

文章编号: 1006-9941(2013)04-0409-05

# HMX/AP 共晶的制备与表征

陈杰, 段晓惠, 裴重华

(西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 采用分子模拟技术,研究了1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮环杂辛烷(HMX)与高氯酸铵(AP)分子间的相互作用。用称量法测定了AP在二甲亚砜(DMSO)中的溶解度,高效液相色谱(HPLC)法测定了HMX在DMSO以及不同浓度AP的DMSO溶液中的溶解度,绘制了常压26℃下HMX/AP/DMSO三组分相图。通过溶剂/非溶剂法制备了HMX/AP共晶,并对其进行了扫描电镜(SEM)和粉末X射线衍射(PXRD)表征。结果表明,HMX/AP共晶呈规则条状,与单一AP和HMX相比,形貌变化较大。26℃下HMX/AP共晶在水中的溶解度仅为0.034 g/100 mL。

**关键词:** 物理化学; HMX; AP; 共晶; 相图; 溶剂/非溶剂法**中图分类号:** TJ55; O64**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.001

## 1 引言

高氯酸铵(AP)是常用的固体火箭推进剂组分,但其水溶性大,吸湿严重,容易团聚,降低了武器的生存能力。HMX是目前综合性能最好的高能单质炸药,用于高能武器和火箭中。文献资料表明<sup>[1-5]</sup>,共晶可以有效改善组分的溶解性、分散性和吸湿性。所以,为了改善AP的吸湿性,可以考虑将HMX与AP形成共晶,再用于推进剂配方中。共晶是两个或两个以上组分通过非共价键结合形成的具有特殊性质的晶体,目前是药物研发,也是含能材料研究中的一个热点。相关研究已有一些报道,如Levinthal<sup>[6]</sup>研究了用二甲亚砜(DMSO)或丙酮作为溶剂,真空干燥法重结晶HMX和AP的溶液,制备HMX/AP共晶。共晶中HMX与AP的质量比为62.5:37.5,但缺乏对共晶形貌与结构表征,也没有解释形成机理;徐文英等<sup>[7]</sup>采用Levinthal的方法来制备HMX/AP共晶,并对其结构进行了初步表征,但对共晶形成的溶液条件和分子机理没有探讨。基于以上研究背景,本工作拟在相图的指导下,采用溶剂/非溶剂法来制备HMX/AP共

晶。首先,通过分子模拟,预测HMX与AP分子间相互作用,从热力学角度说明共晶形成的可能性;其次,测定HMX、AP和溶剂DMSO的三组分相图,获得制备纯HMX/AP共晶的溶液区域,为共结晶工艺的控制提供理论基础;最后,通过溶剂/非溶剂法制备HMX/AP共晶。采用扫描电子显微镜(SEM)和粉末X射线衍射(PXRD)对共晶形貌和结构进行表征,并测定其在水中的溶解度。

## 2 实验部分

### 2.1 原料与仪器

HMX, $\beta$ 晶型,银光化工集团;AP,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;DMSO、乙醚、正丁醇,分析纯,成都科龙化工试剂厂。

电子天平(精度为0.1 mg),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;TM-1000扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;D/max-RB粉末X-射线衍射仪,日本理学电机公司;STA 449C型综合热分析仪,德国耐驰仪器公司;1200LC高效液相色谱仪,美国Varian公司。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 HMX/AP的理论模拟

采用Materials Studio软件优化单分子HMX和AP,再按照最可几相互作用方式构建HMX/AP超分子。对单分子和超分子的结构优化,均分两步进行:首先进行分子力学优化,力场选用Dreiding,精度为

收稿日期: 2012-05-25; 修回日期: 2012-12-28

作者简介: 陈杰(1985-),男,硕士研究生,主要从事含能材料共晶的制备研究。e-mail: 888chenjie888@163.com

通讯联系人: 段晓惠(1970-),女,副教授,主要从事含能材料结晶和分子模拟研究。e-mail: duanxiaohui@swust.edu.cn

“Fine”。然后再进行密度泛函优化,采用局域密度近似(LDA),Perdew-Wang-Ceperly (PWC) 泛函,精度设置为“Fine”。最后对稳定构型进行分析。

### 2.2.2 HMX/AP/DMSO 相图绘制

测定 26 °C 下 HMX 和 AP 在 DMSO 中溶解度, HMX 在不同浓度 AP 的 DMSO 溶液中的溶解度,绘制 26 °C 下 HMX/AP/DMSO 三组分相图,过程如下:

(1) 称取 0.0057 g HMX 溶解于 2 mL DMSO 中,然后稀释定容至 10 mL 作为标准溶液待用。

(2) 称取 1.2031 g HMX 于 100 mL 烧杯中,然后用移液管加入 2.5 mL DMSO,在 26 °C 水浴恒温振荡器下振荡 10 h,随后用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,取 1 mL 滤液用 DMSO 稀释定容至 10 mL,作为 26 °C 下 HMX 在 DMSO 中饱和溶液静置待用。

(3) 分别取 0.1159, 0.1556, 0.2314, 0.2595, 0.3018, 0.3539, 0.4008, 0.4567 g AP 加入至 2 mL DMSO 中,搅拌溶解,各加入过量的 HMX,密封后置于 26 °C 水浴下恒温振荡 10 h,悬浮液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,取滤液 1 mL 用 DMSO 稀释定容至 200 mL。

(1)(2)(3) 中制得的溶液用高效液相色谱(HPLC)测定,测试条件: 35% CH<sub>3</sub>OH 和 65% H<sub>2</sub>O 的混合溶液作为流动相,100 mm 的 ODS 色谱柱,UV 检测器,检测波长为 232 nm。

(4) 分别称取三份质量为 20 ~ 21 g 的 AP 于三个 100 mL 烧杯中,移液管分别量取 25 mL DMSO 加入其中,然后在 26 °C 水浴恒温振荡器下搅拌 10 h 达溶解平衡,然后用中速定性滤纸过滤(滤纸预先在电子天平上称重),滤饼烘干、称重,记录 25 mL 溶液中饱和的 AP 的量,取三个试样的平均值。

### 2.2.3 HMX/AP 共晶制备

称取 0.2002 g HMX 和 0.2030 g AP,二者质量比约为 1 : 1,溶于 2.5 mL DMSO 溶液中,然后在 26 °C 恒温室中用分液漏斗按照 1 滴/s 的速度加入 13.6 mL 混合非溶剂(12 mL 正丁醇与 1.6 mL 乙醚),滴加完成后溶液置于 26 °C 恒温水浴振荡器振荡 36 h,然后抽滤,滤饼烘干,测试。整个工艺过程如图 1 所示。

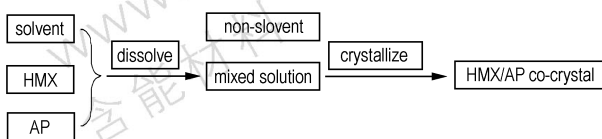


图 1 制备工艺路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process

## 3 结果与讨论

### 3.1 HMX/AP 的理论模拟结果

HMX、AP 及超分子的最稳定结构如图 2 所示。由图 2c 和 2d 可知,AP 分子中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 上的 H 原子与 HMX 分子中—NO<sub>2</sub> 上的 O 原子可以形成一定强度的氢键。图 2c 中两个氢键 H...O 键长分别为 0.196, 0.201 nm,图 2d 中两个氢键 H...O 键长分别为 0.174, 0.204 nm,可见 HMX 与 AP 间有较强的分子间氢键,在 DMSO 溶液中有可能以超分子的形式存在,在一定的结晶条件下形成 HMX/AP 共晶。在图 2c 的作用模式中,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 上的两个 H 原子分别与一个轴向和一个平伏硝基 O 原子形成氢键,而在图 2d 中,是和两个平伏硝基 O 原子。由于不同位置硝基 O 原子所带电荷的差异,以及空间位阻效应,导致两种模式的作用强度有一些差异。从键长可以定性判断,两种模式的稳定性差别不大,因此都有可能存在。

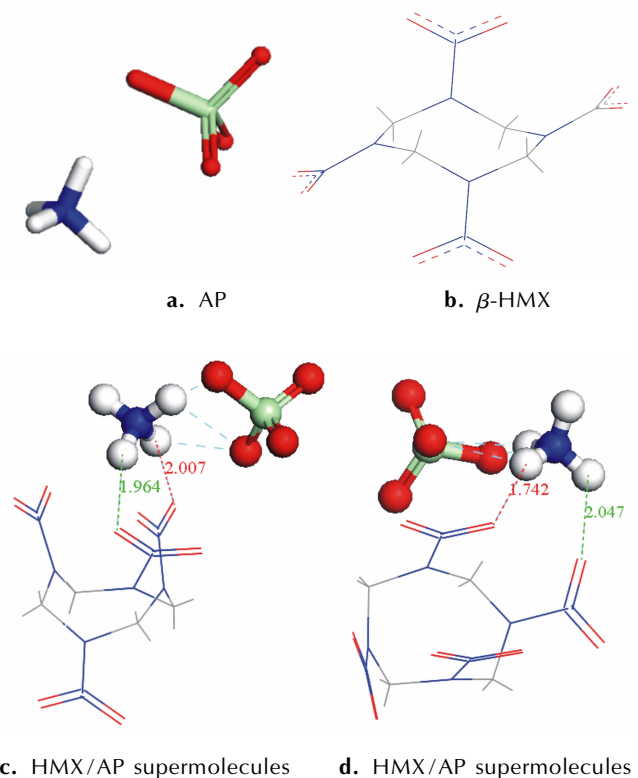


图 2 分子结构图

Fig. 2 Molecular structures for  $\beta$ -HMX, AP, and HMX/AP supermolecules

### 3.2 HMX/AP/DMSO 相图

HPLC 测得 26 °C 下 HMX 在 DMSO 中的溶解度为

45.4 g/100 mL,用质量百分数表示为 29.21%。称量法得到 AP 在 DMSO 中的溶解度为 66.1 g/100 mL (37.52%)。HMX 在不同浓度 AP 的 DMSO 溶液中的溶解度,HPLC 测定和计算结果如表 1。

表 1 HMX 在 AP 的 DMSO 溶液中的溶解度

Table 1 Solubilities of HMX in AP/DMSO solutions

No.	$m_{AP} (\times 10^3)$ /mg	HMX peak area ( $\times 10^7$ )	$m_{HMX} (\times 10^3)$ /mg	$R_{HMX}$ /%	$R_{AP}$ /%
1	0.116	13.305	4.022	25.77	3.72
2	0.156	11.5893	3.485	22.80	5.11
3	0.428	12.523	3.777	14.09	7.62
4	0.780	12.619	3.807	9.29	9.59
5	0.906	11.047	3.315	8.08	11.09
6	1.416	13.949	4.224	7.66	12.80
7	1.600	6.940	2.029	3.70	14.81
8	1.824	7.030	2.057	3.77	16.52

Note:  $m_{AP}, m_{HMX}$  is mass of AP and HMX in solution, respectively.  $R_{HMX}, R_{AP}$  is mass percent of HMX, AP, respectively.

基于相图的基本理论,采用表 1 数据,得到了 HMX/AP/DMSO 在 26 °C 下的三组分相图,如图 3。这个三组分相图有 8 个特殊点,分别用 a、b、c、d、e、f、g、h 表示;7 条曲线,分别用 bc、ed、fc、fd、gc、cd 和 hd 表示;6 个区域,分别用①②③④⑤⑥表示。

图 3 中 a 点为纯的 DMSO; b 点为 26 °C 下 HMX 在 DMSO 中的溶解度; c 点为三相点,此点处固体 HMX、HMX/AP 共晶以及液相(组成固定)三相共存; d 点为另外一个三相点,即固体 AP、HMX/AP 共晶以及液相(组成固定)三相共存点; e 点为 AP 在 DMSO 中的溶解度; f 点为共晶组成点,其组成用质量分数表示 AP: 37.5%, HMX: 62.5%; g 点纯 HMX; h 点为纯 AP。曲线 bc 为 26 °C 下 HMX 在 AP 的 DMSO 溶液中的溶解度; ed 为 AP 在 HMX 的 DMSO 溶液中的溶解度; fc 为 HMX 在共晶的饱和溶液中的溶解度; fd 为 AP 在共晶的饱和溶液中的溶解度; gc 为共晶在 HMX 的饱和溶液中的溶解度; hd 为共晶在 AP 的饱和溶液中的溶解度。区域①表示 HMX 和 AP 的不饱和溶液区(单相),溶液中 HMX 含量沿 abc 自由变化, AP 含量沿 bcde 自由变化;区域②、③和⑥是两相区,其中区域②为固相 HMX 及其饱和溶液,饱和溶液中 HMX 的溶解度沿 bg 线变化, AP 沿 bc 线变化;区域③是固相 AP 及其饱和溶液的二相区;区域⑥是 HMX/AP 共晶及其饱和溶液的二相区。要想得到纯

的共晶,结晶时溶液组成需处于该区域;④和⑤是三相区域,④是固相 HMX、固相共晶和二者的饱和溶液区,⑤是固相 AP、固相共晶和二者饱和溶液区。

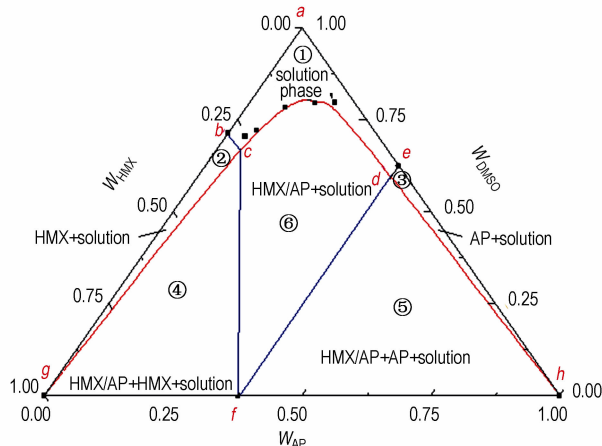


图 3 26 °C 下 HMX/AP/DMSO 三组分相图

Fig. 3 Ternary phase diagram of HMX/AP/DMSO at 26 °C

### 3.3 HMX/AP 共晶分析测试

在上述相图的指导下,控制溶液浓度使结晶体系处于图 3 的区域⑥,利用溶剂/非溶剂法制备 HMX/AP 共晶。此外,采用相同的溶剂和反溶剂,对 HMX 和 AP 进行重结晶。对所得样品进行 SEM(见图 4)和 PXRD(powder XRD)表征(见图 5)。

从图 4 可以看出,AP 晶体棱角圆滑,趋于球形,颗粒尺寸多在 10 μm 以下; HMX 晶体呈规则的宝石状,晶面完整,晶体大小均匀; HMX/AP 晶体多数呈规则的长条状,与单组分相比形貌变化很大,说明 HMX/AP 可能形成了与单一组分完全不同的晶体。

由图 5 可见,与单体 AP 和 HMX 的衍射图相比, HMX/AP 衍射图中有新峰出现(图 5 中“△”所示)和旧峰消失(图 5 中“□”表示),这表明 HMX/AP 的晶体结构发生了变化,再结合图 4 中形貌的差异,可以预测 HMX 和 AP 形成了共晶。

为验证上述推断,对所得 HMX/AP 共晶进行了溶解度测试。称取三份 HMX/AP 共晶,分别溶于 20 mL 去离子水中,26 °C 恒温振荡 24 h,过滤,烘干,称重,计算溶解度,结果见表 2。从表 2 可以看出,共晶在水中的溶解度很小,三份样品的平均值为 0.034 g/100 mL 水,微溶于水,进一步验证了共晶 HMX/AP 的形成,也表明 AP 与 HMX 共晶后确实能改善其吸湿性。

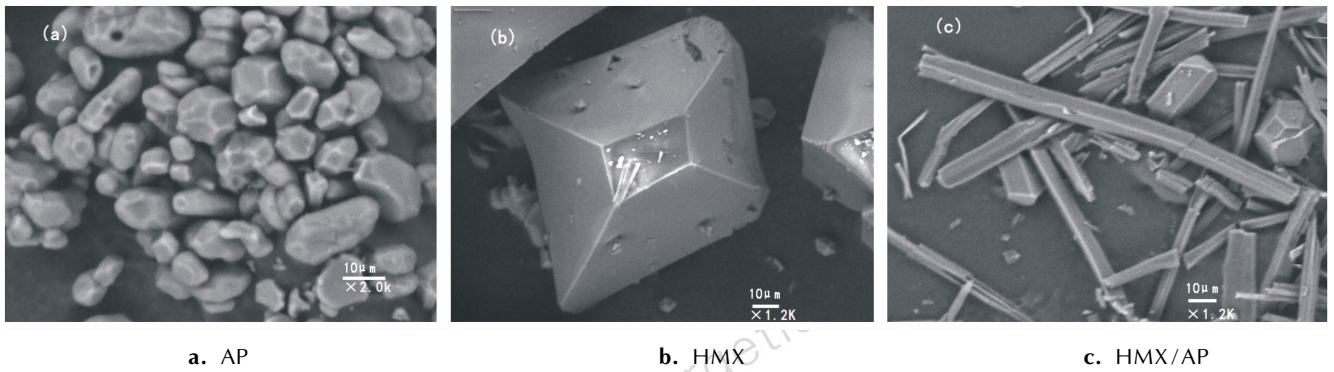


图 4 AP、HMX 和 HMX/AP 结晶形貌

Fig. 4 Crystal morphologies for AP, HMX and HMX/AP

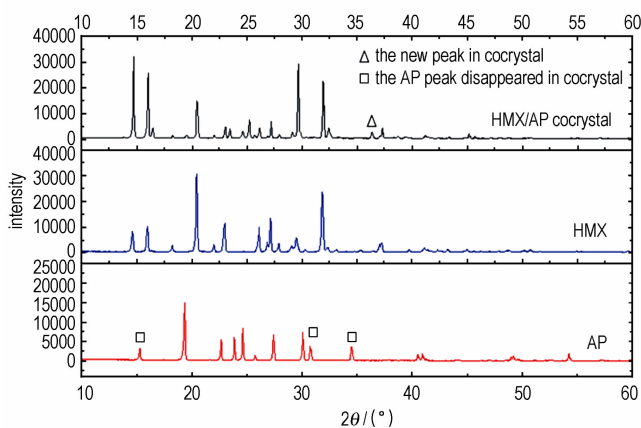


图 5 HMX、AP 及 HMX/AP 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD spectra of HMX, AP and HMX/AP

表 2 HMX/AP 共晶在水中的溶解度

Table 2 The solubility of HMX/AP co-crystal in water

$M_1^{1)}/g$	$M_2^{2)}/g$	$S^{3)}/(g/100\text{ mL H}_2\text{O})$
1.2122	1.2010	0.061
1.2242	1.2202	0.020
1.3102	1.3080	0.021

Note: 1) Mass of HMX/AP sample. 2) Mass of insoluble HMX/AP in water.

3) Solubility in water of HMX/AP.

## 4 结 论

(1) HMX 分子与 AP 分子存在分子间氢键, 这种强的分子间相互作用是 HMX 与 AP 形成共晶的基础。

(2) 获得了 HMX/AP/DMSO 恒温三组分相图。通过控制 HMX/AP/DMSO 溶液配比以及结晶工艺, 使结晶点位于相图中的共晶区域⑥, 可以制备纯的 HMX/AP 共晶。

(3) 以 DMSO 作为溶剂, 正丁醇/乙醚混合溶液作为非溶剂, HMX/AP 质量比约为 1 : 1, 结晶温度 26 °C, 通过溶剂/非溶剂法可以制备出 HMX/AP 共晶。SEM 表明 HMX/AP 晶体呈规则长条状, 较单一组分的形貌变化较大; PXRD 分析表明 HMX/AP 的衍射图中有新峰的出现和旧峰的消失。

(4) 溶解度测试结果表明 HMX/AP 共晶微溶于水, 26 °C 下其溶解度仅为 0.034 g/100 mL H<sub>2</sub>O, 说明共晶的形成能大大改善 AP 的吸湿性。

## 参考文献:

- [1] Trask Andrew V, Samuel Motherwell W D, William Jones. Pharmaceutical cocrystallization: engineering a remedy for caffeine hydration[J]. *Crystal Growth & Design*, 2005, 5(3): 1013–1021.
- [2] Jones William, Samuel Motherwell W D, Trask Andrew V. Pharmaceutical cocrystals: an emerging approach to physical property enhancement[J]. *MRS Bulletin*, 2006, 31(11): 875–879.
- [3] Peddy Vishweshwar, McMahon A Jennifer, Joanna A Bis, et al. Pharmaceutical co-crystals[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2006, 95(3): 499–516.
- [4] Blagden N, de Matas M, Gavan P T, et al. Crystal engineering of active pharmaceutical ingredients to improve solubility and dissolution rates[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007, 59(7): 617–630.
- [5] David J Good, Rodríguez Hornedo Naír. Solubility advantage of pharmaceutical cocrystals[J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(5): 2252–2264.
- [6] Levinthal Michael L. Propellant made with cocrystals of cyclotetramethylenetetranitramine and ammonium perchlorate: USP 4086110[P], 1978.
- [7] 徐文英, 熊静安, 静宝元. 过氯酸铵(AP)与奥克托今(HMX)共晶物性能研究[J]. *推进技术*, 1986, 7(5): 62–67. XU Wen-ying, XIONG Jing-an, JING Bao-yuan. Performance study of ammonium perchlorate (AP) and octogen (HMX) co-crystal[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1986, 7(5): 179–181.

## Preparation and Characterization of HMX/AP Co-crystal

CHEN Jie, DUAN Xiao-hui, PEI Chong-hua

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Molecular simulation technique was used to study the interaction between HMX and AP molecules. The solubility of AP in dimethyl sulfoxide (DMSO) was determined by weighing method. The solubilities of HMX in pure DMSO solvent and different concentration DMSO solutions of AP were obtained using high performance liquid chromatography (HPLC). The ternary phase diagram of HMX/AP/DMSO at 26 °C and normal pressure was obtained through fitting solubility data. Based on the HMX/AP/DMSO ternary phase diagram, the HMX/AP co-crystal was prepared by solvent/non-solvent method and was characterized by scanning electronic microscope (SEM) and powder x-ray diffraction (PXRD). Results show that the morphology of HMX/AP co-crystal is regular long strip and different from the original crystals (HMX, AP). The solubility of HMX/AP co-crystal in water is only 0.034 g/100 mL.

**Key words:** physical chemistry; HMX; AP; cocrystal; phase diagram; solvent/non-solvent method

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.001



## 中国兵工学会火工烟火专业委员会第十七届学术年会在宁夏银川召开

2013年7月25日至27日,中国兵工学会火工烟火专业委员会联合火工品安全性可靠性技术国防科技重点实验室在宁夏银川市召开了“中国兵工学会火工烟火专业委员会第十七届学术年会”。中国兵工学会、防化研究院5所、中国工程物理研究院化工材料研究所、总装备部炮兵防空兵装备技术研究所、总装南京军代局弹药处、北京理工大学、南京理工大学、航天科工集团三院31所、兵器装备集团等19个单位40余名领导、专家和科技人员参加了会议。经过专委会秘书处组织专家评审,年会录用论文105篇,编辑出版了中国兵工学会火工烟火专业委员会第十七届学术年会论文集。

大会由专委会副主任委员刘天新主持,由副主任委员刘天新致开幕词。专委会副主任委员单位南京理工大学沈瑞琪教授传达了中国兵工学会第三十二次工作会会议精神。专委会主任委员周胜利作了《立足科技创新 加强学术交流 提升交流质量 为火工烟火行业的技术进步和持续发展而努力奋斗》的报告。最后由中国兵工学会许毅达副秘书长讲话。许毅达副秘书长对火工烟火专业委员会的工作给予了充分肯定,并对以后的工作提出了希望。

学术交流分专题报告和大会交流两个部分。专题报告由火工品安全性可靠性技术国防科技重点实验室张蕊博士主持,南京理工大学、北京理工大学、总装备部炮兵防空兵装备技术研究所、防化研究院5所、航天科工集团三院31所、火工品安全性可靠性技术国防科技重点实验室等单位的专家,分别就微纳结构含能材料研究进展、火工品失效分析方法、火工品及其药剂分类与命名新规定、烟幕技术研究进展、某型烟火点火器延寿试验研究、环保型含锌起爆药技术、重点实验室十二·五技术发展规划与实施、zemax软件在激光火工品光路设计中的应用作了精彩的报告。

大会交流由专委会总干事王建华主持,与会学者就国内外火工品技术的最新动态,火工品的设计、测试,火工品的工艺、制造、工程化等议题进行了交流。

通过这次学术年会,与会代表开阔了视野、交流了最新研究成果、了解到行业最新技术发展趋势。本次会议有力推动了火工烟火技术的发展,使火工烟火技术在兵器工业、国防科技工业发挥更大的作用,取得圆满成功。

(中国兵工学会火工烟火专业委员会 王建华 供稿)