

文章编号:1006-9941(2005)02-0124-04

## 六硝基六氮杂异伍兹烷转晶工艺最新研究进展

欧育湘,刘进全,孟征,王艳飞

(北京理工大学材料科学与工程学院,北京 100081)

**摘要:**综述近五年六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)转晶工艺的最新进展,包括多种经改进的实验室转晶方法及工业装置的转晶工艺。详细说明了转晶的操作程序及条件,提出了多种可供 HNIW 转晶采用的溶剂、非溶剂和晶型改性剂,讨论了结晶工艺对  $\epsilon$ -HNIW 结晶质量的影响。

**关键词:**物理化学;六硝基六氮杂异伍兹烷;转晶;炸药

**中图分类号:**TQ564

**文献标识码:**A

### 1 引言

HNIW 在常温常压下存在四种晶型,通常硝解制得的是  $\alpha$ -HNIW、 $\gamma$ -HNIW 或二者的混合物,但实用的是  $\epsilon$ -HNIW,所以 HNIW 的制备包括一个转晶过程,即将硝解所得的 HNIW 转晶为  $\epsilon$ -HNIW<sup>[1~5]</sup>。

### 2 转晶的溶剂和非溶剂

HNIW 的转晶过程一般采用溶剂重结晶工艺实现。将硝解所得的 HNIW 溶于一种溶剂中,再往溶液中加入一种对 HNIW 不溶、但可与原溶剂互溶的另一种溶剂(这种溶剂可称为非溶剂)及少量  $\epsilon$ -HNIW 晶种(也可将 HNIW 溶液加入非溶剂中),使 HNIW 重新结晶析出。溶解 HNIW 的溶剂常为低分子量的极性溶剂如酯、酮、环醚等,包括乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃、甲基乙基酮等,但最常用的是乙酸乙酯。适宜的溶剂应易溶 HNIW(溶解度最好大于 20%),挥发性较低,且易与水形成较低沸点( $<90\text{ }^\circ\text{C}$ )的共沸物,但不与非溶剂形成共沸物,以便于蒸馏分离。非溶剂常为非极性溶剂,对 HNIW 的溶解度应小于 1%,沸点宜与溶剂相差  $20\text{ }^\circ\text{C}$  以上。溶剂与非溶剂之比一般为 1:3~1:5。该比例与转晶得率(析出的  $\epsilon$ -HNIW 量)密切相关。比例越小,得率越高(见图 1)<sup>[6]</sup>。非溶剂的密度宜小于  $1\text{ g/cm}^3$ ,以利分离。可用的非溶剂有石油醚、芳香烃(苯、甲苯、二甲苯)、低碳烷烃(己烷、庚烷、2,2,2-三甲基戊烷、辛烷)、脂环烷(环己烷)、氯代烃(氯仿,1,2-二氯乙烷、

溴苯)、乙醚、矿物油、硝酸酯(聚缩水甘油硝酸酯、三乙二醇二硝酸酯)及某些甲酸酯(甲酸苯酯、甲酸苄酯)等。有时,同时采用非溶剂及辅助非溶剂对转晶更为有利,特别适宜的辅助非溶剂是石蜡油。

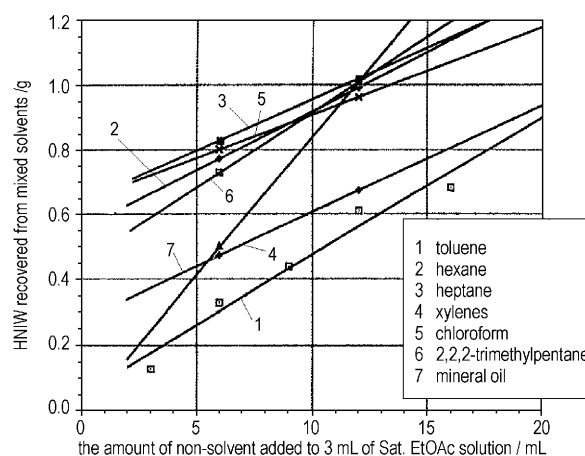


图1 非溶剂用量与  $\epsilon$ -HNIW 析晶量的关系

Fig. 1 Relation between the amount of non-solvent and the amount of HNIW recovered from mixed solvents

### 3 晶体粒度及形貌<sup>[7,8]</sup>

HNIW 重结晶转晶时,影响  $\epsilon$ -HNIW 质量的因素有成核速度、晶体成长速度、聚集情况等。重结晶溶液的过饱和度越高,所得结晶的粒度越细。重结晶时,一般应避免初级成核,而宜加入晶种,以便掌握晶核的形成及晶体的生长。HNIW 重结晶转晶时,如系令高温下形成的饱和溶液冷却析晶,则通过选择晶种的粒度,可使转晶所得  $\epsilon$ -HNIW 的粒径在  $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  之间;如系往 HNIW 饱和溶液中加入非溶剂析晶,则通过控制加入非溶剂的速度,可制得粒径为  $10\sim 150\text{ }\mu\text{m}$  的  $\epsilon$ -HNIW;如采用由 HNIW 溶液与非溶剂混合物中蒸发

收稿日期:2004-09-22;修回日期:2004-11-22

基金项目:总装预研基金资助(12060451867)

作者简介:欧育湘(1935-),男,教授,博士生导师,主要研究含能材料和阻燃材料的合成、工艺改进和应用。e-mail:yuxiangou@263.net

出溶剂的方法,则可制得小粒径,也可制得大粒径的 $\epsilon$ -HNIW。此时产品的粒径与晶种的类型、晶种的粒径、蒸发速度及混合溶液的过饱和度有关。如欲制得极细的 $\epsilon$ -HNIW(粒径 $<10\ \mu\text{m}$ ),可采用研磨的方法。

制造粒径范围为 $50\sim 150\ \mu\text{m}$ 的 $\epsilon$ -HNIW时,采用粒径较大、且粒径分布范围比较窄的晶种即可实现,因为这种晶种不含可作为结晶中心的极细的HNIW晶粒,所以对制备大结晶 $\epsilon$ -HNIW十分有效。

重结晶时的温度过高及溶液中的水含量过多, $\epsilon$ -HNIW中会混有其他晶型的HNIW。例如,当结晶温度高于 $70\ ^\circ\text{C}$ 时, $\epsilon$ -HNIW可能会转变成 $\gamma$ -HNIW;当溶液中含水时,可能会使结晶中含 $0.5\ \text{mol H}_2\text{O/mol HNIW}$ 。

关于HNIW重结晶的溶剂,对制备粒径为 $10\sim 150\ \mu\text{m}$ 的 $\epsilon$ -HNIW,最好是酮、酯及芳香族溶剂。

对HNIW重结晶的研究,大都旨在了解HNIW的结晶形态(外形、晶体内部缺陷等)、结晶粒度、晶体化学纯度、晶型纯度与所用重结晶系统的关系,以制造机械感度较低的 $\epsilon$ -HNIW。

#### 4 实验室转晶<sup>[9-11]</sup>

实验室对HNIW转晶时,通常是在一定温度下将HNIW溶于约两倍量(质量比)的乙酸乙酯中,再向形成的溶液中,搅拌、滴加为溶剂量 $3\sim 5$ 倍(体积比)的非溶剂,令 $\epsilon$ -HNIW结晶析出。例如,将 $50\ \text{g}\ \gamma$ -HNIW在室温下溶于 $110\ \text{g}$ 乙酸乙酯中,再在搅拌下往所形成的溶液中滴加庚烷,加料速度 $10\sim 30\ \text{mL/min}$ ,搅拌速度以不使溶液表面被扰动为宜。加入 $75\ \text{mL}$ 庚烷后,溶液开始显混浊;加入 $200\ \text{mL}$ 后,溶液完全变混浊。在溶液开始显混浊时,加少量 $\epsilon$ -HNIW作为晶种。继续往溶液中滴加庚烷,溶液中结晶析出的HNIW也逐渐增多。加完庚烷后,再继续搅拌物料一定时间,以使转晶完全。过程系在室温下进行,不必加热,也不必冷却。以这种方法转晶时,转晶得率主要取决于非溶剂的加入量及非溶剂对HNIW的溶解度,当非溶剂为溶剂量的 $4\sim 5$ 倍(体积),且非溶剂几乎不溶HNIW时,得率可达 $95\%$ 左右。

如果对上述转晶过程,系先将所得的HNIW溶液蒸浓,再将浓溶液加入至非溶剂中析出 $\epsilon$ -HNIW,则结晶不易粘附于玻璃器壁。例如,将 $50\ \text{g}$ 干 $\gamma$ -HNIW溶于 $110\ \text{g}$ 乙酸乙酯所形成的溶液,用旋转蒸发器在减压下 $50\ ^\circ\text{C}$ 左右蒸浓,令乙酸乙酯蒸出 $45\ \text{g}$ 左右,再在搅拌下将浓溶液加入至 $500\ \text{mL}$ 庚烷中,过滤可得 $\epsilon$ -HNIW $40\ \text{g}$ ,得率 $80\%$ ;如庚烷量增至 $1000\ \text{mL}$ ,则

可得 $\epsilon$ -HNIW $49\ \text{g}$ ,得率 $98\%$ 。

还有一种转晶程序,即将HNIW溶于溶剂与非溶剂的混合物中(但后者的沸点常远高前者),再将溶液中的溶剂全部蒸出,这时也能析出 $\epsilon$ -HNIW。例如,将 $30\ \text{g}\ \gamma$ -HNIW溶于 $200\ \text{g}$ 乙酸乙酯和 $120\ \text{g}$ 聚缩水甘油硝酸酯(PGN)混合溶剂中(溶解温度为 $45\ ^\circ\text{C}$ ),形成均相溶液。在减压及 $45\ ^\circ\text{C}$ 下,将溶液中的 $60\ \text{g}$ 乙酸乙酯在约 $60\ \text{min}$ 内蒸出,此时往溶液中加入少量 $\epsilon$ -HNIW(平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ )晶种。继续蒸馏,约在 $60\ \text{min}$ 内将全部乙酸乙酯蒸出,而只余下PGN。往蒸馏剩余物中加入适量二氯甲烷以冲稀PGN,过滤出HNIW,用二氯甲烷洗涤,得到 $\epsilon$ -HNIW。以PGN为非溶剂、按上述方法得到的 $\epsilon$ -HNIW结晶表面光滑,外形规整,撞击感度较低。

如果采用乙酸乙酯与醋酸的混合溶液作为溶剂以溶解HNIW,则 $\epsilon$ -HNIW形成的速度增快,例如,将 $1\ \text{g}\ \gamma$ -HNIW溶于 $1\ \text{mL}$ 乙酸及 $4\ \text{mL}$ 乙酸乙酯形成的混合液中,往此溶液中先加入 $0.030\ \text{g}\ \epsilon$ -HNIW作为晶种,再滴加 $24\ \text{mL}$ 己烷,析出固体。将形成的固体悬浮液再搅拌 $30\ \text{min}$ ,即可得 $\epsilon$ -HNIW,得率几近 $100\%$ 。如果不用醋酸,而只用乙酸乙酯溶解 $\gamma$ -HNIW,则即使在加入己烷沉淀出固体后,还需再搅拌较长时间后才能得到 $\epsilon$ -HNIW。醋酸的存在,可在转晶介质中形成高质量的 $\epsilon$ -HNIW。

#### 5 工业装置转晶<sup>[6]</sup>

一种使 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -HNIW或者混晶物转晶为 $\epsilon$ -HNIW的流程示于图2。在该系统中,将含水HNIW(S3)、水(S2)和乙酸乙酯(S4)三者加入溶解器2中,形成溶液。随后,往HNIW溶液中加入碱,以除去溶液中的微量残酸。除酸后,水层的pH应调至大于7。因为如果 $\epsilon$ -HNIW晶粒中含酸,会增大 $\epsilon$ -HNIW的撞击感度及摩擦感度。

HNIW在溶解器中溶解后,形成的溶液(S7)送入第一个液析器3,并在此分成两层,上层为水相,以废水流(S8)弃之;下层溶有HNIW的有机相(S9)送入干燥塔4。在4中,将溶液蒸馏,馏出物为乙酸乙酯-水共沸液。蒸馏后留于干燥塔4中的是几乎不含水的HNIW的乙酸乙酯溶液。因为如欲制得高密度的 $\epsilon$ -HNIW,结晶介质中的含水量应低于 $1.5\%$ 。如果含水量过高,则易形成 $\alpha$ -HNIW或混晶产物。在采用蒸出乙酸乙酯-水共沸液以使HNIW溶液除水时,应尽量减少乙酸乙酯的蒸出,如乙酸乙酯蒸出过多,则

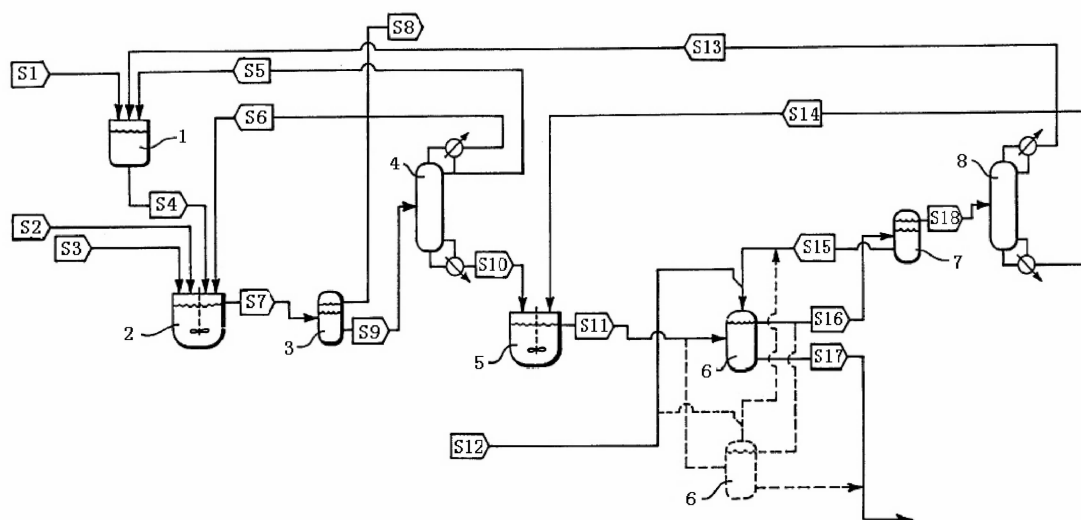


图2  $\alpha$ - $\gamma$ -HNIW 或两者混合物转晶为  $\epsilon$ -HNIW 的流程

1—乙酸乙酯贮槽, 2—溶解器, 3—第一滗析器, 4—干燥塔, 5—结晶器, 6— $\epsilon$ -HNIW 回收槽, 7—第二滗析器, 8—溶剂分离塔

Fig. 2 Scheme of crystal transition system from  $\alpha$ - $\gamma$ -HNIW or the mixture of the two to  $\epsilon$ -HNIW

1—ethyl acetate, 2—dissolver, 3—first decanter, 4—dryer, 5—crystallizer,

6—HNIW recovery tank, 7—second decanter, 8—solvent separator

HNIW 可能在干燥塔中析出。最好采用减压、低温蒸馏, 其具体的操作条件则可随蒸馏塔高及回流比而定, 但以达到 HNIW 溶液中所允许的水含量而定。对图 2 所示的系统, 塔顶温度约  $43.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 压力约  $34.5\text{ kPa}$ , 塔底温度约  $52.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 压力约  $36.5\text{ kPa}$ , 塔高约  $6.67\text{ m}$ , 塔板 15 块。含水的 HNIW 溶液 (S9) 从塔顶数起的第二块塔板加入, 回流比 (摩尔) 为 4.4。由干燥塔顶得到的冷凝液为两相, 富水相 (S6) 重新送回溶解器 2, 乙酸乙酯相 (S5) 送入贮槽 1。由干燥塔流出的几乎不含水的 HNIW 乙酸乙酯溶液 (S10) 流入结晶器 5。在 5 中, 加入  $\epsilon$ -HNIW 晶种和非溶剂甲苯而使 HNIW 结晶析出。在结晶器中形成的含  $\epsilon$ -HNIW 的浆状物 (S11) 流入 HNIW 回收槽 6, 往回收槽中加入水 (S15), 并将 HNIW 与溶剂分离。水与 HNIW 的体积比不宜大于 3, 最好是约 1。加入适量的水, 有利 HNIW 贮存及运输的安全, 但加水过多则造成以后除水的麻烦。由回收槽分离出 HNIW 后的液体是乙酸乙酯-甲苯-水三者的混合物 (S16), 此混合物送入第二个滗析器 7, 在此使极性的水相与非极性的结晶母液分离。由回收槽分出的含水  $\epsilon$ -HNIW (S17) 送往贮存。结晶系统最好装有两个平行操作的 HNIW 回收槽, 以交替使用。如果一个回收槽用于回收 HNIW, 则另一个回收槽可用于贮存含水 HNIW。

在第二个滗析器 (7) 中, 分离出的水相 (S15) 流回 HNIW 回收槽 6, 有机相 (S18) 送入溶剂分离塔 8, 在此

将乙酸乙酯 (S13) 和甲苯 (S14) 分离蒸出, 两者均可循环使用。在图 2 所示的系统中, 采用常压蒸馏, 塔顶温度  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 塔底  $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 塔高  $6.67\text{ m}$ , 15 块塔板, 物流 (S18) 由塔顶数起的第 12 块塔板加入, 回流比 (摩尔) 约 5。由分离塔底得到的甲苯 (S14) 送入结晶器 5, 由分离塔顶得到的乙酸乙酯 (S13) 送入乙酸乙酯贮槽 1。图 2 所示的结晶系统, 除了排放废水 (S8) 外, 其物料是闭路循环的, 但为了保持整个结晶系统的物料平衡, 必须补加少量乙酸乙酯 (S1) 和水 (S12),

## 6 结 语

由硝解制得的  $\alpha$ -HNIW 或  $\gamma$ -HNIW 或二者的混合物, 均可通过重结晶转变为符合实用要求的  $\epsilon$ -HNIW, 得率一般为  $90\% \sim 98\%$ 。为获得粒度及形貌均满意的产品, 宜合理选用溶剂及非溶剂, 控制成核速度及晶体生长速度, 同时宜加入适宜的晶种。

### 参考文献:

- [1] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展 (3)——六硝基六氮杂异伍兹烷晶型研究[J]. 含能材料, 1999, 7(2): 49-52.  
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzitane (3) studies on polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Hanneng Cailiao*, 1999, 7(2): 49-52.
- [2] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶型的晶体结构[J]. 火炸药学报, 1998, 4: 41-43.

- OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal structure of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitanate [J]. *Huozhayao Xuebao*, 1998, 4: 41 ~ 43.
- [3] 王建龙, 欧育湘, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷多晶型物的远红外及激光拉曼光谱 [J]. *含能材料*, 2003, 11 (3): 144 ~ 147.
- WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, et al. The FIR and LR spectra of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitanate [J]. *Hanneng Cailiao*, 2003, 11 (3): 144 ~ 147.
- [4] 贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成与表征 [D]. 北京: 北京理工大学, 1997.
- JIA Hui-ping. Synthesis and characterization of hexanitrohexaazaisowurtzitanate [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1997.
- [5] 徐永江. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成、转晶及性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2000.
- XU Yong-jiang. Studies on synthesis, crystal transition and performance of hexanitrohexaazaisowurtzitanate [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2000.
- [6] Johnston H E, Wardle R B. Process of Crystallizing 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [ 5. 0. 0. <sup>5,9</sup>0<sup>3,11</sup> ] dodecane [ P ]. US 5,874,574, 1999.
- [7] Golfier M, Graindorge H, Longevialle Y, et al. New Energetic Molecules and Their Applications in Energetic Materials [ A ]. 29th Int. Annu. Conf. ICT [ C ], Karlsruhe, Germany. 1998: 3-1 ~ 3-18.
- [8] Bouma R H, Duvalois W, Heijden A E D M van der, et al. Characterization of a Commercial Grade CL-20 [ A ]. 31th Int. Annu. Conf. ICT [ C ], Karlsruhe, Germany. 2000: 105-1 ~ 105-9.
- [9] Scott H R. Crystallization of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [ 5. 0. 0. <sup>5,9</sup>0<sup>3,11</sup> ]-dodecane [ P ]. EP 1327633, 2003.
- [10] Sanderson A J, Hamilton R S, Warner K F. Crystallization of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [ 5. 0. 0. <sup>5,9</sup>0<sup>3,11</sup> ] dodecane [ P ]. US 6,350,871 B1, 2002.
- [11] Dudda R G, Dave P R. Processes and Compositions for Nitration of N-substituted isowurtzitanate Compounds with Concentrated Nitric Acid at Elevated Temperatures to form HNIW and Recovery of Gamma HNIW with High Yields and Purities [ P ]. US 6,015,898, 2000.

## Recent Development on Crystal Transition Technology of Hexanitrohexaazaisowurtzitanate

OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, MENG Zheng, WANG Yan-fei

(School of Science of Materials and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The development of crystal transition technology for HNIW in the last five years is reviewed, including the modified procedures in the laboratories and the industrial process for HNIW's crystal transitions. The solvents, non-solvents, modifiers and the detailed technological conditions for HNIW's crystal transition are all described. The effects of various technological parameters on crystal quality are discussed.

**Key words:** physical chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitanate; crystal transition; explosive

(上接 114 页)

## Study on Thermal Stability of PBX-HKF by Accelerating Rate Calorimeter

WANG Zhi-xin<sup>1,2</sup>, LI Guo-xin<sup>1</sup>, LAO Yun-liang<sup>1</sup>, LI Hao<sup>2</sup>

(1. LAB of Prevent and Control of Explosion Disaster, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. PLA Military Representative Office in No. 474 Factory, Fushun 113003, China)

**Abstract:** The thermal stability of a new plastic bonded explosive PBX-HKF composed of main explosives (HMX and potassium picrate), plasticizer and binder, has been studied by an accelerating rate calorimeter. The curves of thermal decomposition temperature and pressure versus time, self-heating rate and pressure versus temperature were obtained. According to adiabatic theory, the activation energy  $E_a = 337.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and pre-exponential factor  $9.32 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  are obtained. The decomposition history and safety of PBX-HKF were analysed. It is indicated that the new plastic bonded explosive possesses very good.

**Key words:** physical chemistry; accelerating rate calorimeter (ARC); plastic bonded explosive; thermal decomposition; activation energy