

文章编号: 1006-9941(2011)03-0305-05

超细微球形低感度 HMX 的制备

韵 胜, 刘玉存, 于雁武, 王建华, 高 森

(中北大学 化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘 要: 为了制备微球低感奥克托今(HMX)晶体,以工业 HMX 为原料,二甲基亚砜为溶剂,纯净水为非溶剂,采用气动喷雾细化制备了 HMX 炸药晶体。通过扫描电镜分析了细化后 HMX 的晶体形貌和粒径大小,用差示扫描量热(DSC)仪测定了产品的热稳定性,用 12 型撞击感度仪测定了撞击感度。结果表明:在喷射压力为 0.5 MPa、水温 10 °C、溶液浓度 0.2 g·mL⁻¹、水和溶液体积比为 80/1、晶型控制剂为十二烷基苯磺酸钠条件下制备出平均粒径为 450 nm 微球低感 HMX 炸药;细化后产品热稳定性较细化前增加了 1.0%;细化后产品撞击感度较细化前降低了 87%。

关键词: 材料科学; 气动喷雾细化; 微球低感 HMX; 热稳定性; 撞击感度

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.014

1 引 言

在目前发展高能低感炸药的背景下,奥克托今(HMX)作为当前综合性能最好的单质猛炸药^[1],提高其品质,降低其感度显得尤为重要。研究表明,球形炸药颗粒可以明显提高装药密度、降低机械感度和改善成型性^[2]。

制备晶形规则均一的 HMX 一直是国内外研究的热点,徐瑞娟^[3]采用物理方法对 HMX 原材料进行球形化处理,得到了平均粒径为 330 μm 的球形化 HMX 晶体颗粒,但其没有对产品感度进行研究;王元元^[4]选择黄糊精作晶型控制剂得到的类似球形 HMX 晶体,其撞击感度较原料降低了 24%,但是粒度较大且都在微米级以上;耿孝恒^[5]等人采用微团化动态结晶方法和溶剂/非溶剂滴加重结晶方法制备出粒径不同的 HMX 晶体,并测定了不同产品的撞击感度,表明撞击感度随粒度减小逐渐降低;李伟明^[6]等人以硝酸为溶剂,采用溶剂/非溶剂法重结晶 HMX,研究了工艺条件对撞击感度的影响,得出撞击感度与结晶工艺密切相关;马东旭^[7]等人采用溶剂/非溶剂重结晶法制备 HMX,研究得出,用二甲基亚砜作溶剂时,制备出的晶体分布均匀呈短柱状团聚,用丙酮作溶剂时,结晶不均匀呈长条状,用 68% 硝酸作溶剂时,晶体呈立方块状。

本研究选用二甲基亚砜作为溶剂,采用气动喷雾细化装置,研究工艺条件对 HMX 晶体粒度及形貌的影响,在较佳工艺条件下制备微球低感 HMX 晶体。

2 实验部分

2.1 试剂、仪器及实验条件

二甲基亚砜,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;HMX 原料,甘肃银光 805 厂提供;十二烷基苯磺酸钠,化学纯,天津市天达净化材料精细化工厂;实验室用水为蒸馏水。

S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)(日本日立公司);DSC-131 型差示扫描量热仪(法国 SETARAM 公司);12 型撞击感度仪(美国)。

DSC: N₂ 气氛(流速为 30 mL·min⁻¹),铝制坩埚,取样量为 0.7 mg,升温速率为 5 K·min⁻¹;12 型撞击感度仪:落球质量为 5 kg,每组测试样品 25 发,每发质量(35 ± 5) mg。

2.2 实 验

首先将 HMX 溶解于二甲基亚砜溶剂得到炸药溶液,其次将炸药溶液通过高速压缩气体带动,经过一个特殊结构的喷嘴加速,在水中将炸药溶液雾化成小液滴,利用重结晶原理使 HMX 结晶出来。当溶质从溶剂相进入非溶剂相结晶成核析出时,借助高速气体在水中形成强湍流,形成的初始粒子马上被分散于非溶剂水中,大大减弱了晶粒继续生长的条件,使晶体生长得到有效抑制,剧烈的气动喷雾作用使粒子间发生剧烈

收稿日期: 2010-07-07; 修回日期: 2010-07-26

作者简介: 韵胜(1983-),男,在读硕士研究生,从事含能材料结晶细化技术研究。e-mail: yunshengwy@126.com

碰撞,将已经凝聚在一起的分子晶体打碎,这一过程有利于获得超细微球形粒子。图1为实验装置简图。

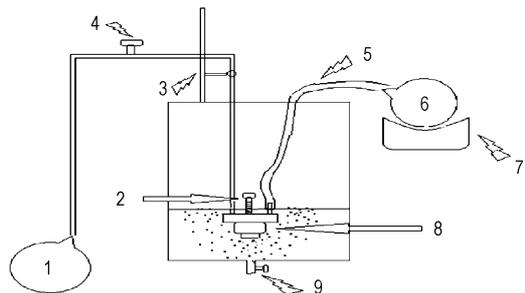


图1 实验装置简图

1—空压机, 2—旋钮, 3—夹子, 4, 9—阀门, 5—橡胶软管, 6—HMX 溶液, 7—水浴锅, 8—特殊结构喷嘴

Fig.1 Schematic map of experimental set-up

1—air compressor, 2—knob, 3—clip, 4, 9—valve, 5—rubber tube, 6—HMX solution, 7—water-bath, 8—special construction nozzle

3 结果与讨论

3.1 水温的影响

在喷射压力为 0.5 MPa、溶液浓度 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、水和溶液体积比 80/1、晶型控制剂为十二烷基苯磺酸钠条件下改变水的温度 ($10 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$), 研究水温对晶体粒径的影响, 结果如图 2。由图 2 可知, HMX 晶体粒径随着水温的升高而增加。这是因为: (1) DMSO/ H_2O 二元体系在较低温度下平衡浓度更低, 导致体系在低温时的过饱和度较高温时更大, 因而低温时的成核速度更快; (2) 低温有利于产生冷却结晶效应。升高水温虽然也能增加晶核的析出速度, 但影响不是十分明显。研究表明, 对应于晶核生成速率最大时的温度比晶核长大速率最快时的温度低的多, 即水温低有利于晶核生成, 不利于晶核长大, 所以在低温结晶时, 能够得到细小晶体。所以本实验选择水温为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.2 喷射压力的影响

在其他条件不变的情况下, 考察了喷射压力对晶体粒径、形貌、分散性的影响。图 3 为不同喷射压力下 HMX 晶体颗粒的 SEM 照片。从图 3 中可以看出, 当喷射压力为 0.3 MPa 时(图 3a), 所得产品颗粒不规则, 团聚现象严重; 而 0.5 MPa 时(图 3b), 晶体粒度变细, 且晶体颗粒均匀, 形貌为球形, 分散性也变好; 0.7 MPa 时(图 3c), 晶体颗粒又有增大的趋势。此现象可解释为增大喷射压力可使介稳区的宽度变窄, 溶质间的碰撞增加, 将已经规则排在一起的分子堆成的晶核打碎, 从

而使溶液中晶粒个数增加, 晶体粒径变小, 晶形趋于无棱角, 圆滑形, 且晶体颗粒均匀; 另外, 继续增加喷射压力可以增加溶液的湍流, 有助于溶质向晶核扩散, 加速晶体的长大。所以本实验选择喷射压力为 0.5 MPa。

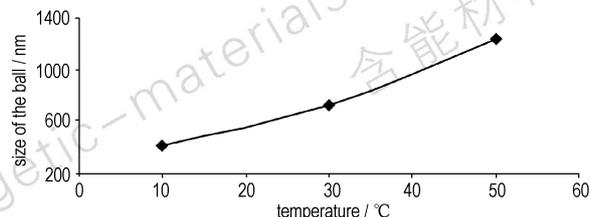
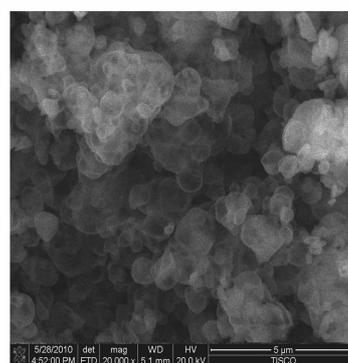
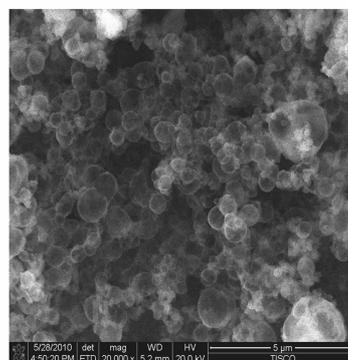


图2 水温对晶体粒径的影响

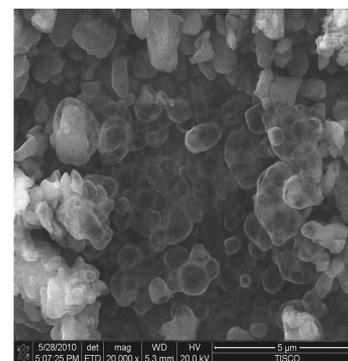
Fig.2 Effect of water temperature on particle size of HMX crystal



a. 0.3 MPa



b. 0.5 MPa



c. 0.7 MPa

图3 不同喷射压力下 HMX 晶体颗粒 SEM 照片

Fig.3 SEM photographs of HMX crystal at different pressures

3.3 溶液浓度的影响

在其他条件不变的情况下对溶液浓度在 $0.2 \sim 0.6 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 进行调节。从图 4 可以看出, HMX 晶体粒径随着溶液浓度的增加而增加, 这是由于: (1) 过饱和度是结晶过程的推动力, 它的大小直接影响着晶核形成和晶体生长的快慢。一般来说, 晶体的生长速度总是随着溶液的过饱和度增大而增大, 但是晶核形成的速度更快, 总的结果是晶体颗粒随着过饱和度的增加而增大。(2) 随着浓度的增大, 溶液黏度也相应增大, 这一结果不利于两相的混合, 致使延长了微观混合时间, 从而造成过饱和度不均匀, 使得到的晶体粒度不均匀。因此, 在制备过程中应尽量避免或减少团聚状态的产生与存在。所以本实验选择溶液浓度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

3.4 晶型控制剂的影响

在其他条件不变的情况下, 研究不同晶型控制剂对晶体粒径和形貌的影响。图 5 为不同晶型控制剂条件下得到的 HMX 的 SEM 照片。从图 5 可以看出, 当晶型控制剂为十二烷基苯磺酸钠时 (图 5c), 制备出的晶体尺寸较小且类似球形; 不加晶型控制剂时 (图 5a), 晶体呈无规则形状; 晶型控制剂为 span 20 时 (图 5b), 晶体粒度不均且形状各异。这是因为晶型控制剂可以大大降低溶液的表面张力, 增大扩散系数, 降低晶核的生成速率^[8]; 同时还可以选择合适的晶型控制剂控制各晶面的生长速度, 以影响晶体形状, 使趋于一致。加入 span 20 时, 其溶液分子呈油状漂浮在非溶剂水面上, 起不到分散作用, 所以细化结晶出的 HMX 晶体粒度不均且形状各异; 而十二烷基苯磺酸钠就能改善这一状况, 使细化结晶后的 HMX 晶体趋于球形。

3.5 水和溶液体积比的影响

在其它条件不变的情况下, 考察了水和溶液体积比对粒径变化的影响, 结果如图 6 所示。可见, 当水和 HMX 的二甲基亚砷溶液体积比为 20/1 时, 不能得到理想晶体, 当体积比为 80/1 时, 所得 HMX 晶体粒径减小, 粒度分布趋于均匀。原因是体积比大时, 结晶的空间环境增大, 有利于更多晶核的形成, 另外体积增加, 分散相增加, 不利于晶体的生长。

综上所述, 制备超细微球形 HMX 的较佳条件为喷射压力为 0.5 MPa , 水温为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶液浓度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 水和溶液体积比为 80/1; 晶型控制剂为十二烷基苯磺酸钠。在此条件下, 所得微球形 HMX 的 SEM 照片如图 7 所示。可以, 颗粒呈均匀的球形, 80% 以上的晶体粒度分布在 $400 \sim 500 \text{ nm}$ 之间, 平均

粒径在 450 nm 左右, 具有良好的分散性。

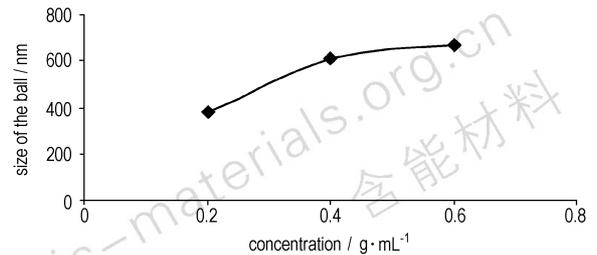
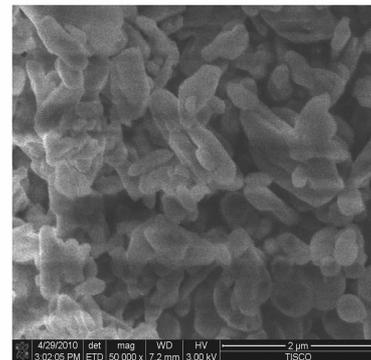
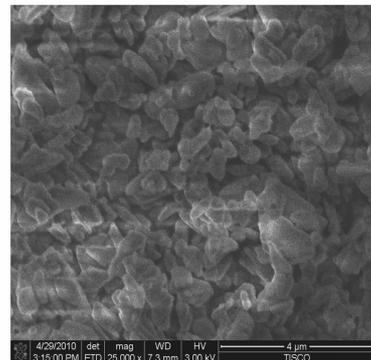


图 4 HMX 浓度对粒径的影响

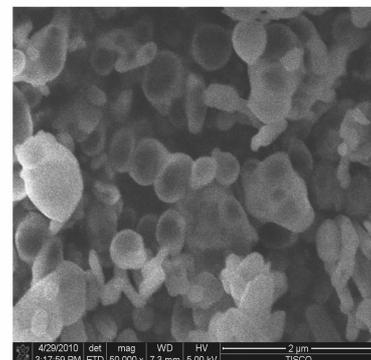
Fig. 4 Effect of HMX concentration on particle size of HMX crystal



a. without crystal controlling agent



b. with span 20



c. with sodium dodecyl benzene sulfonate

图 5 不同晶型控制剂得到的 HMX 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of HMX crystal obtained from different controlling agents

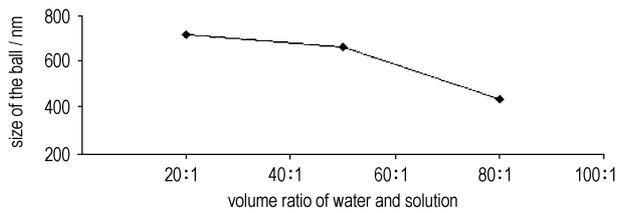


图6 水和溶液体积比对粒径变化的影响

Fig. 6 Effect of volume ratio for water to solution on particle size of HMX crystal

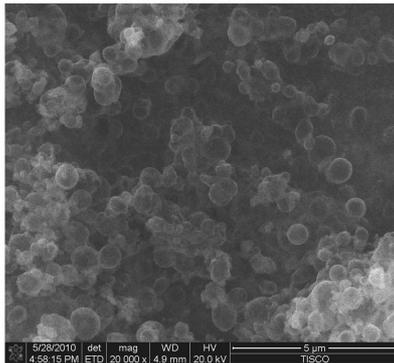


图7 超细微球形 HMX 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photograph of ultrafine microspherical HMX crystal

4 HMX 晶体性能分析

4.1 HMX 的热性能

按照 GJB772A-97 中 502.1“差热分析和差示扫描量热法^[9]”对细化前后的 HMX 进行了 DSC 热分析,结果如图 8 和图 9 所示。

可见,细化后 HMX 放热峰温由原来的 277.66 °C 提高到 280.41 °C,热稳定性较细化前增加了 1.0%。这是因为细化后 HMX 的晶体缺陷减少,晶型更接近 β -HMX 的理想单晶状态,因此相应放热峰温度升高。根据热理论,晶体缺陷减少,相应反应热点减少,对外的快速热刺激反应迟缓,所以细化后的 HMX 热稳定性更好。

4.2 HMX 撞击感度

撞击感度按照 GJB772A-97 中 601.3“12 型工具法^[9]”进行实验,表 1 为 HMX 撞击感度实验结果。

从表 1 中可以看出,与原材料 HMX 相比,细化后的 HMX 特性落高由原来的 42 cm 提高到 78.52 cm,撞击感度较细化前降低了 87%。这是因为粒度越小,孔穴率和孔穴半径也就越小,从而在撞击作用下因孔穴绝热压缩形成热点的机率也相应减小,因此粒度较小的样品表现出较低的撞击感度。

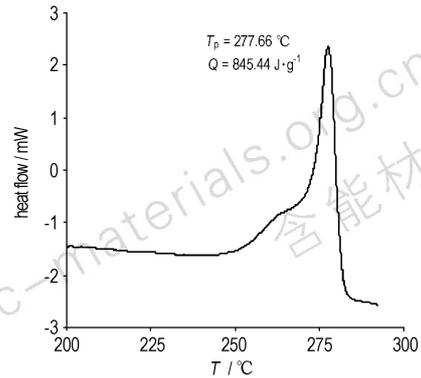


图8 原始 HMX 的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curve of original HMX

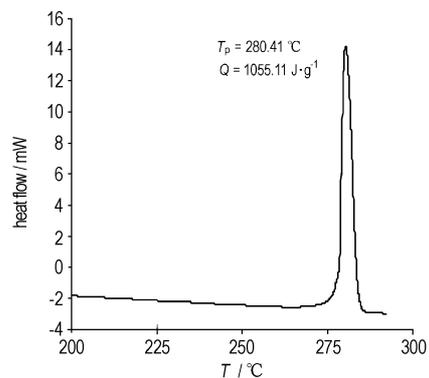


图9 细化后 HMX 的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curve of fined HMX

表 1 HMX 撞击感度试验结果

Table 1 Experimental results of impact sensitivity for HMX

sample	particle size/nm	H_{50} /cm	standard deviation
original HMX	120000	42.45	0.25
ultrafine HMX	450	78.52	0.034

5 结论

(1) 制备超细微球形 HMX 的较佳条件为喷射压力为 0.5 MPa,水温 10 °C,溶液浓度 0.2 g · mL⁻¹,水和溶液体积比为 80/1,晶型控制剂为十二烷基苯磺酸钠。在此条件下得到的 HMX 晶体粒径平均为 450 nm 左右。

(2) 随着喷射压力、体积比的增大,晶体粒径趋于减小,粒径分布趋于均匀;而当浓度、温度提高时,晶体粒径趋于增大,粒径分布不均;晶型控制剂为十二烷基苯磺酸钠时,晶体颗粒更为圆滑,呈球形。

(3) 细化后的 HMX 热稳定性较细化前增加了 1.0%;细化后的 HMX 较细化前撞击感度降低了 87%。

参考文献:

- [1] 任务正,王泽山,杨红梅,等. 火炸药理论与实践[M]. 北京:中国北方化学工业公司编辑出版,2001.
- [2] Tamar Kaully, Benjamin Keren. Paste explosive based on rounded HMX: Rheology, sensitivity, and mechanical properties[C]// 2000 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, 2000, San Antonio, Texas.
- [3] 徐瑞娟,康彬,黄辉,等. 球形化 HMX 颗粒的晶体品质与性能[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 149-152.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Crystal quality and properties of spherical HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 149-152.
- [4] 王元元. 炸药重结晶晶形及粒度控制研究[D]. 山西: 中北大学, 2009.
- [5] 耿孝恒,王晶禹,张景林. 不同粒度 HMX 的重结晶制备和机械感度研究[J]. 山西化工, 2009, 29(3): 22-24.
GENG Xiao-heng, WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin. Recrystallization preparation of different granularity HMX and study on the mechanical sensitivity [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2009, 29(3): 22-24.
- [6] 李伟明,冉军鹏,周小伟,等. 奥克托今结晶工艺对其撞击感度的影响研究[J]. 应用化工, 2008, 37(9): 1054-1056.
LI Wei-ming, RAN Jun-peng, ZHOU Xiao-wei, et al. Study on influence of crystal technology on the impact sensitivity of HMX [J]. *Applied Chemical Industry*, 2008, 37(9): 1054-1056.
- [7] 马东旭,梁逸群,张景林. 重结晶制备奥克托今(HMX)粒径及晶形的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2009, 7(1): 54-57.
MA Dong-xu, LIANG Yi-qun, ZHANG Jing-lin. Study on particle size and crystal form of HMX prepared by recrystallization [J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2009, 7(1): 54-57.
- [8] 安崇伟. 重结晶过程中 HMX 晶型影响因素与球形化研究[D]. 山西: 中北大学, 2005.
- [9] 国防科学技术工业委员会. GJB 772-A97. 中华人民共和国国家标准军用标准炸药实验方法[S]. 北京: 国防科工委军标出版社, 1997.

Preparation of Microspherical and Desensitized HMX

YUN Sheng, LIU Yu-cun, YU Yan-wu, WANG Jian-hua, GAO Sen

(Chemical Industry and Ecology Institute of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Microspherical and desensitized HMX was prepared by pneumatic spray thinning method. The crystal shape, particle size and thermostability of ultrafine HMX were analyzed by scanning electron microscope and differential scanning calorimetry (DSC), and the impact sensitivity was measured by impact sensitivity analyzer. The results show that: the microspherical and desensitized HMX with average particle size of 450 nm was prepared when pressure was 0.5 MPa, and water temperature was 10 °C, and concentration was 0.2 g · mL⁻¹, and volume ratio for water to the solution was 80/1. The thermostability of ultrafine HMX is enhanced by 1.0% compared to that of the initial HMX, and the impact sensitivity of ultrafine HMX is decreased by 87% compared to that of the initial HMX.

Key words: materials science; pneumatic spray thinning; microspherical and desensitized HMX; thermostability; impact sensitivity

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.014