌不同,长时间结晶得到的晶粒的平均粒径在 2000 μm 左右。

(2) 用 PC 和少量的水作溶剂时,不加入晶种会得到大晶孪晶,而加入晶种可以消除孪晶,产生球形化颗粒;在没有水的情况下,加入晶种后可以得到了形貌规则和一致的晶体。

(3) 在加入的晶种中,晶种的表面并没有不稳定的

(101)面,所以不会产生孪晶,通过对 HMX 晶面结构研究发现,溶剂容易与(100)面发生相互作用,晶面无法生长,因此从 PC 结晶得到的晶体大都含有(100)面。

#### 参考文献:

- [1] 叶毓鹏. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [2] 任务正, 王泽山, 杨红梅. 火炸药理论与实践[M]. 北京: 中国北方化学工业公司编辑出版, 2001.
- [3] 王凯民, 王文玷, 张玲香. 九十年代美国火工品技术的发展规划及研究进展[J]. 火工品, 2000(4): 37-42.  
WANG Kai-min, WANG Wen-dian, ZHANG Ling-xiang. Development on American technical advances of initiating explosive devices in 1990[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2000, (4): 37-42.
- [4] 吴志远, 姜夏冰, 张景林. 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. Measurement and correlation of HMX solubility in DMSO, acetone and nitric acid[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 48-51.
- [5] 安崇伟. 重结晶过程中 HMX 晶形影响因素与球形化工艺研究[D]. 太原: 中北大学, 2005.
- [6] 余咸早, 贾一平.  $\gamma$ -丁内酯重结晶 HMX 的粒度分级工艺[J]. 火炸药学报, 2006(2): 19-22.  
YU Xian-han, JIA Yi-ping. A granulation classifying process of HMX recrystallized by  $\gamma$ -butyrolactone[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006(2): 19-22.
- [7] 蔡建国, 周展云. 超临界 CO<sub>2</sub>-GAS 重结晶 HMX 过程温度对晶体形貌的影响[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 42-44.  
CAI Jian-guo, ZHOU Zhan-yun. The effect of temperature on morphology of HMX in the processes of supercritical carbon dioxide antisolvent recrystallization[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 23(4): 42-44.
- [8] 曹端林, 徐春彦. 溶剂结晶法直接制备 HMX 粒度分级产品[J]. 火炸药学报, 2002, 25(4): 19-22.  
CAO Duan-lin, XU Chun-yan. The preparing of size-grading products of HMX by crystallization in solvent[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25(4): 19-22.
- [9] 韦兴文. HMX 的重结晶与性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [10] Hartmut Krçber, Ulrich Teipel. Formation of HMX crystals with High internal quality by cooling crystallization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnic*, 2006, 33(1).
- [11] Hartmut Krçber, Ulrich Teipel. Crystallization of insensitive HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1).
- [12] 叶毓鹏, 曹欣茂, 叶玲. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- [13] Antoine E D M Heijden, Richard H B Bouma. Crystallization and characterization of RDX, HMX, and CL-20[J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4(5): 999-1007.

## Experimental Research and Mechanism on Re-crystallization of HMX in PC Solvent

GAO Feng<sup>1,2</sup>, HUANG Hui<sup>1</sup>, HUANG Ming<sup>1</sup>, DUAN Xiao-hui<sup>2</sup>

(1. College of Material Sciences, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Four contrastive experiments were carried out to study HMX re-crystallization morphology in propene carbonate solvent on different experimental conditions. Morphology of re-crystallization sample was obtained by optical microscope (OMS). OMS result show long-time crystallization can make crystal average particle size up to 2000  $\mu\text{m}$ . Adding crystal seeds can avoid twin crystal and get uniform crystal morphology. Addition of crystal seeds and a little water makes morphology of crystal tend to be spherical. Morphology of crystal is more uniform if seeds exist. Crystal face of (100) always exists among the HMX crystal form from PC through simulation of the crystal structure.

**Key words:** organic chemistry; propylene carbonate; crystal morphology; spherical

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.012