

文章编号: 1006-9941(2014)02-0276-03

## HMX 晶体的受限生长

蒋银禄<sup>1,2</sup>, 徐金江<sup>2</sup>, 张浩斌<sup>2</sup>, 刘渝<sup>2</sup>, 孙杰<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:** 采用缓慢蒸发结晶法, 在毛细管与培养皿中制备了圆柱状、片状 HMX 晶体。采用光学显微镜和粉末 X 射线衍射仪对晶体形貌与晶型进行表征。结果表明, 两种形貌 HMX 晶体均表现出(011)、(022)、(033)一组明显的特征衍射峰, 证明(011)晶面显露。受限结晶可作为控制 HMX 晶体形貌的一种手段。

**关键词:** 物理化学; 晶体;  $\beta$ -HMX; 受限结晶; 形貌

**中图分类号:** TJ55

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.032

### 1 引言

炸药的晶体形貌很大程度影响炸药的流散性、能量输出及安全性能, 尤其是感度。棱角分明的炸药晶体对机械刺激敏感<sup>[1]</sup>, 立方体或者球形化炸药晶体机械感度较低<sup>[2]</sup>。随着奥克托今(HMX)应用的日益广泛, 其形貌研究也受到科研工作者的广泛关注, 如对棱柱状<sup>[3]</sup>、球形化的 HMX 晶体<sup>[4]</sup>的研究, 对 HMX 晶体的热膨胀<sup>[5]</sup>、单轴压缩<sup>[6]</sup>、不同晶面力学性能<sup>[7]</sup>等各向异性的研究, 目前主要通过数值模拟或培养大单晶的方式来研究其各向异性。数值模拟研究表明<sup>[8]</sup>, HMX 晶体易形成(011)晶面的择优取向。制备获得不同形貌、取向明显的 HMX 晶体, 压制特殊取向药柱, 是研究 HMX 晶体各向异性的最好选择。

受限结晶是指在受限的空间内实现晶体生长, 根据受限空间来塑造晶体形貌。如 Kim 等<sup>[9]</sup>在毛细微模塑基底上制备得到二维和三维聚合物晶体阵列; Zhang 等<sup>[10]</sup>在硅基底上获得不同形貌的太安(PETN)薄膜; Yang 等<sup>[11]</sup>在高定向热解石墨表面获得单分子片层的1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)。

因此, 如果能够在受限空间内实现 HMX 重结晶, 有望获得不同形貌不同取向的 HMX 晶体, 有利于 HMX 晶体各向异性的研究。

本研究采用缓慢蒸发结合空间受限的结晶方式研究 HMX 晶体的结晶形貌。选取毛细管和培养皿作为 HMX 受限结晶容器, 旨在通过不同的受限结晶生长环境, 制备获得不同形貌取向的 HMX 晶体。

### 2 实验过程

称取 4 mL 二甲基亚砜(DMSO), 放于干燥的三颈瓶中, 加入 2 g HMX 原料(样品编号为: HMX-1), 在搅拌条件下水浴加热至 60 °C 完全溶解。用滴管将 HMX 溶液缓慢注入温度相同的毛细管中, 放于 60 °C 烘箱中, 10 h 后自然降至室温, 制备得到样品 HMX-2。用滴管将 HMX 溶液平铺于温度相同的培养皿中, 控制溶液量使其刚好覆盖培养皿底部, 放于 60 °C 烘箱中, 10 h 后自然降至室温, 制备得到样品 HMX-3。

采用折光匹配显微镜观察样品 HMX-2 和 HMX-3 晶体形貌, 以二甲苯作为折光匹配液, 可有效消除毛细管壁对 HMX 晶体形貌的干扰。粉末 X-射线衍射仪(PXRD)对 HMX 晶型进行表征。

### 3 实验结果

HMX-2 晶体, 由毛细管中重结晶得到其直径为 1.0 mm 左右, 与毛细管内径相同, 不同旋转角度观察, 晶体均为明显的圆柱状, 如图 1 所示。

收稿日期: 2013-07-08; 修回日期: 2013-09-25

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金资助(2012A0302013)

作者简介: 蒋银禄(1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能晶体研究。e-mail: powerjyl1314@gmail.com

通信联系人: 孙杰(1972-), 男, 研究员, 主要从事炸药改性及性能研究。e-mail: zhuoshisun@163.com

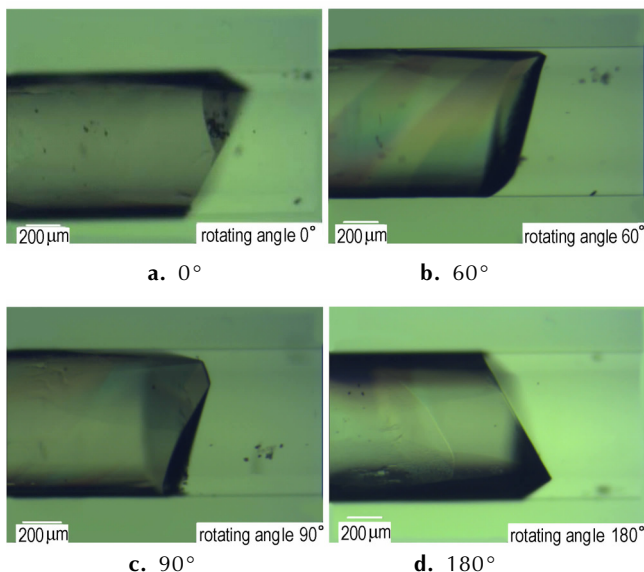


图1 毛细管受限结晶 HMX-2 不同旋转角度的光学显微图片  
**Fig. 1** Optical micrographs of HMX-2 obtained from capillary tube crystallization at different rotating angle

在培养皿底部结晶的 HMX-3 晶体,为尺寸较大的片状晶体,如图 2 所示。其中,培养皿中间部位为厚度 0.2 mm、宽 2.5 mm 左右的片状 HMX-3 晶体,如图 2a 所示;而培养皿边缘部位为厚度 1.5 mm、宽 3 mm 左右的 HMX-3 晶体,如图 2b 所示。

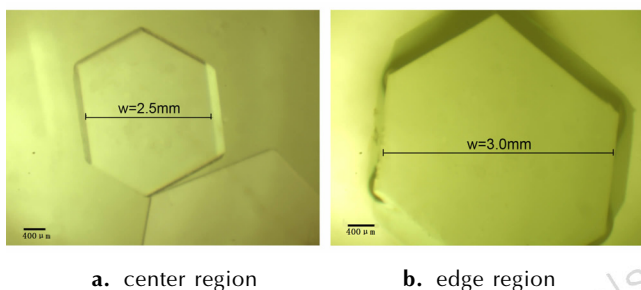


图2 培养皿中不同区域的 HMX-3 光学显微图片  
**Fig. 2** Optical micrographs of HMX-3 obtained from crystallization in the different regions of the petri dishes

毛细管中结晶的 HMX-2 晶体呈现为圆柱状,说明 HMX-2 晶体可根据其所处的圆柱形结晶空间生长(图 1)。培养皿中主要得到片状 HMX-3 晶体。培养皿底部中间高于边缘,造成中间部分液层较薄,获得较薄的片状 HMX-3 晶体(图 2a),而边缘部分液层较厚,得到的片状 HMX-3 晶体厚度较大(图 2b)。该现象证明液层厚度对 HMX 晶体形貌影响较大,结晶液层较厚时,晶体倾向于生成较厚的片状;而结晶液层较薄时,由于液面的限制,晶体将主要沿着水平方向生

长。由于 HMX 不同晶面生长速率的各向异性, HMX-3 晶体也表现出不同边长的片状。同时,控制晶体生长环境的温度,可有效调控溶剂蒸发速率,从而减少晶体缺陷的产生。

对 HMX-1、HMX-2、HMX-3 晶体进行 PXRD 测试,如图 3 所示。将三者图谱与  $\beta$ -HMX 的标准图谱(PDF 卡片: 042-1768)对照,证明均为  $\beta$ -HMX。从 XRD 图谱中可以看出,由受限生长得到的 HMX-2、HMX-3 均呈现出一组明显的特征衍射峰:(011)、(022)、(033),与 Gilks S E 等<sup>[12]</sup>报道的邻氯扁桃酸 XRD 图谱相似,表明(011)晶面为显露晶面。

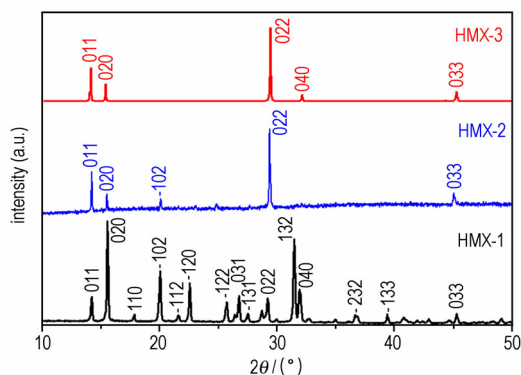


图3 三种重结晶 HMX 晶体 XRD 图谱  
**Fig. 3** PXRD patterns of three HMX by recrystallization

## 4 结论

采用受限结晶的方式获得了圆柱状和片状 HMX 晶体,表明 HMX 晶体具有受限生长的趋势。因此受限结晶可作为研究 HMX 晶体形貌的一种手段,其可为 HMX 晶体各向异性研究提供物质基础。同时受限结晶也可为炸药装药提供新的思路,在容器中直接进行 HMX 重结晶,不仅可获得需要的形貌,提高装药密度,还可提高装药的安全性。

### 参考文献:

- [1] Sivabalan R, Gore G M, Nair U R. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139: 199.
- [2] SONG X, WANG Y, AN C, et al. Dependence of particle morphology and size on the mechanical sensitivity and thermal stability of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159: 222-229.
- [3] Goldberg, Ilana G. Directed crystal growth and solid-state analysis of the secondary explosives RDX and HMX[D]. Washington, DC: Georgetown University, 2011.
- [4] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 等. HMX 晶体颗粒球形度的定量表征[J].

- 含能材料, 2006, 14(4): 280–282.
- XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Quantitative characterization of HMX particle sphericity[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 280–282.
- [5] XUE C, SUN J, KANG B, et al. The  $\beta$ - $\delta$ -phase transition and thermal expansion Octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 333–338.
- [6] 石一丁, 黄风雷.  $\beta$ -HMX 晶体单轴压缩及绝热压缩的分子动力学模拟[J]. 高压物理学报, 2010, 24(5): 326–332.  
SHI Yi-ding, HUANG Feng-lei. Molecular dynamics simulation of uniaxial and adiabatic compression of  $\beta$ -HMX crystal[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2010, 24(5): 326–332.
- [7] 黄玉成. HMX, TATB 基 PBX 沿不同晶面力学性能和结合能的理论研究[D]. 南京理工大学, 2005.  
HUANG Yu-cheng. Theory study on the mechanical properties and binding energies of PBX based on HMX and TATB along different surfaces[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005.
- [8] ZHANG C, JI C, LI H, et al. Occupancy model for predicting the crystal morphologies influenced by solvents and temperature, and its application to nitroamine explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 13(1): 282–290.
- [9] Kim E, Xia Y, Whitesides G M. Two-and three-dimensional crystallization of polymeric microspheres by micromolding in capillaries[J]. *Advanced Materials*, 1996, 8(3): 245–247.
- [10] Zhang G, Weeks B L. Surface morphology of organic thin films at various vapor flux[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(8): 2363–2366.
- [11] YANG G, HU H, ZHOU Y, et al. Synthesis of one-molecule-thick single-crystalline nanosheets of energetic material for high-sensitive force sensor[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2.
- [12] Gilks S E, Davey R J, Mughal R, et al. The crystallisation of 2-chloromandelic acid-solubility, formation of the metastable conglomerate and use of a non-aqueous emulsion to prepare an enantiomerically enriched product[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013.

## Crystal Growth of HMX in Restricted System

JIANG Yin-lu<sup>1, 2</sup>, XU Jin-jiang<sup>2</sup>, ZHANG Hao-bin<sup>2</sup>, LIU Yu<sup>2</sup>, SUN Jie<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The cylindrical and plate-like HMX crystals were prepared by the slow evaporated crystallization in the capillary tube and the petri dishes, respectively, and were characterized by optical microscope and powder x-ray diffraction (XRD). Results show both HMX crystals present the striking (011), (022), (033) peaks, which suggests the appearance of (011) face. It demonstrates that the restricted crystallization could be used as a method to control the HMX morphology.

**Key words:** physical chemistry; crystal;  $\beta$ -HMX; restricted crystallization; morphology

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.032