

文章编号: 1006-9941(2016)01-0085-06

超细苦味酸钾的制备及性能

赵文渊¹, 陈振奎¹, 张同来¹, 张理农², 周遵宁¹, 杨利¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 抚顺创新精密机械制造有限公司, 辽宁 抚顺 113103)

摘要: 为了研究苦味酸钾(KP)超细后粒度对性能的影响,分别采用连续喷加法、控速滴加法、快速混合法制备了超细苦味酸钾。研究了不同粒度苦味酸钾的颗粒形貌、粒度分布、热分解温度、撞击感度、摩擦感度、火焰感度、静电火花感度、5 s 爆发点和热丝感度。结果表明:连续喷加法、控速滴加法、快速混合法得到的苦味酸钾的粒度 D_{50} 值分别为 3.9, 8 μm 和 16 μm ; 随着粒度增大,苦味酸钾热分解温度升高,撞击、摩擦、火焰感度降低,静电火花感度基本不变,5 s 爆发点温度降低;超细的苦味酸钾($D_{50} = 3.9 \mu\text{m}$)的热丝感度非常低,适合用作低感度电引火药。

关键词: 含能材料; 苦味酸钾(KP); 点火药; 超细

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.014

1 引言

苦味酸钾(KP)是一种耐热性好的含能配合物,可作为单质延期药和点火药使用,美、俄、英、日等国都有将其应用于火工品的报道^[1]。文献记载除了将 KP 用作点火药、延期药之外,还报导了 KP 与太安(PETN)、奥克托今(HMX)、六硝基芪(HNS)、2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶(PYX)等单质炸药混合后用于燃烧转爆轰(DDT)雷管、耐高温雷管、飞片雷管、低压桥丝电雷管和延期元件的研究结果^[1-2]。在我国,韦爱勇^[3]等研究了苦味酸钾作为电引火药的可行性。陈春淳等^[4]研究报道了 KP-KClO₄ 共沉淀体系的制备方法、混合产物中苦味酸钾的吸光度与组份含量的关系等。董文魁等^[5]合成出了苦味酸钾,培养出了单晶和分析了晶体结构。杨利等^[6]研究了晶形控制剂对苦味酸钾结晶的影响,通过选择合适的晶形控制剂,能够制得颗粒状 KP。刘玉存等^[7]研究报道了苦味酸钾的重结晶过程,采用加入晶形控制剂的方法控制晶体形状。但是,上述文献报道的苦味酸钾粒度达几十至几百微米级、晶形不规则、流散性差,虽然可通过重结晶的方法控制产品的晶形,但工艺过程繁琐,不利于批量制

备,而对苦味酸钾的亚微米级细化制备还少有报道。

为了实现在制备 KP 的同时对其晶体形状进行控制和细化,本研究以苦味酸(PA)为原料,采用液相沉淀法制备、细化以及控制晶形同步实现,并对产物的性能进行分析,为深入研究和推广使用 KP 提供参考。

2 实验

2.1 试剂与仪器

苦味酸,工业品;氧化镁、硝酸钾均为分析纯,北京化工厂;无水乙醇,分析纯,北京市通广精细化工公司。

粒度测试仪:采用聚焦光束反射测量仪 FBRM V6.7.0(美国 Lasentec 公司);分散剂为环己烷,聚焦激光束扫描,压缩空气驱动、压力 4MPa。

颗粒形貌分析:采用奥林巴斯 BX51 型显微镜。产物置于载玻片,无水乙醇为分散剂,透射光下观察、拍摄照片分析。

扫描电子显微镜:日立公司产 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜,加速电压:15 kV。

差示扫描量热分析(DSC):采用 Pyris-1 型差示扫描量热仪(美国 Perkin-Elmer 公司)。流动氮气气氛,流速为 20 mL·min⁻¹,试样量约 0.5 mg,置于开口铝坩埚内测试,升温速率根据测试目的选择确定。

5 s 延滞期爆发点测试:采用 Bit-I 爆发点测试仪。实验条件为:10 kg 伍德合金浴、室温、常压,铜孟,试样量 10 mg。

收稿日期:2014-10-15;修回日期:2015-01-28

作者简介:陈振奎(1989-),男,硕士研究生,从事含能材料制备和应用研究。e-mail:czkbit@163.com

通信联系人:张同来(1960-),男,教授,博导,从事含能配合物的结构、性能和应用研究。e-mail:ztlbit@bit.edu.cn

2.2 感度测试条件

撞击感度:根据 GJB 5891.22-2006 标准,选用 5 kg 落锤,20 mg 装药量,按升降法程序测试,计算获得撞击感度 H_{50} 值。

摩擦感度:根据 GJB 5891.24-2006 标准,选取钝感药剂的测试条件:90°,3.92 MPa,20 mg 试样量测试。

火焰感度:根据 GJB 5891.25-2006 标准,20 mg 装药量,58.8 MPa 压强压制成火帽,用标准黑药柱点火,按“升降法”程序测试,计算获得火焰感度 H_{50} 值。

静电感度:根据 GJB 5891.27-2006 标准,测试条件为 1.25 mm 间隙,电容 0.22 μF ,电阻 240 k Ω ,按升降法程序测试,计算获得静电火花感度 E_{50} 值。

5 s 爆发点:根据 GJB 5891.20-2006 标准,使用仪器为 BIT-1 型爆发点测定仪,伍德合金量 10 kg。

热丝感度:根据 GJB 5891.26-2006 标准,Ni-Cr 合金电阻丝,直径为 0.04 mm,测试使用电阻值范围 1.1~1.7 Ω ,将测试药剂用 5% 硝化棉乙酸丁酯漆混药浆、蘸成药头、烘干,按升降法程序测试,计算获得热丝感度的 50% 发火电流值。

2.3 实验过程

配制 1000 mL 的 MgPA_2 溶液、质量分数为 15%。按摩尔比 1:2 称取苦味酸、氧化镁固体粉末放入烧杯中,加入 800 mL 蒸馏水,反应得到亮黄色溶液,过滤后得滤液、定容至 1000 mL。向 MgPA_2 溶液加入 10 mL 控制剂溶液,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下充分搅拌形成均匀的混合液,备用。

配制 1000 mL 的 KNO_3 水溶液、质量分数 10%。过滤后得滤液、定容至 1000 mL,加入 10 mL 控制剂溶液,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌形成均匀的混合液,备用。

将 1000 mL 的 MgPA_2 混合液,分别采用连续喷加法(即:在两种混合液反应过程中,控制苦味酸镁混合液的喷加速度,使其在 60 $^{\circ}\text{C}$ 雾化的状态下进入冷却至 15 $^{\circ}\text{C}$ 的硝酸钾混合液反应,产品记为 KP-a)、控速滴加法(即:在两种混合液反应过程中,控制苦味酸镁混合液的滴加速度,使其在 60 $^{\circ}\text{C}$ 液滴的状态下进入冷却至 15 $^{\circ}\text{C}$ 的硝酸钾混合液反应,产品记为 KP-b)、快速混合法(即:在反应过程中,将 60 $^{\circ}\text{C}$ 苦味酸镁混合液快速倒入冷却至 15 $^{\circ}\text{C}$ 的硝酸钾混合液反应,产品记为 KP-c)进行反应,反应温度不大于 30 $^{\circ}\text{C}$,反应不长于 10 min,搅拌转速 600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应溶液很快变浑浊、并有大量的黄色固体产物析出。快速出料、抽滤,将固体产物与母液分离,母液回收和循环使用,再

用纯净水、无水乙醇将固体产物洗涤三遍、抽干得到 KP 产物。KP-a、KP-b、KP-c 得率分别为 75%、73%、70%。

3 结果与讨论

3.1 产品的形貌

3 种方法所得超细 KP 的扫描电镜照片如图 1 所示。为了比较,给出了晶体生长初期(1 min)和长大后(10 min)的形貌。从图 1 可见,从图 1 中可以看到,采用连续喷加法(图 1a),晶形呈方块状,表面光滑,内部有花纹,存在一个比表面积较大的晶体腔体(可从反应 10 min 的晶形中看到),这在以往的 KP 合成中没有见到过。这是因为在晶体的生长过程中,晶体呈螺旋位错生长模式,生长速率缓慢,由螺旋位错点处的台阶发展速率决定,此时生长单元的嵌入不仅填满了已有的曲折面,同时还产生了新的曲折面,以维持晶体的生长,因而晶体表面非常光滑,粒度较小,并且可以看到生长过程产生的花纹现象。采用控速滴加法(图 1b),晶形呈规则的长棒状,表面粗糙,存在明显的纹理(反应 10 min 的晶形)。这是因为晶体的生长机理为连续生长模式,连续性生长,晶体表面有大量能量较低点可供生长单元嵌入,晶体表面比较粗糙,晶体较长;采用快速混合加料方式(图 1c),晶形呈块状的多面体,多面体上部分表面粗糙,部分比较光滑,存在分层的纹理(反应 10 min 的晶形)。这是由于晶体生长机理为生长传递型,生长单元可直接加到晶面上,又可经过表面扩散到晶面的台阶处,可形成稳定的二维晶核,晶体局部光滑,局部比较粗糙。

3.2 粒度分布

测试 3 种方法所得产物的粒度分布,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,连续喷加法(图 2 中 KP-a)得到的超细化 KP 产品粒度分布呈现连续化变化、没有明显的分裂峰,50% 粒度分布值(D_{50})为 3.9 μm ,KP 产物基本没有现出团聚现象,在图 1 中 KP-a 可以看到产品呈分散的状态。这说明采用连续喷加法,体系温度没有出现太大的温度变化,粒径的生长是缓慢的;控速滴加法(图 2 中 KP-b)得到的 KP 产物粒度 D_{50} 为 8 μm ,出现团聚现象,粒度的梯度变化开始发生,存在大颗粒产物,这是因为在控速滴加的条件下,体系温度在局部不均匀,产品局部溶解性存在差异,导致粒径的梯度变化与产品团聚现象的产生;快速混合法(图 2 中 KP-c),KP 的 D_{50} 为 16 μm ,粒径分布曲线上有四个明显的分裂峰,得到的产物粒度分布在四个不同的粒度区间,曲线呈梯度上升,生成的 KP 颗粒有

团聚,大量的大颗粒形成。这是因为快速混合条件下,晶体大量析出的同时放出大量的热,混合完成后体系温度升高(实测快速混合结束时,体系温度升高了 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$),溶质的溶解性增大,改变了难溶物质的多相离子平衡,使平衡向溶解的方向移动,而微小晶体较之大晶体具有更大的溶解速度,当微小晶体与较大晶体同时存在于溶液中时,小晶体溶解,大晶体长大,这种温度的突变导致了粒度的梯度现象。

另外,不同加料方法,影响到反应体系温度的均匀性,而温度的差异反映在晶体生长的速率上。实验测

得反应体系的温度结果表明:连续喷加体系的温度($13\text{ }^{\circ}\text{C}$)低于滴加反应体系的温度($19\text{ }^{\circ}\text{C}$)、滴加反应体系的温度低于快速混合体系的温度($26\text{ }^{\circ}\text{C}$)。这是由于结晶过程放热,连续喷加体系放热速率最小,体系温度最低,体系温度的降低,固液两相间的界面张力升高,扩散系数减小,可以提高成核速度,降低晶体成长速率,有利于获得较小的晶体。

综上所述,在制备 KP 产品时,通过采用连续喷加方式可以达到控制 KP 的晶体生长速率、降低粒径、缩小粒度分布的目标。

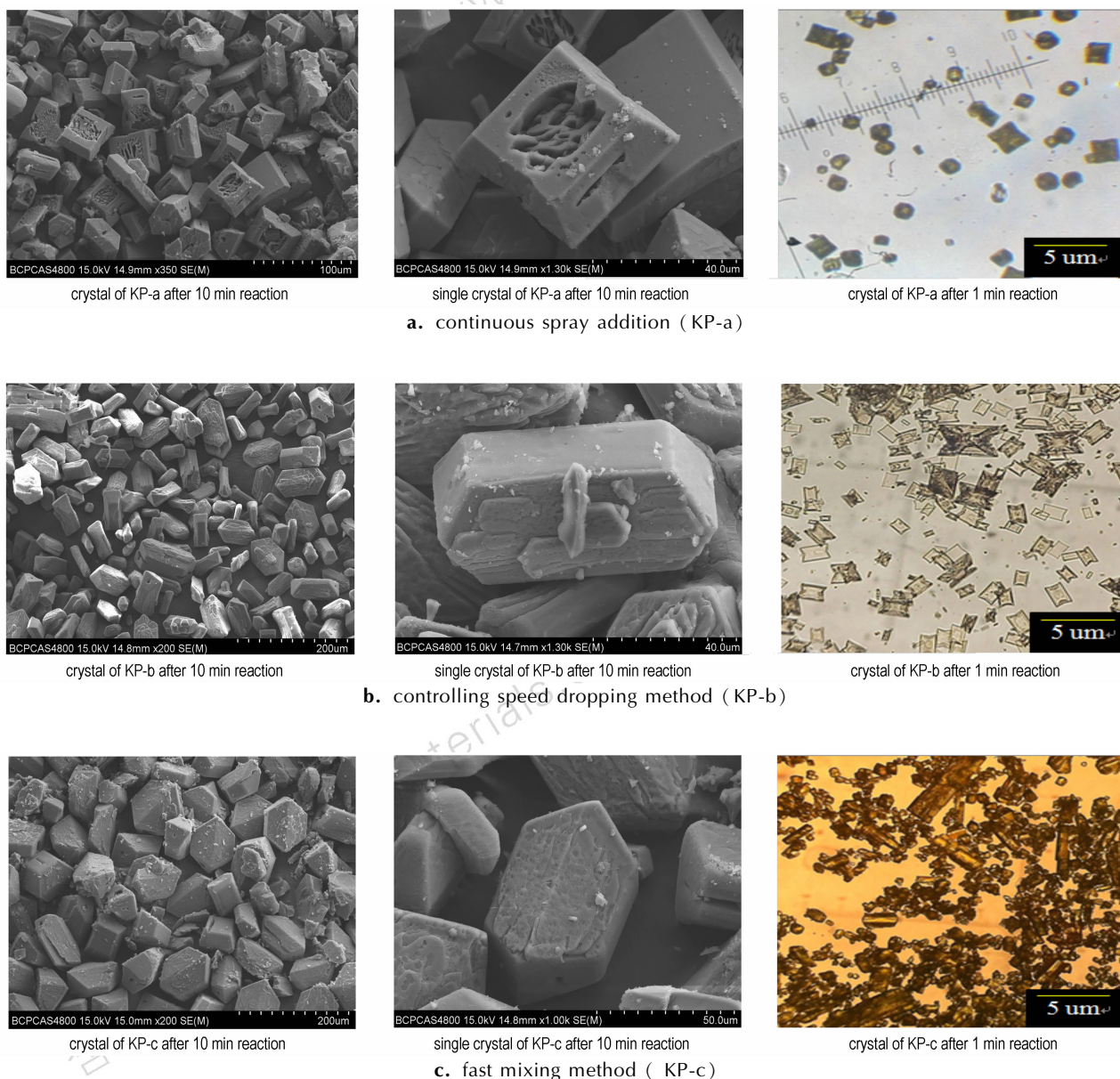
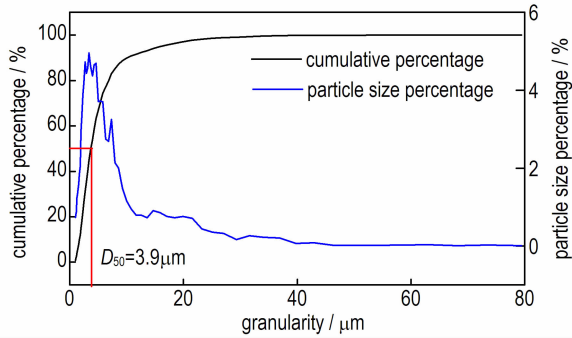
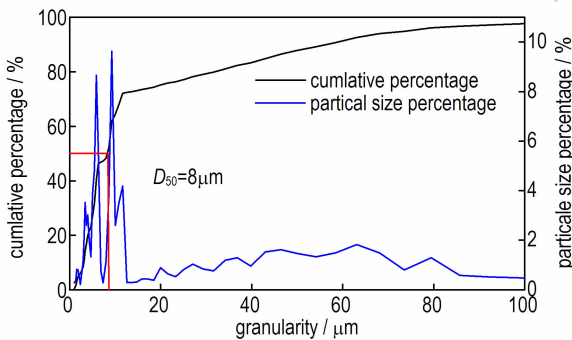


图1 不同方法得到的超细苦味酸钾(KP)晶体形貌

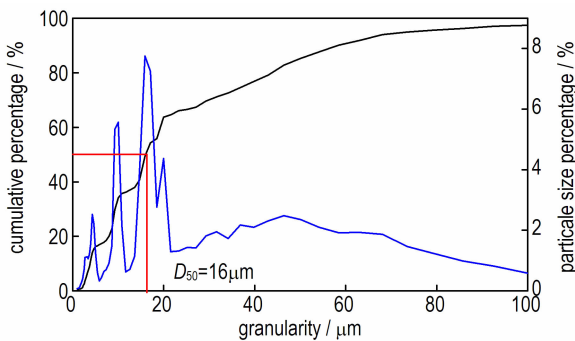
Fig.1 Crystal morphologies of superfine potassium picrate obtained by different methods



a. continuous spray addition (KP-a)



b. controlling speed dropping method (KP-b)



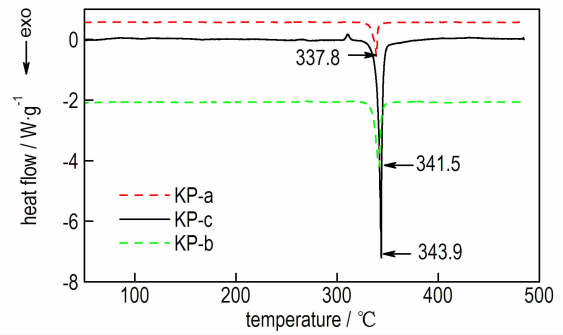
c. fast mixing method (KP-c)

图2 不同方法制得的KP粒度分布

Fig.2 The particle size distributions of KP prepared with different methods

3.3 热分析

对不同加料方式得到的KP进行DSC测试,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的DSC曲线如图3所示。对比可以发现,随着KP粒度的增大,放热分解峰温度升高; D_{50} 为 $3.9\text{ }\mu\text{m}$ 的KP-a比 D_{50} 为 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的KP-b的DSC分解峰温度提前 $3.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、比 D_{50} 为 $16\text{ }\mu\text{m}$ 的KP-c提前 $6.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明随着粒度的减小,分解反应的活性变高,在热作用下更容易分解。这主要是随着晶体粒

图3 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时KP的DSC分解曲线Fig.3 DSC curves of KP at a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

径的减小,反应物之间的接触面增大,反应的表观活化能和指前因子减小^[8-9]、而速率常数和反应级数增大^[5,10-11],导致了分解温度降低。

3.4 超细KP的性能

3.4.1 感度性能

3种方法所得KP的撞击感度、摩擦感度、火焰感度、静电火花感度和5s爆点性能测试结果见表1。

由表1可见:从KP-a到KP-c,撞击感度的 H_{50} 值由 35.7 cm 升高到 42.5 cm ,其摩擦发火率由 8% 降低到 4% ,表明其撞击感度、摩擦感度随着粒度的增大而降低,这是由于撞击、摩擦等机械作用主要是通过对试样中微气泡的绝热压缩产生热点引起发火,试样颗粒度越大,构造出的气隙就越大,绝热压缩升温更难产生热点,导致撞击、摩擦感度的减小。另外,晶体本身存在细密的腔体空穴与粗糙的表面,压缩空穴,表面的相互摩擦同样可以使感度提高,只是很显然粗糙表面的相互摩擦作用不如压缩气泡与空穴的作用大,最终导致粒度的增大,摩擦、撞击感度的降低;由从KP-a到KP-c,火焰感度 H_{50} 由 34.5 cm 降至 29.2 cm ,这是由于加料方式改变,粒径增加,颗粒比表面积减小,总体的反应活性减小,火焰感度减小;产品的静电火花感度没有显著的变化,这是由于KP这种化合物对静电火花作用不敏感,正常状态下引起 50% 发火的能量都达到了焦耳级,故在试验粒度范围内,虽然加料方式引起颗粒度的变化,但是这对静电火花作用没有显著的影响;产品的5s爆点由 645 K 降至 627 K ,这是由于试样在均匀加热条件下,受热分解过程控制,改变加料方式使产品的颗粒度越小,晶体中包括的晶体缺陷就少,由此引起的分解导致的热爆炸就会在较高的温度,因此超细后的KP的5s爆点温度更高。

表 1 3 种 KP 感度测试结果

Table 1 Sensitivity test results of three KP

samples	particle size $D_{50}/\mu\text{m}$	impact sensitivity H_{50}/cm	friction sensitivity /%	flame sensitivity H_{50}/cm	electrostatic sensitivity E_{50}/J	5 s flash point $T_5/\text{s/K}$
KP-a	3.9	35.7	8	34.5	1.960	645
KP-b	8.0	37.0	6	31.0	1.975	633
KP-c	16.0	42.5	4	29.2	1.980	627

3.4.2 热丝感度

为了增加电引火药的装药密度,减小火工品的装药体积,按 GJB 5891.26-2006 的规定,测试了 KP-a 的热丝感度,结果见表 2。为比较,表 2 中同时给出了传统药剂斯蒂酚酸钾/高氯酸钾共沉淀 ($\text{K}_2\text{TNPG-KClO}_4$)、斯蒂酚酸氢钾/高氯酸钾共沉淀 (KHTNR-KClO_4)、苦味酸钾/高氯酸钾共沉淀 (KP-KClO_4) 热丝感度的文献^[12]结果。由表 2 可见,与 3 种传统药剂相比, KP-a 的热丝感度非常低,适合作为低感度电引火药。

表 2 KP-a 与 $\text{K}_2\text{TNPG-KClO}_4$ 、 KHTNR-KClO_4 、 KP-KClO_4 点火热丝性能的比较Table 2 Comparison of igniting hot wire performances of KP-a with $\text{K}_2\text{TNPG-KClO}_4$, KHTNR-KClO_4 , KP-KClO_4 mA

item	KP-a	$\text{K}_2\text{TNPG-KClO}_4$ ^[12]	KHTNR-KClO_4 ^[12]	KP-KClO_4 ^[12]
50% firing current	658	254	350	368
99.99% firing current	750	277	376	458
0.01% firing current	590	231	324	278

4 结 论

(1) 采用连续喷加法、控速滴加法、快速混合法均能实现细化 KP 产品的目标,但是连续喷加法制备的 KP 粒度最小, D_{50} 为 $3.9\ \mu\text{m}$ 。

(2) KP 的粒度增加,撞击感度、摩擦感度、火焰感度、5 s 爆发点降低,但是粒度对静电火花感度影响不显著。

(3) 连续喷加法制得的超细化 KP-a 试样的热丝感度: 0.01% 发火的电流值为 590 mA, 50% 发火的电流值为 658 mA, 99.99% 发火的电流值为 750 mA, 表明该法制得的 KP 药剂适合作为低感度电引火药。

参考文献:

- [1] 邵兵. 钾含能配合物的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2001. SHAO Bing, The research on the potassium energetic Materials [D]. Beijing: Beijing institute of technology, 2001.
- [2] 盛涤伦. 马凤娥. 苦味酸钾的合成、性能及其应用[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 94-96. SHENG Di-lun, MA Feng-e. Preparation, properties and applications of potassium picrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 94-96.
- [3] 韦爱勇, 王成端, 肖正学, 等. 苦味酸钾在电引火元件生产中的应用研究[J]. 安全与环境学报. 2006, 6(4): 130-132. WEI Ai-yong, WANG Cheng-duan, XIAO Zheng-xue, et al. Trial use of potassium picrate for producing fuse head[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(4): 130-132.
- [4] 陈春淳, 张同来, 张建国, 等. 分光光度法测定 KP- KClO_4 点火药中苦味酸钾含量[J]. 含能材料, 2006, 13(6): 387-388. CHEN Chun-chun, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Determination of potassium picrate (KP) in KP- KClO_4 ignition composition by spectrophotometry analysis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 13(6): 387-388.
- [5] DONG Wen-kui, SONG Xue-qin, SUN Yin-xia, WU Hui-lu. Synthesis and crystal structure of supramolecular potassium picrate bearing octadentate μ -picrate bridges [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(10): 1810-1811.
- [6] 汤崧, 杨利, 严英俊, 等. 晶形控制剂在苦味酸钾合成中的应用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 28-30. TANG Zhan, YANG Li, YAN Ying-jun, et al. Application of crystal modifier in the synthesis of nitrophenol potassium salts [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 28-30.
- [7] 李尚杰, 刘玉存, 刘媛, 等. 苦味酸钾重结晶技术的研究[J]. 化工中间体, 2012, 09(3): 58-60. LI Shang-jie, LIU Yu-cun, LIU Yuan, et al. Study on recrystallization technology of potassium picrate [J]. *Chemical Intermediate*, 2012, 9(3): 58-60.
- [8] 薛永强, 杜建平, 王沛东, 等. 粒度对多相反应动力学参数的影响[J]. 物理化学学报, 2005, 21(7): 758-762. XUE Yong-qiang, DU Jian-ping, WANG Pei-dong, et al. Effect of particle size on kinetic parameters of the heterogeneous reactions [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(7): 758-762.
- [9] 薛永强, 赵红, 杜建平. 纳米氧化铜的粒度对多相反应动力学参数的影响[J]. 无机化学学报, 2006, 22(11): 52-56. XUE Yong-qiang, ZHAO Hong, DU Jian-ping. Effect of particle size on kinetic parameters of heterogeneous reactions [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(11): 52-56.

- [10] Taylor L, York P. Effect of particle size and temperature on the dehydration kinetics of trehalose dihydrate [J]. *International Journal of Pharmaceutics* 1998, 167(12): 215–221.
- [11] Lee J S, Hsu C K, Jaw K S. The thermal properties of KClO_4 with different particle size[J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 36(7): 381–385.
- [12] 陈春淳. 微晶共沉淀安全点火药技术研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2006.
CHEN Chun-chun. Research of security technology of microcrystalline precipitation igniting [D]. Beijing: Beijing institute of technology, 2006.

Preparation and Properties of Ultrafine Potassium Picrate

ZHAO Wen-yuan¹, CHEN Zhen-kui¹, ZHANG Tong-lai¹, ZHANG Li-nong², ZHOU Zun-ning¹, YANG Li¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Innovative Precision Machinery Manufacturing Co., Ltd. Fushun 113103, China)

Abstract: To investigate the effect of particle sizes on properties of potassium picrate (KP), superfine potassium picrate was prepared by continuous spray addition, controlling speed dropping method and fast mixing method, respectively. The particle morphology, particle size distribution, thermal decomposition temperature, impact sensitivity, friction sensitivity, flame sensitivity, electrostatic spark sensitivity, 5 s delay explosion temperature and heat-wire sensitivity of potassium picrate with different size were measured. Results show that the values of mean particle size D_{50} of potassium picrate obtained by continuous spray addition, controlling speed dropping method and fast mixing method are 3.9 μm , 8 μm and 16 μm , respectively. With the increase of potassium picrate particle size, the initial thermal decomposition temperature increases, the impact, friction, and flame sensitivity decrease, the electrostatic spark sensitivity is basically unchanged and 5 s delay explosion temperature decreases. Heat-wire sensitivity of superfine potassium picrate with $D_{50} = 3.9 \mu\text{m}$ is very low and it is suitable for used as low sensitivity current igniting composition.

Key words: energetic material; potassium picrate (KP); igniting composition; ultrafine

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.014