

文章编号: 1006-9941(2008)02-0142-04

亚微米 HMX/FPM₂₆₀₂ 超细混合炸药的制备工艺研究

王保国, 陈亚芳, 张景林

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用“超声波-助剂-溶液-水悬浮-蒸馏-成型”和超临界流体反溶剂(SAS)包覆技术研究了亚微米奥克托今(HMX)/氟橡胶(FPM₂₆₀₂)混合炸药造型粉的制造工艺,并用组分分析、扫描电镜(SEM)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)等方法进行了表征,对两种制备工艺得到的混合炸药的起爆性能进行了测试。结果表明,超声波-助剂-溶液-水悬浮-蒸馏-成型由于自身的一些缺点不适合制备超细混合炸药;而 SAS 包覆技术适合制备超细混合炸药,是一种绿色环保技术。

关键词: 材料科学;亚微米 HMX;超临界流体反溶剂(SAS);制备工艺

中图分类号: TJ55; TQ564

文献标识码: A

1 引言

微米级、亚微米级炸药由于其表面效应,具有对长脉冲钝感、短脉冲敏感的优异特性,自 20 世纪末以来一直受到国内外研究者的广泛重视。但是微米级、亚微米级炸药在制备、储存及使用过程中,由于其表面积大、表面能高、表面活性大,极易发生团聚或与其它物质吸附而使表面能降低、比表面积减小,进而丧失其优异特性,导致实际使用效果不佳。大量研究及生产实践表明,要提高微米级、亚微米级炸药的的实际使用效果,关键是要对这些表面活性很高的超细粒子进行表面改性处理^[1]。

HMX 是迄今为止国内外现用炸药中综合性能最好的单质炸药,它的超细化及表面包覆改性能满足现代战争对武器系统起爆能量输出可控、高安全性和高可靠性的要求,成为国内外含能材料研究的热点之一。国内对以超细炸药为基的混合炸药造型粉的研究起步较晚,至今还没有对其制备工艺的研究报道。

造型粉压装炸药的制备工艺较多,其中溶液-水悬浮-蒸馏-成型法由于其操作简单、安全,已成为目前我国主要使用的传统混合炸药的制备工艺方法之一。由于超细 HMX 表面能高、浸润能力差,可借助助剂和超声分散来降低超细炸药的表面能、抑制团聚、提高包覆能力;同时借鉴溶液-水悬浮-蒸馏-成型法制备工艺的的优点,克服其在高温下停留时间长的缺点,开发了助剂、超声波

辅助溶液-水悬浮制造工艺,能在一定程度上抑制超细炸药在包覆改性过程中的团聚。超临界流体反溶剂(SAS)包覆技术是新近发展的一种新技术。柴涛^[2-5]等采用此技术对主体炸药进行了包覆改性。但采用此方法对超细主体炸药进行包覆改性目前还未见公开报道。

本工作分别采用自行开发的助剂、超声波辅助溶液-水悬浮制造工艺和超临界流体反溶剂技术对亚微米 HMX/FPM₂₆₀₂ 混合炸药进行了制备工艺研究,比较了两种工艺得到的混合炸药的起爆性能。

2 制备工艺研究

2.1 亚微米级 HMX 的制备和表征

亚微米级 HMX 的制备,以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,蒸馏水为非溶剂,用引射离散结晶细化技术制备。所得产品以蒸馏水为分散介质,用美国 BROOKHAVEN 公司生产的 90plus 型激光粒度仪对微粒粒径进行测试,测试所得产品的粒径及粒径分布见表 1。为了验证本粒度测试仪的有效性,同样产品的电镜扫描图(SEM)如图 1 所示。

从表 1 可以看出,在最佳实验条件下得到的超细 HMX 粒径最小为 190.3 nm,最大为 1756.2 nm,其重均平均粒径为 560.0 nm,属于亚微米级炸药。观察扫描电镜照片(见图 1,标尺最小刻度为 0.3 μm),微粒粒径最大约为 1.5 μm,最小约为 0.3 μm,粒度分布均匀,与激光粒度分析仪的测试结果基本吻合,说明在最佳工艺条件制备的超细 HMX 平均粒径为亚微米级。

2.2 助剂、超声波辅助溶液-水悬浮制备工艺

超细混合炸药的配方为 96% 亚微米级 HMX 和 4% 的 FPM₂₆₀₂。首先将超细炸药与一定量的水和防止超细

收稿日期: 2007-09-19; 修回日期: 2007-12-11

基金项目: 总装基金项目(No. 51405050303BQ0405)

作者简介: 王保国(1970-),男,副教授,博士,硕士生导师,主要从事超细含能材料制备及改性技术,新型传爆药的制备、性能测试、应用技术研究。e-mail: baoguo wang3919@126.com

炸药团聚的、提高浸润能力以及包覆能力的助剂混合, 采用超声波分散, 降低超细 HMX 的表面能、提高超细 HMX 与水浸润能力, 然后与溶解一定量的高聚物粘结剂的溶液与水悬浮炸药、助剂混合, 而后逐步除去溶剂, 使已分散于炸药中的粘结剂均匀地包覆于已湿润的超细炸药表面, 在一定的搅拌速度下, 经过一定时间, 便成为一定粒度的颗粒(造型粉)。经过筛分、过滤、洗涤、真空冷冻干燥等后处理工序, 便可得到混合炸药。

表 1 亚微米级 HMX 的粒径分布

Table 1 Particle size distribution of sub-micron HMX

| d /nm | $G(d)$ /% | $C(d)$ /% | d /nm | $G(d)$ /% | $C(d)$ /% | d /nm | $G(d)$ /% | $C(d)$ /% |
|------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|
| 173.6 | 0 | 0 | 399.2 | 0 | 73 | 918.5 | 0 | 73 |
| 190.3 | 25 | 6 | 437.9 | 0 | 73 | 1007.7 | 0 | 73 |
| 208.8 | 59 | 20 | 480.4 | 0 | 73 | 1105.4 | 0 | 73 |
| 229.1 | 100 | 44 | 527.0 | 0 | 73 | 1212.8 | 25 | 78 |
| 251.3 | 77 | 62 | 578.4 | 0 | 73 | 1330.3 | 28 | 85 |
| 275.6 | 43 | 73 | 634.2 | 0 | 73 | 1459.3 | 36 | 94 |
| 302.4 | 0 | 73 | 695.8 | 0 | 73 | 1600.9 | 16 | 98 |
| 331.7 | 0 | 73 | 763.3 | 0 | 73 | 1756.2 | 10 | 100 |
| 363.9 | 0 | 73 | 837.3 | 0 | 73 | 1926.6 | 0 | 100 |

Note: $G(d)$, particle light scattering relative intensity which its particle size is d ; $C(d)$, particle acculaton which its particle size is less than d .

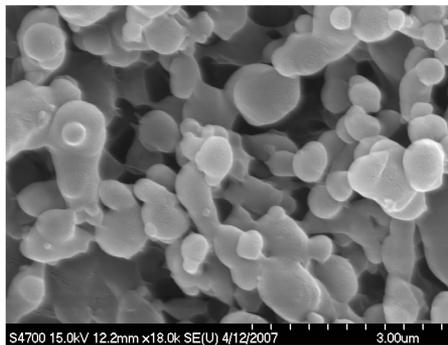


图 1 亚微米级 HMX 的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photograph of sub-micron HMX

它与传统溶液-水悬浮法不同之处在于超细炸药与水混合后, 加入的助剂, 在超声波的作用下, 常温下使超细 HMX 在水中充分分散, 降低了表面能, 提高了超细炸药的包覆能力, 缩短了超细混合炸药制备的时间, 也就是缩短了超细炸药在高温(60~70℃)下的停留时间, 可以在一定程度上抑制超细 HMX 在造粒过程中晶体的团聚和长大, 保持超细炸药的优异特性。

2.3 超临界流体反溶剂(SAS)技术的制备工艺

超临界流体包覆改性技术是一种新技术^[6], 在超临界条件下, 超临界流体具有气体的高扩散系数和液体的

强溶解能力的特点^[7], 且能连续地从液相转变为气相, 颗粒表面张力很低, 有利于包覆改性。流体快速膨胀后的溶剂与溶质颗粒易于快速彻底分离, 无溶剂在颗粒表面残留, 有效地避免了颗粒的团聚长大。特别是 CO₂ 无毒, 不燃、价廉易得, 临界条件温和 ($T_c = 304.21 \text{ K}$, $p_c = 7.39 \text{ MPa}$), 溶解能力强, 被认为是可以取代有机溶剂的绿色溶剂。但将此技术用于超细炸药的薄层均匀包覆来制备超细混合炸药, 在我国还未见报道。

SAS 技术根据操作过程的不同分为静态法、半连续法、连续法。结合本实验室设备的特点, 对制备工艺技术进行了设计。在保证达到包覆效果的前提下, 综合考虑抗溶剂气体的利用率和制备时间等问题, 吸收静态、半连续的优点, 采用静态-半连续-静态的制备工艺。

具体操作为: 首先向装有超细炸药和包覆改性剂溶液的悬浮液的高压釜中通入高压 CO₂ 达到规定的压力, 保压一段时间, 然后同时打开进气阀和出气阀, 调节进气、放气速度, 使高压釜内始终维持恒定的压力, 一段时间后, 关闭进气阀和放气阀, 再保压一段时间, 最后打开放气阀。在高压釜底部的烧结片上收集到超细 HMX/FPM₂₆₀₂ 混合炸药, 混合气体中的乙酸乙酯通过冷凝分离装置加以回收。工艺流程如图 2 所示。

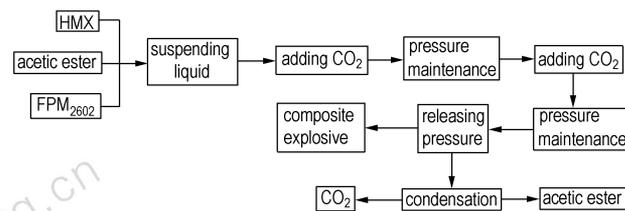


图 2 SAS 技术制备超细 HMX/FPM₂₆₀₂ 混合炸药的工艺流程

Fig. 2 Process diagram of ultra-fine HMX/FPM₂₆₀₂

composite explosive with SAS technology

该制备工艺的主要特点为:

(1) 采用静态-半连续-静态的工艺既能达到包覆改性制备超细混合炸药的目的, 又能充分利用气体抗溶剂, 达到了节约能源和降低成本的目的;

(2) 采用冷凝分离, 回收了有机溶剂乙酸乙酯, 只有 CO₂ 释放到大气中, 减少了环境污染, 真正做到了绿色环保;

(3) 在超临界状态时, 流体的表面张力为零, 产品具有很小的表面张力, 避免了团聚现象, 产品的流散性好;

(4) 该制备工艺具有操作条件温和、颗粒包覆均匀、搅拌、包覆、干燥等过程一次性完成、无需后处理、有机溶剂可回收、省时、高效、安全等优点。

3 混合炸药的组分分析与表征

3.1 混合炸药的组分分析

混合炸药的组分分析委托中国兵器工业传爆药性能检测中心进行。实验条件为:药量(1 ± 0.0002) g, 氢氧化钠质量百分比浓度(6.5 ± 0.1)%, 回流时间8 h 氟橡胶质量百分含量: 3.50% ~ 4.00%; 奥克托今质量百分含量: 95.50% ~ 96.00%。两种方法得到的造型粉的组分分析结果见表2。

表2 混合炸药的组分分析结果

Table 2 Components of composite explosives

| components | HMX | FPM ₂₆₀₂ |
|--------------------|-------|---------------------|
| inventory rating/% | 96.00 | 4.00 |
| technology 1 | 96.76 | 3.24 |
| technology 2 | 96.28 | 3.72 |

Note: Technology 1, preparation technology of solution-aqueous suspension assisted by assistant and ultrasound; Technology 2, preparation technology of SAS technology.

从表2可以看出,由于制备工艺的不同,两者的组分有一定的区别,在配方要求的范围内,SAS法能比较精确地控制混合炸药的组分。

3.2 混合炸药的粒径大小和形貌表征

用日本日立公司生产的S-4700型扫描电子显微镜(SEM)对两种工艺制备的超细HMX/FPM₂₆₀₂混合炸药进行测试,结果如图3、4所示。

比较图3和图4可以看出,助剂-超声波辅助水溶液悬浮法制备的混合炸药晶体棱角分明,团聚较严重,粒径最小为2 μm左右,最大为20 μm左右,粒度分布比较均匀;SAS法制备的混合炸药晶体比较圆滑,包覆均匀,粒径最小为2 μm左右,最大为8 μm左右。



图3 助剂-超声波辅助水溶液悬浮法制备的混合炸药
Fig. 3 Composite explosives prepared by solution-aqueous suspension aided by assistant and supersonic wave



图4 超临界流体反溶剂法制备的混合炸药
Fig. 4 Composite explosives prepared by supercritical fluid anti-solvent technology

3.3 包覆过程表征

采用SAS技术制备超细HMX/FPM₂₆₀₂混合炸药的过程是在高压环境中进行的,且有一个快速的压力释放,为了考察聚合物结构是否受到影响以及包覆过程属于物理过程还是化学过程,测定了超细HMX、FPM₂₆₀₂和超细HMX/FPM₂₆₀₂超细混合炸药的红外光谱图。FPM₂₆₀₂的FT-IR谱图如图5所示,超细HMX/FPM₂₆₀₂混合炸药与HMX的差谱如图6所示。

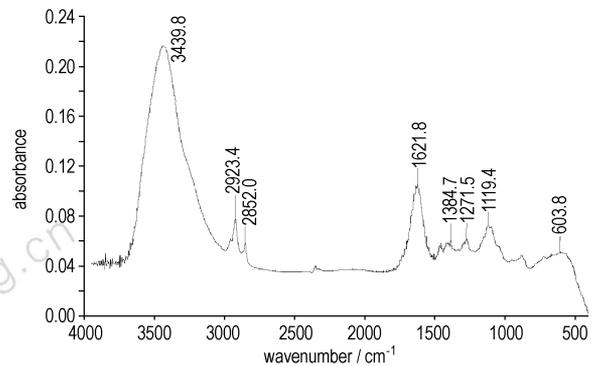


图5 FPM₂₆₀₂的FT-IR图

Fig. 5 FT-IR photograph of FPM₂₆₀₂

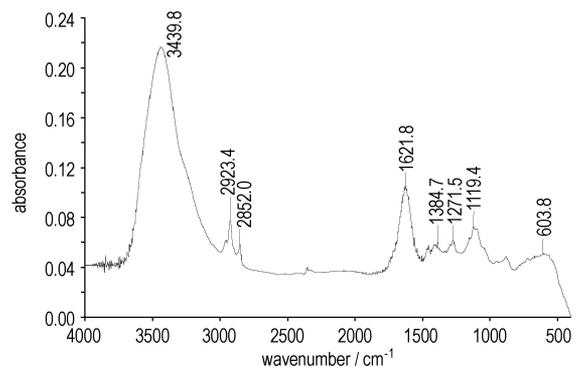


图6 超细混合炸药与亚微米HMX的差谱
Fig. 6 Difference spectrum of ultra-fine composite explosive and submicron HMX

从图5可看出,烷烃的主要吸收峰为 $2850 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 区域的C—H伸缩振动,以及 $1450 \sim 1470 \text{ cm}^{-1}$ 的间式弯曲振动(—CH₂—和—CH₃); $1370 \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ 平面摇摆弯曲振动(—CH₃)和 $720 \sim 725 \text{ cm}^{-1}$ 的平面摇摆弯曲振动(—CH₂—)。在 $1000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 为CF的特征吸收峰^[8]。

图6的特征峰与包覆剂FPM₂₆₀₂的红外光谱完全一致。由此可以完全确定超细HMX表面包覆的物质是FPM₂₆₀₂。这说明在采用SAS技术包覆改性过程中,炸药成分与包覆改性剂之间没有形成化学键,包覆改性过程是包覆改性剂在炸药表面成核、生长的过程,属于典型的物理过程。

3.4 起爆性能

炸药的起爆性能可以通过相同装药条件下爆轰成长期(起爆深度)来表示。从初始冲击波(爆轰波)进入炸药到达到稳定爆轰时在炸药柱中传播的距离 d 称为起爆深度。试验原理如图7所示。起爆深度测试如图8所示。

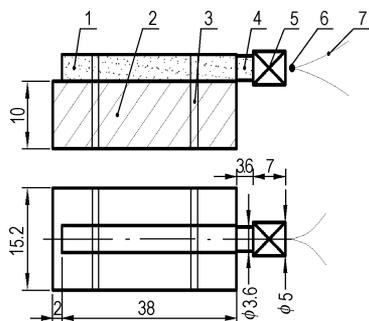


图7 试验装置图

1—受主炸药, 2—铝鉴定块, 3—固定胶带, 4—施主药柱,
5—火焰雷管, 6—电引火头, 7—引线

Fig. 7 Experimental installation

1—explosive acceptor, 2—aluminum testing block,
3—fixed tape, 4—explosive benefactor, 5—flame detonator,
6—electric pyrophorus, 7—leading wire

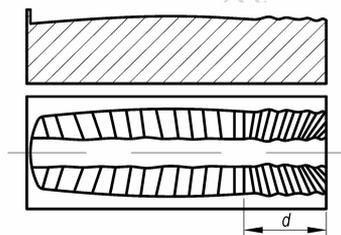


图8 起爆深度测试示意图

Fig. 8 Testing schematic plan of detonation depth (d)

点引火头在直流电的作用下发火,该火焰使火焰雷管发火,火焰雷管产生的火焰作用于一定密度的施主装药,施主装药达到稳定爆轰后起爆装于一一定直径

铜管中的一定密度的受主药柱,受主药柱在爆轰波的作用下,由燃烧转化为稳定爆轰,该过程中在铝鉴定块上留下不同的痕迹。根据燃烧和爆轰在铝鉴定块上痕迹的差异来测量起爆深度。起爆深度越短,说明该炸药的爆轰成长期短,起爆性能优异。

表3为装药直径为2.4 mm,装药密度为 $1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时的起爆深度试验结果的平均值。

表3 起爆深度试验结果平均值

Table 3 The results of average detonation depth

| components | average detonation depth/mm |
|-------------------------|-----------------------------|
| JO-9C booster explosive | 6.77 |
| technology 1 | 3.63 |
| technology 2 | 3.15 |

Note: Technology 1, preparation technology of solution-aqueous suspension assisted by assistant and ultrasound; Technology 2, preparation technology of SAS technology.

从表3中可以看出,采用SAS法制备的超细混合炸药和采用超声波、溶剂辅助溶液-水悬浮法制备的混合炸药的起爆深度均小于JO-9C(I型)传炸药的起爆深度。分析认为造成起爆深度的不同是由于SAS法在整个造粒过程中有效抑制了超细炸药晶体长大,产品保持了超细炸药爆速高、爆轰成长期短的特点,因而起爆深度小。

4 结论

(1) 助剂、超声波辅助溶液-水悬浮工艺虽然能在一定程度上抑制超细粒子的团聚,但不能从根本上解决超细材料的团聚问题,且产品的组分仍然很难控制,必须在工艺条件上优化,否则,助剂、超声波辅助溶液-水悬浮工艺不适合制备以超细炸药为主体炸药的超细混合炸药。

(2) 采用超临界流体反溶剂工艺制备以超细炸药为主体炸药的超细混合炸药,能彻底克服第一种工艺存在的缺陷,且搅拌、包覆、干燥、分离等过程一次性完成,是一种制备过程耗时短,后处理简单,绿色环保、本质安全的制备工艺,有望成为超细混合炸药新的制备方法。

今后还需对包覆工艺条件进一步优化,包覆均匀性和包覆厚度的表征、超细混合炸药的应用等方面进一步研究。

参考文献:

- [1] 王保国. 超细CL-20制备及改性的GAS技术基础研究[D]. 北京:北京理工大学,2007.
WANG Bao-guo. Fundamental study on the GAS technology for ultra-fine CL-20 preparation and coating modification[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2007.

- [4] Price D. Shock sensitivity: A property of many aspects [R]. AD710990, NOLTR: 70-73.
- [5] Bocksteiner G, Wolfsan M G, Whelan D J, et al. The critical diameter, detonation velocity and shock sensitivity of Australian PBXW-115 [R]. ADA29129, 1994.
- [6] 陈荣义. PETN 和 RDX 颗粒的爆轰性能[D]. 长沙: 长沙矿山研究院, 2002.
- [7] 孙承纬, 卫玉章, 周之奎. 应用爆轰物理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [8] Terry R Salyer, Larry G Hill. The dynamics of detonation failure in conical PBX9502 charges [C] // Proceedings of the 13th International Symposium on Detonation, Virginia; Norfolk, 2006.
- [9] 张宝钺. 爆轰物理学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2001.

Critical Thickness of HNS

WANG Jian-hua, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, YU Yan-wu, GUO Feng-bo

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

Abstract: To study the detonations waves propagation characteristics of hexanitrostilbene (HNS), the critical thicknesses of HNS with particle size of 20 μm , 9 μm , 89 nm and densities of 1.0, 1.570 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ were measured by wedge shaped charge test. Results indicate that the HNS particle size has obvious influence on detonation wave propagation. With the decreasing particle size of HNS, the critical thickness decreases, and the propagation capability of detonation waves increases. Increase of charge density is advantageous to detonation waves propagation. When the charge density of HNS-IV (89 nm) is 1.570 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, it's critical thickness is 0.46 mm.

Key words: explosion mechanics; hexanitrostilbene (HNS); detonation wave; critical thickness

(上接 145 页)

- [2] 柴涛, 王金英, 张景林. HMX/NTO 基塑料粘结炸药的制备工艺 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 63-64.
- CHAI Tao, WANG Jin-ying, ZHANG Jing-lin. Preparing technology of PBX based on HMX/NTO [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 63-64.
- [3] 柴涛. 超临界反溶剂法制备 PBX 混合炸药的机理和应用研究 [D]. 太原: 中北大学, 2005.
- CHAI Tao. Study on the mechanism and application about supercritical fluid anti-solvent process preparing PBX explosive [D]. Taiyuan: North University of China, 2005.
- [4] 柴涛, 张景林. 混合炸药造型粉的超临界流体反溶剂过程制备 [J]. 华北工学院学报, 2005, 26(4): 274-277.
- CHAI Tao, ZHANG Jing-lin. Preparing moulding powder of mixed explosives by using supercritical fluid anti-solvent process [J]. *Journal of North China Institute of Technology*, 2005, 26(4): 274-277.
- [5] 柴涛, 周圣, 张景林. 超临界流体反溶剂制备高聚物粘结炸药技术初探 [J]. 含能材料, 2005, 13(4): 205-207.
- CHAI Tao, ZHOU Sheng, ZHANG Jing-lin. Preparation of PBX by supercritical fluid anti-solvent method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 205-207.
- [6] Elvassore N, Bertucco A, Caliceti P. Production of protein-polymer micro-capsules by supercritical of anti-solvent techniques [C] // Proceeding of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids. Atlanta (USA), 2000.
- [7] 朱自强. 超临界流体技术-原理和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- ZHU Zi-qiang. *Supercritical Fluid Technology-Principle and Application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [8] 徐寿昌. 有机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1991.
- XU Shou-chang. *Organic Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1991.

Preparation Technology of Sub-micron HMX/FPM₂₆₀₂ Ultra-fine Composite Explosive

WANG Bao-guo, CHEN Ya-fang, ZHANG Jing-lin

(College of Chemical Engineering & Environment Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The submicron HMX/ FPM₂₆₀₂ composite explosive was prepared by solution-aqueous suspension technology with ultrasound and supercritical fluids antisolvent (SAS) coating technology, and were analyzed by component analysis, scanning electron microscope (SEM) and Fourier transformation infrared spectrometer (FT-IR). Its detonation performance was tested as well. Results indicate that the solution-aqueous suspension technology is not suitable for preparation ultra-fine composite explosive, whereas SAS technology has not any pollution.

Key words: materials science; sub-micron HMX; supercritical fluids antisolvent (SAS); preparation technology