

文章编号: 1006-9941(2013)01-0001-06

离子液体存在下重结晶制备降感 HMX

齐秀芳¹, 邓仲焱¹, 王敦举¹, 王 茜¹, 程广斌², 吕春绪²

(1. 西南科技大学极端条件物质特性实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为建立安全、高效、绿色钝感奥克托今(HMX)制备方法, 分别以甲基咪唑硝酸盐([mimH]NO₃)、丁磺酸甲基咪唑硝酸盐([mimBSO₃H]NO₃)、三乙胺硝酸盐([Et₃NH]NO₃)、丁磺酸三乙胺硝酸盐([Et₃NBSO₃H]NO₃)为晶型助剂, 丙酮、环己酮为溶剂, 采用溶剂-非溶剂法重结晶制备降感 HMX。结果表明, 在离子液体[mimBSO₃H]NO₃(质量为 HMX 的 1.5%)存在的条件下, 以环己酮为溶剂, 在 60 °C, 搅拌速度 750 r·min⁻¹条件下对 HMX 重结晶可使 HMX 晶体趋于球形化。所得 HMX 晶体表面光滑, 边缘整齐, 热分解峰温提高到 288 °C, 撞击感度 4%。

关键词: 物理化学; 奥克托今(HMX); 降感; 重结晶; 离子液体

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.001

1 引言

奥克托今(HMX)密度高、爆速高、爆轰性能良好, 已广泛用于各种高性能武器装药及火箭推进剂, 对普通 HMX 的球形化处理可以提高炸药颗粒有效堆积密度和流散性, 明显降低装药撞击感度, 改善装药摩擦感度; 提高 HMX 在 PBX 装药中的固含量, 对提高 PBX 装药的能量、安定性和成型性具有重要意义^[1]。目前, 国内已报道的 HMX 球形化方法主要有: 在硝酸中重结晶法、物理研磨法、溶剂侵蚀法、喷射结晶法和在表面活性剂存在下重结晶法, 不同方法的特征、控制因素和晶体特征见表 1。

硝酸中重结晶法。如高艳阳^[2]以硝酸(80%~82%)为溶剂制得了 1、3、4、6 级四个级别的 HMX 球形化晶体。此法根据“杰克逊界面理论”, 控制温度, 提高晶体相与溶液相的界面粗糙度, 使晶体的生长趋于连续生长, 生长速率趋于各向同性, 实现晶体球形化。此法重结晶球形化 HMX 的理想温度为 69~71 °C, 温度大于 75 °C 时, HMX 会剧烈分解, 温度低于 60 °C, 晶体则会呈多边形, 球形度不高, 并且溶剂消耗量大, 成本高。但是由于结晶温度的升高, 晶体缺陷少, 酸值低。

物理研磨法。付廷明^[4]采用物理研磨法制备出微米级($d_{50} = 5 \sim 10 \mu\text{m}$)的球形 HMX 粉体, Dovrat Sharabi^[5]也用机械磨损和粉末颗粒的部分溶解制备了球形化炸药粒子。物理研磨法操作简单, 可节省大量的有机溶剂, 改善工作条件, 产品粒度易控制, 但球形效率不高。

溶剂侵蚀法。徐容等^[6]对溶剂侵蚀法进行了改进, 制得了表面光滑球形 HMX 晶体颗粒。此法理论依据是“溶解-沉淀平衡”原理, 即晶体的突出部分, 优先被不饱和度小的溶液(浓度略低于平衡溶解度)所侵蚀、磨损。球形化后 HMX 球形度高, 表面光滑, 不改变粒径分布, 对热性能和机械感度未产生影响, 但可将松装堆积密度提高 13% 以上, 力学性能也得到了明显改善。此法的重点在于溶液过饱和度的控制, 反映在溶剂-非溶剂法中则为非溶剂的加入速率控制。

喷射结晶法。王晶禹^[7]采用二甲基亚砜(DMSO)作为 HMX 的溶剂, 水为非溶剂惰性液体, 在溶解温度 65 °C, 流体介质喷射压力 0.4 MPa 下得到了 0.62~1.10 μm 近似球形的 HMX。喷射结晶法实质上是一种溶剂-非溶剂结晶法, 所不同的是炸药溶液与非溶剂的混合方式采取了喷射离散混合, 其结晶过程处于高速剪切分散和强湍流搅拌作用的环境中, 因而可获得粒径细而均匀的颗粒, 其制得的 HMX 晶体球形度不高, 但工艺操作简单, 进液、混合、搅拌、结晶通过喷嘴一次完成, 产品粒度分布范围窄, 操作时间短, 设备简单, 投资费用少。

收稿日期: 2012-01-08; 修回日期: 2012-05-16

基金项目: 西南科技大学博士研究基金资助(批准号: 09zx7101)

作者简介: 齐秀芳(1976-), 女, 讲师, 主要从事新型含能材料的制备与合成研究。e-mail: qf412@sina.com

表 1 球形化 HMX 制备方法比较

Table 1 Comparison of the preparation methods for spherical HMX

制备方法	晶体特征	主要控制因素	方法特征
硝酸中重结晶	高温有利球形化,低温球形度不高	结晶温度	浓硝酸作溶剂,水作非溶剂,升高结晶温度可降低硝酸浓度
物理研磨法	球形度不高,粒度大小与研磨时间相关	研磨器、助磨剂、研磨时间	球形化效率取决研磨器和研磨时间,操作简单不需要溶剂
溶剂侵蚀法	球形度高,不改变粒度分布	溶液过饱和度	溶剂定向侵蚀晶体棱角的过程
喷射结晶法	球形度不高,但粒径细而均匀	喷射压力、药液浓度及速度、温度差	一种特别的溶剂-非溶剂法,操作简单,时间短
表面活性剂存在下重结晶	晶体趋于球形,存在一定的粒径分布	表面活性剂	利用表面活性剂改变结晶过程,球形度受多种外因影响

表面活性剂存在下重结晶法。表面活性剂分子结构中具有两种不同性质的基团,即亲水基和亲油基,可大大降低溶液的表面张力,控制其成核速率,影响晶核外形^[8-9]。同时晶体表面在溶液中吸附表面活性剂后,表面性质会有不同程度的改变。选择合适的表面活性剂可以控制各晶面的生长速度,使之趋于一致,以获得规则乃至球形的晶体颗粒。如胡树枝^[10]采用糊精作为晶形控制剂,以二甲基亚砷为溶剂,水为非溶剂,糊精为晶体控制剂,对普通 HMX 进行重结晶处理,得到趋于球形化的降感 HMX,其纯度提高到 99.15%,撞击感度降低 32%。

离子液体是近年来出现的一种新型晶型控制剂,其在纳米无机氧化物晶体的制备中起到了很好的晶型控制作用^[11]。离子液体能够改变结晶溶剂体系的极性、表面张力等影响结晶的因素,从而起到晶型控制剂的作用。任白玉^[12]通过使用 DMSO- $[C_6mim]Br$ 混合溶剂重结晶 RDX,提高了 RDX 的纯度和热稳定性,获得了较圆整规则的 RDX 晶体。孟子晖^[13]利用 $[Bmim]Cl$ 对 TATB 进行重结晶,同样获得了热稳定性更优的 TATB。

综上,目前制备钝感 HMX 的方法仍然不够成熟。综合考虑产品质量、生产效率与成本因素,重结晶方法更加适合工业生产。然而,现有的硝酸溶剂-非溶剂法采用浓硝酸为溶剂,在 $(70 \pm 1)^\circ C$ 重结晶(HMX 剧烈分解温度 $75^\circ C$),具有一定危险性,并且在后期有大量的废酸需要处理。为了解决以上问题,本课题组在几种实验室常用离子液体存在下,以惰性低沸点有机溶剂,重结晶制备了降感 HMX,并通过简单蒸馏完成了溶剂与非溶剂的分离和重复使用,实现了降感 HMX 的安全绿色制备。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:乌洛托品、冰醋酸、醋酐、硝酸铵、二甲基甲酰胺、丙酮、环己酮、无水乙醇等均为分析纯,成都科龙化工

试剂厂。去离子水、离子液体(盐)(实验室自制):甲基咪唑硝酸盐($[mimH]NO_3$)、丁磺酸甲基咪唑硝酸盐($[mimBSO_3H]NO_3$)、三乙胺硝酸盐($[Et_3NH]NO_3$)、丁磺酸三乙胺硝酸盐($[Et_3NBSO_3H]NO_3$)。

仪器:Tensor 27 型红外光谱仪,德国布鲁克光学仪器公司;MVC3000 偏光显微镜配相机,上海麦聚瑞电子仪器有限公司;ZBL-B 撞击感度仪,西安 204 所;差热 WCR-DTA 分析仪,北京光学仪器厂;SPI3800N 型扫描探针显微镜,日本精工电子。

2.2 实验

2.2.1 HMX 的合成

采用醋酐法在硝酸铵存在的条件下硝解乌洛托品合成 HMX:在三口瓶中加入 1.4 g 乌洛托品,7.2 mL 醋酸,0.6 g 硝酸铵,0.3 mL 醋酐,升温溶解,至 $(44 \pm 1)^\circ C$ 保持恒温。加入 1.2 mL 硝酸-硝酸铵溶液。平行滴加剩余硝酸-硝酸铵溶液,5.72 mL 醋酐,加料温度 $(44 \pm 1)^\circ C$ 。恒温 $(44 \pm 1)^\circ C$ 反应 30 min,升温至 $70^\circ C$,保温 15 min。加入 $80^\circ C$ 水 10 mL,冷却至室温,过滤,真空烘干。得 HMX 粗产品。

2.2.2 HMX 粗产品提纯

经热解和水洗烘干后粗产品中主要杂质是 RDX,由于 HMX 可与二甲基甲酰胺(DMF)形成 1:1 分子加合物,故可用二甲基甲酰胺(DMF)对粗产品提纯。取 10 g 干燥的 HMX 粗品,加入到 20 mL DMF 中,加热使其溶解,自然冷却析出晶体,过滤抽干,将晶体投入 50 mL 的水中,加热至沸腾,趁热过滤,真空烘干,得纯化的 HMX(代号 HMX_(p))。

2.2.3 HMX 重结晶

将一定量的离子液体、HMX、溶剂依次加入三口烧瓶,加热至 $60^\circ C$ 溶解。溶解后保温 15 min。逐滴加入反溶剂乙醇。反溶剂滴加完后保温 15 min。热过滤,用足量无水乙醇冲洗晶体,烘干,得重结晶 HMX(代号 HMX_(r))。追加工艺:在反溶剂滴加结束后保温 15 min,加入一定量的溶剂对晶体刨光。

3 结果与讨论

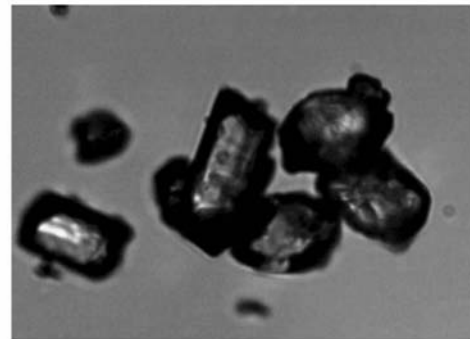
3.1 离子液体存在下重结晶制备球形化 HMX

3.1.1 离子液体的用量对 HMX 球形化效果的影响

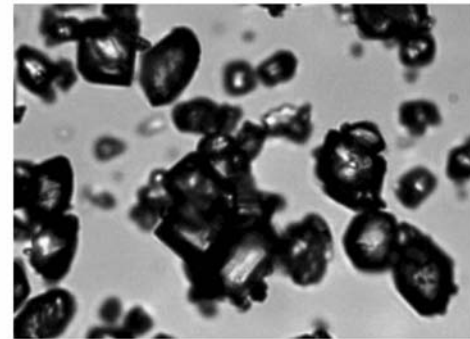
以丙酮、环己酮为溶剂,分别添加 HMX 质量的 0.2%、1.0%、1.5%、2.0%、5.0% 的离子液体 ($[\text{mimH}]\text{NO}_3$ 、 $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ 、 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{NO}_3$ 、 $[\text{Et}_3\text{NBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$),在相同搅拌速度下 ($750 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 对 HMX 重结晶,显微镜观察发现,“1.5% $[\text{mimH}]\text{NO}_3^-$ 丙酮体系”和“1.5% $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3^-$ 环己酮体系”对 HMX 球形化效果较为理想,后者更优一些。所得重结晶 HMX 的显微镜照片如图 1 所示。

以 $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ 为晶形控制剂(用量分别为 0.2%、1.0%、1.5%、2.0%、5.0%),环己酮作溶剂,在 $750 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下对 HMX 重结晶,所得晶体的显微图像如图 2 所示。由图 2 可见,随着 $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ 用量的增加,晶体粒径减小并逐步向球形过渡,在 $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ 用量为 1.5% 时球形化效果较好,当 $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ 用量超过 1.5% 后,细小晶体数目明显增多,晶体之间出现吸附、团聚现象。这可能是由于 $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ 能有效提高 HMX 晶体成核速率,并以高导向性的极性吸附在晶核表面,使晶体各向同性生长,实现晶体的球形化;但其

用量超过 1.5% 后,会使 HMX 的成核速率大于晶体生长速率而形成细小晶粒。



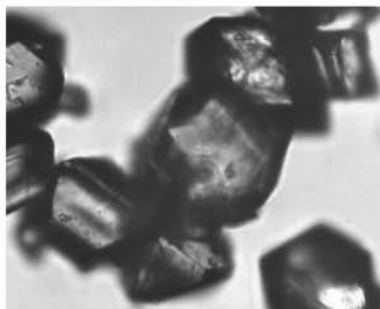
a. 1.5% $[\text{mimH}]\text{NO}_3^-$ acetone system



b. 1.5% $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3^-$ cyclohexanone system

图 1 不同体系中 $\text{HMX}_{(r)}$ 的显微镜照片 ($400 \times$)

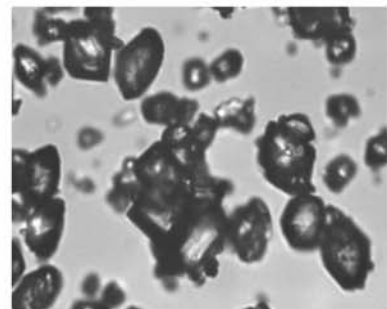
Fig. 1 Microscope images of HMX recrystallized in different systems



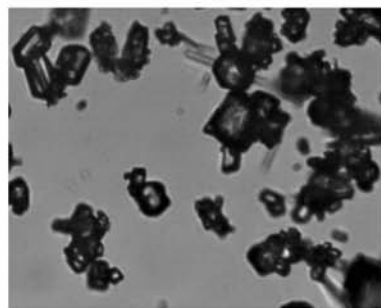
a. 0.2%



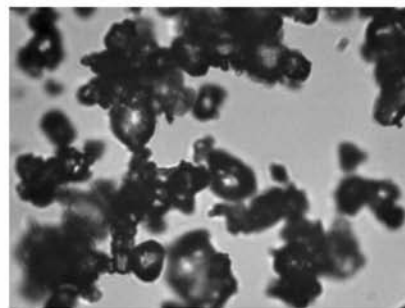
b. 1.0%



c. 1.5%



d. 2.0%



e. 5.0%

图 2 不同 $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ 用量 $\text{HMX}_{(r)}$ 的显微镜照片 ($400 \times$)

Fig. 2 Microscope images of HMX recrystallized with different amounts of $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$

3.1.2 搅拌速度对球形化效果的影响

以 $[\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ (用量为 HMX 质量的 1.5%) 为晶形控制剂, 环己酮作溶剂, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 分别在 $300, 400, 500, 600, 700, 750, 800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌速度下对 HMX 重结晶, 所得晶体显微镜图像如图 3 所示。由图 3 可见, 低转速晶体粒度分布窄, 晶体呈对称多面体状; 转速增加, 晶体粒度分布变宽, 晶体直径减小, 晶体呈梭形、多面体形, 晶体开始出现弧面, 在 $750\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时晶形球面化程度高, 且晶体粒度较细。当搅拌速度大于 $750\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 开始出现柱状晶体和带尖角的不定形晶体。

3.2 重结晶 HMX 的分析表征

在 $1.5\% [\text{mimBSO}_3\text{H}]\text{NO}_3$ 环己酮体系, 重结晶温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速率为 $750\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下进行 10 g 量的 HMX 重结晶实验, 对所得重结晶 HMX 晶体样品进行 IR、SEM、DTA、及撞击感度测试和分析。

3.2.1 红外光谱分析

分别对 $\text{HMX}_{(p)}$ 和 $\text{HMX}_{(r)}$ 样品进行红外分析 (KBr 压片), 结果如图 4 所示。 $\text{HMX}_{(p)}$ 的红外光谱图中, $1569, 1317\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{N}-\text{NO}_2$ 伸缩振动峰, 839 cm^{-1} 为 $\text{N}-\text{NO}_2$ 变形振动峰, 1449 cm^{-1} 是 HMX 环上亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 变形振动峰, $1275, 1242\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰, $909, 732\text{ cm}^{-1}$ 是 HMX 环振动峰。 $\text{HMX}_{(r)}$ 的红外光谱图中 $3026,$

2984 cm^{-1} 分别是 HMX 环上 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩振动和 $\text{C}-\text{H}$ 对称伸缩振动峰, $1561, 1281\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{N}-\text{NO}_2$ 伸缩振动峰, 828 cm^{-1} 归属于 $\text{N}-\text{NO}_2$ 变形振动峰, 1461 cm^{-1} 是 HMX 环上亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 变形振动峰, $1347, 1201, 1144\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰, $945, 759\text{ cm}^{-1}$ 是 HMX 环振动峰。将两红外谱图与 HMX 标准红外图谱对比可知, $\text{HMX}_{(p)}$ 试样中主要是 γ -HMX, 重结晶 HMX 试样中主要是 β -HMX, β 晶型是 HMX 在常温常压下的稳定晶型。

3.2.2 SEM 分析

分别对 $\text{HMX}_{(p)}$ 和 $\text{HMX}_{(r)}$ 样品进行扫描电镜分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 球形化前 $\text{HMX}_{(p)}$ 晶体疏松呈片层堆积 (图 5b), 球形化后 $\text{HMX}_{(r)}$ 晶体结构密实 (图 5a), 表面光滑、边缘整齐, 有明显的几何构型, 并且粒度较小。

3.2.3 DTA

在 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 气氛, 流速为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 室温 $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下分别对 $\text{HMX}_{(p)}$ 和 $\text{HMX}_{(r)}$ 样品进行差热分析, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, $\text{HMX}_{(p)}$ 的热分解峰温 T_p 分别为 $284\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $288\text{ }^\circ\text{C}$ 。分析原因为, 重结晶后 $\text{HMX}_{(r)}$ 晶体结构密实, 晶体缺陷减少, 晶体内部热点减少, 因而达到热分解的温度升高。所以重结晶得到的球形化 $\text{HMX}_{(r)}$ 热稳定性提高。

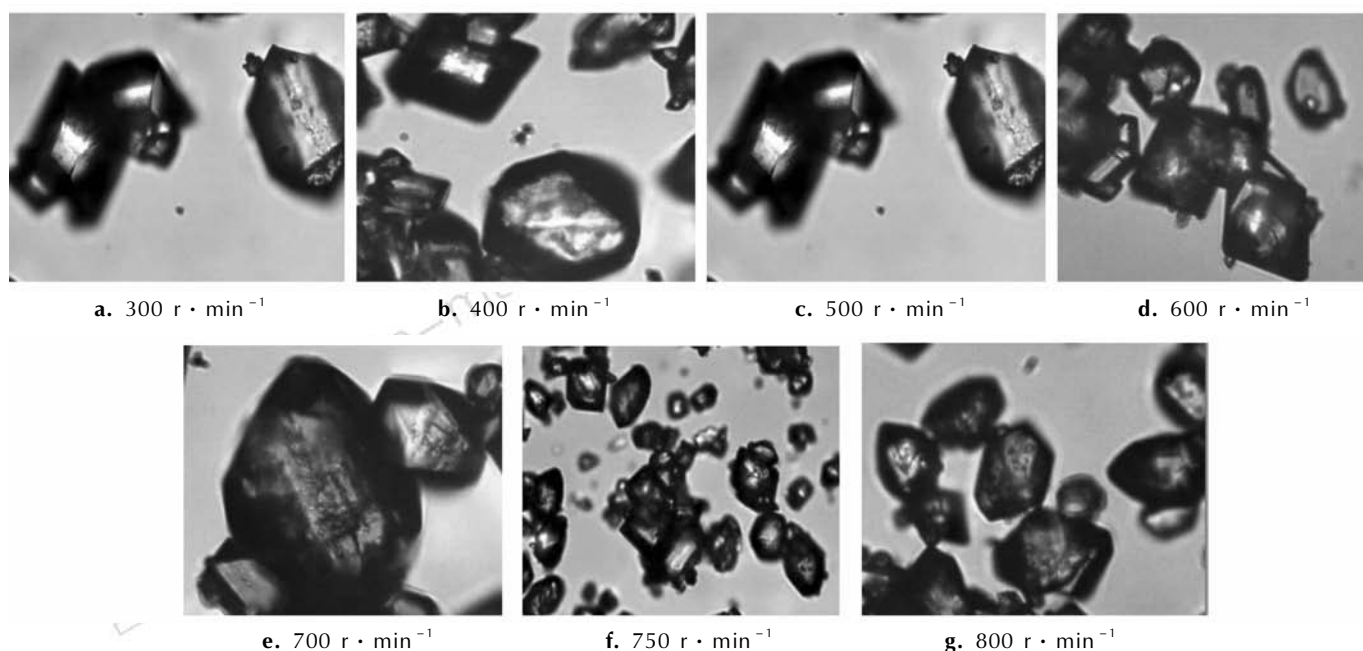


图 3 不同搅拌速度重结晶 HMX 的显微镜照片 ($400\times$)

Fig. 3 Microscope images of HMX recrystallized with different stirring rates

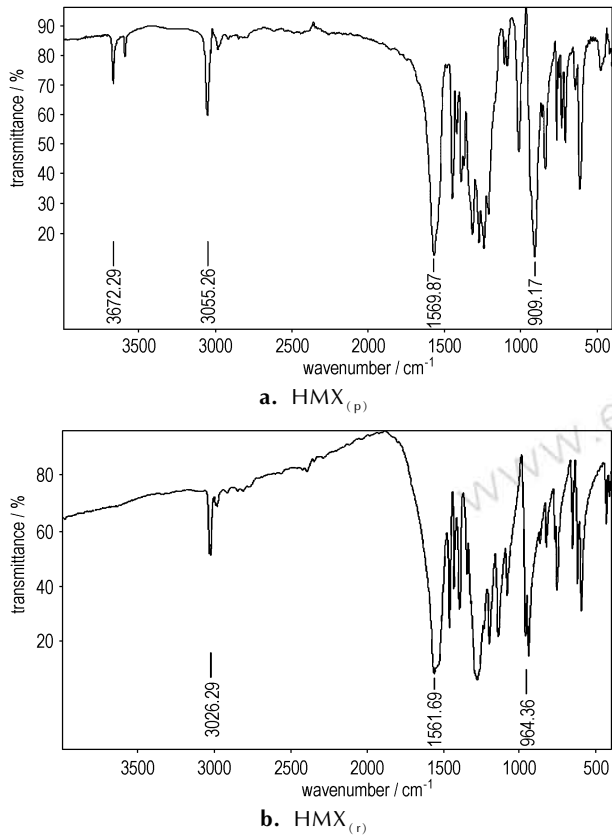


图 4 HMX_(p) (a) 和 HMX_(r) (b) 的红外谱图

Fig. 4 IR spectra of HMX_(p) (a) and HMX_(r) (b)

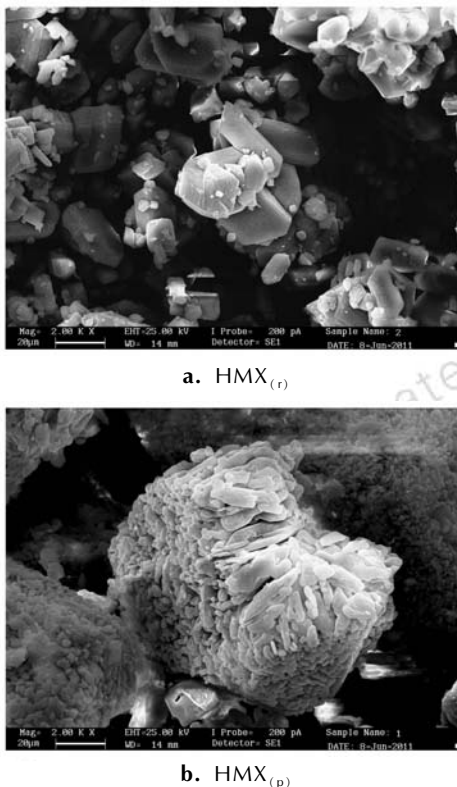


图 5 HMX_(r) (a) 和 HMX_(p) (b) 的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of HMX_(r) (a) and HMX_(p) (b)

3.2.4 撞击感度

按 GJB772A-1997 方法 601.1, 测试 HMX_(p) 和 HMX_(r) 样品的撞击感度, 结果见表 2。测试条件为: 落锤质量 5 kg, 落高 25 cm, 每发药量 50 mg, 每组 25 发。平行测试两组, 取平均值。由表 2 可知, HMX_(p) 样品爆炸百分率为 72%, HMX_(r) 样品爆炸百分率为 4%。可见, 1.5% [mimBSO₃H]⁺NO₃⁻ 环己酮体系重结晶 HMX 的撞击感度显著降低。这一结果与前文的 SEM 分析结果一致, HMX_(p) 呈疏松片层堆积结构 (图 5(a)), 因而其撞击感度高; 而 HMX_(r) (图 5(b)) 表面光滑、边缘整齐, 晶体密度提高, 并且粒度较小, 故其撞击感度明显降低。

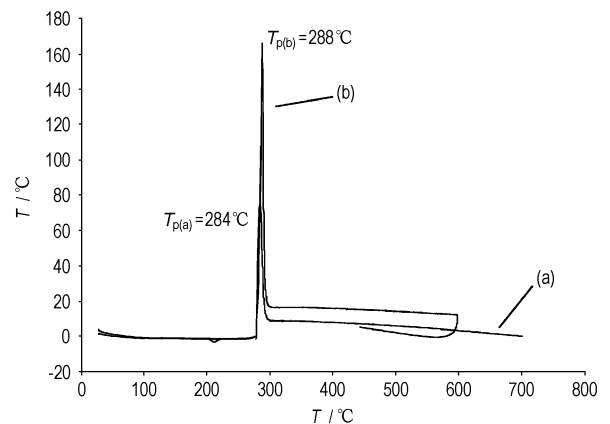


图 6 HMX_(p) (a) 和 HMX_(r) (b) 的 DTA 曲线

Fig. 6 DTA curves of HMX_(p) (a) and HMX_(r) (b)

表 2 HMX_(p) (a) 和 HMX_(r) (b) 的撞击感度

Table 2 Impact sensitivity of HMX_(p) (a) and HMX_(r) (b)

samples	impact sensitivity / %
HMX _(p)	72
HMX _(r)	4

4 结 论

在离子液体 [mimBSO₃H]⁺NO₃⁻ (质量为 HMX 的 1.5%) 存在下, 以环己酮为溶剂, 60 °C, 搅拌速度 750 r · min⁻¹ 条件下对 HMX 重结晶可使 HMX 晶体趋于球形化。球形化 HMX 晶体结构密实, 感度降低, 热分解峰温提高到 288 °C, 爆炸概率为 4%。

参考文献:

- [1] 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): 149-152, 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): 149-152, 155.
- [2] 高艳阳, 叶毓鹏. HMX 球形化工艺[J]. 火炸药学报, 1998, 21(4): 14-15.
GAO Yan-yang, YE Yu-peng. Process for spheroidization of HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(4): 14-15.
- [3] 周小伟, 王相元, 王建龙, 等. 硝酸-水重结晶 HMX 工艺研究[J]. 天津化工, 2009, 23(1): 16-18.
ZHOU Xiao-wei, WANG Xiang-yuan, WANG Jian-long, et al. Study on the process of HMX recrystallization from nitric acid water[J]. *Chinese Journal of Tianjin Chemical Industry*, 2009, 23(1): 16-18.
- [4] 付廷明, 杨毅, 李凤生. 球形超细 HMX 的制备[J]. 火炸药学报, 2002(2): 12-13.
FU Ting-ming, YANG Yi, LI Feng-sheng. Preparation of HMX microsphere[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(2): 12-13.
- [5] Dovrat Sharabi, Tami Kaully, Cohen-Arazi Yael, et al. Particle rounding technology (PRT) for highly energetic PBX[C] // 39th International Annual Conference of ICT, June 24 - June 27, 2008, Karlsruhe, Germany.
- [6] 徐容, 李洪珍, 黄明, 等. 球形化 HMX 制备及性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 505-509.
XU Rong, LI Hong-zhen, HUANG Ming, et al. Preparation and properties of rounded HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 505-509.
- [7] 王晶禹, 张景林, 徐文崢. HMX 炸药喷射结晶超细化实验研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 33-36.
WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, XU Wen-zheng. Experimental study on the spray-crystal ultrafine explosive HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 33-36.
- [8] 袁凤英, 秦清风. 亚微米级炸药中表面活性剂的作用机理[J]. 火炸药学报, 2002(4): 39, 68.
YUAN Feng-ying, QIN Qing-feng. Mechanism study on application of surfactant in submicron explosive technology[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002(4): 39, 68.
- [9] 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: 19-23.
AN Chong-wei. The study of HMX crystal shape influential factors and the particle ball shape technology in the process of the solvent-nonsolvent recrystallization[D]. Taiyuan: Chinese North University, 2005: 19-23.
- [10] 胡树枝, 刘登里. 降感 HMX 的制备及性能测试[J]. 山西化工, 2010, 30(3): 55-57.
HU Shu-zhi, LIU Deng-li. Preparation and performance testing of reduced sensitivity-HMX[J]. *Chinese Journal of Shanxi Chemical Industry*, 2010, 30(3): 55-57.
- [11] Maryam Movahedi, Elaheh Kowsari, Ali R Mahjoub, et al. A task specific ionic liquid for synthesis of flower-like ZnO by hydrothermal method[J]. *Materials Letter*, 2008, 62: 3856-3858.
- [12] 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.
- [13] 孟子晖, 杨凤敏, 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.

Preparation of Reduced-sensitivity HMX by Recrystallization in the Presence of Ionic Liquids

QI Xiu-fang¹, DENG Zhong-yan¹, WANG Dun-ju¹, WANG Qian¹, CHENG Guang-bin², Lü Chun-xu²

(1. Laboratory of Matter Characteristic Research at Extreme Conditions, Southwest University of Science & Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to establish a safe, effective and green method, the reduced-sensitivity HMX was prepared by recrystallization from ionic liquid-solvent system with solvent-nonsolvent technique, using a series of ionic liquids [mimH]⁺NO₃⁻, [mimBSO₃H]⁺NO₃⁻, [Et₃NH]⁺NO₃⁻ and [Et₃NBSO₃H]⁺NO₃⁻ as crystal assistants, acetone and cyclohexanone as solvent. Results show that the reduced-sensitivity HMX with spherical crystal can be recrystallized at 60 °C at the stirring rate of 750 r · min⁻¹ in the presence of ionic liquid [mimBSO₃H]⁺NO₃⁻ (1.5% weight of HMX) using cyclohexanone as solvent. The obtained HMX is smooth surface and neat edge with thermal decomposition peak temperature of 288 °C, and impact sensitivity of 4%.

Key words: physical chemistry; 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane(HMX); reduced sensitivity; recrystallization; ionic liquid

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.001