

文章编号: 1006-9941(2017)04-0348-05

## 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯的合成、晶形控制及其与HTPB推进剂组份的相容性

侯斌, 何金选, 任晓婷, 曹一林

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

**摘要:**以2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇为起始原料,通过缩酮反应、氧化偶联反应、水解反应、硝化反应四步反应合成出了2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯(SMX),并采用红外光谱、元素分析及核磁共振谱进行了结构表征。采用Materials Studio Modeling软件中的Growth Morphology方法模拟了SMX晶体的生长形态和结晶习性,分析了重要构晶晶面的表面结构特征,研究了溶剂效应对晶体形貌的影响。采用乙酸乙酯/石油醚混合液对SMX进行重结晶实验。通过DSC法研究了SMX与端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂组份:HTPB、高氯酸铵(AP)、铝(Al)粉、奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)和甲苯二异氰酸酯(TDI)的相容性。结果表明,乙酸乙酯/石油醚结晶体系可改善产品的晶体形貌,理论预测与实验结果相符。SMX与HMX、RDX、Al粉相容性较好,与AP轻微敏感,与HTPB和TDI不相容。

**关键词:**固体硝酸酯; 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯(SMX); 晶体形貌; 计算模拟; 相容性

**中图分类号:** Tj55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.013

### 1 引言

目前,各国都在加速研制高性能固体推进剂,以适应导弹武器发展的变化。其中低污染、低特征信号是未来推进剂发展的一个主要方向。传统的固体推进剂含有大量的高氯酸铵(AP)和Al粉,燃烧会产生大量的烟雾,从而降低了自身隐蔽能力,并且会影响制导系统<sup>[1]</sup>。低特征信号武器经过战争的检验,证实其生存能力和突防能力都得到很大提高。新材料的探索是实现推进剂低特征信号的必要条件。

2008年美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的David E. Chavez等<sup>[2]</sup>首次报道合成出了一种固体硝酸酯化合物2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯(SMX),密度为 $1.917\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,能量水平和HMX相当,有效氧含量高,可以作为固体推进剂中的新型氧化剂取代AP。国外学者已经对SMX在丁羟推进剂体系中的应用进行了初步探索<sup>[3]</sup>,在不含Al粉或Al粉含量很低的配方中,SMX几乎可有效取代全部AP,而不

影响推进剂的理论能量水平,这是实现推进剂低特征信号的一个重要途径。

目前国内外学者的主要研究集中在其合成方案改进<sup>[4-5]</sup>,而关于SMX的晶形控制和相容性研究则鲜有报道。推进剂固体填料的晶体形貌直接影响推进剂的工艺及力学性能,相容性直接影响推进剂的安全性能。因此需要开展SMX的晶形控制技术及其与HTPB推进剂体系的相容性研究。

本研究以文献[4]中的中间产物2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇为起始物合成了SMX,表征了其结构,并从SMX的单晶衍射数据出发,采用Materials Studio Modeling(MS)6.0软件中Growth Morphology(生长形态)模拟了SMX可能存在的晶体形态和生长晶习。结合SMX的溶解特性,通过MS软件分子力学与分子动力学模拟了在乙酸乙酯/石油醚结晶体系下,溶剂和各晶面的结合能 $E_{\text{int}}$ <sup>[6-8]</sup>。实验研究了乙酸乙酯/石油醚结晶体系下SMX的重结晶,通过扫描电镜结果对比结晶前后晶形变化,并与理论预测结果进行对比。用DSC法分析了SMX与丁羟推进剂体系组分间的相容性。

### 2 合成

#### 2.1 试剂与仪器

试剂: 2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇(98%, TCl);

收稿日期: 2016-10-14; 修回日期: 2016-12-06

基金项目: 总装备部预先研究项目(51328050204)

作者简介: 侯斌(1990-),男,在读硕士,研究领域为含能材料合成。

e-mail: hou521bin@sina.com

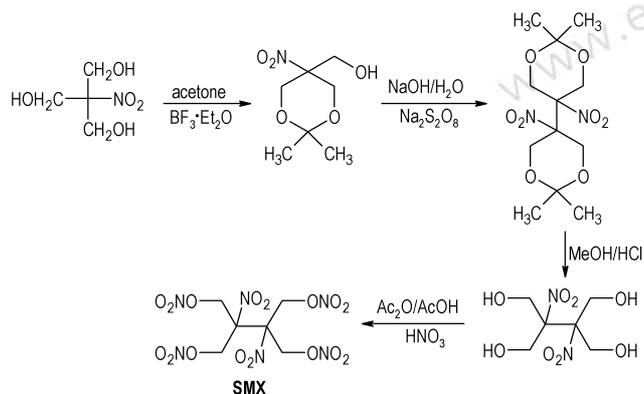
通信联系人: 曹一林(1963-),男,研究员,从事含能材料和高分子材料合成和性能研究。e-mail: yiln20072007@163.com

三氟化硼乙醚、氢氧化钠、过硫酸钠、丙酮、浓盐酸、甲醇、98%硝酸、醋酸、醋酸酐、乙酸乙酯、石油醚等,均为国产分析纯。

仪器: Equinox 55 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司; Avance III 500MH 核磁共振仪,德国 Bruker 公司; STA 449 F3 型热分析仪器,德国耐驰公司; Vario EL 型元素分析仪,德国 Elementar 公司。

## 2.2 SMX 的合成与表征

以 2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇为原料通过缩酮反应、氧化偶联反应、水解反应、硝化反应,四步制备出 SMX。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis route of SMX

m. p. 88.7°C (DSC)。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.05–5.24 (dd, 8H,  $\text{CH}_2$ );

$^{13}\text{C NMR}$   $\delta$ : 66.11 ( $\text{CH}_2$ ), 99.02 ( $\text{CNO}_2$ )。

IR ( $\text{KBr}$ ,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3045, 2982, 2927, 1659, 1583, 1491, 1465, 1450, 1389, 1371, 1334, 1287, 1156, 1099, 1056, 1022, 995, 898, 855。

元素分析  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{16}\text{N}_6$  (%) : 实测值(理论值) N 19.96(20), C 16.77(17.1), H 1.75(1.9)。

## 3 SMX 的形貌预测

### 3.1 预测方法

基于周期性键链理论提出来的 AE 模型对晶体形貌的预测具有重要意义。根据该模型,晶层能  $E_{\text{slice}}$  定义为在真空条件下生长出一层厚度为  $d_{hkl}$  的晶片所释放出的能量,附着能  $E_{\text{att}}$  为晶片附着在晶体表面时所释放出来的能量,二者之和等于该晶体的晶格能  $E_{\text{cr}}$ 。晶面的附着能  $E_{\text{att}}$  正比于晶面的线性生长速率  $R_{hkl}$  和晶面到晶体中心的距离  $D_{hkl}$ <sup>[9-12]</sup>。

修正 AE 模型则需要考虑溶剂与晶面的作用能

$E_{\text{int}}$ , 相互作用能  $E_{\text{int}}$  可以通过下式计算:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{sur}} - E_{\text{sol}} \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{tot}}$  为晶面层和溶剂层的总能量,  $E_{\text{sur}}$  为晶面层的能量,  $E_{\text{sol}}$  为溶剂层的能量,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 3.2 预测结果

通过 Growth Morphology 方法计算得到 SMX 在真空环境下生长出的晶体形态和稳定晶面的重要参数分别如图 1 和表 1 所示。

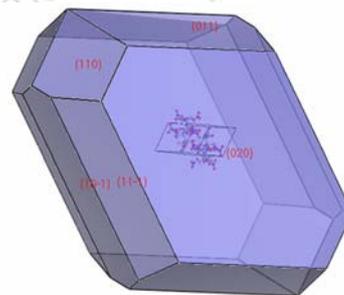


图 1 Growth Morphology 方法计算得到的 SMX 晶体形态

Fig. 1 Morphology of SMX crystal calculated by growth morphology

表 1 SMX 稳定晶面参数

Table 1 Parameters of stable crystal facets of SMX predicted by growth morphology

(h k l)	multiplicity	distance /Å	area /%	total /%	$E_{\text{att}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
(0 2 0)	2	72.83	16.45	32.9	-304.925
(1 0 -1)	2	89.02	4.86	9.72	-372.709
(1 1 -1)	4	91.87	4.89	19.56	-384.641
(0 1 1)	4	101.03	6.61	26.44	-422.992
(1 1 0)	4	133.50	2.83	11.32	-558.938

Note: 1) Area is the percentage of crystal face surface area in the total habit surface area; 2) Total is the percentage of all symmetry crystal face surface area in the total habit surface area; 3)  $E_{\text{att}}$  is the attachment energy.

根据模拟结果可知, SMX 晶体接近平行六面体结构, 计算得到的理论长径比为 2.061。SMX 晶体由 (1 1 -1)、(1 0 -1)、(1 1 0)、(0 1 1)、(0 2 0) 晶面及其对称晶面围合而成。多重度为 2 的 (0 2 0) 晶面的生长速率最慢, 表面积所占比例最大 (32.9%), 是形态学上最重要的晶面, 若在结晶过程中此晶面继续增大, 将使晶体长径比扩大。(1 1 0) 晶面多重度为 4, 表面积最小, 所占百分比为 2.83%, 形态学重要性低, 若在结晶过程中此晶面不断缩小, 将会产生易损的尖角结构, 从而对产品的性能产生不利影响。因此, 均衡各个晶面的生长速率是控制晶体形貌的关键。

### 3.3 晶面分析

由于 SMX 各晶面的表面结构特征不同,使晶面与溶剂的相互作用不同,这会引起各晶面相对生长速率的改变。因此可以通过这种效应选择合适的溶剂实现改变晶体形貌的目的。

从图 2 和表 2 可以看出,晶面(1 1 -1)、(1 0 -1)极性基团和极性原子显露多,为强极性的晶面,且极性顺序(1 1 -1)>(1 0 -1)。(1 1 0)晶面也有一定数量极性基团和极性原子的显露,数量上比(1 1 -1)、(1 0 -1)晶面少,为中等极性的晶面。而(0 1 1)、(0 2 0)晶面极性基团与极性原子个数远小于其他几个晶面,为弱极性晶面,且这两个晶面的极性大小顺序为(0 1 1)>(0 2 0)。

通过溶剂与晶面的相互作用,均衡快生长面与慢生长面的生长速率,从而改善晶体形貌。根据 AE 模型模拟结果发现,快生长面(1 1 0)为中等极性晶面,慢生长面(0 2 0)为极性最弱的晶面。

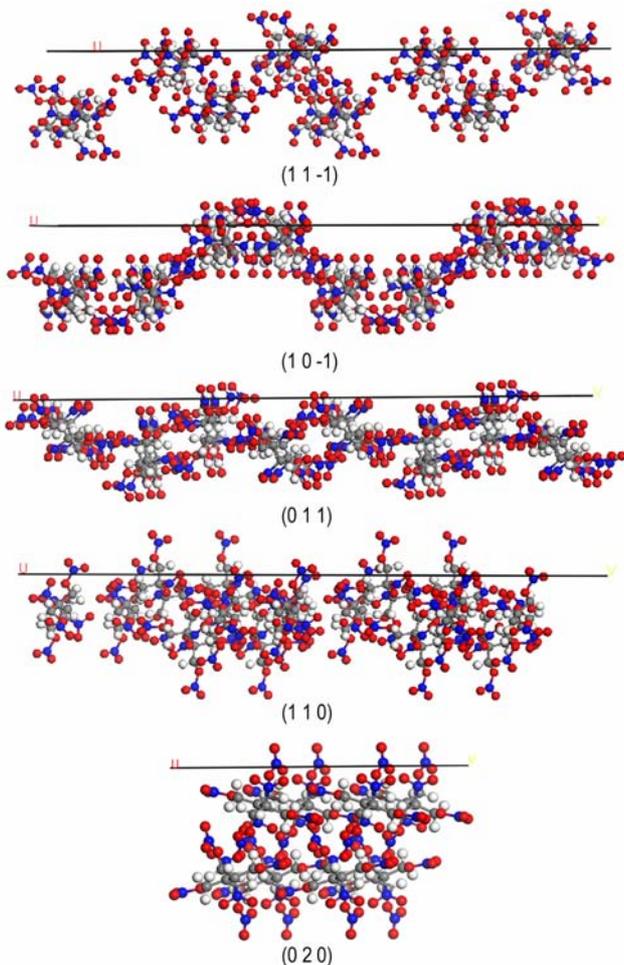


图 2 SMX 的晶面,2×2 晶面超结构

Fig. 2 2×2 Supercell structure of SMX crystal facet

表 2 各晶面上 C/H/O/N 的原子个数,2×2 超结构

Table 2 The number of C/H/O/N atoms on the crystal facet, 2×2 supercell structure

(h k l)	number of each atom			
	C	H	O	N
(1 1 -1)	16	24	48	12
(1 0 -1)	16	24	44	14
(0 1 1)	0	4	16	4
(1 1 0)	4	12	28	12
(0 2 0)	0	0	8	4

### 3.4 修正 AE 模拟

根据 SMX 的溶解特性,选择在乙酸乙酯/石油醚结晶体系计算各晶面的结合能。

通过 MS 软件中的 Amorphous cell 模块建立包含 50 个分子的溶剂层状结构,1 个分子层厚度的超晶胞结构。然后通过 Discover 模块中的 Dynamics 计算出晶面层和溶剂层的总能量  $E_{\text{tol}}$ ,晶面层的能量  $E_{\text{sur}}$ ,溶剂层的能量  $E_{\text{sol}}$ 。模拟计算结果如表 3 所示。

表 3 溶剂与 SMX 晶面的相互作用能,2×2 超结构

Table 3 Interaction energy between solvent and SMX crystal facet, 2×2 supercell structure

(h k l)	$E_{\text{tol}}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{sur}}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{sol}}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$E_{\text{int}}$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
(1 1 -1)	-11619.9	-201.511	-12348	-526.616
(1 0 -1)	-12033.3	-184.47	-12845.3	-627.518
(1 1 0)	-11729.2	-162.783	-12418.1	-526.197
(0 1 1)	-12038.9	-229.227	-12791.2	-523.099
(0 2 0)	-6202.16	-352.654	-6793.04	-238.229

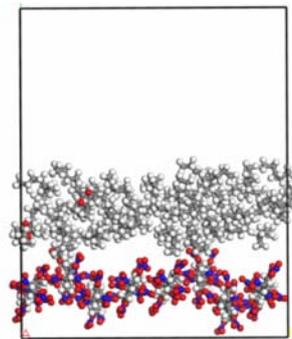


图 3 SMX(1 1 0)晶面与溶剂分子(乙酸乙酯/石油醚)的双层结构模型

Fig. 3 Double layer structure model of (1 1 0) face of SMX and solvent molecule (ethyl acetate/petroleum ether)

从表 3 的数据可以看出,在乙酸乙酯/石油醚结晶体系下,晶面面积最大的(0 2 0)晶面与溶剂的作用能

远小于其他几个晶面。这说明在乙酸乙酯/石油醚结晶体系下,可以降低(0 2 0)晶面的重要性,提高其他晶面的重要性。这有利于 SMX 晶体形貌的控制。

#### 4 重结晶实验

采用乙酸乙酯/石油醚混合溶液对 SMX 进行重结晶试验,图 4 是 SMX 重结晶前后的扫描电子显微镜测试结果。

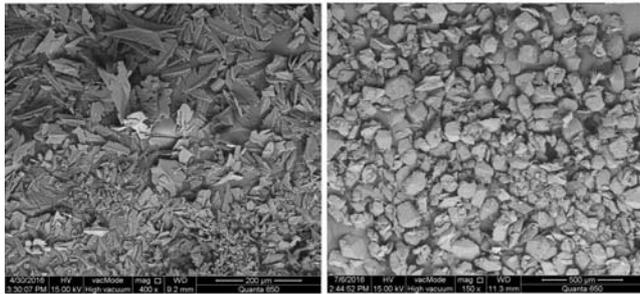


图 4 SMX 的扫描电镜照片

Fig. 4 Scanning electron micrographs of SMX

从图 4 可以看出,重结晶前的 SMX(图 4a)为不规则的长片状,表面粗糙、棱角分明。这是由于在强极性的水溶液中,极性较弱的快生长面(1 1 0)(0 1 1)的生长速率相对加快,出现了片状的晶体。而在极性较弱的乙酸乙酯/石油醚混合液中结晶,晶体形貌规则化,长径比明显变小。这是因为弱极性溶剂对快生长面的生长抑制作用更强,使其显露面积增加,缩短了快生长面和慢生长面之间相对生长速率的差距,使晶体的长径比减小(图 4b)。实验结果与理论预测相符。

#### 5 相容性实验

目前多采用 DSC 法测定组份间的相容性。DSC 法以组分中易分解物质,在单独体系和混合体系中分解峰温改变量  $\Delta T_p$  的大小作为判据, $\Delta T_p = 0 \sim 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,相容; $\Delta T_p = 3 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,轻微敏感,可短期使用; $\Delta T_p = 6 \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,敏感,不能使用; $\Delta T_p > 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ,危险,在任何情况下也不能使用<sup>[13]</sup>。

按质量比 1 : 1 称取 SMX 与 HTPB、AP、Al 粉等,充分混合,在  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  升温速率下,测试各试样 DSC 曲线,如图 5 所示。

由 DSC 分析数据可以看出,SMX 与 HMX、RDX、Al 粉相容性较好,与 AP 轻微敏感,与 HTPB 和 TDI 不相容。

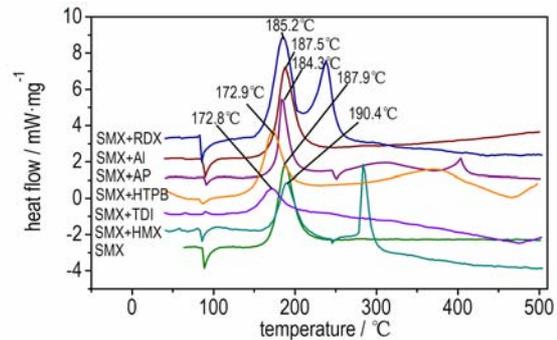


图 5 SMX 和 HTPB 推进剂组份混合体系的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves for mixed system of SMX and components of HTPB propellant

表 4 混合体系的 DSC 测试结果

Table 4 Test results of mixed systems obtained by DSC

mixed system	$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	result
SMX+AP	3.6	slightly sensitive
SMX+Al powder	0.4	compatible
SMX+HMX	-2.5	compatible
SMX+RDX	2.7	compatible
SMX+HTPB	15	incompatible
SMX+TDI	15.1	incompatible

#### 6 结论

(1) 以 2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇为起始原料,通过缩酮反应、氧化偶联反应、水解反应、硝化反应等四步反应合成出了 SMX,并采用红外光谱、元素分析及核磁共振谱等进行了结构表征。

(2) 采用 Growth Morphology 方法模拟了 SMX 的晶形,发现 SMX 晶形接近平行六面体。对晶面的结构分析可以确定 5 个稳定晶面的极性顺序为:(1 1 -1)>(1 0 -1)>(1 1 0)>(0 1 1)>(0 2 0)。

(3) 通过分子动力学模拟了溶剂与 SMX 各稳定晶面的相互作用能,发现乙酸乙酯/石油醚结晶体系可改善 SMX 晶体形貌。

(4) 采用乙酸乙酯/石油醚对 SMX 进行重结晶,晶体形貌规整化,长径比明显变小,表明在乙酸乙酯/石油醚混合液结晶体系中,对慢生长面的抑制作用更强,可减小快生长面和慢生长面之间相对生长速率的差距,从而改善 SMX 的晶体形貌。

(5) 通过 DSC 法研究 SMX 与 HTPB 推进剂体系组份间的相容性发现,SMX 与 Al 粉、HMX、RDX 相容,与 AP 轻微敏感,与 TDI、HTPB 不相容。

## 参考文献:

- [1] 张正斌. 固体推进剂用低特征信号氧化剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(2): 18-24.  
ZHANG Zheng-bin. Research progress in low signature oxidizers for solid propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(2): 18-24.
- [2] Chavez D E, Hiskey M A, Naud D L, et al. Synthesis of an energetic nitrate ester[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 43(47): 8307-8309.
- [3] Reese D A, Composite propellant based on a new nitrate ester[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 39: 684-688.
- [4] 毕福强, 姚君亮, 王伯周. 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯的合成、晶体结构及性能研究[J]. 有机化学, 2011, 31(11): 1893-1900.  
BI Fu-qiang, YAO Jun-liang, WANG Bo-zhou. Synthesis, Crystal structure and properties of 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol tetranitrate[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(11): 1893-1900.
- [5] Oxley J C, Smith J L, Brady J E, et al. Characterization and analysis of tetranitrate esters[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 31(1): 24-39.
- [6] 任晓婷, 杜涛, 何金选. 双(2,2,2-三硝基乙基)胺的晶体形貌预测及控制[J]. 含能材料, 2015, 23(8): 737-470.  
REN Xiao-ting, DU Tao, HE Jin-xuan, et al. Prediction and control of crystal morphology of BTNA[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 737-470.
- [7] 任晓婷, 叶丹阳, 丁宁. 溶剂效应对 FOX-7 晶体形貌影响的分子动力学模拟研究[J]. 兵工学报, 2015, 36(2): 272-278.  
REN Xiao-ting, YE Dan-yang, DING Ning, et al. A molecular dynamics simulation of solvent effects on the crystal morphology of FOX-7[J]. *Acta Armamentarii*, 2015, 36(2): 272-278.
- [8] 高峰, 黄辉, 黄明. 预测 HMX 在溶液下生长的晶习[J]. 广州化工, 2012, 40(9): 83-85.  
GAO Feng, HUANG Hui, HUANG Ming. Predicting the habits of solution-grown HMX crystal[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(9): 83-85.
- [9] Berkovitch-Yellin, Ziva. Toward an ab initio derivation of crystal morphology[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1985, 107(26): 8239-8253.
- [10] 李鑫, 陈树森, 李丽洁, 等. 添加剂对 HMX 重结晶晶体形貌的影响[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 15-19.  
LI Xin, CHEN Shu-sen, LI Li-jie, et al. Influences of additives on HMX crystal morphology[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(3): 15-19.
- [11] ZHOU Kun, LI Jun, LUO Jian-hong, et al. Crustal growth structure and morphology of rifapentine methanol solvent[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(3): 602-607.
- [12] 黄明, 李洪珍, 徐容. RDX 晶体特性的设计控制与表征[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 730-731.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Design and control method of RDX crystal characteristics[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 730-731.
- [13] 张伟, 刘运飞, 谢五喜. 热分析法研究 AlH<sub>3</sub> 与固体推进剂组份的相容性[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 41-46.  
ZHANG Wei, LIU Yun-fei, XIE Wu-xi, et al. Study on compatibility of AlH<sub>3</sub> with compositions of solid propellant by thermal analysis method[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 41-46.

## Synthesis, Crystal Morphology Control of SMX and Its Compatibility with the Components of HTPB Propellant

HOU Bin, HE Jin-xuan, REN Xiao-ting, CAO Yi-lin

(Institute of Aerospace Chemotechnolgy, Xiangyang 441003, China)

**Abstract:** 2,3-Bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitrobutane-1,4-diol tetranitrate(SMX) was synthesized via. ketal reaction, oxidative coupling, ketal deprotection and nitration etc. four step reaction using 2-(hydroxymethyl)-2-nitro-1,3-propanediol as starting material. The structure of SMX was characterized by elemental analyses, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The crystal growth morphology and crystallization behavior of SMX were simulated by using Growth Morphology methods in Materials Studio Modeling softwar, the structure features of important crystal facets were analyzed, and the solvent effect on the crystal morphology was discussed. The recrystallization of SMX was carried out by using the mixed solution of ethyl acetate and petroleum ether. The compatibilities of SMX with hydroxy-terminated-polybutadiene(HTPB) propellant components, including HTPB, ammonium perchlorate(AP), aluminum powder, (Al powder) cyclotetramethylenetetramine(HMX), cyclotrimethylenetrinitramine(RDX), tolylene diisocyanate(TDI) were investigated by differential scanning calorimetry(DSC). Results show that the crystal morphology of the product was improved by the ethyl acetate/petroleum ether system. The theoretical predictions are in agreement with the experimental results. The mixed system of SMX with HMX, RDX and Al powder is compatible, with AP is slightly sensitive, and with HTPB and TDI is incompatible.

**Key words:** solid nitrate ester; 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitrobutane-1,4-diol tetranitrate(SMX); crystal morphology; computational simulation; compatibility

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.013