

文章编号: 1006-9941(2012)01-0030-05

HNIW 在乙酸乙酯-正庚烷溶剂体系中的结晶机制研究

李洪珍, 周小清, 王述存, 徐容, 黄明, 王茜

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)具有 α -、 β -、 γ -、 ϵ -等多种晶型, 常压下, 在不同溶剂系统中, 晶型之间会相互转化。采用溶剂/反溶剂法, 研究了正庚烷以不同速度加入到 HNIW 的乙酸乙酯饱和溶液中 HNIW 的结晶过程, 采用红外光谱仪和扫描电子显微镜研究了结晶过程中 HNIW 的晶型和形貌。结果显示: 当正庚烷的加料速度大于 $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, HNIW 的结晶机理主要受动力学控制, 先是亚稳相 β -HNIW 晶核的形成和生长, 随后由亚稳相 β -HNIW 向稳定相 ϵ -HNIW 转变, 最终全部变为 ϵ -HNIW。当正庚烷的加料速度小于 $20 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, HNIW 的结晶机理主要受热力学控制, 不存在相转移, 只有 ϵ -HNIW 的成核和随后生长。在结晶过程中如有水存在, 则会生成水合 α -HNIW。因此, 制备 ϵ -HNIW 的溶剂一般采用非极性或极性小的溶剂, 而不用极性大的溶剂。

关键词: 物理化学; 炸药; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20); 结晶机理; 溶剂/反溶剂法

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.008

1 引言

炸药的多晶现象是炸药研究和应用的一个重要方面, 多晶及不同晶型的存在对炸药产品的密度、感度、热安定性等许多性质有重要影响。不同的结晶工艺可能得到不同晶型和不同晶体质量的产品, 如何选择适当的结晶技术和正确的结晶条件, 控制得到所需要的晶型和结晶质量并预防其他非期望晶型的出现是结晶过程最关心的问题。六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)因其优良的爆轰性能而受到密切关注。常温常压下 HNIW 存在四种晶型, 即: α -、 β -、 γ -和 ϵ -HNIW, 热力学稳定性大小为: ϵ -HNIW > 无水 α -HNIW > β -HNIW > γ -HNIW^[1-3]。 ϵ -晶型是热力学最稳定的晶型, 而且其晶体密度最大 ($2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[4], 因此 ϵ -HNIW 最具实际应用价值。鉴于不同晶型 HNIW 的分子构象以及因而形成的分子总体电荷密度分布不同, 可以通过选择结晶条件以达到稳定制备 ϵ -HNIW。四种晶型之间可以相互转化, 晶型的转变多在溶剂存在下进行。因此, 研究 HNIW 不同晶型在溶剂中的转化机

理和转化条件是制备目标晶型的基础。

关于 HNIW 的结晶研究, 主要包括转晶和晶体品质改进两方面。美国 Hamilton 等人^[5]将 ϵ -HNIW 溶解于含乙酸乙酯的混合溶剂中, 利用蒸发和溶剂/反溶剂两种重结晶方法, 制备了具有不同粒度分布的 ϵ -HNIW 晶体颗粒, 以满足不同应用要求。美国 Harold Eugene Johnston 等人^[6]采用溶剂/反溶剂法改善 ϵ -HNIW 的晶体品质, 可使其特性落高从 19.9 cm 提高到 36.6 cm, 显著降低了撞击感度。印度 Sivabalan^[7], Patil 等人^[8]将 ϵ -HNIW 完全溶解于乙酸乙酯中, 然后加入反溶剂正庚烷, 并引入超声, 可得到平均颗粒为 $5 \mu\text{m}$ 左右的 ϵ -HNIW 晶体颗粒, 其特性落高从 24 cm 提高到 44 cm, 撞击感度显著降低。金韶华等人^[9]研究了 γ -HNIW 在不同溶剂中的转晶情况。首先将 γ -HNIW 溶于乙酸乙酯或丙酮溶剂中, 当采用环己烷、甲苯等非极性或极性小的溶剂作反溶剂时, 制备出的 HNIW 全是 ϵ -型晶体, 当采用三氯甲烷等极性大的溶剂制备出的 HNIW 含有 γ -和 ϵ -HNIW。宋振伟等人^[10]研究了 ϵ -HNIW 在乙醇、丙酮等溶剂中结晶, 发现结晶产品的晶型与溶剂组成、比例等有关。孟征等人^[11]研究了 γ -HNIW 向 ϵ -HNIW 转晶过程中, 醇和酸类晶形控制剂对 ϵ -HNIW 晶体形貌的影响。但这些文献都只研究了 HNIW 结晶的最终产品晶型与溶剂的关系, 而没有研究 HNIW 结晶过程中

收稿日期: 2011-05-24; 修回日期: 2011-07-17

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金面上项目 (2010B0302040)

作者简介: 李洪珍(1971-), 女, 研究员, 硕士, 主要从事炸药合成与结晶。e-mail: happyhongzhen@163.com

晶型的转变历程和结晶机理。而研究 ϵ -HNIW 的结晶机理和结晶技术,是控制 ϵ -HNIW 的晶型纯度和晶体质量的关键所在。

本研究采用溶剂/反溶剂法,结晶溶剂选用乙酸乙酯-正庚烷体系,其中正庚烷作为反溶剂。研究正庚烷以不同加料速度加入到 HNIW 的乙酸乙酯饱和溶液中时 HNIW 的结晶变化过程和结晶机制,从而为稳定制备 ϵ -HNIW 提供依据。

2 实验部分

在室温下,将两份 ϵ -HNIW (45 g) 分别完全溶解于乙酸乙酯 (200 mL) 中,得到饱和溶液 A 和饱和溶液 B,然后将一份正庚烷 (1576 mL) 以 $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度倒入到饱和溶液 A 中,另一份正庚烷 (1576 mL)

以 $20 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度逐渐加入到饱和溶液 B 中,搅拌速度均为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当正庚烷加完后,在搅拌条件下,在 0 min、10 min、15 min、25 min、40 min 和 60 min 不同时间段分别从 A 和 B 混合物中取样,样品编号分别为 A-1 ~ A-6 和 B-1 ~ B-6,用于观察和检测晶体析出过程中晶体晶型和形貌变化。晶型表征采用 Nicolet 800 型傅立叶红外光谱仪 (KBr 压片法); 晶体颗粒形貌采用扫描电子显微镜 TM-1000 观察和分析。

3 结果与分析

3.1 反溶剂正庚烷快速加入时 HNIW 的结晶机理

正庚烷加料速度为 $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,采用扫描电子显微镜对 HNIW 结晶过程中,在不同时间取样的 A-1 ~ A-6 六个样品进行形貌观察,结果见图 1。

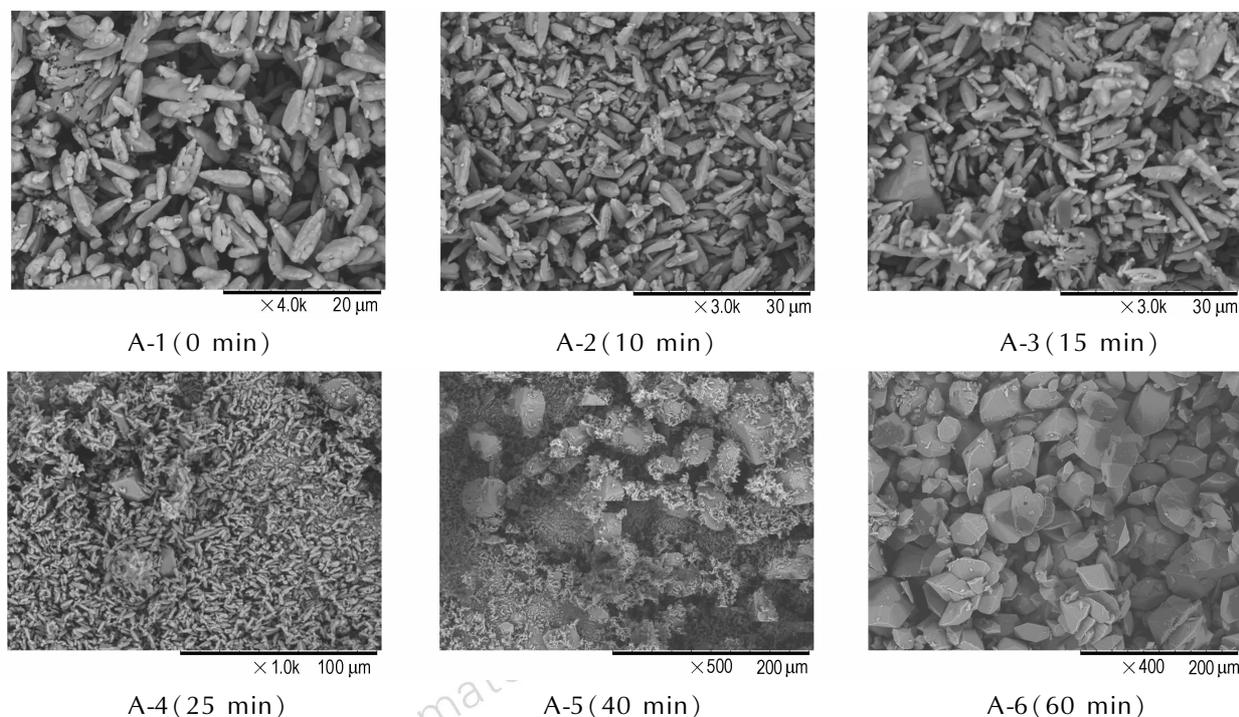


图 1 正庚烷加料速度 $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同晶体生长时间的 HNIW 的 SEM 图

Fig. 1 SEM photos of HNIW in different crystallizing time with *n*-heptane addition rate $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$

从图 1 可以看出,当生长时间在 10 min 以内时,晶体颗粒为针状,在 15 min 时晶体的形貌和晶型发生了变化,出现了纺锤状颗粒,随着生长时间的延长,纺锤状颗粒逐渐变多,在 60 min 时全部变为纺锤状。采用溴化钾压片法,经 Nicolet 800 型傅立叶红外光谱仪分别对 10 min、25 min、40 min 和 60 min 所取的四个样品进行分析,其红外光谱见图 2a。为更清楚分辨峰的变化,取 $1800 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 指纹识别区 (图 2b) 进行分析。从图 2b

(10 min) 可以看出,在 $940 \sim 965 \text{ cm}^{-1}$ 间有两个中等强度的峰,并与标准 β -HNIW 的红外谱图对比,可以确认针状晶体颗粒为 β -HNIW。随着时间的延长, β 型特征峰逐渐消失,逐渐显示出 ϵ -特征,到 40 min 时主要显示为 ϵ -HNIW 的特征峰,即在 740 cm^{-1} 附近有中等强度的四重峰。到 60 min 时已经全部变为 ϵ -HNIW,这时晶体颗粒全为纺锤状。针状和纺锤状晶体颗粒为 β -HNIW 和 ϵ -HNIW 的混合物。这说明在乙酸乙酯-正庚烷溶剂体系

中 HNIW 的结晶经历了 β -HNIW 晶核的形成、长大, 以及由 β -HNIW 向 ε -HNIW 的晶型转变过程。

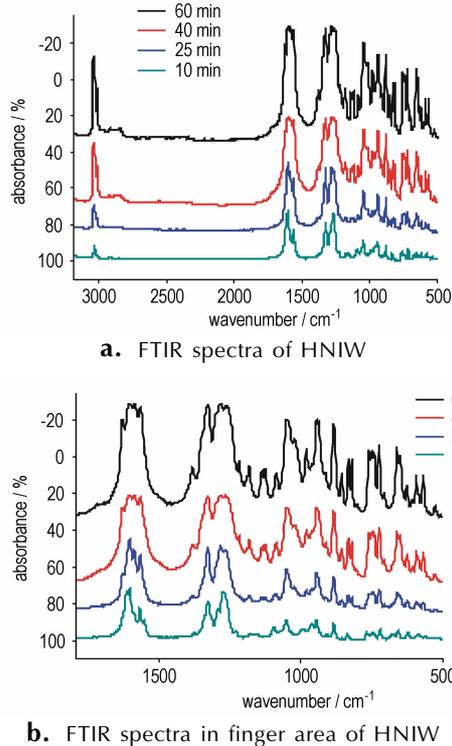


图 2 正庚烷加料速度 $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同晶体生长时间的 HNIW 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of HNIW at various crystallizing time periods with *n*-heptane addition rate $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$

2007 和 2008 年, 印度 Sivabalan^[7]、Patil 等人^[8]将 ε -HNIW 完全溶解于乙酸乙酯中, 然后一次性倒入正庚烷, 进行对比实验, 一是不加超声, 当正庚烷加完后, 立即过滤, 得到针状晶体; 二是加入超声, 经过 5 min 后得到纺锤状晶体。该作者没有对上述两种形状的晶体进行晶型鉴定, 认为都是 ε -HNIW, 只是由于超声引起了颗粒外形的变化。但事实上, 我们经过大量实验发现, 所有 ε -HNIW 都呈纺锤状, β -HNIW 晶型为针状, 这与 Foltz^[2] 报道的一致。因此, 我们认为, Patil 得到的针状晶体应该是 β -HNIW, 而不是 ε -HNIW。

3.2 反溶剂正庚烷慢速加入时 HNIW 的结晶机理

采用扫描电子显微镜对反溶剂正庚烷慢速加入时在不同时间取样的 B-1 ~ B-6 六个样品进行形貌观察, 其中 (B-1) (0 min), (B-3) (15 min), (B-6) (60 min) 结果见图 3。

从图 3 可知, 从溶液中直接析出的晶体颗粒为纺锤状, 时间越长, 颗粒逐渐变小, 但颗粒形状没发生变化, 颗粒变少可能是搅拌引起颗粒间的碰撞所致。采

用红外光谱分析发现, 所有样品全部为 ε -HNIW, 没有发现 β -HNIW。同样, 1999 年, 美国 Johnston 等人^[6]将 ε -HNIW 完全溶解于乙酸乙酯中, 然后逐渐加入正庚烷, 得到的 HNIW 晶体为 ε -HNIW。2005 年金韶华等人^[9]研究了将一定量的 γ -HNIW 溶于乙酸乙酯制成 HNIW 的溶液, 将该溶液以一定速率滴加到环己烷, 控制一定的温度、溶液的流体动力学条件, 制备的 HNIW 晶体全是 ε 型晶体。在他们的研究中, 也没有提及 β -HNIW 的出现和转晶过程。这说明, 当反溶剂的加料速度小于一定值时, HNIW 的结晶过程就是 ε -HNIW 晶核的形成及长大过程, 而不发生晶型转变。因此, 在 HNIW 结晶过程中, 反溶剂的加料速度对 HNIW 的结晶机理影响很大。

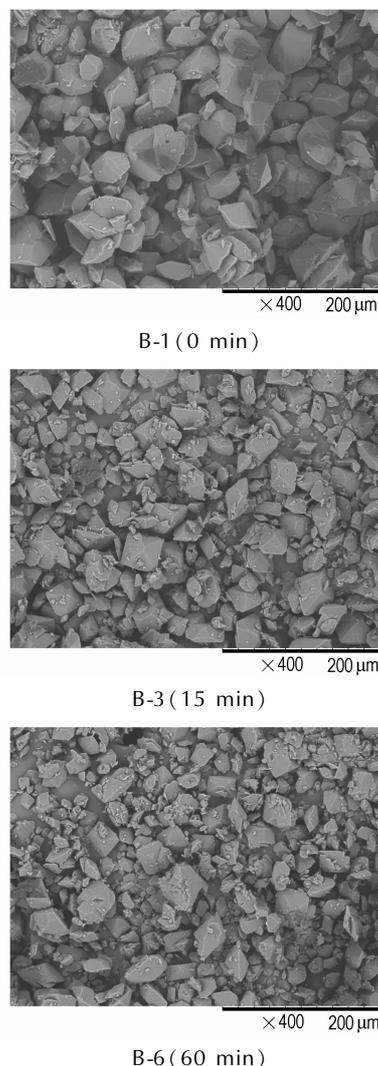


图 3 正庚烷加料速度 $20 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时不同晶体生长时间 HNIW 的 SEM 图

Fig. 3 SEM photos of HNIW at various crystallizing time periods with *n*-heptane addition rate $20 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$

为揭示结晶过程中晶型的转变原因,我们从热力学和动力学两个方面来解释。从 HNIW 晶体结构看, α -、 γ -型属于非对称结构,而 β -、 ε -型属于对称结构。 β -、 ε -型晶体结构稳定,自由能低。自溶液析出形成新相过程中, HNIW 分子经历了由运动自由度大到固定于晶体中的过程,同时也是 HNIW 释放多余自由能形成稳定构象 ε -型的过程。由于是自溶液中结晶,这时非溶剂分子处于高速运动状态,对新生的“固态”HNIW 给予强烈影响。由于反溶剂呈非极性,则 HNIW 和反溶剂分子间作用只是力学性碰撞,不会阻碍 HNIW 的自身稳定化,甚至力学性碰撞还可能促进其释放自由能,使得 HNIW 晶体容易形成结构对称的 β -和 ε -型结晶。本实验采用的反溶剂正庚烷呈非极性,因此结晶过程只出现了 β -和 ε -型,而没有 α -、 γ -型 HNIW 析出。当正庚烷的加料速度很大时,系统没有足够时间来实现热力学平衡,则系统受溶剂动力学的控制,由于亚稳相的成核势垒 E_b 较稳定相 E_s 的低,从动力学角度优先生成热力学不稳定亚稳相 β -;但由于二者的吉布斯自由能不同,最终通过溶液做为中介,转化为热力学稳定相 ε -。相反,当正庚烷的加料速度比较慢时, HNIW 通过与正庚烷分子间相互作用,有足够的时间进行自身稳定化,从而直接生成 ε -HNIW。

如果非溶剂分子具有极性,则非溶剂分子和 HNIW 分子之间的强烈作用会阻碍 HNIW 分子的自身稳定化过程,鉴于晶核刚生成时只有几个分子大小,则非溶剂以其分子的强极性“拖住”HNIW 的不对称构象,并迫使其形成非对称的 α -、 γ -型晶体是完全可能的。

因此,我们实验发现,在结晶过程中,虽然采用乙酸乙酯-正庚烷体系,实验在敞口的烧杯中进行时,得到的是含水的 α -HNIW。这是由于空气中含有一定量的水分,由于水的强极性,阻碍了 HNIW 晶核的稳定化,形成了非对称的水合 α -HNIW,其晶型经红外光谱得到鉴定。其颗粒外貌与红外谱图分别见图 4 和图 5。因此,制备 ε -HNIW 时必须避免水等强极性溶剂的存在。

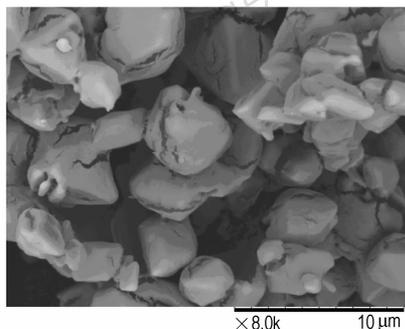


图 4 水合 α -HNIW 的 SEM 图

Fig. 4 SEM photo of hydrate α -HNIW

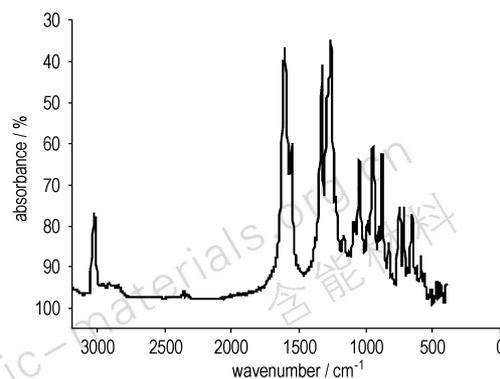


图 5 水合 α -HNIW 的 FTIR 图

Fig. 5 FTIR spectrum of hydrate α -HNIW

另外,实验初步发现,乙酸乙酯与正庚烷的比例、搅拌速度、结晶批量对 HNIW 的结晶机制存在影响,我们将继续研究并另文论述。

4 结 论

采用溶剂/反溶剂法, HNIW 在乙酸乙酯-正庚烷溶剂体系中的结晶机制主要受反溶剂正庚烷加料速度的影响。当正庚烷加料速度大于 $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, HNIW 的结晶机理主要受动力学控制,首先生成亚稳相 β -HNIW,然后逐渐由亚稳相 β -HNIW 向稳定相 ε -HNIW 转变,最终全部变为 ε -HNIW; 当正庚烷加料速度小于 $20 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, HNIW 的结晶机理主要受热力学控制,直接生成 ε -HNIW。在结晶过程中水等其他极性大的溶剂存在,则会生成水合 α -HNIW。因此制备 ε -HNIW 的反溶剂一般采用非极性或极性小的溶剂,严格防水和其他极性大的溶剂。

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四种晶型结构[J]. 火炸药学报,1998,21(4): 41-44.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal structure of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(4): 41-44.
- [2] Foltz F M, Coon C L, Gacia F, et al. The thermal stability of the poly-morphs of HNIW (Part I) [J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 19-25.
- [3] Holtz E V, Ornellas D, Frances M, et al. The solubility of ε -CL-20 in selected materials [J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 206-212.
- [4] 吴文辉,王传印,欧育湘. 笼形含能化合物 HNIW 的结构和性能研究[J]. 火炸药学报,2000,23(1): 28-30.
WU Wen-hui, WANG Chuan-yin, OU Yu-xiang. Studied on structure and properties of caged energetic compound HNIW [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 28-30.

- [5] Hamilton S, Burrows K. Studies of the crystallization of CL-20 [C] // 2003 IM&EM Technology Symposium, March 10 – 13, Orlando, Florida. 2003.
- [6] Harold Eugene Johnston, Dickson Tenn, Robert B Wordle. Process of crystallizing 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo[5. 5. 0. 0^{5,9}. 0^{3,11}]-dodecane: US Patent 5874574[P]. 1999.
- [7] Sivabalan R, Gore G M, Nair U R, et al. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139: 199 – 203.
- [8] Patil M N, Gore G M, Pandit A B. Ultrasonically controlled particle size distribution of explosives: a safe method[J]. *Ultrasonics*, 2008, 15: 177 – 187.
- [9] 金韶华, 雷向东, 欧育湘, 等. 溶剂性质对六硝基六氮杂异伍兹烷晶型的作用[J]. *兵工学报*, 2005, 26(6): 743 – 745.
- JIN Shao-hua, LEI Xiang-dong, OU Yu-xiang, et al. Influence of anti-solvent property on the modes of crystallization of HNIW [J]. *Acta Armamentarii*, 2005, 26(6): 743 – 745.
- [10] 宋振伟, 严启龙, 李笑江, 等. 溶剂中 ε -CL-20 的晶型变化[J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 648 – 653.
- SONG Zhen-wei, YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, et al. Crystal transition of ε -CL-20 in different solvent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 648 – 653.
- [11] 孟征, 卫宏远. 晶形控制剂对 ε -HNIW 晶体形貌的影响[J]. *含能材料*, 2011, 19(2): 165 – 169.
- MENG Zheng, WEI Hong-yuan. Effect of crystal modifier on crystal morphology of ε -HNIW[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 165 – 169.

Crystallization Mechanism of ε -HNIW in Ethyl Acetate/*n*-Heptane Solution

LI Hong-zhen, ZHOU Xiao-qing, WANG Shu-cun, XU Rong, HUANG Ming, WANG Lin

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: 2,4,6,8,10,12-Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW, or CL-20) exists in four crystalline polymorphs (α -, β -, γ - and ε -) which can be transitioned in different solvents at ambient conditions. In this work, the ε -HNIW crystallization process in a saturated HNIW solution in ethyl acetate being added to *n*-heptane with different addition rates. Crystal polymorph and morphology of HNIW were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscope (SEM), respectively. It is revealed that crystallization mechanism of ε -HNIW is kinetic-controlled when *n*-heptane addition rate is above $100 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ and the crystallization process of HNIW is that metastable phase β -HNIW nucleus firstly formed and grewed; then, $\beta \rightarrow \varepsilon$ phase transition occurred and stable phase ε -HNIW increased; at last, β -HNIW disappeared and ε -HNIW attained completely. When *n*-heptane addition rate is below $20 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$, crystallization mechanism of ε -HNIW is thermodynamic-controlled and only ε -HNIW nucleus formed and grewed without phase transition in the whole crystallization process. The hydrate α -HNIW will be formed if water existed in HNIW solution. So, the non-solvents used for preparation of ε -HNIW should be non-polar or poor-polar solvents, not solvents with high values of dipole moment.

Key words: physical chemistry; explosive; 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW, or CL-20); crystallization mechanism; solvent/non-solvent method

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.008