

文章编号: 1006-9941(2011)03-0299-06

# HNS-IV 的制备及粒径、形貌控制

尚 雁, 叶志虎, 王友兵, 李亚南, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 采用溶剂-非溶剂重结晶方法制备了超细六硝基芪(HNS-IV), 研究了溶解溶剂、非溶剂、洗涤溶剂及干燥方式对 HNS-IV 粒径及形貌的影响。采用扫描电镜和激光粒度对 HNS-IV 晶体的形貌、粒径进行了分析。结果表明, 较适宜的溶剂为 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶解溶剂,  $H_2O$  非溶剂,  $CH_3OH$  洗涤溶剂; 较适宜的干燥方式为室温下真空干燥 48 h。通过控制温度、溶剂用量、非溶剂用量、表面活性剂用量、干燥方式, 可调节产品粒径, 得到粒径为  $0.5 \sim 1.0 \mu m$ , 晶貌较好的 HNS-IV 粉末。

**关键词:** 物理化学; 超细六硝基芪(HNS-IV); 溶剂-非溶剂法; 粒径; 晶形

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.013

## 1 引言

六硝基芪(HNS)为性能优异的耐热炸药<sup>[1]</sup>, 主要用于航空航天、火工品以及石油射孔弹。HNS-IV<sup>[2-3]</sup>即超细 HNS, 比表面积介于  $5.0 \sim 25.0 m^2 \cdot g^{-1}$ , 具有很好的冲击波感度、机械感度和静电感度, 对短脉冲敏感, 既安全又易于起爆。

HNS 的细化主要有机械研磨法、气流粉碎法、超临界流体重结晶法、溶剂-非溶剂法、微乳状液法等<sup>[4-12]</sup>, 其中溶剂-非溶剂法具有工艺简单、反应易控制、所得粉体纯度高、粒度分布范围小、性能良好等优势<sup>[4]</sup>, 但目前的研究主要倾向于粒径的极端化, 缺少实用匹配性, 导致科研应用脱节, 不能有效转化为生产。

在航天导爆索中, 颗粒度与分布会直接影响定容装药过程中的流延性、堆积密度和机械强度。根据某重点航天型号项目的应用研究结果, 爆索中 HNS 颗粒粒度过小或过大都不利于定容装药, 即粒径并非越小越好, 较好的粒径范围是  $0.5 \sim 1.0 \mu m$  (或比表面积  $10.0 \sim 20.0 m^2 \cdot g^{-1}$ )。Waschl<sup>[5]</sup>和只永发<sup>[6]</sup>的研究均表明, HNS 在比表面积  $10.0 \sim 20.0 m^2 \cdot g^{-1}$  时, 冲击波感度最高, 仅为 28%。同时, 晶体形态及其完美度对 HNS 的定容装药和爆炸性能也有较大影响。因此研究 HNS 粒度、晶形控制技术, 制备适用于冲击

片雷管和导爆索的 HNS-IV 对加强和拓宽 HNS 的应用领域具有重要意义。

本文采用溶剂-非溶剂法, 通过研究溶剂、非溶剂、洗涤溶剂、后处理方式及各工艺条件对 HNS-IV 制备过程中 HNS 粒度及分布、形貌的影响, 获得了平均粒径为  $0.5 \sim 1.0 \mu m$ 、形貌规整的 HNS-IV 颗粒。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

精制 HNS-II, 自制; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水甲醇、1,4-二氧六环( $C_4H_8O_2$ )、烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10), 分析纯, 成都市科龙市化工厂; 98%浓硝酸。

实验室高剪切混合乳化机, 转数范围为  $1 \sim 10000 r \cdot min^{-1}$ , 山东省莱州市化工机械厂; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S, 陕西奥新电子科技有限公司; 扫描电子显微镜, JSM 5800, 日本电子公司(JEOL Ltd.); 激光粒度仪, Mastersizer 2000, 英国马尔文有限公司(Malvern Instruments Ltd.)。

### 2.2 重结晶样品制备

称取 5 g 精制 HNS-II 加入溶剂中,  $100 \text{ }^\circ C$  加热溶解。  $6000 r \cdot min^{-1}$  高速搅拌下, 缓慢将该 HNS 热溶液加入到低温非溶剂中, 加入表面活性剂 OP-10 搅拌 10 min, 得 HNS 结晶液。物料比 HNS/溶剂/非溶剂 = 1/30/300 (g/mL/mL)。真空抽滤, 洗涤, 干燥, 得黄色 HNS-IV 晶体。对比不同溶剂及干燥方式的 HNS 重结晶的影响, 实验流程如图 1 所示。

收稿日期: 2010-07-07; 修回日期: 2010-08-13

作者简介: 尚雁(1984-), 女, 助理工程师, 主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail: yanxjtu@yahoo.com.cn

## 2.3 性能表征

通过扫描电镜分析了所得晶体的形貌,用纳米激光粒度仪测定晶体粒度及粒径分布见图2。实验得到表面光滑、形貌较规整的针状、棒状或片状晶体,平均粒径为0.5~1.0 μm、分布较窄。

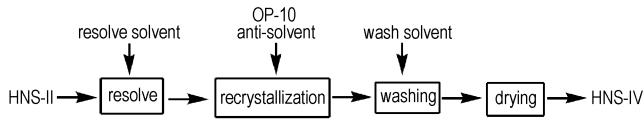


图1 实验流程图

Fig.1 Schematic diagram of the recrystallization procedure

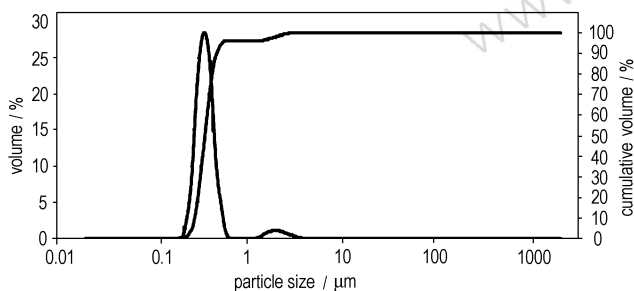


图2 HNS-IV 激光粒度分析图

Fig.2 Particle size and size distribution of HNS-IV

## 3 结果与讨论

### 3.1 溶剂的影响

分别以 DMF、二甲基亚砜 (DMSO) 与  $\text{HNO}_3$  为溶解溶剂,以  $\text{H}_2\text{O}$  为非溶剂, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$  为洗涤溶剂,空气干燥,制备 HNS-IV,结果见表1及图3。

实验结果表明,以  $\text{HNO}_3$  为溶剂,制得的 HNS 为方形层状结晶(图3a),平均粒径较小,并有纳米级小颗粒产生;以 DMF 为溶剂,所得 HNS-IV 平均粒径小、分布窄,为表面光滑、均匀的长棒状结晶(图3b)。这是因为,在晶体生长过程中,HNS晶体各个面族的

显露受溶剂的影响非常敏感,溶质 HNS、溶剂 HNS 与溶解溶剂、溶质和晶体表面之间的相互作用,直接影响了 HNS 生长基元往界面上叠合的难易程度和叠合效率,导致 HNS 晶体由于溶剂的种类不同,形态变化多端: $\text{HNO}_3$  为溶剂时,晶体的正、负极面的生长速率均很缓慢,差异甚小,导致晶体呈现片状;DMF 为溶剂时,晶体正、负极面生长速率都较快,呈长棒状。

以  $\text{HNO}_3$  为溶剂所得的片状 HNS 晶体,在压药过程中容易破碎,且酸性溶剂在产品中的残留物易造成雷管壳腐蚀的情形,应用性能不好;以 DMSO 为溶剂重结晶所得 HNS(图3c)尽管晶体形状与 DMF 类似,但是其对 HNS 溶解度较小,单位质量耗费溶剂量较大。因此选择 DMF 为重结晶溶剂。

### 3.2 非溶剂的影响

以 DMF 为溶剂, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$  为洗涤溶剂,空气干燥,制备 HNS-IV。结果见表2和图4。

表1 溶剂对 HNS-IV 粒径的影响

Table 1 Effects of different solvents on particle size of HNS

solvent	average particle size/ $\mu\text{m}$
dimethylformamide (DMF)	0.601
concentrated nitric acid ( $\text{HNO}_3$ )	0.790
dimethyl sulfoxide (DMSO)	0.910

表2 非溶剂对 HNS-IV 粒径的影响

Table 2 Effects of different anti-solvents on particle size of HNS

anti-solvent	average particle size/ $\mu\text{m}$
$\text{H}_2\text{O}$	0.601
methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )	9.198
1, 4-dioxane ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ )	5.000
$\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$	1.140
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$	2.950

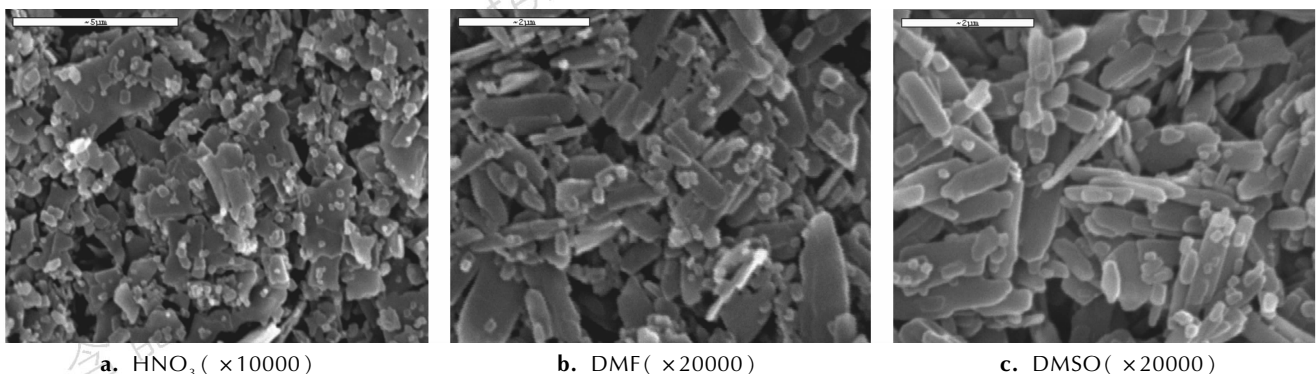


图3 溶剂对 HNS-IV 晶体形貌的影响

Fig.3 SEM photographs of HNS recrystallized from different solvents

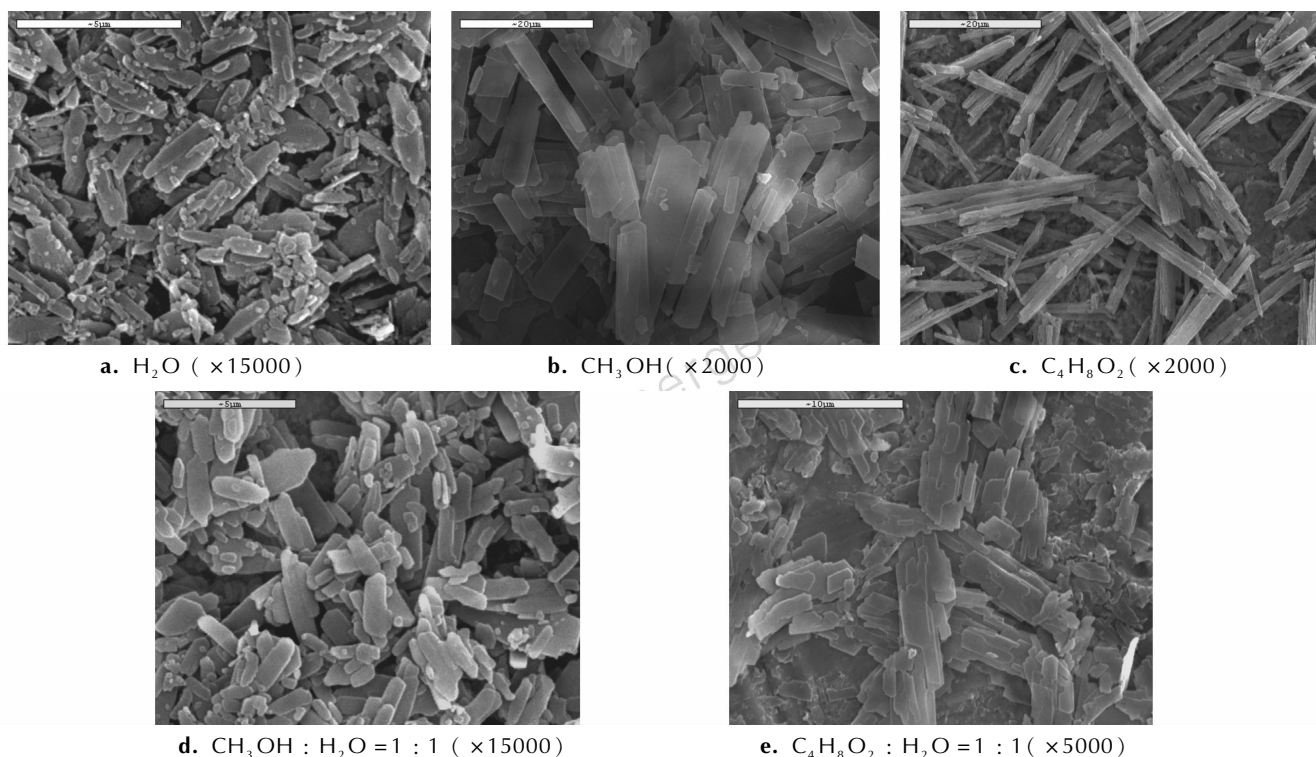


图4 非溶剂对 HNS-IV 晶体形貌的影响

Fig.4 SEM photographs of HNS recrystallized from different anti-solvents

实验结果表明,以纯  $\text{CH}_3\text{OH}$  为非溶剂所得晶体(图 4b),粒度较大,晶形为薄板状,棱角明显,透明度较高;以纯  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  为非溶剂所得晶体粒度较大(图 4c),颗粒较分散,晶形为长针状; $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1$  为非溶剂所得晶体(图 4d)粒度较小、分布较窄,晶体趋于长棒状,表面较光滑,聚晶较少; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1$  为非溶剂时(图 4e),平均粒径较纯  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  时小,但存在聚晶现象;以  $\text{H}_2\text{O}$  为非溶剂所得晶体(图 4a)平均粒径最小、分布较均匀,晶形为短棒状。 $\text{H}_2\text{O}$  作为非溶剂所得晶体粒度小且价廉易得,是适宜的非溶剂。

### 3.3 洗涤溶剂

起始原料为结晶液中的 HNS 原生粒子(图 5a),在用  $\text{H}_2\text{O}$  洗涤、抽滤三次后,用不同洗涤溶剂进行洗涤,实验结果见表 3 和图 5。

实验结果表明,以  $\text{CH}_3\text{OH}$  为洗涤溶剂,所得粒子为短棒状结晶(图 5b),边角较光滑,平均粒径较小、分布较窄;以  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  为洗涤溶剂,所得粒子为长棒状结晶(图 5c),粒径非常大,是  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  与 HNS 粒子络合所致; $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  洗涤后再用  $\text{CH}_3\text{OH}$  洗涤(图 5d),使形成的络合物分解,粒径减小。

### 3.4 干燥方式

起始原料为未干燥的 HNS 粒子,空气干燥、真空干燥采用室温( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ),烘干温度设定为  $65\text{ }^\circ\text{C}$ ,以便除去产品中的水分和残留溶剂,实验结果见表 4 和图 6。

表 3 洗涤溶剂对 HNS-IV 粒径的影响

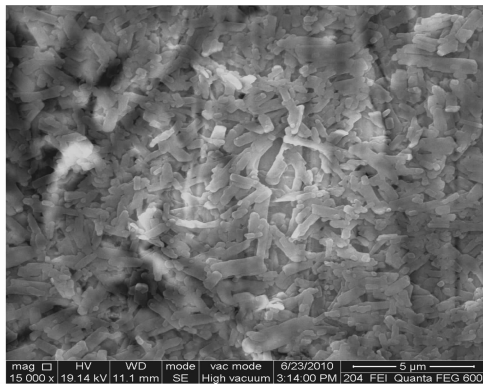
Table 3 Effects of different wash solvents on particle size of HNS

wash solvent	average particle size/ $\mu\text{m}$
HNS original particles	0.407
$\text{CH}_3\text{OH}$	0.601
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	11.149
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{-CH}_3\text{OH}$	3.379

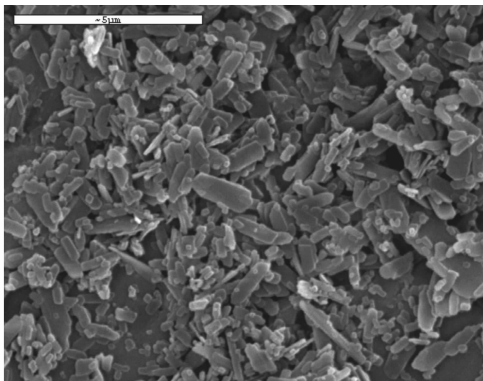
表 4 干燥方式对 HNS-IV 粒径的影响

Table 4 Effects of different drying methods on particle size of HNS

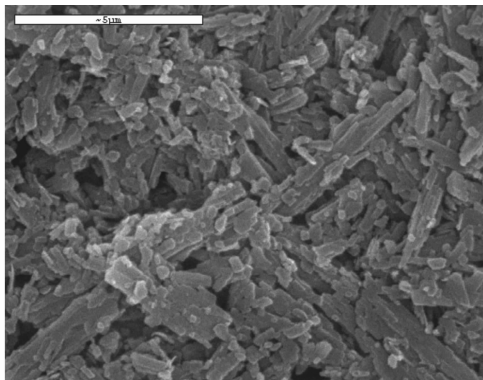
drying method	average particle size/ $\mu\text{m}$
HNS original particles	0.407
$20\text{ }^\circ\text{C}$ in air, 48 h	0.714
$20\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuum, 48 h	0.556
$65\text{ }^\circ\text{C}$ , 8 h	2.108



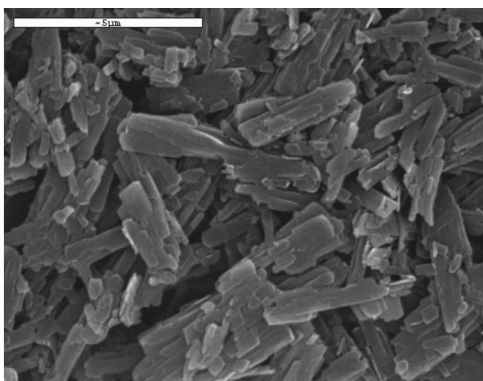
a. HNS original particles ( ×15000)



b. CH<sub>3</sub>OH ( ×15000)



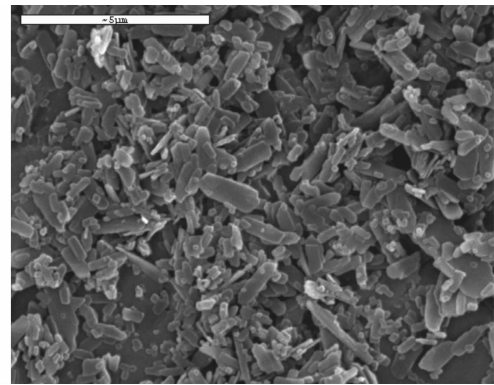
c. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> ( ×15000)



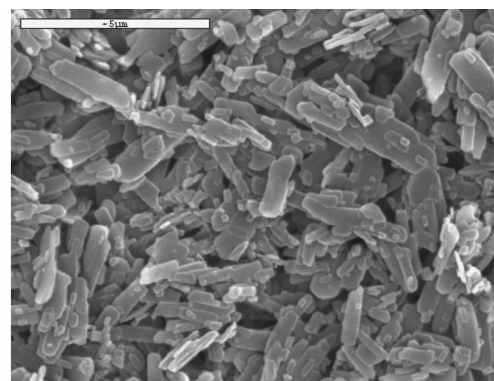
d. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH ( ×15000)

图5 洗涤溶剂对 HNS-IV 晶体形貌的影响

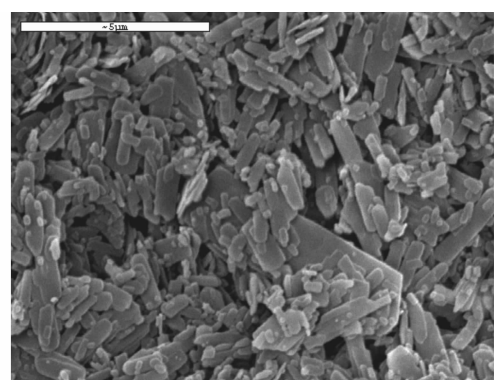
Fig.5 SEM photographs of HNS recrystallized from different wash solvents



a. 20 °C in air,48 h ( ×15000)



b. 20 °C in vacuum,48 h ( ×15000)



c. 65 °C,8 h ( ×15000)

图6 干燥方式对 HNS-IV 晶体形貌的影响

Fig.6 SEM photographs of HNS prepared by different drying methods

实验结果表明,空气干燥(图 6a)和真空干燥(图 6b)所得的 HNS-IV,颗粒并无团聚现象,而烘干所得 HNS-IV(图 6c)、粒子团聚较为明显,并有大块未破碎板状粒子。粒度检测结果表明,真空干燥与空气干燥所得粒子的粒径分布均较窄;真空干燥所得晶体平均粒径最小,空气干燥次之,这可能是因为室温下颗粒表面能相对较低,不易团聚;烘干尽管耗时较短、可以尽快得到产品,但所得粒子较大、分布较宽,这可能是因为提高温度后超细颗粒表面能增大,表面上吸附的水

分子生成氢键而桥接,形成新聚集的二次粒子,从而降低其表面能以进入较稳定状态。可见,干燥技术和工艺条件对颗粒的大小、聚集状态有显著影响,但基本不影响 HNS-IV 晶形。

### 3.5 反应温度

在物料比 HNS/溶剂 DMF/非溶剂 H<sub>2</sub>O = 1/30/300 (g/mL/mL), OP-10 用量 3 g, 室温真空干燥 48 h 的条件下,考察了温度对 HNS-IV 粒径的影响,结果见表 5。

实验结果表明,温度越高,所得粒子越小。溶解过程中,温度过高(如 120 °C)时 DMF 会发生分解;温度过低(如 70 °C)时 HNS 容易析出,导致结晶粒子过大。因此,适宜温度范围为 90 ~ 110 °C。可通过调节温度,使粒径在 0.5 ~ 1.0 μm 范围内可控。

表 5 反应温度对 HNS-IV 粒径的影响

Table 5 Effect of temperature on particle size of HNS

temperature /°C	70	80	90	100	110	120
average particle size /μm	3.741	0.924	0.687	0.647	0.581	0.502

### 3.6 溶剂用量

在反应温度 100 °C,物料比 HNS/非溶剂 H<sub>2</sub>O = 1/300 (g/mL), OP-10 用量 3 g, 室温真空干燥 48 h 的条件下,考察了溶剂用量对 HNS-IV 粒径的影响,结果见表 6。

实验结果表明,HNS 浓度越低,颗粒的平均粒径越小,这可能是溶液浓度在一定程度上影响了溶液的表面能,使表面积变小,从而影响颗粒的粒径与形貌。但考虑到溶剂用量增大将延长抽滤时间,故适宜的 HNS 浓度范围为 HNS/溶剂 = 1/30 ~ 1/50 (g/mL)。

表 6 溶剂用量对 HNS-IV 粒径的影响

Table 6 Effect of solvent amount on particle size of HNS

HNS/mL · g <sup>-1</sup>	20	25	30	40	50
average particle size /μm	3.700	1.350	0.647	0.525	0.575

### 3.7 非溶剂用量

在反应温度 100 °C,物料比 HNS/溶剂 DMF = 1/30 (g/mL), OP-10 用量 3 g, 室温真空干燥 48 h 的条件下,考察了非溶剂用量对 HNS-IV 粒径的影响,结果见表 7。

实验结果表明,水量增大有利于平均粒径的减小,

这是因为水量较少时,单位体积粒子密度增加导致粒子间碰撞、晶粒团聚机会增加;但水量过大时,尽管原生粒子较小,可由于抽滤速度非常慢,使得粒子在抽滤过程中产生团聚,所以粒度增大。故适宜的非溶剂用量范围在 HNS/非溶剂 DMF = 1/150 ~ 1/300 (g/mL)。

表 7 非溶剂用量对 HNS-IV 粒径的影响

Table 7 Effect of anti-solvent amount on particle size of HNS

HNS /mL · g <sup>-1</sup>	100	150	200	250	300	350
average particle size /μm	1.781	0.803	0.601	0.578	0.647	0.662

### 3.8 表面活性剂用量

在反应温度 100 °C,物料比 HNS/溶剂 DMF/非溶剂 H<sub>2</sub>O = 1/30/300 (g/mL/mL), 室温真空干燥 48 h 的条件下,考察了表面活性剂 OP-10 用量对 HNS-IV 粒径的影响,结果见表 8。

实验结果表明,加入表面活性剂可有效降低粒径。这说明表面活性剂降低了结晶液的表面张力:表面活性剂吸附在 HNS 晶体表面,破坏了固体颗粒间的内聚力,进入固体微粒之间,变成微小的质点而分散于水中,阻碍了晶体的正常成长。此外,加入量不同,细化产品的粒径也不同,用量增加,粒径减小,但 OP-10 用量过多时,会增加洗涤难度。适宜的 OP-10 用量范围为 3 ~ 5 g。

表 8 OP-10 用量对 HNS-IV 粒径的影响

Table 8 Effect of OP-10 amount on particle size of HNS

OP-10 amount/g	0	1	3	5	7	9
average particle size /μm	1.43	0.924	0.647	0.476	0.612	0.797

## 4 结论

采用溶剂-非溶剂重结晶方法制备了超细 HNS-IV,研究了溶剂及后处理方式对 HNS 晶体形貌及粒径的影响。

- (1) 最佳溶剂为 DMF。以 DMF 为溶剂,粒径分布窄,晶形为表面光滑、均匀的长棒。
- (2) 最佳非溶剂为 H<sub>2</sub>O。以 H<sub>2</sub>O 为非溶剂所得粒径分布较均匀,晶形为短棒状。
- (3) 最佳洗涤溶剂为 CH<sub>3</sub>OH。以 CH<sub>3</sub>OH 为洗涤溶剂,粒径分布较窄、晶形为边角较光滑的短棒。
- (4) 干燥方式主要影响团聚程度,基本不影响

HNS-IV 晶形。最佳干燥方式为真空干燥 48 h。

(5) 通过控制温度、溶剂用量、非溶剂用量、表面活性剂用量、干燥方式,可制得晶貌较好的 HNS-IV 粉末,并使粒度在 0.5 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  范围内可调。

#### 参考文献:

- [1] 吕春绪. 耐热硝基芳烃化学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2000.  
Lü Chun-xu. Heat-resistant Nitromatics Chemistry[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2000.
- [2] MIL - E - 82903. Military specification explosive HNS-IV[S]. 1994. 12. 30.
- [3] MIL - E - 1316E. Fuze safety design criteria[S]. 1998.
- [4] 刘志建. 超细材料与超细炸药技术[J]. 火炸药, 1995, 18(4): 37 - 40.  
LIU Zhi-jian. Ultra-fine material and ultra-fine explosive technology[J]. *Explosives & Propellants(Quarterly)*, 1995, 18(4): 37 - 40.
- [5] Waschl J, Richardson D. Effect of specific surface area on the sensitivity of hexanitrostilbene to flyer plate impact[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991(9): 269 - 282.
- [6] 只永发, 邓志国, 聂福德. 炸药颗粒度对冲击片起爆感度的影响[J]. 含能材料, 2002, 10(3): 139 - 141.  
ZHI Yong-fa, DENG Zhi-guo, NIE Fu-de. Effect of granular size of explosive on initiation sensitivity of slapper[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(3): 139 - 141.
- [7] 雷波, 史春红, 马友林, 等. 超细 HNS 的制备和性能研究[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 138 - 141.  
LEI Bo, SHI Chun-hong, MA You-lin, et al. Preparation and characterization of ultrafine HNS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 138 - 141.
- [8] Van Driel C A, Van Gijzel A E A, Van der Heijden A E D M. Crystallization and characterization of HNS-IV[C] // 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2002: 123.
- [9] Jingyu Wang, Hao Huang, Qingjie Jiao, et al. Modification of ultrafine HNS explosive by spray drying process[C] // 40th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2009: 59.
- [10] Bellamy A, Brzoska E. Contamination of explosive materials with N-methylpyrrolidin-2-one(NMP)[J]. *Energetic Materials*, 2003, 21: 43 - 45.
- [11] 王平, 秦德新, 聂福德, 等. HNS 的细化工艺研究[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 153 - 155.  
WANG Ping, QIN De-xin, NIE Fu-de, et al. Study on the preparation technology of ultrafine HNS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 153 - 155.
- [12] 王平, 郁卫飞, 张娟, 等. 超细颗粒状态研究[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 511 - 514.  
WANG Ping, YU Wei-fei, ZHANG Juan, et al. Study on superfine HNS particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 511 - 514.

## Preparation, Particle Size and Crystal Control of HNS-IV

SHANG Yan, YE Zhi-hu, WANG You-bing, LI Ya-nan, WANG Bo-zhou

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Ultra-fine 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene(HNS-IV) was prepared by using solvent/anti-solvent recrystallization method. The effects of solvent factors, drying methods and process parameters, such as different solvents, anti-solvents, washing solvents, temperature, drying methods on the particle size, particle size distribution and morphology of HNS, were investigated. Results show that suitable solvents as follows: dimethylformamide(DMF) was solvent, and H<sub>2</sub>O was anti-solvent and methanol was wash solvent. The particle size and size distribution can be controlled by verifying the amount of solvent, amount of anti-solvent, amount of surfactant, temperature and drying methods. Crystal appearance of HNS is smooth with particle size from 0.5  $\mu\text{m}$  to 1.0  $\mu\text{m}$ .

**Key words:** physical chemistry; ultra-fine 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene (HNS-IV); solvent/anti-solvent recrystallization; particle size; crystal

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.013