

文章编号: 1006-9941(2010)05-0532-06

二氧化碳 GAS 法重结晶细化 HMX 成核速率研究

王海清^{1,2}, 陈建刚^{1,2}, 姚李娜^{1,2}, 刘忠文^{1,2}, 刘昭铁^{1,2}

(1. 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710062; 2. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062)

摘要: 采用 CO₂ 气体抗溶剂法 (GAS) 对奥克托今 (HMX) 重结晶细化过程进行了研究。运用紫外分光光度计测定了压力为 10 ~ 35 MPa 条件下, HMX 在 CO₂-丙酮体系中的过饱和度, 进而利用成核速率方程计算得到了 HMX 的成核速率。利用扫描电子显微镜 (SEM) 表征了 HMX 样品形貌, 通过扫描电镜照片统计分析, 得到了 HMX 粒子平均粒度及粒径分布。结果表明, 随着压力的升高, HMX 在 CO₂-丙酮体系中过饱和度逐渐增加, 表现出非常高的成核速率, 可以达到 10²⁴ 数量级。不同压力下所得 HMX 粒子形貌、粒度及粒径分布也有较大差别。从成核速率角度进行理论分析, 表明高压条件 (35 MPa) 相对低压条件 (5 ~ 15 MPa) 而言, 能量更多的消耗在成核阶段, 从而有利于形成形貌规整、粒度小、粒径分布较窄的 HMX 颗粒。

关键词: 物理化学; CO₂ 气体抗溶剂法 (GAS); HMX; 成核; 晶体生长; 粒径分布

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.012

1 引言

GAS 法重结晶细化 HMX 是指将 HMX 溶于有机溶剂中形成溶液, CO₂ 作为抗溶剂通入溶液中, CO₂ 在有机溶剂中的溶解度很大而 HMX 在 CO₂ 中又几乎不溶, 这样 CO₂ 会使有机溶剂体积膨胀, 内聚能降低, 溶解能力下降, 从而使 HMX 以超细微粒形式析出。目前, 国内外关于 GAS 法重结晶细化 HMX 的研究较多。Pourmortazavi^[1] 和 Reverchon^[2] 等均对国外 GAS 法细化 HMX 研究水平进行了综述, 指出国外研究人员已经将 HMX 细化到亚微米级甚至纳米级, 国内高振明等^[3] 亦将 HMX 细化到纳米级。随着 GAS 工艺的不断拓展, GAS 在应用领域上不断拓宽, 在过程和方法上亦有许多创新, 派生出许多与 GAS 相关联的抗溶剂技术, 如超临界流体抗溶剂技术 (SAS)、压缩流体抗溶剂沉淀技术 (PCA) 等。这些技术本质上是相同的, 只是 CO₂ 溶入溶液的过程不同而已^[4]。Kim 等^[5] 分别以二甲基亚砜、N, N-二甲基甲酰胺、环己酮、丙酮、N-甲基吡咯烷酮为有机溶剂, 利用 SAS 法制

备了 10 μm 左右的 HMX 微粒, 并考察了不同溶剂对 HMX 微粒尺寸和晶体形貌的影响。Teipel 等^[6] 利用 PCA 法, 在压力 20 MPa, 温度 313 K 下, 成功制备出平均粒径 2.3 μm 的超细 HMX 微粒。蔡建国等^[3,7-9] 研究了 GAS 法重结晶细化 HMX 温度对晶体形貌的影响, 如何对晶体形貌进行控制以及预膨胀压力、丙酮溶液初始浓度、取样停留时间等因素对 HMX 粒度和晶体性质的影响。

从国内外利用 GAS 法重结晶细化 HMX 的研究来看, 人们关注的是 HMX 粒子粒度大小、粒径分布、颗粒形貌以及影响的因素。研究发现, 温度、压力、溶液初始浓度以及超临界流体进气速率等因素对粒度、粒径分布、颗粒形貌有较大影响。逐本溯源, 这些因素是通过影响溶液过饱和度及产生过饱和度速率变化而起作用的^[8]。过饱和度影响 HMX 的成核速率, 成核速率又是决定晶体粒度、形貌和粒度分布的主要动力学因素。因此测定溶液过饱和度就可以利用成核速率方程计算得到 HMX 的成核速率, 从而可以进一步探讨成核速率与晶体粒度、形貌和粒度分布之间的关联。本文采用取样管取样, 紫外分光光度计测量 GAS 法重结晶细化 HMX 溶液平衡浓度, 进而得到溶液过饱和度, 利用成核速率方程得到了 GAS 法重结晶细化 HMX 的成核速率, 并用扫描电镜观察 HMX 粒子形态, 从已得到的成核速率角度建立与 HMX 粒子粒度、粒径分布、颗粒形貌的关系并解释了不同压力下粒度、

收稿日期: 2010-01-14; 修回日期: 2010-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20976102)

作者简介: 王海清 (1984 -), 男, 硕士研究生, 主要从事超临界介质的合成研究。e-mail: whq800810@163.com

通讯联系人: 刘昭铁 (1965 -), 男, 博士生导师, 教授, 主要从事催化、超临界流体化学研究。e-mail: ztliu@snnu.edu.cn

粒径分布及颗粒形貌存在较大差异的原因。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: HMX, 西安近代化学研究所提供; 丙酮、乙腈等溶剂, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司出品。

仪器: TU-1900 型双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司生产; Quanta 200 型环境扫描电子显微镜, 荷兰 FEI 公司生产, 测样条件为高真空模式。

2.2 实验过程

如图 1 所示, 实验装置主要包括: CO₂ 钢瓶、高压注射泵、带视窗高压反应釜、注射器、加热系统(加热棒)、温度控制系统以及测定过饱和度用取样管。反应釜温度由加热棒加热、温控系统控温, 精确度为 ±0.2 °C, 高压反应釜压力由进气阀调节控制, 压力传感器显示。

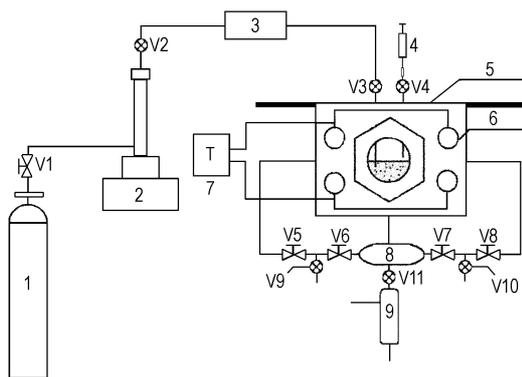


图 1 GAS 重结晶细化 HMX 实验装置原理图

1—CO₂ 钢瓶, 2—高压注射泵, 3—气体缓冲罐, 4—注射器, 5—高压反应釜, 6—加热棒, 7—温度控制系统, 8—取样管, 9—分离装置, V1 ~ V11—阀门

Fig. 1 Experimental apparatus of recrystallizing ultrafine HMX by GAS

1—CO₂ cylinder, 2—high pressure injection pump, 3—gas buffer tank, 4—injector, 5—high pressure reaction vessel, 6—heating rod, 7—temperature control system, 8—sampling tube, 9—separation apparatus, V1 ~ V11—valves

实验时, 先用 CO₂ 置换高压反应釜内空气, 维持釜内 CO₂ 压力与外界大气压力平衡, 用注射器吸取一定量的 HMX-丙酮溶液注入高压反应釜中, 加热棒加热反应釜升至预定温度, 开启高压注射泵向釜内充入 CO₂, 这时釜内丙酮开始吸收 CO₂, 体积迅速膨胀, 溶解能力下降, 通过视窗可见釜内溶液变浑浊, HMX 开

始沉析结晶。气体充至预定压力后平衡数分钟, 保持压力、温度恒定, 静置 20 min 确保溶液中析出的 HMX 粒子完全沉析下来, 此时 HMX-丙酮溶液浓度为平衡浓度 C₀。用取样管取样, 取样完毕将取样管从高压反应釜上卸下接到烧杯中, 打开取样管一端阀门放气, 烧杯中收集 HMX-丙酮溶液, 放气完毕后用丙酮溶剂洗涤取样管 2~3 次, 洗涤液一并转移至烧杯中, 将烧杯放置于电热炉上低温蒸发掉丙酮, 将结晶出来的 HMX 用乙腈溶解, 溶解液转移至容量瓶中定容, 配置成 HMX-乙腈溶液。用紫外分光光度计测量 HMX-乙腈溶液浓度, 进而可以计算得到 HMX-丙酮溶液平衡浓度。取样完毕打开放气阀收集 HMX 微粒。

3 结果与讨论

3.1 HMX-丙酮溶液平衡浓度 C₀ 的测定

3.1.1 紫外分光光度计参比溶剂选择

由于取样管所取溶液为高度过饱和 HMX-丙酮平衡浓度的溶液, 溶液中仅含有微量 HMX 溶质, 可以选择灵敏度很高的紫外分光光度计实现平衡浓度精确测量。但是 HMX 中—NO₂ 紫外光摩尔吸收系数较小, 属于弱紫外吸收, 而且丙酮对紫外光有一定吸收, 直接利用紫外分光光度计对 HMX-丙酮溶液进行测量, 容易受丙酮溶剂背景吸收干扰(丙酮紫外光截止吸收波长为 330 nm, 而—NO₂ n→π* 跃迁吸收波长在 210 nm)^[10], 测量时会产生较大误差。据文献报道^[11], 乙腈是一种溶解 HMX 的良溶剂, 它的紫外截止吸收波长为 190 nm, 因此选择乙腈作 HMX 的溶解剂和参比溶剂, 确保—NO₂ 不受纯溶剂紫外背景吸收干扰, 实现准确测量。将 HMX-丙酮溶液中的丙酮蒸发除去, 用乙腈重新溶解 HMX 配制成 HMX-乙腈测量溶液, 并以乙腈作参比溶剂, 对 HMX-乙腈溶液进行光谱扫描, 结果如图 2 所示。

从图 2 看出, HMX-乙腈溶液分别在波长 199 和 226 nm 处有紫外吸收峰。波长 226 nm 处吸收峰比较宽且处于乙腈最大截止吸收波长之外, 因此选取 226 nm 处作为测定 HMX-乙腈浓度-吸光度标准曲线的吸收波长。

3.1.2 HMX-乙腈浓度-吸光度标准曲线绘制

准确称量 HMX 加入到烧杯中, 用乙腈完全溶解后转移至 250 mL 容量瓶中, 稀释、定容。从中取出 25 mL 再转移至 250 mL 容量瓶中, 定容后用移液管分别吸取 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中, 配制成为 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 μg · mL⁻¹ 标准溶液。226 nm 紫外最大吸收波长处测得 HMX-乙腈溶液标

准曲线如图 3 所示。

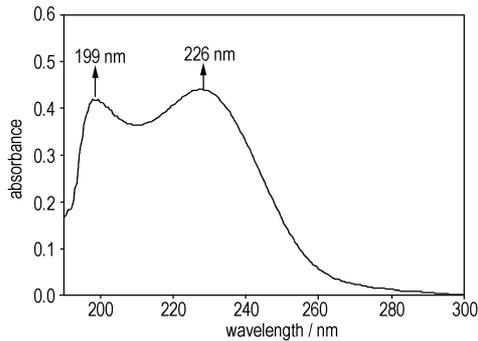


图 2 HMX-乙腈溶液紫外吸收曲线 ($7 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
Fig. 2 Ultraviolet absorbing curve of HMX-acetonitrile solution ($7 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

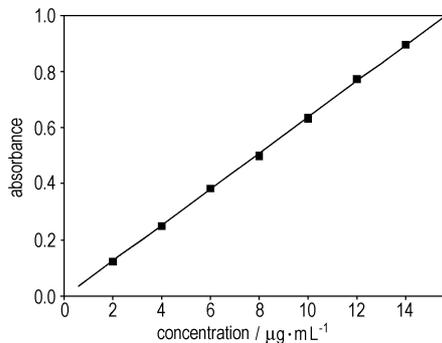


图 3 226 nm 处不同浓度 HMX-乙腈溶液标准曲线
Fig. 3 Standard curve of different concentrations of HMX-acetonitrile solution at 226 nm

所得线性回归方程为: $A = 0.06428C - 0.00534$, 相关系数 $r = 0.9998$ 。方程式中 A 为吸光度, 取值范围在 $0.2 \sim 0.8$ 为宜; C 为质量浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

结果表明: 在所选 HMX-乙腈溶液 $2 \sim 14 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围内, HMX-乙腈溶液的浓度与吸光度之间有着良好的线性相关性。

3.1.3 GAS 法重结晶细化 HMX 溶液平衡浓度 C_e 的测定

GAS 法重结晶与普通溶剂中一样, 溶质结晶析出的相变驱动力是过饱和度, 只是二者产生过饱和度的方式不同。普通溶剂中重结晶产生过饱和度主要受温度影响, 而 GAS 法重结晶主要受压力影响^[1,8]。因此重点考察了温度为 20°C 、压力分别为 10, 15, 20, 25, 30, 35 MPa 时, CO_2 沉析 HMX 后体系平衡浓度。高压反应釜中 HMX-丙酮溶液平衡浓度 C_e 可用式(1)表示:

$$C_e = \frac{C_1 V_1 (V_2 + V_3)}{V_2 V_4} \quad (1)$$

式中, C_e 为平衡浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; C_1 为紫外分光光度计测得的 HMX-乙腈溶液浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; V_1 为容量瓶容积, mL; V_2 为取样管容积, mL; V_3 为高压反应釜容积, mL; V_4 为进样体积, mL。所得 HMX-丙酮溶液平衡浓度结果如图 4 所示。

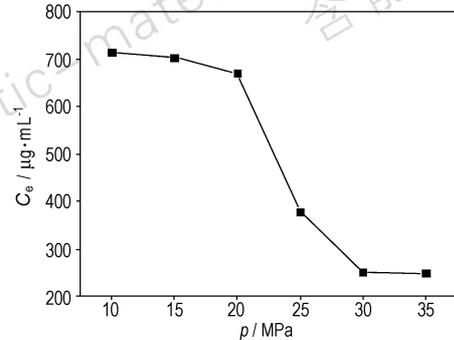


图 4 不同压力下 GAS 法重结晶细化 HMX 体系平衡浓度
Fig. 4 Equilibrium concentration of recrystallizing ultrafine HMX under different pressures

由图 4 可知, 随 CO_2 压力的增加, HMX-丙酮溶液平衡浓度逐渐下降。可知压力对溶液过饱和度产生较大影响, 即压力增大, HMX-丙酮溶液平衡浓度减小, 进而表现出过饱和度较大。这是由于 CO_2 在丙酮中有良好的吸收性, 而对 HMX 几乎不溶。当压力增大时, CO_2 流体密度增大, 导致丙酮膨胀度增大, 降低了丙酮对 HMX 的溶剂化能力, 使丙酮对 HMX 的溶解能力下降。

3.2 GAS 法重结晶细化 HMX 成核速率测定

晶体成核主要有三种方式: 初级均相成核、初级非均相成核和二次成核。本实验所用高压反应釜已抽真空并在乙醇中进行了超声清洗, 而且溶液在短时间内达到相当高的过饱和度, 因此可按照初级均相成核方式来处理。

均相成核速率方程可由式(2)表示^[12]:

$$N = Z_c \exp \left[-\frac{16\pi E_s^3 V_m^2 N_a}{3\nu(RT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2)$$

式中, T 为温度, K; S 为过饱和度; N 为成核速率, $\text{No.} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; Z_c 为频率因子; E_s 为单位面积表面能, $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$; V_m 为摩尔体积, cm^3 ; N_a 为 Avogadro 常数, $6.0222 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; ν 为每分子溶质中离子的数目, 对于分子晶体 HMX, 值为 1; R 为气体常数, $8.3194 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

本实验中, 频率因子 Z_c 按经验值处理, 可取为 10^{25} 。宋华杰等^[13] 利用 YGGF 方程求得 HMX 表观界面能 E_s 为 $4.47 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从成核速率方程知

温度 T 和过饱和度 S 是对成核速率起重要影响作用的因素,而在温度一定的情况,过饱和度 S 对成核速率起着决定性作用。过饱和度由式(3)计算:

$$S = \frac{C_0}{C_e} \quad (3)$$

式中, S 为溶液过饱和度; C_0 为进样时加入的 HMX-丙酮溶液浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

不同压力下, GAS 法重结晶细化 HMX 所得成核速率如表 1 所示。

从表 1 可以看出,在压力 10 ~ 35 MPa 范围内,

表 1 不同压力下 HMX 成核速率

Table 1 HMX nucleation rate at different pressures

No.	pressure /MPa	abs	concentration of HMX-acetonitrile solution/g · mL ⁻¹	concentration of HMX-acetone solution/ ×10 ² g · mL ⁻¹	supersaturation, S	nucleation rate N / ×10 ²⁴ No. · cm ⁻³ · s ⁻¹
1	10.0	0.437	6.88	7.15	27.97	9.998718
2	15.0	0.430	6.77	7.04	28.41	9.998730
3	20.0	0.409	6.45	6.70	29.85	9.998767
4	25.0	0.229	3.65	3.79	52.77	9.999096
5	30.0	0.150	2.42	2.52	79.37	9.999257
6	35.0	0.149	2.40	2.49	80.32	9.999261

3.3 HMX 成核速率与晶体形貌、粒度及粒径分布的关系

从图 5e 中可以看出, GAS 法制备的 HMX 是具有 L²PC 对称的单斜斜方柱晶体^[14]。该晶体为一聚形晶晶体,单形显露:平行双面 $b\{010\}$ 和斜方柱 $m\{011\}$, $o\{110\}$ 。对图 5e HMX 晶体三轴定向图,从图 5a、5b、5c、5d 可以看出晶体沿 [001] 晶向生长。在较低压力 5 ~ 15 MPa 时所得晶体大多为沿 [001] 晶向生长很长的单斜斜方柱晶体,而在较高压力 35 MPa 时为形貌规整、粒度均匀的单斜斜方柱晶体。

对图 5 不同压力下 HMX 微粒的扫描电镜照片进行分析,统计粒子的平均粒度^[8]:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} N_l \cdot L}{\sum_{l=0}^{\infty} N_l} \quad (4)$$

粒度分布函数 $f(L)$ 表示如下:

$$f(L) = \frac{N_l}{\sum_{l=0}^{\infty} N_l} \quad (5)$$

式中, \bar{L} 为粒子平均粒度, μm ; L 为单个晶体的最大尺寸, μm ; N_l 为长度为 L 的晶体数目。

统计结果如图 6 所示。从统计结果获知, 5, 10, 15 MPa 下平均粒度分别为 48.52, 43.71, 37.48 μm , 在较低压力 5 ~ 15 MPa 时所得 HMX 粒子粒度较大, 粒径分布较宽; 而在较高压力 35 MPa 时, 所得晶体粒

成核速率随着压力的增加而增大。并且 HMX-丙酮溶液可在瞬间达到极高的过饱和度, 产生很大的成核速率。HMX 从溶液中沉析出晶核到形成晶体这一过程经历了成核和生长两个阶段, 晶体形成过程所需的吉布斯自由能也就消耗在这两个阶段。依据吉布斯能消耗过程, 当成核速率很高时与之对应的过饱和度也非常高, 使溶液的过饱和度主要消耗在大量成核上而非晶体生长上, 沉析出来的 HMX 粒子粒度就比较小、粒径分布也就更均匀^[8]。

度较小(平均粒度为 28.48 μm), 粒径分布较窄。

对于不同压力下 GAS 制备 HMX 的晶体形貌、粒度及粒径分布均有较大差别, 从成核动力学角度解释, 这可能是压力较高时(35 MPa)的成核速率相对于压力较低(5 ~ 15 MPa)时的大, 能量主要消耗在成核上, 且压力大时溶液过饱和度高, 高的过饱和度抑制了晶体沿单一晶向生长, 从而得到形貌规整、粒度较小、粒径分布窄的微粒; 当压力较低时成核速率较小, 能量消耗在成核过程的同时亦有大部分能量消耗在晶体生长过程, 从而得到沿单一 [001] 晶向长得很长的 HMX 微粒。

4 结 论

(1) 测定了 GAS 法重结晶制备 HMX 过程成核速率, GAS 过程中, HMX-丙酮溶液呈现出非常高的过饱和度, 表现出的成核速率高达 10²⁴ 数量级。

(2) 利用 GAS 过程高的成核速率, 可控制制备出形貌规整、粒径分布均匀的 HMX 微粒。

(3) GAS 过程压力较低时, 成核速率低, 能量较多消耗于生长阶段, 利于晶体呈单一晶向生长, 产物为聚形晶体, 形貌不够规整、粒径分布较宽。而压力较高时, 成核速率亦较大, 能量较多消耗于成核阶段, 产物粒度小、形貌规整、粒径分布均匀。在较高压力条件下的 GAS 过程, 有利于获得理想的 HMX 细化产品。

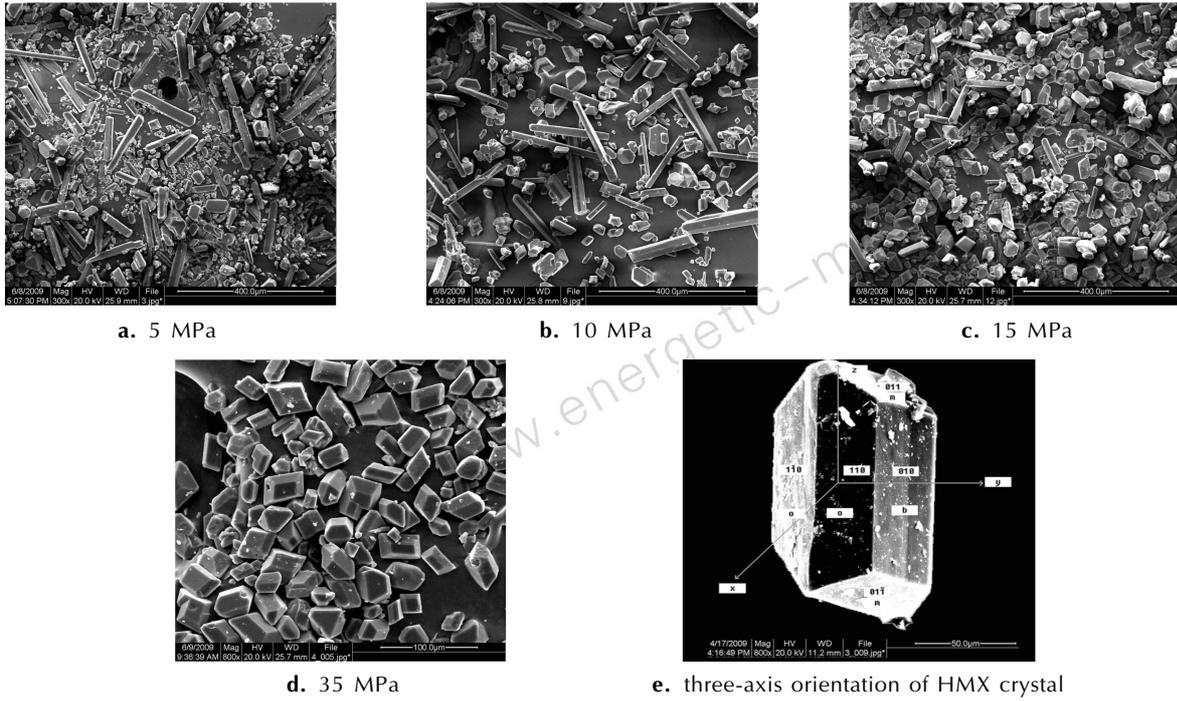


图 5 GAS 法制备的 HMX 扫描电镜图

Fig. 5 SEM photographs of HMX prepared by GAS

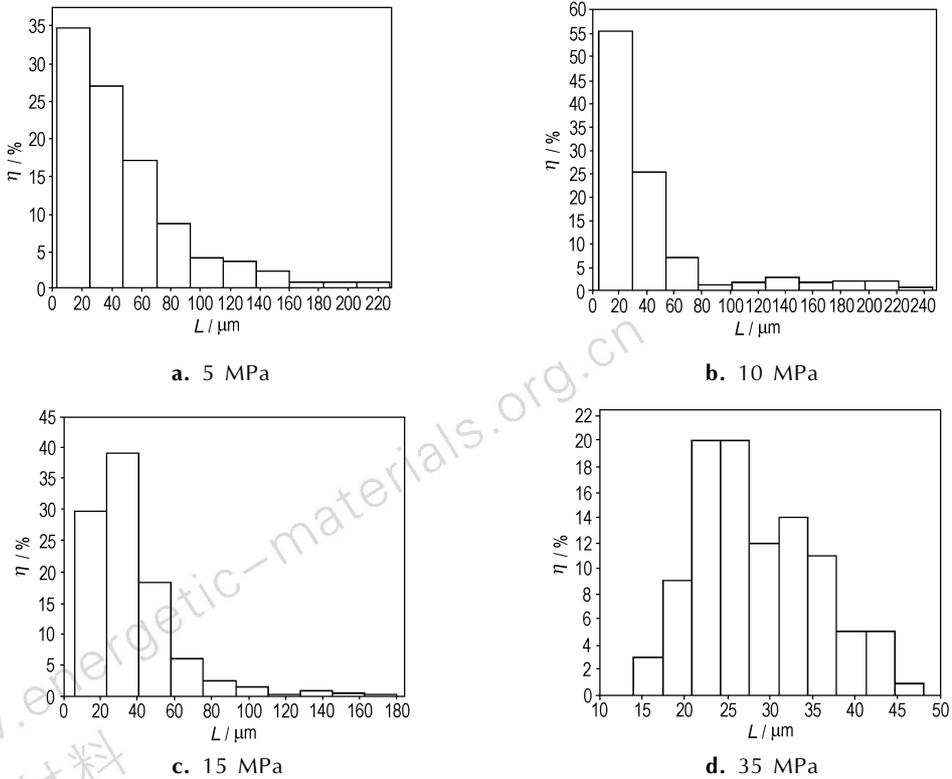


图 6 不同压力下 GAS 法制备的 HMX 粒径分布图

Fig. 6 Particle size distribution of HMX prepared by GAS at different pressures

参考文献:

- [1] Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S. Application of supercritical carbon dioxide in energetic materials processes: a review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 6523 – 6533.
- [2] Reverchon E. Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1999, 15: 1 – 21.
- [3] 高振明, 蔡建国, 龙宝玉, 等. 超临界 CO₂ 法制备超细 HMX 颗粒[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(4): 22 – 26.
GAO Zhen-ming, CAI Jian-guo, LONG Bao-yu, et al. Preparation of HMX ultrafine particles by supercritical CO₂ method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(4): 22 – 26.
- [4] 廖传华, 柴本银. 超临界流体与新材料制备[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 61 – 76.
LIAO Chuan-hua, CHAI Ben-yin. *Supercritical Fluids and Preparation of New Materials* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 61 – 76.
- [5] Kim C K, Lee B C, Lee Y W, et al. Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX (cyclotetramethylenetetramine) using supercritical carbon dioxide as antisolvent[J]. *Korean Journal Chemical Engineering*, 2009, 26(4): 1125 – 1129.
- [6] Teipel U, Kröber H, Krause H H. Formation of energetic materials using supercritical fluids[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, 26(4): 168 – 173.
- [7] 蔡建国, 周展云, 邓修. 超临界 CO₂-GAS 重结晶 HMX 过程温度对晶体形貌的影响[J]. *火炸药学报*, 2000(4): 42 – 44.
CAI Jian-guo, ZHOU Zhan-yun, DENG Xiu. The effect of temperature on morphology of HMX in the processes of supercritical carbon dioxide antisolvent recrystallization [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(4): 42 – 44.
- [8] 蔡建国, 邓修. 超临界 CO₂ GAS 沉析 HMX 过程的颗粒形貌控制[J]. *人工晶体学报*, 2004, 33(1): 18 – 23.
CAI Jian-guo, DENG Xiu. Crystal morphology of HMX and its control with supercritical CO₂ anti-solvent precipitation [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33(1): 18 – 23.
- [9] 蔡建国, 孙朝晖, 马洪玺, 等. 超临界二氧化碳 GAS 重结晶制备 HMX 微细颗粒的研究[J]. *华东理工大学学报*, 1996, 22(5): 512 – 517.
CAI Jian-guo, SUN Zhao-hui, MA Hong-xi, et al. Microparticle formation of HMX by supercritical carbon dioxide antisolvent recrystallization [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 1996, 22(5): 512 – 517.
- [10] J A 迪安主编. 魏俊发等译. 兰氏化学手册[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2003: 7.16 – 7.18.
Dean J A Edit. WEI Jun-fa et al Translate. *Lange's Handbook of Chemistry* [M]. The Second Edition. Beijing: Science Press, 2003: 7.16 – 7.18.
- [11] 曹欣茂, 李福平. 奥克托今高能炸药及其应用[M]. 第一版. 北京: 兵器工业出版社, 1993: 17.
CAO Xin-mao, LI Fu-ping. *High Energy Explosives HMX and Its Application* [M]. The First Edition. Beijing: Weapon Industry Press, 1993: 17.
- [12] 丁绪淮, 谈遵. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 74 – 132.
DING Xu-huai, TAN Qiu. *Industrial Crystallization* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1985: 74 – 132.
- [13] 宋华杰, 董海山, 郝莹. TATB、HMX 与氟聚合物的表面能研究[J]. *含能材料*, 2000, 8(3): 104 – 107.
SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Ying. Study on the surface energies of TATB, HMX and fluor-polymers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 104 – 107.
- [14] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学[M]. 第一版. 北京: 科学出版社, 1999: 50 – 51.
ZHONG Wei-zhuo, HUA Su-kun. *Crystal Growth Morphology* [M]. The First Edition. Beijing: Science Press, 1999: 50 – 51.

Nucleation Rate of Ultrafine HMX Recrystallized by Carbon Dioxide Gas Anti-solvent Method

WANG Hai-qing^{1,2}, CHEN Jian-gang^{1,2}, YAO Li-na^{1,2}, LIU Zhong-wen^{1,2}, LIU Zhao-tie^{1,2}

(1. Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, Shaanxi Normal University, Ministry of Education, Xi' an 710062, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi' an 710062, China)

Abstract: During the process of recrystallizing ultrafine HMX by gas anti-solvent (GAS) method, the ultraviolet-visible detector was used to measure the supersaturation degree of HMX in CO₂ and acetone system at 10 – 35 MPa, and the nucleation rate equation was used to calculate the nucleation rate of HMX. The ultrafine HMX was characterized by scanning electronic microscope (SEM). Results show that the supersaturation degree of HMX in CO₂ and acetone system increases with increasing of the pressures. Also, the nucleation rates of HMX are very high, can reach to 10²⁴ orders of magnitude. From results of SEM, there are some obvious differences in particle morphology, size and size distribution of HMX. Analyzing from the view of nucleation rates, there is more energy consumed in nucleation stage at relatively high pressure (35 MPa) than that at low pressure (5 – 15 MPa), which contributes to formation of HMX particles with regular morphology, small size, narrow size distribution.

Key words: physical chemistry; gas anti-solvent (GAS); HMX; nucleation; crystal growth; size distribution

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.012