

文章编号: 1006-9941(2015)03-0238-05

喷雾干燥法中溶剂对 RDX 颗粒形貌和性能的影响

王江, 李小东, 王晶禹, 安崇伟

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用喷雾干燥法制备微米级球形黑索今(RDX)。研究了乙酸甲酯、乙腈、丙酮、丁酮 4 种低沸点溶剂对制备的 RDX 颗粒形貌和性能的影响。采用扫描电镜(SEM)、差示扫描量热法(DSC)分析了所得 RDX 颗粒的形貌和热分解特性,并测试了其撞击感度。结果表明:喷雾干燥法制备的 RDX 粒径为 1~5 μm ,其中以丁酮为溶剂喷雾干燥制备的 RDX 颗粒形貌最好,颗粒形状均为球形,分散均匀,颗粒表面光滑并且缺陷较少;与原料 RDX 相比,喷雾干燥法制备的 RDX 颗粒的撞击感度均明显降低,特性落高较原料 RDX 提高了 2 倍以上;热分析结果表明,喷雾干燥法制备的球形 RDX 热分解的表观活化能(E)和热爆炸临界温度(T_b)均有所降低,其中以乙酸甲酯为溶剂喷雾干燥制备的 RDX 的 E 和 T_b 分别降低了 33.35 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 7.77 $^\circ\text{C}$ 。

关键词: 喷雾干燥;球形黑索今(RDX);撞击感度;热分析

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.007

1 引言

炸药颗粒的形状不仅影响着炸药的流散性和感度,还影响着它的能量输出。炸药颗粒的粒径达到纳米级或者使其形状趋于球形,均可以改善其机械感度。黑索今(RDX)是一种爆炸性能良好的高能单质炸药,但原料 RDX 的晶体形状不规则、流散性差和机械感度较高,制约了其在武器中的应用。为改善其性能,许多国家都在进行改善 RDX 晶体形状和粒径的研究,并取得了一定的成果。法国 SNPE 公司^[1]、澳大利亚 ADI 公司^[2]和挪威 Dyno Nobe 公司^[3]先后成功制备出 I-RDX(insensitive RDX),I-RDX 的晶体形状与普通 RDX 有明显的差异,表现为外形圆滑,棱角较少,晶体透明度高,内部缺陷较少。池钰^[4]利用溶胶-凝胶法制备了 RDX 纳米复合含能材料的干凝胶和气凝胶,计算得干凝胶中 RDX 的平均粒度为 40~50 nm。Fathollahi^[5]采用湿式球磨法制备了不同粒径的纳米级 RDX,并采用差热-热重分析(TG/DTA)和差示扫描量热法(DSC)分析了其热性能,结果表明,随着粒

径的减小,纳米 RDX 的热敏感性增加。何得昌^[6]采用高速撞击法制备出了粒径 d_{50} 在 46.7 nm,粒度分布宽度在 45.4~49.5 nm 范围内的 RDX 颗粒,发现 RDX 颗粒的尺寸随着撞击压力和撞击次数的增加而减小。陈厚和^[7]用丙酮的混合溶剂溶解 RDX,通过喷雾干燥技术制备了粒径为 40~60 nm 的 RDX,随着粒径的减小,RDX 的机械感度显著降低,特性落高为普通工业级 RDX 的 2 倍。谯志强^[8]将表面活性剂和 RDX 溶于挥发性溶剂中,采用喷雾干燥法制备了不同形貌的 RDX,通过扫描电镜(SEM)发现初始温度越高,形成的颗粒粒径越小,但所得 RDX 颗粒的团聚现象严重,并且收集效率低。QIU Hong-wei^[9]采用喷雾干燥法制备了纳米级 RDX 复合微粒,SEM 结果显示 RDX 复合颗粒的粒径为 5~30 μm ,RDX 复合微粒表面粗糙并且有比较明显的塌陷。以上研究中主要采用不同的制备方法和改变工艺条件来获得不同形貌和性能的 RDX 颗粒,而对同一种工艺下溶剂种类对 RDX 颗粒形貌和性能的影响少有研究。

2 实验部分

2.1 原材料及试剂

RDX 原料,兵器 805 厂;乙酸甲酯,天津市光复精细化工研究所;乙腈,天津市富宇精细化工有限公司;丙酮,天津市申泰化学试剂有限公司;2-丁酮,天津市申泰化学试剂有限公司,以上均为分析纯。

收稿日期: 2014-05-06; 修回日期: 2014-07-17

基金项目: 国防基础产品创新计划火炸药科研专项

作者简介: 王江(1989-),男,硕士研究生,主要从事炸药安全及其性能检测研究。e-mail: wang-ji-ang-ok@126.com

通信联系人: 李小东(1978-),男,副教授,主要从事火工药剂研究。e-mail: xdlinuc@126.com

2.2 样品的制备

从工艺条件和环境保护方面考虑,选择了乙酸甲酯、乙腈、丙酮、丁酮作为溶剂。室温下(20 ℃),将 RDX 原料溶于溶剂中,然后将 RDX 溶液通过蠕动泵经喷嘴送入干燥室,溶液经过高速旋转的雾化轮分散形成雾状小液滴,小液滴与热氮气在干燥筒中充分接触,溶剂迅速蒸发,RDX 粉末随氮气进入旋风分离器,由于离心沉降作用,RDX 固体颗粒落入收集瓶中,尾气排出。以此方法分别制备出样品 2[#]~5[#]。原料 RDX 为 1[#]样品。

2.3 性能测试

通过 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜对晶体形貌进行表征;采用 DSC-131 型差示扫描量热仪对 RDX 的热分解特性进行测量;根据 GJB 772A-1997 方法 601.312 型工具法测试撞击感度,环境温度为 10~35 ℃,相对湿度不大于 80%,落球(5.000±0.002) kg,药量(35±1) mg。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

对原料 RDX(1[#])和不同溶剂喷雾干燥制备的 RDX 样品(2[#]~5[#])进行 SEM 测试,测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,RDX 原料(1[#])形状不规则,

粒径为 15~150 μm。而喷雾干燥法制备的 RDX 颗粒(2[#]~5[#])形状为球形,粒径为 1~5 μm。这是因为 RDX 溶液从喷嘴喷出时,由于表面张力的作用(在 20 ℃时,乙酸甲酯、乙腈、丙酮、丁酮的表面张力分别为 24.80, 29.10, 23.70, 23.97 mN·m⁻¹)^[10],液体表面总是具有尽可能缩小的倾向,因此喷雾出来的小液滴呈球形,进而干燥后 RDX 颗粒趋于球形。从图 1b 可以看出,以乙酸甲酯为溶剂喷雾干燥制备的 RDX 颗粒(2[#])表面缺陷较多,表面不光滑。这可能是由于乙酸甲酯蒸发速度过快,液滴外表面瞬间干燥形成微球,微球内部的溶液蒸发所形成的蒸气不能排除,使得微球内部蒸气压高于外部气体压力,导致微球外表面薄弱处破裂,形成孔洞缺陷。从图 1c 可以看出,以乙腈为溶剂喷雾干燥制备的 RDX(3[#])颗粒尺寸较小,但颗粒尺寸分布不均匀,并且出现了团聚现象。这可能是由于乙腈对 RDX 的溶解度较高,在干燥的过程中溶液浓度迅速达到过饱和状态,晶核的生成速度比晶体的生长速度快,从而形成很多 RDX 小颗粒。从图 1d 可以看出,以丙酮为溶剂喷雾干燥制备的 RDX(4[#])颗粒表面较光滑,缺陷较少,但颗粒粒径较大。从图 1e 可以看出,以丁酮为溶剂喷雾干燥制备的 RDX 颗粒(5[#])形貌最好,颗粒形状均为球形,颗粒表面光滑并且没有缺陷。所以,溶剂对喷雾干燥制备的 RDX 颗粒的形貌影响显著。

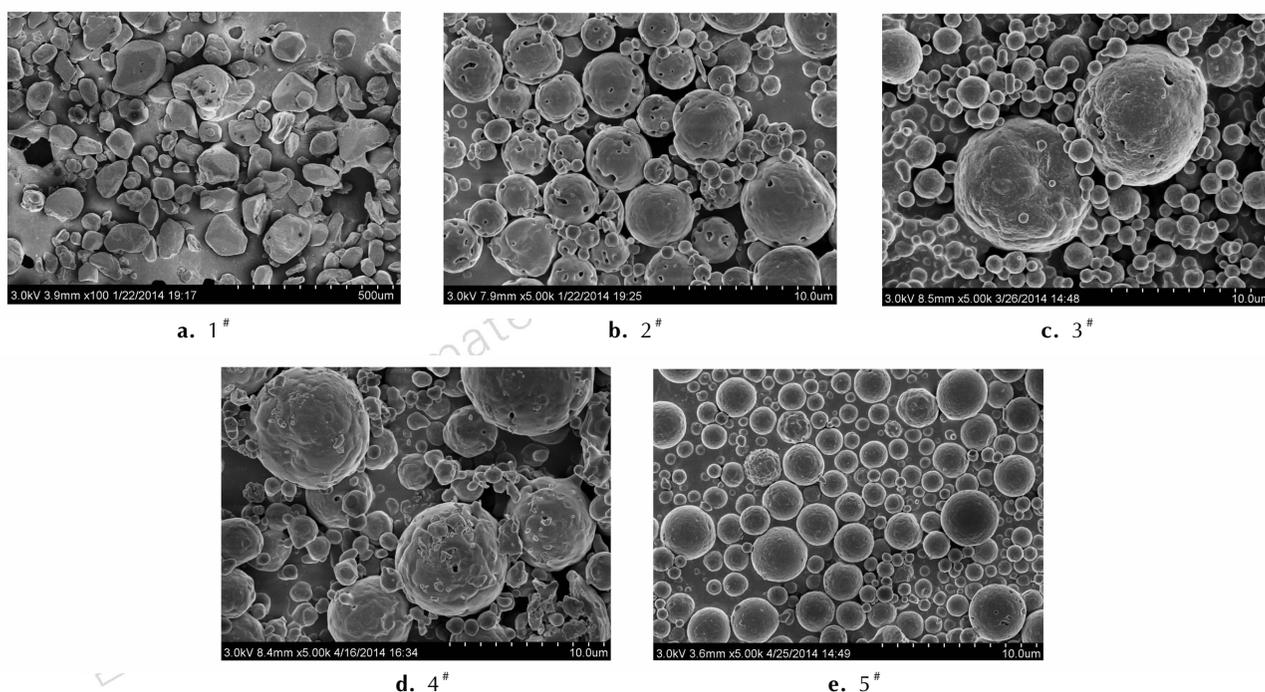


图 1 RDX 原料和不同溶剂喷雾干燥 RDX 的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of raw RDX and spray drying RDX with different solvent

3.2 撞击感度测试结果

对原料 RDX 和不同溶剂喷雾干燥制备的 RDX 样品进行撞击感度测试, 测试结果见表 1。

由表 1 可见, 喷雾干燥制备的 RDX (2[#]~5[#]) 的特性落高比原料 RDX (1[#]) 明显提高, 撞击感度显著降低, 其中以丁酮为溶剂喷雾干燥制备的 RDX (5[#]) 的特性落高最高, 大约是原料 RDX (1[#]) 的 3 倍, 撞击感度性能最低。在撞击作用下, 炸药发生爆炸的根本原因是落锤撞击击柱时, 炸药与上下击柱之间以及炸药与炸药之间均出现相对运动, 承受各种机械作用而形成热点, 当热点的尺寸足够大时, 热点才能逐渐发展使炸药发生爆炸。对于无杂质的 RDX 颗粒, 热点主要在炸药颗粒缺陷处和颗粒间的空隙处产生。同原料 RDX 相比, 喷雾干燥制备的 RDX 颗粒缺陷少, 尺寸小, 堆积时, 空隙半径远小于原料 RDX。所以, 在受到外界强烈撞击时, 原料 RDX 的撞击感度高于喷雾干燥制备的 RDX。

表 1 原料 RDX 及喷雾干燥 RDX 的撞击感度测试结果

Table 1 Impact sensitivity test results of raw RDX and spray drying RDX with different solvent

sample	solvent	characteristic height/cm	standard deviation
1 [#]	no	17.44	0.044
2 [#]	methyl acetate	43.15	0.054
3 [#]	acetonitrile	44.67	0.027
4 [#]	acetone	45.88	0.039
5 [#]	butanone	51.08	0.042

3.3 热性能分析

对原料 RDX 和不同溶剂喷雾干燥制备的 RDX 的热分解特性进行测试, 测试条件为: 氮气流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 试样质量为 $(0.7 \pm 0.1) \text{ mg}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 参比物为 Al_2O_3 , DSC 曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 在升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 在 $205 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近喷雾干燥 RDX 和原料 RDX 都有一个吸热峰, 在 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右喷雾干燥 RDX 和原料 RDX 都有一个放热峰, 并且喷雾干燥 RDX 的分解峰温都比原料 RDX 的分解峰温有所前移, 相应的分解放热反应的最大热流量也增加了。这是因为同原料 RDX 相比, 喷雾干燥的 RDX 颗粒形状均匀, 粒径变小, 比表面积增大, 在相同的升温速率下, 一段时间内所吸收的外界能量增加, 导致其分解峰温有所降低。

在不同的升温速率下, 选择有代表性的样品(原

料 RDX 和丁酮喷雾干燥的 RDX) 进行 DSC 测试, 测试的结果如图 3 所示。

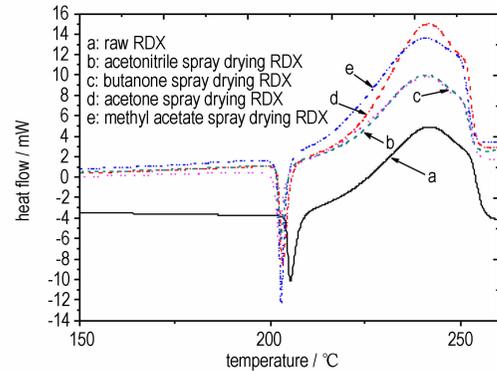
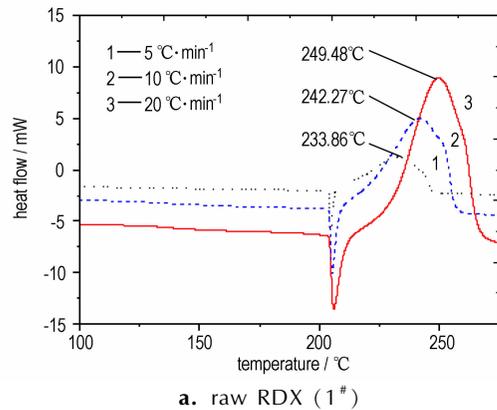
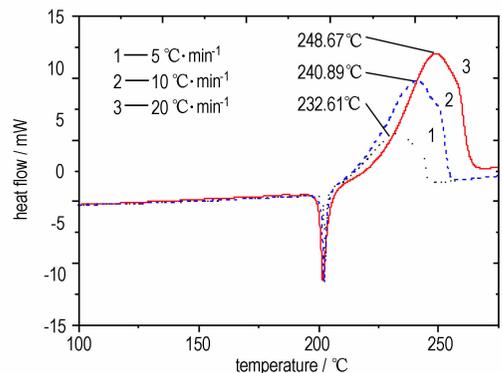


图 2 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 RDX 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of RDX obtained with different solvents at heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$



a. raw RDX (1[#])



b. butanone spray drying RDX (5[#])

图 3 不同升温速率下原料 RDX 和丁酮喷雾干燥 RDX 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of raw RDX and butanone spray drying RDX under different heating rates

从图 3 可知, 在不同的升温速率下, 原料 RDX 的吸热峰在 $205 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 而以丁酮为溶剂喷雾干燥制备的 RDX 的吸热峰在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。随着升温速率的增加, 原料 RDX 和以丁酮为溶剂喷雾干燥 RDX 的分解峰温均增加了。对不同升温速率下, 原料 RDX 和以乙

酸甲酯、乙腈、丙酮、丁酮为溶剂喷雾干燥制备的 RDX 进行了 DSC 测试, 升温速率分别为 5, 10, 20 °C · min⁻¹, 其热分解峰温见表 2。

表 2 不同升温速率下原料 RDX 和喷雾干燥 RDX 的热分解峰温
Table 2 Decomposition peak temperature of raw RDX and spray drying RDX under different heating rates

sample	heating rates / °C · min ⁻¹	decomposition peak temperature / °C
1 [#]	5	233.86
	10	242.27
	20	249.48
2 [#]	5	229.60
	10	240.57
	20	248.91
3 [#]	5	232.15
	10	240.47
	20	248.01
4 [#]	5	233.25
	10	241.33
	20	249.15
5 [#]	5	232.61
	10	240.89
	20	248.67

从表 2 可以看出, 在不同的升温速率下, 原料 RDX 和喷雾干燥 RDX 的分解峰温都随着升温速率的增加而升高。采用 Kissinger 法^[11] 和 Rogers 法^[12] 分别计算热分解表观活化能 E 、指前因子 A ^[13], 计算结果见表 3。

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_{pi}} \quad (1)$$

$$A = \frac{E\beta_i}{RT_{pi}^2} \exp\left(\frac{E}{RT_{pi}}\right) \quad (2)$$

式中, T_{pi} 为在不同升温速率 β_i 下炸药的分解温度峰温, K; R 为气体常数, 8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹; β 为升温速率, °C · min⁻¹; A 为指前因子, min⁻¹; E 为表观活化能, J · mol⁻¹。

再利用所求得表观活化能 E 和公式(3)可求得在升温速率 β_i 趋近于 0 时的分解峰温 T_{p0} , 并利用 Zhang-Hu-Xie-Li^[14] 热爆炸临界温度计算公式(公式(4))可算出热爆炸临界温度 T_b , 计算结果见表 3。

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 \quad (3)$$

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RET_{p0}}}{2R} \quad (4)$$

从表 3 中可知喷雾干燥制备的 RDX(2[#] ~ 5[#]) 热分解的表观活化能 E 比原料 RDX(1[#]) 降低了, 指前因

子 A 也相应地改变了, 这表明喷雾干燥制备的球形 RDX 热安定性降低。从表 3 中可以看出, 喷雾干燥制备的 RDX 的热爆炸临界温度 T_b 比原料 RDX 稍有降低了, 这表明喷雾干燥制备的 RDX 和原料 RDX 的热敏感性相差不大。与原料 RDX 相比, 喷雾干燥法制备的 RDX 的形状为球形, 颗粒粒径较小, 因此其比表面积变大, 传热速率变快, 导致其活化能降低, 热爆炸临界温度降低。

表 3 原料 RDX 和喷雾干燥 RDX 的热爆炸临界温度

Table 3 Thermal explosion critical temperature of raw RDX and spray drying RDX

sample	E / kJ · mol ⁻¹	A	T_{p0} / °C	T_b / °C
1 [#]	185.34	5.28×10^{18}	222.25	224.51
2 [#]	151.99	2.09×10^{15}	214.09	216.74
3 [#]	182.58	3.17×10^{18}	220.80	223.06
4 [#]	183.11	3.29×10^{18}	221.04	223.29
5 [#]	180.72	1.95×10^{18}	221.40	223.70

4 结 论

(1) 通过喷雾干燥法得到了粒子为 1 ~ 5 μm 的球形 RDX 颗粒。

(2) 溶剂对喷雾干燥制备 RDX 影响很大。以丁酮为溶剂通过喷雾干燥法制备的 RDX 分散均匀, 颗粒形状为球形, 颗粒表面光滑, 缺陷较少, 其撞击感度明显降低, 特性落高 (H_{50}) 为原料的 3 倍左右。

(3) 热分析结果表明, 以乙酸甲酯为溶剂喷雾干燥制备的 RDX 热分解表观活化能 (E) 和热爆炸临界温度 (T_b) 比原料 RDX 分别降低了 33.5 kJ · mol⁻¹ 和 7.77 °C。而其余溶剂喷雾干燥剂制备的 RDX 的 E 与 T_b 降低不明显, 说明喷雾干燥法制备的球形 RDX 与原料 RDX 的热性能相差不大。

参考文献:

- [1] Freche A, Aviles J, Donnio L, et al. Insensitive RDX (I-RDX) [C] // Insensitive Munitions and Energetic Material Symposium Technology Implementation in the 21st Century, San Antonio, Texas, 2000.
- [2] Lochert I J, Dexter R M, Hamshere B L. Evaluation of australian RDX in PBXN-109 [R]. DSTO-TN-0440; 2002.
- [3] Lochert I J, Franson M D, Hamshere B L. Reduced sensitivity RDX (RS-RDX) Part I: Literature Review and DSTO Evaluation. DSTO-TN-1447 [R]; 2003.
- [4] 池钰, 黄辉, 李金山, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 16-18. CHI Yu, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. Preparation of RDX/

- SiO₂ nanocomposite energetic materials by Sol-Gel method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 16–18.
- [5] Fathollahi M, Mohammadi B, Mohammadi J. Kinetic investigation on thermal decomposition of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) nanoparticles[J]. *Fuel*, 2013, 104: 95–100.
- [6] 何得昌, 周霖, 徐军培. 纳米级 RDX 颗粒的制备[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 142–143.
HE De-chang, ZHOU Lin, XU Jun-pei. Preparation of nanometer RDX particle[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 142–143.
- [7] 陈厚和, 孟庆刚, 曹虎, 等. 纳米 RDX 粉体的制备与撞击感度[J]. 爆炸与冲击波, 2004, 24(4): 382–384.
CHEN Hou-he, MENG Qing-gang, CAO Hu, et al. Preparation and impact sensitivity of nanometer explosive powder of RDX[J]. *The Journal of Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(4): 382–384.
- [8] 谯志强, 汤业朋, 曾贵玉. 不同形貌的超细 RDX 制备方法研究[J]. 含能材料, 2004, 12(Z1): 116–118.
QIAO Zhi-qiang, TANG Ye-peng, ZENG Gui-yu. Study of preparation of different crystal shape fine particle size RDX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (Suppl): 116–118.
- [9] AN Chong-wei, LI He-qun, GENG Xiao-heng, et al. Preparation and Properties of 2, 6-Diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide based Nanocomposites [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(2): 172–175.
- [10] 程能林, 胡声闻. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
CHENG Neng-lin, HU Sheng-wen. *Solvents Handbook* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986.
- [11] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [12] Roger R N, Dauh G W. Scanning Calorimetric Determination of Vapor-phase Kinetics Data [J]. *Analytical Chemistry*, 1973, 45(3): 596–600.
- [13] 金韶华, 松全才. 炸药理论[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2010.
JIN Shao-hua, SONG Cai-quan. *Explosives Theory* [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2010.
- [14] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. *Thermal Analysis Kinetics* [M]. Beijing: Science Press, 2008.

Effect of Solvent on the Morphology and Properties of RDX Prepared by the Spray Drying Method

WANG Jiang, LI Xiao-dong, WANG Jing-yu, AN Chong-wei

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

Abstract: The spherical micron RDX particles were prepared by the spray drying method. The effects of four low-boiling solvents, including methyl acetate, acetonitrile, acetone, butanone, on morphology and properties of RDX samples were studied. Scanning Electron Microscope (SEM) was employed to characterize the samples. The impact sensitivity and thermal decomposition properties of the samples were also measured and analyzed. Results show that the as-prepared RDX particles are all spherical in shape and range from 1 μm to 5 μm in size. The RDX particles from butanone disperse evenly and have a relatively smoother surface and fewer defects. Compared with that of raw RDX, the impact sensitivity of as-prepared RDX samples are all decreased obviously due to the facts that the drop height is about 2 times of raw RDX. For the spherical RDX prepared by the spray drying method, the apparent activation energy of thermal decomposition (E) and the thermal explosion critical temperature (T_b) decreases. The RDX particles from methyl acetate decreases 33.35 kJ · mol⁻¹ and 7.77 °C.

Key words: spray drying; spheroidization RDX; impact sensitivity; thermal analysis

CLC number: TJ55; O381

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.007