

文章编号: 1006-9941(2012)06-0669-05

含水环己酮中 RDX 的结晶介稳特性

黄明¹, 马军¹, 阎冠云², 陈波²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为获得高品质、粒度均匀的大颗粒黑索今(RDX)晶体,研究了 RDX 在含水环己酮混合溶液中的结晶介稳特性。利用光谱法测定 RDX 在该溶液中的平衡浓度和超溶解度,得到了 RDX 在该溶液中的结晶介稳区宽度,建立了平衡浓度和超溶解度模型。结果表明:当溶液温度升高时,RDX 的介稳区宽度变窄。当含水量为 8% 时,在低温区 and 高温区的介稳区宽度均值分别为 16.4 °C 和 15.0 °C,含水量为 4% 时,分别为 19.1 °C 和 14.0 °C;当超溶解温度高于 58 °C、含水量从 4% 增加到 8% 时,溶液的介稳区更宽。利用获得的介稳特性,在介稳区间加入 RDX 晶种结晶生长得到了约 2 mm 的透明、表面圆润、接近球形的高品质 RDX。

关键词: 有机化学; RDX; 含水环己酮; 介稳区

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.002

1 引言

利用溶液结晶的介稳特性制备粒度均匀的高品质、大颗粒单质炸药晶体是炸药结晶研究的重要内容。通常,这需要准确测定溶液的结晶介稳区,并控制结晶过程在介稳区内进行,避免溶液自发成核,促使溶质在晶种上生长。近年来学者提出了多种研究溶液结晶介稳特性的方法^[1],大致分为两类,第一类是间接法,通过测定溶液折射率、电导率、浊度、体积与温度的变化等来研究,如光散射法等;第二类是直接法,通过测定首批晶核出现的时机来研究,如 Coulter 颗粒计数法等。两类方法的检测误差均与样本量有关,样本量越大、检测精度越高,越能准确发现首批晶核出现的时机,使所测得的介稳区更接近真实值。直接法可直接检测结晶体系的成核时机或成核量,但由于检测样本量较小,导致误差较大。目前,提高间接法的检测精度得到了更多应用,其中光散射法因其灵敏快捷、检测精度高等特点受到越来越多地关注,但这一方法更多被用于无机及药物结晶,还未见用于炸药结晶研究^[2]。本研究采用光散射法,利用光纤光谱仪测定了黑索今(RDX)在不同含水量的环己酮混合溶液中的介稳区宽度,研究获得了其介稳特性模型,并利用该模型结晶生

长得到了约 2 mm 均匀的大颗粒高品质 RDX。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

商业级 RDX,银光 805 厂生产;环己酮(CH),AR 级;去离子水,自制;CC-208B 型温控仪,控温精度 0.1 °C;JK-8U 型多路温度巡检仪,检测精度 0.1 °C;Avaspec-2048 型光纤光谱仪,检测光谱波长范围 200 ~1100 nm;检测最小粒子尺寸 20 nm;检测灵敏度 2×10^4 个/ms。实验装置如图 1 所示。

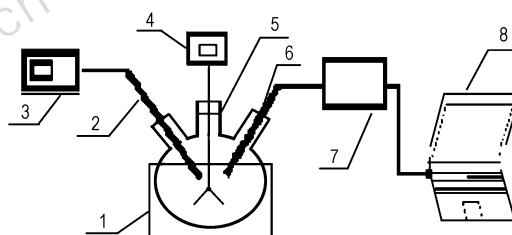


图 1 介稳区测量装置示意图

1—CC-208B 温控仪, 2—温度探头, 3—JK-8U 多路温度巡检仪, 4—搅拌器, 5—烧瓶, 6—光纤探头, 7—Avaspec-2048 光纤光谱仪, 8—电脑

Fig. 1 The experimental set up for measuring metastable zone width of RDX solution

1—temperature controller CC-208B, 2—temperature probe, 3—temperature measuring apparatus JK-8U, 4—stirring apparatus, 5—flask, 6—fiber probe, 7—fiber spectrum apparatus Avaspec-2048, 8—computer

收稿日期: 2012-09-05; 修回日期: 2012-10-17

基金项目: 中物院重大基金资助 (No. 2010A0103002)

作者简介: 黄明(1969-),男,研究员,硕士,主要从事炸药合成与结晶,发表论文 30 余篇。e-mail: jy-hm@163.com

2.2 测试方法

结晶介稳区是指平衡浓度曲线与超溶解度曲线之间的区域, 这两条曲线将溶液结晶相图分割为三个区域: 稳定区、不稳区、介稳区, 如图 2 所示。不同区域的结晶行为有较大差异^[3-6], 结晶体系升温过程中, 温度从不稳区穿越介稳区进入稳定区, 炸药逐渐溶解, 在平衡浓度所处的温度点(平衡温度 T_0)处, 结晶体系变得澄清透明。当结晶体系逐渐降温, 温度从稳定区进入介稳区后, 结晶体系并不立即发生成核, 在温度进入到超溶解度所处的温度点(超溶解温度 T_1)时成核, 体系变浑浊。

RDX 在含水环己酮中从溶解到成核时, 结晶体系由澄清变得浑浊, 光的透过率迅速降低。本研究利用了结晶体系对光透过率的响应程度变化, 测得了含水环己酮中 RDX 的平衡温度 T_0 和超溶解温度 T_1 , 进而获得了介稳区宽度、平衡浓度与超溶解度模型等介稳特性。

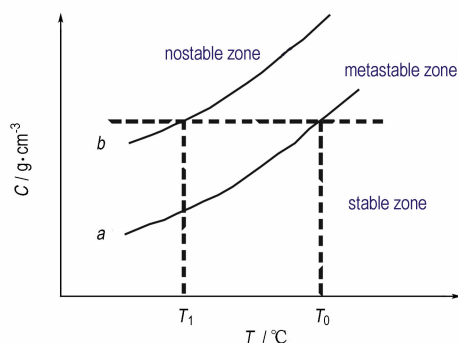


图 2 溶液结晶相图

a —平衡浓度曲线, b —超溶解度曲线, T_0 —平衡温度, T_1 —超溶解温度

Fig. 2 The crystallization phase diagram in solution

a —the curve of equilibrium concentration, b —the curve of super-saturated concentration, T_0 —the equilibrium temperature, T_1 —the super-saturated temperature

2.3 平衡温度与超溶解温度的测量

将配制好的含水环己酮混合溶液加入烧瓶, 恒定搅拌速度至 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 开启光纤光谱仪, 先测量混合液的透光强度作为本底值, 再加入少许过量的 RDX 后以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速度加热溶液, 在结晶体系逐渐澄清的过程中, 记录溶液的透光率, 形成变化曲线, 当曲线从上升变成水平状态并与本底值吻合时停止实验, 记录曲线拐点处对应的温度值即结晶体系的平衡温度 T_0 。将已获得平衡温度的混合溶液继续升

温 $3 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒定搅拌速度至 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。以 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度降温, 在结晶体系随温度降低的过程中, 记录溶液的透光率, 形成变化曲线。当溶液产生晶核时, 曲线从水平状态开始下降, 曲线拐点处对应的温度值即结晶体系的超溶解温度 T_1 , 见图 3。

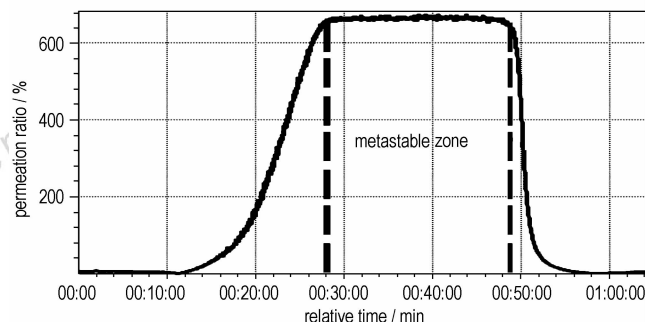


图 3 平衡温度与超溶解温度的测量

Fig. 3 The measurement of equilibrium and super-saturated temperature

2.4 实验

2.4.1 RDX 结晶介稳区测量

依次改变 RDX 的浓度(或结晶体系中的含水量), 测定搅拌速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 RDX 的 T_0 与 T_1 。由于水在环己酮中有约 11% 的共溶解度, 故实验分别选取 4% 和 8% 的含水量, RDX 浓度选取 5 个值, 实验温度区间为室温至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.4.2 大颗粒高品质 RDX 制备

根据获得的含水环己酮中 RDX 的介稳特性, 在一定温度和搅拌速度下, 当溶液处于平衡态时加入 RDX 晶种, 控制体系降温速度, 促使晶种在介稳区生长得到大颗粒高品质 RDX。

3 结果与讨论

结晶介稳区宽度指的是平衡浓度曲线与超溶解度曲线之间的宽度。可用极限质量浓度差 ΔC_{max} 或极限温度差 ΔT_{max} 表示, 两者间的关系见式(1)。

$$\Delta C_{\text{max}} = \left(\frac{dC_0}{dT} \right) \cdot \Delta T_{\text{max}} \quad (1)$$

式中, C_0 为溶液平衡浓度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\Delta T_{\text{max}} = T_0 - T_1$, $^\circ\text{C}$; dC_0/dT 即溶解度曲线斜率。测定介稳区宽度就是要通过实验测取较为确切的 ΔC_{max} 或 ΔT_{max} 。本文主要研究不同参数条件对 ΔT_{max} 的影响, 并将不同参数条件下的 ΔT_{max} 进行回归, 得到 RDX 浓度与温度之间的平衡浓度和超溶解度模型。

3.1 含水环己酮中 RDX 的介稳特性

分别测试含水量为 4% 和 8%、5 个不同 RDX 浓度的平衡温度和超溶解温度,计算得到 RDX 的 5 个浓度点介稳区宽度。其中,超溶解温度在 40 ~ 55 °C 时为低温区,在 55 ~ 70 °C 时为高温区。测试、计算结果列于表 1。

表 1 不同含水率下 RDX-CH-H₂O 结晶介稳特性

Table 1 The crystallization metastable characteristics of RDX-CH-H₂O

RDX concentration /g · cm ⁻³	4% H ₂ O content			8% H ₂ O content		
	T ₀ /°C	T ₁ /°C	ΔT _{max} /°C	T ₀ /°C	T ₁ /°C	ΔT _{max} /°C
14.98	62.1	40.6 ¹⁾	21.5	64.5	47.1 ¹⁾	17.4
16.85	68.0	49.0 ¹⁾	19.0	67.1	50.8 ¹⁾	16.3
17.98	70.0	53.0 ¹⁾	17.0	69.5	54.0 ¹⁾	15.5
19.10	71.8	57.0 ²⁾	14.8	71.5	56.2 ²⁾	15.3
20.22	75.0	61.5 ²⁾	13.5	75.0	67.2 ²⁾	14.8

Note: 1) low super-saturated temperature zone 40 ~ 55 °C;

2) high super-saturated temperature zone 55 ~ 70 °C.

3.2 温度对介稳区宽度的影响

当结晶体系含水量分别为 4% 和 8%,根据溶解温度和超溶解温度拟合得到 RDX 的浓度与温度的介稳特性曲线如图 4 所示。

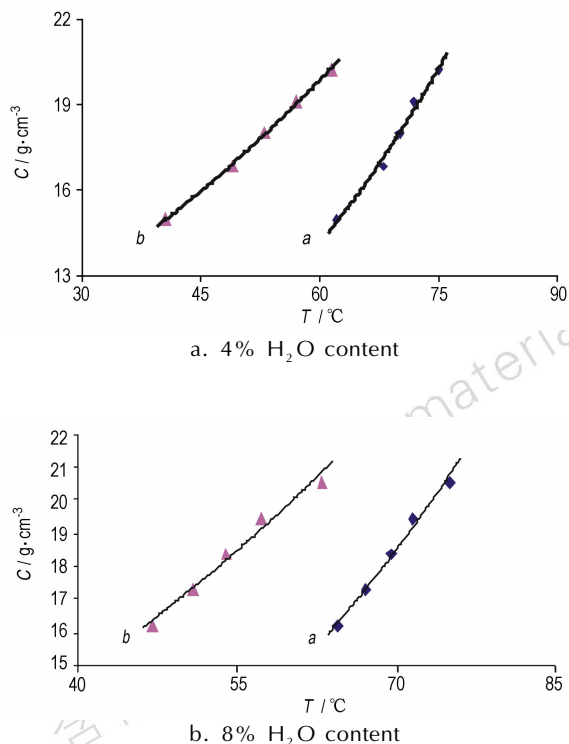


图 4 不同含水率的环己酮溶液中 RDX 的介稳特性

Fig.4 The crystallization metastable characteristics of RDX-CH-H₂O

从图 4 可以看出,含水环己酮中 RDX 的超溶解度曲线和平衡浓度曲线变化趋势相同,温度越高,介稳区越窄。当含水量 4%、超溶解温度在低温区时,介稳区宽度均值为 19.1 °C,而在高温区时的均值为 14.0 °C;当含水量 8%,在低温区和高温区的介稳区宽度均值分别为 16.4 °C 和 15.0 °C。这表明,介稳区宽度随温度升高而变窄,且随着含水量增加变窄幅度更大。将不同参数下的结晶介稳区宽度实验数据进行回归,得到 RDX 的平衡浓度和超溶解度模型见式(1)~式(4)。

当升降温速度为 1 °C · min⁻¹,搅拌速度为 200 r · min⁻¹,含水量 4% 时:

$$C_0 = 3.70 \exp(T/50) \quad (1)$$

$$C = 8.04 \exp(T/50) \quad (2)$$

当升降温速度为 1 °C · min⁻¹,搅拌速度为 200 r · min⁻¹,含水量 8% 时:

$$C_0 = 3.36 \exp(T/50) \quad (3)$$

$$C = 8.30 \exp(T/100) \quad (4)$$

式中, C₀, C 分别为平衡浓度和超溶解度, g · cm⁻³; T 为温度, °C。

式(1)~式(4)表明 RDX 在含水环己酮中的超溶解度指数方程系数更大,说明超溶解度受溶剂的影响更大,究其原因是在结晶体系处于非热力学平衡态时,随着溶液温度升高,溶液粘度下降,溶质的扩散系数增加,溶液中 RDX 的分子热运动加剧,导致分子间碰撞成核几率增大,并且较高的平衡温度下溶液质量浓度亦较高,成核更容易^[7]。这些原因均导致介稳区宽度随温度升高而变窄,因此, RDX 在高温区的结晶控制难度加大。

3.3 含水量对介稳区宽度的影响

采用 75 °C 的饱和溶液,溶液中去离子水的质量分数分别为 4% 和 8%,降温速度 1 °C · min⁻¹,搅拌速度 200 r · min⁻¹,室温至 80 °C 的温度区间条件下考察溶液介稳区宽度的变化。得到溶液浓度与 RDX 介稳区宽度之间的关系如图 5 所示。

从图 5 可见,当超溶解温度低于 58 °C,溶液含水量 8% 时的超溶解度大于含水量 4% 时的超溶解度,介稳区宽度更窄;而当超溶解温度高于 58 °C 时结果则相反。原因主要有两方面:其一,水作为 RDX 的非溶剂,含量增加将导致混合溶剂溶解能力降低;其二,水量增多,溶液粘度下降。因此,从高浓度、较高温度 (>58 °C) 降温制备高品质大颗粒 RDX,溶液含水量不宜过低,否则,由于介稳区宽度变窄后,导致 RDX 晶体生长区间变窄,晶形会向着长棒状方向发展。作者

在相关研究中已经证实,当溶液含水量低于6%时,在获得宝石状晶体的同时会伴随得到少量长棒状RDX晶体。需要指出,本研究只考察了温度和含水量对介稳区宽度的影响,由于超溶解度还受晶种及冷却速率等因素影响,我们将在后续研究中讨论。

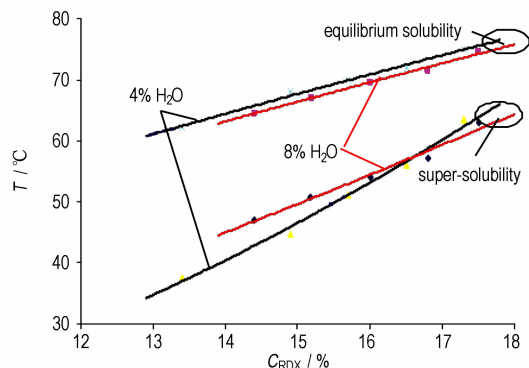


图5 含水量对介稳区宽度的影响

Fig.5 Metastable zone width influenced by water content

3.4 大颗粒高品质RDX制备

在80℃、含水量8%的环己酮溶液处于平衡态时,加入RDX晶种2.5g,恒定搅拌速度 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,降温速度 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,生长得到了均匀、粒度约2mm的大颗粒高品质RDX,晶体颗粒接近球形、表面圆润且透明,见图6(a)。图6(b)为溶液从80℃,经过5h降至室温获得的大颗粒RDX晶体,从图6(b)可见,在非稳区生长得到的晶体颗粒大小不均匀、且晶体不透明,表明晶体质量较差。

4 结论

(1) 利用光谱法测定了含水环己酮中RDX的平衡浓度和超溶解度,建立了平衡浓度和超溶解度模型。

(2) 在搅拌速度为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、降温速度为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,RDX溶液的介稳区宽度随温度升高变窄。其中,含水量8%时在低温区和高温区的介稳区宽度均值分别为 $16.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $15.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,含水量4%时则分别为 $19.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $14.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。同时,当超溶解温度高于 $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、含水量从4%增加到8%时,溶液的介稳区更宽,这表明在高温区结晶大颗粒高品质RDX,宜适度增加含水量。

(3) 制备得到约2mm的大颗粒高品质RDX,晶体颗粒透明、表面圆润、接近球形。



a. transparent spherical particle RDX prepared in metastable state



b. non-transparent normal quality particle RDX

图6 大颗粒的高品质RDX与普通RDX对比

Fig.6 Comparison between high quality RDX and normal RDX

参考文献:

- [1] 陈建中, 李宋贤, 王家河, 等. POM晶体生长溶液中溶质-溶剂作用的研究[J]. 人工晶体学报, 1993, 22(1): 52-58.
CHENG Jian-zhong, LI Song-xian, WANG Jia-he, et al. Study on the effect between solute and solvent in the POM crystal growth solution[J]. 人工晶体学报, 1993, 22(1): 52-58.
- [2] 张磊, 应汉杰, 吕浩, 等. 乙醇-水混合溶剂中的5'-尿苷酸二钠的结晶介稳区[J]. 化工学报, 2008, 59(6): 1348-1353.
ZHANG Lei, YING Han-jie, Lü Hao, et al. Metastable zone of 5'-UMPNa₂ in ethanol-aqueous mixture[J]. 化工学报, 2008, 59(6): 1348-1353.
- [3] Hartmut Krçber, Ulrich Teipel. Crystallization of insensitive HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 1-18.
- [4] Antoine E D M, vander Heijden, Richard H B Bouma. Crystallization and characterization of RDX, HMX, and CL-20[J]. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*, 2004, 4(5): 999-1007.
- [5] Xiaohui Duan, Chunxue Wei, A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of HMX[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174: 175-180.
- [6] Mullin J W. Crystallization, 3rd Ed. [M]. Oxford: Butterworth Heinemann Press, 1992: 202-218.
- [7] Versteeg G F. Solubility and diffusivity of acid gases in aqueous alkanolamine solutions[J]. *J Chem Eng Data*, 1988, 33: 29-34.

Crystallization Meta-stable Characteristics of RDX in Water-containing Cyclohexanone

HUANG Ming¹, MA Jun¹, YAN Guan-yun², CHEN Bo²

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

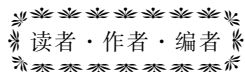
Abstract: In order to obtain large transparent spherical-shaped RDX crystal, the metastable characteristics of RDX in water-cyclohexanone mixture solvent were studied. Solubilities and super-solubilities of RDX in water-cyclohexanone solution were tested by spectroscopy method, and the metastable zone width of RDX solution was determined. The correlation among temperature, water content and metastable zone width was discussed in detail. It is found that the metastable zone width becomes narrow when temperature rises: the metastable width is 16.4 °C in low temperature zone while 15.0 °C in high temperature zone when the water content is 8%, and the meta-stable width is 19.1 °C and 14.0 °C respectively when the water content is 4%. When temperature of RDX solution is above 58 °C, the metastable width changes more wider when water content increases from 4% to 8%. The large transparent spherical particle RDX crystal, with 2 mm size and smooth surface, is obtained by adding the RDX crystal seed into water-cyclohexanone-RDX solution, which is in metastable state.

Key words: organic chemistry; RDX; water-cyclohexanone solution; metastable zone width

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.002



捷克 Pardubice 大学 Zeman 教授来绵交流



2012年10月,应中国工程物理研究院化工材料研究所邀请,捷克 Pardubice 大学含能材料研究所所长 Svatopluk Zeman 教授在绵阳,与化工材料研究所、西南科技大学等单位的 40 余名科技人员进行了学术交流。

捷克 Pardubice 大学含能材料研究所是从事含能材料(火炸药、推进剂等)研究的世界知名研究所,对系列高能炸药、推进剂的分解机理、热安全性等都有深入研究。Svatopluk Zeman 教授长期从事含能材料研究,在环状硝基化合物的热稳定性、感度及起爆微机制方面积累了丰富的研究经验。Zeman 教授是已故董海山院士的老朋友,同时是《含能材料》外籍编委。

此次来访,Zeman 教授做了精彩的学术报告,并与科技人员进行了深入交流。科研人员就感兴趣的话题与 Zeman 教授进行了直接对话,交流气氛活跃。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 曾俊伟 供稿)

