

文章编号: 1006-9941(2013)01-0044-05

# 晶形控制剂对 HMX 炸药晶体生长影响的实验研究

张小连, 张景林, 王金英

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为了防止奥克托今(HMX)炸药晶体聚集和长大,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为晶形控制剂,二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,去离子水为非溶剂,采用喷射结晶超细化方法和热干燥方式,研究了PVP的不同添加量对HMX晶体生长的影响。利用场发射扫描电镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对PVP-HMX的形貌和官能团进行了表征。用标准方法GJB772A-1997测试了其撞击感度。结果表明,PVP的添加量为0.4%时,HMX的晶体粒径分布与热干燥前一致。HMX颗粒为近球形,其粒径分布在1~3 μm。HMX红外峰没有出现新的官能团峰。PVP-HMX的特性落高 $H_{50}$ 比原料HMX提高了248.3%。

**关键词:** 物理化学; 奥克托今(HMX); 晶形控制剂; 喷射结晶超细化技术; 晶体生长; 撞击感度

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.010

## 1 引言

目前,为了得到粒度分布均匀、晶型规整的超细奥克托今(HMX)炸药,研究人员采用了各种方法来制备超细化甚至纳米化的炸药。超细炸药的制备方法有机械研磨法、气流粉碎法、溶剂非溶剂重结晶法、超临界流体重结晶法、微乳液细化法、高速撞击流粉碎法,这些制备方法目前已有大量的研究报导,为了改善HMX炸药的重结晶细化效果,王晶禹等<sup>[1-3]</sup>研究了一种溶剂非溶剂重结晶与物理作用相结合的喷射细化方法,制备了粒径范围为0.4~1.0 μm的超细HMX粒子,但后续干燥方法不同,产品的粒径范围会发生变化。付延明等<sup>[4]</sup>采用机械研磨法制备了5~10 μm的球形HMX粉体,这种方法可以节省大量的有机溶剂,产品粒度易控制,但其形貌并不完美。张小宁<sup>[5]</sup>利用高速撞击流法和微乳控技术成功制备了粒度分布窄的球形纳米HMX颗粒,有效平均粒径为184.4 nm,但工艺条件优化方面存在缺陷。陈亚芳等<sup>[6]</sup>采用超临界流体反溶剂重结晶法制备了4~8 μm的HMX粒子,但该方法采用的是传统的静态超临界流体制备方法,在连续生产应用方面存在局限。王敦举等<sup>[7]</sup>采用微乳液细化法制备了100~200 nm的HMX微球,该方法的微乳体系配制要求高,而且得率低,难以推广应用。

收稿日期: 2012-05-07; 修回日期: 2012-12-17

作者简介: 张小连(1985-),女,硕士研究生,主要从事新型钝感高能药剂的制备与研究。e-mail: zhangxiaolian\_125@163.com

综上所述,在各种制备方法中溶剂非溶剂重结晶法比较有利于生产应用,只要解决后续干燥过程中存在的晶体生长问题,就可以获得粒度均一、形貌规则的产品。目前该方法最有效的后续干燥方式为冷冻干燥,而采用其它干燥方式时产品的粒径范围就会发生变化,即干燥方式在较大程度上决定着产品的粒径和分布<sup>[8]</sup>。因此,寻找从根本上控制晶体生长的方法,对获得粒径分布窄、晶体形状规则的超细HMX炸药有重要意义。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种具有柔性链状结构高分子聚合物,其分子结构中含有强极性的内酰胺基团,这种结构特征使得PVP具有较强的表面活性、吸附性、成膜性、粘性等性能。用PVP作为晶形控制剂,会对HMX的结晶行为及其形貌产生影响,进而控制HMX炸药晶体的生长。本文基于喷射结晶超细化方法<sup>[1-3]</sup>,研究了PVP不同添加量对HMX炸药晶体生长的影响,利用红外光谱、扫描电镜和撞击感度分析了PVP对HMX结晶行为的控制作用。

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂与仪器

HMX, E级,银光化工集团;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司;自制蒸馏水;PVP,分析纯,天津市大茂化学试剂厂。S4700型场发射扫描电镜,日本日立公司;Nicolet6700傅里叶变换红外光谱仪,德国Nicolet公司;喷射细化装置和撞击

感度测试仪,中北大学中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室研制。

## 2.2 实验过程

采用 DMSO 做溶剂,去离子水做非溶剂,进行四组试验,每组取 12 g HMX、20 mL DMSO,将其配制成溶液,并加热到 60 °C 搅拌至完全溶解。利用喷射结晶超细化装置进行重结晶细化,在喷射的同时分别将 0.1%、0.2%、0.4%、0.6% 的 PVP 加入到各组非溶剂中;最后经过抽滤、洗涤、干燥,得到超细 HMX 晶体。其制备工艺流程如图 1 所示。

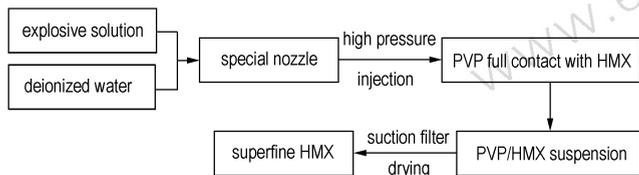


图 1 高压喷射结晶超细化法制备超细 HMX 的工艺流程  
Fig.1 Process of sub-micron HMX with high pressure spraying-crystal method

## 2.3 超细 HMX 的表征

HMX 的形貌可通过扫描电镜进行表征。添加晶形控制剂 PVP 重结晶细化后的 HMX 有一定的硬团聚,因此检测前要对样品进行研磨,并取少量样品溶于无水乙醇进行超声振荡分散,取分散后的液滴滴在观察底片上,待乙醇全部挥发,再在扫描电镜下观察 HMX 的形貌。

此外,采用傅里叶变换红外光谱仪对 HMX 和 PVP-HMX 炸药样品进行定性分析比较。

## 2.4 撞击感度测试

为了考察晶形控制剂 PVP 和粒度对 HMX 炸药撞击感度的影响,根据 GJB772A-1997 方法 601.312 型工具法对超细化前后的 HMX 炸药进行撞击感度测试。试验条件:落锤(2.5 ± 0.002) kg,药量 351 mg,温度 10 ~ 35 °C,相对湿度 80%。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 晶形控制剂对 HMX 晶体生长的影响

采用喷射结晶超细化方法制备的 HMX 晶体经抽滤后未干燥前的粒径分布均匀,平均粒度为 1 ~ 3 μm,但在常温风干或热干燥的过程中,HMX 晶体会长大到 10 ~ 30 μm 左右,颗粒形状近似为菱形,如扫描电镜图 2 所示。

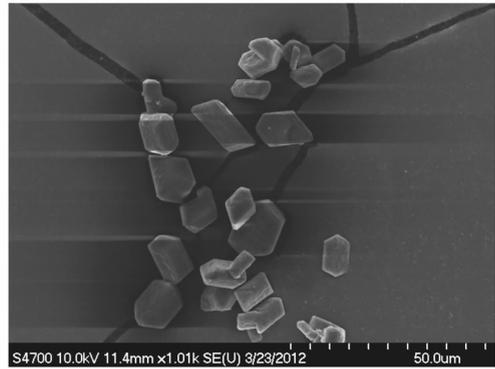


图 2 热干燥未添加 PVP 的 HMX 扫描电镜照片  
Fig.2 SEM image of HMX (without PVP) with heat drying

研究了热干燥条件下,添加不同量 PVP 后得到的 HMX 粒径,结果见表 1。由表 1 可见,添加 0.1% PVP 晶形控制剂的 HMX 热烘干后的粒径与烘干前相比增加了 10 ~ 30 倍;添加 0.2% PVP 时,在显微镜下观察发现有 20% 左右的 HMX 颗粒长到了 10 μm 以上;继续添加 PVP 到 0.4% 和 0.6% 时,发现 HMX 颗粒与热干燥前的颗粒粒径基本一致,粒度为 1 ~ 3 μm,如扫描电镜图 3 所示。从图 3 可以看出,HMX 炸药颗粒粒度分布均匀,晶体形状为规整的球形。相比图 2,添加一定量的 PVP 晶形控制剂能对 HMX 晶体的生长及形貌起到控制作用。而 PVP 添加量的超过 0.4% 时,热干燥后的 HMX 样品出现硬板结。以上结果表明,在热干燥条件下制备超细 HMX 炸药,选择 PVP 添加量为 0.4% 较为合理。

HMX 晶体生长遵循一般晶体生长的机理。一般情况下,控制晶体生长的机理有扩散控制机理、成核控制机理、位错控制机理以及综合控制机理等。经典的晶体长大理论又称为界面扩散理论,在晶体长大过程中,晶体表面的液膜表面层与它的内层产生浓度差,而这个浓度差是晶体长大的动力,即晶体长大速度决定于粒子、分子或离子的扩散速度。物质的扩散速度表达式<sup>[9]</sup>为:

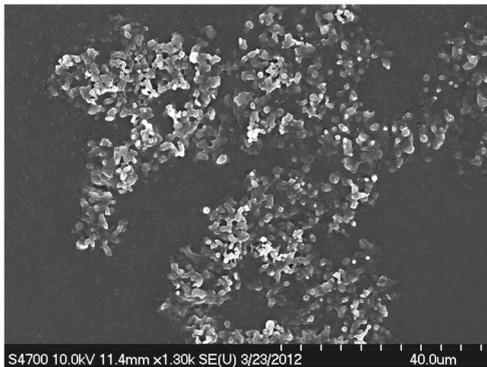
$$\frac{dm}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

式中, $\frac{dm}{dt}$  为物质的扩散速度,  $m \cdot s^{-1}$ ;  $D$  为扩散系数,  $m^2 \cdot s^{-1}$ ;  $A$  为物质的表面面积,  $m^2$ ;  $\frac{dc}{dx}$  为浓度梯度,  $mol \cdot m^{-3} \cdot m^{-1}$ 。

表 1 PVP 的添加量对 HMX 粒径的影响

Table 1 Effect of PVP addition on HMX particle size

PVP addition / %	HMX particle size of heat drying / $\mu\text{m}$
0.1	10 ~ 30
0.2	1 ~ 30
0.4	1 ~ 3
0.6	1 ~ 3



a. 1300 ×



b. 3000 ×

图 3 热干燥 0.4% PVP/HMX 扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of 0.4% PVP/HMX with heat drying

在经典的结晶理论中,认为在固、液两相发生作用时,接近固体的一侧,总是存在近乎静态的不移动层,类似于有一层液膜,而对于纳米微晶的长大,成份为溶剂与水的混合液膜的存在是其长大的主要原因。由于液膜中含有溶质,液膜在固、气两侧存在浓度差,这是微晶长大的动力学原因。

从纳米微晶生长的角度看,它对溶质的扩散增加了阻力,因为要使液膜层两侧浓度恢复均匀的扩散是很缓慢的。为了克服这一阻力,需要在气相生长系统和晶体表面之间维持一定的浓度差  $C_B - C_S$ ,如图 4 所示<sup>[9]</sup>。

设液膜的厚度为  $\delta$ ,则其浓度梯度为  $\frac{C_B - C_S}{\delta}$ ,依据费克定律,溶质通过截面的扩散量可表示为:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A\delta T(C_B - C_S)}{\eta} \quad (2)$$

式中,  $A$  为比表面积,  $\text{m}^2$ ;  $T$  为温度,  $^\circ\text{C}$ ;  $C_S$  为平衡溶液浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $C_B$  为溶液浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $\eta$  为液膜的黏度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ; 图 4 中  $C_A$  为结晶-溶液界面浓度,  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

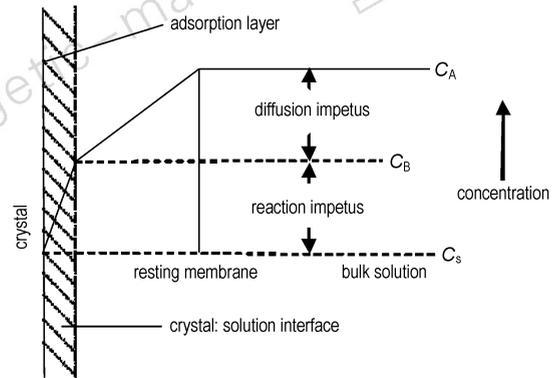


图 4 从溶液中结晶时的浓度推动力

Fig. 4 The impetus of concentration when crystal from solution

固-液界面之间的液膜,是溶质分子或离子进入晶体表面的一种阻力。从晶体生长的角度看,阻力愈大,溶质分子进入晶体表面的速率愈小,阻力的大小与液膜的厚度、溶液的黏度以及温度等因素有关。在反应体系中加入晶形控制剂(表面活性剂),可以增加溶液的黏度,使  $D$  减小,同时,它们又能在晶体表面形成一层液膜,从而使  $\delta$  增厚,使晶体生长过程变慢,有利于等轴对称的晶体形成。

HMX 炸药溶液和 PVP 去离子水通过喷射细化装置的特殊结构喷嘴,以极高的湍流度进行混合。一方面达到微观混合状态,产生大量均相成核,并在高速射流的离散作用下,被分散在非溶剂液体中,使其失去继续生长的条件。另一方面反应体系中含有晶形控制剂 PVP,在喷射过程中 PVP 与 HMX 粒子充分接触,它的长分子链可以包覆颗粒防止所形成的 HMX 粒子发生团聚,从而控制 HMX 粒子的生长,并且 PVP 分子会选择性地吸附在特定的晶面上,导致这个晶面的生长速率慢于其它晶面,从而起到控制形貌的作用。PVP 分子结构中的  $\text{N}-\text{C}=\text{O}$  基团容易吸附在 HMX 纳米晶体的表面并减慢晶体表面的增长速度。PVP 的包覆和吸附作用在 HMX 粒子的表面层形成一层液膜,致使晶体表面的液膜表面层与其内层的物质传递(扩散和对流)受到限制,从而起到控制晶体的生长和形貌的作用。晶体液膜内层的浓度一致,各晶面生长速率相

等, 所以其形状近似规整的球形。

### 3.2 PVP-HMX 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析

为了检测添加 PVP 后的 HMX 是否出现了新的官能团, 对 PVP-HMX 进行了 FT-IR 分析, 结果如图 5 所示。图 5 PVP 光谱图中,  $1657.8\text{ cm}^{-1}$  为羰基 (C=O) 的伸缩振动;  $1463.3$ ,  $1422.1$ ,  $1291.2\text{ cm}^{-1}$  为 (—CH<sub>2</sub>—) 的变形振动峰;  $887.1$ ,  $842.2\text{ cm}^{-1}$  为 C—N 的吸收峰。图 5 HMX 光谱图中,  $3027.2\text{ cm}^{-1}$  附近为 HMX 环上 C—H 反对称伸缩振动和 C—H 对称伸缩振动;  $1563.7$ ,  $1279.8\text{ cm}^{-1}$  是 N—NO<sub>2</sub> 强的伸缩振动吸收峰;  $1462.1\text{ cm}^{-1}$  是 HMX 环上亚甲基 (—CH<sub>2</sub>—) 变形振动峰;  $1201.8$ ,  $1144.3\text{ cm}^{-1}$  是 C—N 伸缩振动峰;  $944.3\text{ cm}^{-1}$  是 HMX 环振动峰。图 5 PVP-HMX 光谱图中,  $3053.4\text{ cm}^{-1}$  是 C—H 伸缩振动;  $1573.0\text{ cm}^{-1}$  为 N—NO<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰;  $1318.80$ ,  $1276.1$ ,  $1249.9\text{ cm}^{-1}$  为 HMX 上 C—N 的伸缩振动;  $914.7\text{ cm}^{-1}$  是 HMX 环振动峰。添加 PVP 后的 HMX 的 C—H、N—NO<sub>2</sub>、C—N 官能团出现前移, 其环振动峰出现后移现象, 这是 PVP 与 HMX 红外光谱叠加的结果, 并没有出现新的官能团吸收峰。对比图 5 中三条光谱曲线可以看出, PVP-HMX 红外光谱线与 HMX 红外光谱线基本一致。因此, PVP 对 HMX 的作用属于典型的物理作用。

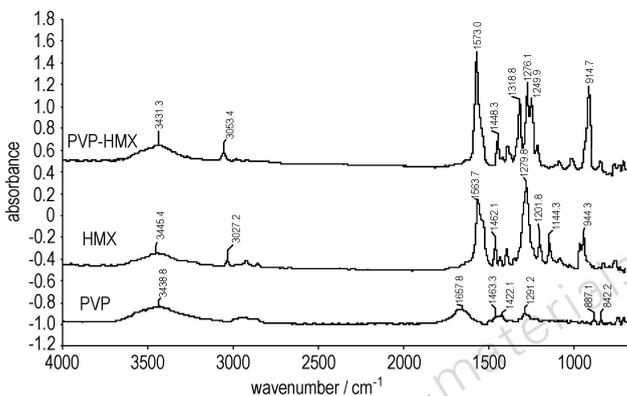


图 5 PVP、HMX 和 PVP-HMX 三种样品的红外光谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of PVP, HMX and PVP-HMX

### 3.3 PVP-HMX 炸药的撞击感度

按照 GJB772A—1997 测试了含 0.4% PVP 的 HMX 炸药与本实验所用的 HMX 原料的撞击感度, 结果见表 2。由表 2 可以看出, PVP-HMX 的撞击感度  $H_{50}$  为 77.98 cm, 与 HMX 原料相比提高了 248.3%。在炸药的撞击感度实验中, “热点”形成的难易是决定撞击感度高低的關鍵, 热点的形成受颗粒比表面积和

炸药内部空穴大小的影响。炸药颗粒越细, 其比表面积越大, 当炸药受外界冲击载荷时, 作用力沿炸药的颗粒表面迅速传递, 外力将被分散到更多的表面上, 单位表面承受的作用力减小, 从而引起感度降低。添加晶形控制剂 PVP 后的 HMX 炸药颗粒为规整的球形消除了易产生热点的棱角和尖角, 使其受到外界撞击作用时, 内部受力不易集中在某一微小区域或者某一点上, 冲击力被很快分散到整个炸药体系中, 不易产生热点。PVP 对 HMX 具有润滑与缓冲的作用, 有效地降低了炸药晶体间的摩擦及应力集中, 从而降低了热点产生的概率; 同时, PVP 也具有一定的吸热和隔热作用, 吸收 HMX 炸药受到机械作用后产生的热点处的热量, 降低温度, 减少了提供热点点火的能量, 并阻止已形成热点的进一步传播, 所以大大降低了 HMX 炸药的机械感度。

表 2 添加 PVP 前后 HMX 撞击感度

Table 2 Impact sensitivity of PVP-HMX and HMX

sample	particle size/ $\mu\text{m}$	impact sensitivity $H_{50}$ /cm
0.4% PVP-HMX	1~3	77.98
HMX(raw materials)	30~50	22.39

## 4 结 论

(1) 晶形控制剂 (PVP) 对 HMX 炸药晶体生长的控制作用主要是在粒子的表面形成一层阻止物质传递的液膜, 当 PVP 的添加量为 0.4% 时就能有效地控制 HMX 炸药晶体的生长, 且不受热干燥的影响, 获得样品的粒径范围为 1~3  $\mu\text{m}$ 。

(2) PVP 对 HMX 炸药晶体的作用不仅是控制晶体的生长, 使其颗粒分布均匀; 还对晶体的形貌起控制作用, 晶体液膜的存在使得晶体形状趋向于球形。含 PVP 的 HMX 颗粒有较好的钝感作用, 相比 HMX 的原料, 其  $H_{50}$  提高了 248.3%。

(3) 晶形控制剂 (PVP) 的加入很好地解决了大量生产时存在的 HMX 炸药晶体生长和干燥效率问题, 因此具有一定的应用意义。

### 参考文献:

- [1] 王晶禹, 张景林, 徐文峥. HMX 炸药喷射结晶超细化实验研究 [J]. 火炸药学报, 2003, 26(1): 33-36.  
WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, XU Wen-zheng. Experimental study on the spray-crystal ultrafine explosive HMX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(1): 33-36.
- [2] 王晶禹, 张景林, 徐文峥. 微团化动态结晶法制备超细 HMX 炸药 [J]. 爆炸与冲击, 2003, 23(3): 262-266.

- WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, XU Wen-zheng. Ultrafine HMX explosive preparation with atomizing kinetic crystal method[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2003, 23(3): 262–266.
- [3] 王晶禹, 张景林, 王保国. HMX 炸药重结晶超细化技术研究[J]. 北京理工大学学报, 2000, 20(3): 385–388.
- WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, WANG Bao-guo. Recrystallizing-ultrafine technology of explosive HMX[J]. *Journal Beijing Institute of Technology*, 2000, 20(3): 385–388.
- [4] 付延明, 杨毅, 李凤生. 球形超细 HMX 的制备[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 12–14.
- FU Yan-ming, YANG Yi, LI Feng-sheng. Preparation of HMX microspheres[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(2): 12–14.
- [5] 张小宁, 徐更光, 何得昌, 等. 纳米级奥克托今超微颗粒制备技术研究[J]. 兵工学报, 2002, 23(4): 472–475.
- ZHANG Xiao-ning, XU Geng-guang, HE De-chang, et al. A study on the preparation technology of nanometer ultra-fine HMX particles[J]. *Acta Armamentarii*, 2002, 23(4): 472–475.
- [6] 陈亚芳, 王保国, 张景林, 等. 超临界流体反溶剂法制备超细 HMX 传爆药[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 46–49.
- CHEN Ya-wang, WANG Bao-guo, ZHANG Jing-lin, et al. Preparation of ultra-fine booster explosive based on HMX by supercritical anti-solvent technique[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 46–49.
- [7] 王敦举, 张景林, 王金英. W/O 微乳液法制备纳米 HMX 微球[J]. 火工品, 2009(3): 23–26.
- WANG Dun-ju, ZHANG Jing-lin, WANG Jin-ying. Preparation of HMX nanosphere by W/O microemulsion[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2009(3): 23–26.
- [8] 王保国, 陈亚芳, 张景林. 溶剂-非溶剂法制备超细 PYX 的影响因素[J]. 兵工学报, 2008, 29(9): 1034–1038.
- WANG Bao-guo, CHEN Ya-fang, ZHANG Jing-lin. Influence factors of preparation of ultra-fine PYX by solvent and non-solvent technique[J]. *Acta Armamentarii*, 2008, 29(9): 1034–1038.
- [9] 欧育湘. 含能材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 46–49.

## Experimental Study on Effect of Modifier PVP on Crystal Growth of HMX

ZHANG Xiao-lian, ZHANG Jing-lin, WANG Jin-ying

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** In order to prevent the aggregation and growth of HMX explosive crystal, the influence of different addition of PVP on shapes and growth of HMX crystals was studied by the spray-crystal method and heat drying, using polyvinyl pyrrolidone as reagent of shape control, DMSO as solvent and deionized water as anti-solvent. The characterization and functional group of PVP-HMX particles were researched by the field emission scanning electron microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The impact sensitivity of PVP-HMX was tested by standardization method GJB772A–1997. The results show that the crystal size distribution of HMX is the same as before heat drying when PVP addition was 0.4%. The particle size of HMX is nearly spherical, and size distribution is under control of 1–3  $\mu\text{m}$ . HMX has not appeared new functional group peak. In comparison with the raw materials HMX, the characteristic drop height of impact sensitivity  $H_{50}$  of PVP-HMX increases by 248.3%.

**Key words:** physical chemistry; HMX explosive; crystal modifiers; spray-crystal method; crystal growth; impact sensitivity

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.010