

文章编号: 1006-9941(2004)01-0043-03

窄分布纳米级 HMX 的制备

何得昌, 郑波, 谭靖

(北京理工大学爆炸灾害预防与控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 通过撞击法成功地制备出了窄分布的纳米级 HMX。研究了不同分散剂对超细 HMX 炸药粒度和粒度分布的影响。结果表明: 分散剂 1、分散剂 2 能改善 HMX 的粒度分布, 在分散剂 1 存在下, 撞击法可制备出颗粒度分布较窄的纳米 HMX 颗粒, 其 d_{50} 分别为 70.1 nm 和 68.9 nm, 分布范围分别为 0.9 nm 和 1.4 nm。

关键词: 材料科学; 奥克托今(HMX); 窄分布; 纳米尺度; 撞击法; 分散剂

中图分类号: O358

文献标识码: A

1 引言

当材料颗粒的尺寸在 1 ~ 100 nm 范围时, 其声、光、磁和热力学等性质会发生一定改变, 表现出纳米材料特有的小尺寸效应、表面界面效应、量子效应和量子隧道效应^[1], 可以说它是一类新型功能材料。纳米级炸药, 由于颗粒尺寸小, 具有新的燃烧、爆炸性能, 由其制备的混合炸药、火药或推进剂的爆炸或燃烧性能都有所提高, 并且可使炸药药柱、火药柱或推进剂药柱的机械强度得到提高。有文献报道国外已经将超细化到 5 μm 以下的高能炸药应用于混合炸药^[2]。因此对超细化颗粒的制备技术、性能与应用研究近年来被列为重点研究课题。

目前超细炸药的制备方法只能将炸药颗粒细化到 0.5 ~ 5 μm 之间。至于纳米量级炸药制备技术至今仅见有美国能源部 Mound 实验室的 William 等人^[3] 报道利用溶剂/非溶剂重结晶法将 TATB 和 HNS 制成纳米量级, 其比表面积达到了 25 ~ 30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (BET 法测定)。此方法对 HMX 来说则不很理想, 颗粒比表面积仅达到 900 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 需辅之以流体研磨, 才能达到 2 000 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。针对这个问题, 作者采用撞击流技术制备出窄分布的纳米量级 HMX 纳米颗粒, 其颗粒分

布在几个纳米之间。利用流体高速对撞过程中能产生高冲击压力、强湍流及强声波作用, 通过工艺条件来控制 HMX 粒径的大小在亚微米、纳米量级, 并使纳米 HMX 粒径分布呈现出窄的分布。由于该方法中采用水为载体, 以分散剂对颗粒进行了微包覆, 因此避免了 HMX 颗粒在高速撞击过程中发生爆炸的危险性, 确保制备过程安全可靠。

2 实验

2.1 实验材料

微米级 HMX 原料自制。水选用蒸馏水。采用几种不同的分散剂: 分散剂 1、分散剂 2 和分散剂 3。

2.2 实验

将一定量的颗粒粒径约为 30 μm 的 HMX 分散在含有分散剂的水溶液中, 然后, 采用对撞机对上述溶液进行撞击破碎。

2.3 测试

窄分布的纳米量级 HMX 纳米颗粒的粒度分布测试采用美国 BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION 的 Zeta PALS 颗粒度测试仪进行测试。

3 实验结果与讨论

取少量的上述对撞后的溶液放入容器中, 并加入适量的蒸馏水使其进一步稀释, 使 HMX 的浓度达到 5% 左右, 应用 Zeta PALS 颗粒度测试仪进行 HMX 的粒度分布测试。测试结果见表 1 ~ 4。

收稿日期: 2003-06-16; 修回日期: 2003-08-04

基金项目: 总装备部预研基金资助项目(41328030507)

作者简介: 何得昌(1963 -), 男, 高级工程师, 主要从事材料科学与应用研究。e-mail: hedechang@bit.edu.cn

表1 HMX 在不含分散剂水中的粒度累计分布

Table 1 Particles accumulate distribution of HMX in water

d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%
365.2	0	0	754.9	0	60	1560.1	0	60
390.1	0	0	806.4	0	60	1666.8	0	60
416.8	0	0	861.4	0	60	1780.3	23	64
445.2	25	5	920.1	0	60	1901.7	48	73
475.6	60	16	982.9	0	60	2031.5	74	86
508.0	100	34	1050.0	0	60	2170.1	50	95
542.7	83	50	1121.6	0	60	2318.2	25	100
579.7	47	58	1198.1	0	60	2476.3	0	100
619.3	0	60	1279.9	0	60	2645.3	0	100
661.5	0	60	1367.2	0	60	2825.7	0	100
706.6	0	60	1460.5	0	60	3018.5	0	100

注: $G(d)$ 粒径为 d 颗粒的光散射相对强度; $C(d)$ 粒径小于 d 颗粒的累计量, %。

表2 HMX 在含 10% 分散剂 1 的水中的粒度累计分布

Table 2 Particles accumulate distribution of HMX in water containing 10% dispersant 1

d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%
68.1	0	0	69.9	59	22	71.7	0	100
68.3	0	0	70.1	100	50	71.9	0	100
68.4	0	0	70.2	99	79	72.1	0	100
68.6	0	0	70.4	58	95	72.2	0	100
68.8	0	0	70.6	17	100	72.4	0	100
68.9	0	0	70.7	0	100	72.6	0	100
69.1	0	0	70.9	0	100	72.7	0	100
69.2	0	0	71.1	0	100	72.9	0	100
69.4	0	0	71.2	0	100	73.1	0	100
69.6	0	0	71.4	0	100	73.2	0	100
69.7	18	5	71.6	0	100	73.4	0	100

表3 HMX 在含 2.5% 分散剂 1 的水中的粒度累计分布

Table 3 Particles accumulate distribution of HMX in water containing 2.5% dispersant 1

d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%
66.6	0	0	68.4	46	17	70.0	0	100
66.8	0	0	68.5	64	27	70.2	0	100
66.9	0	0	68.6	82	40	70.4	0	100
67.1	0	0	68.8	95	56	70.5	0	100
67.2	0	0	68.9	100	72	70.7	0	100
67.4	0	0	69.1	95	87	70.8	0	100
67.6	0	0	69.2	82	100	71.0	0	100
67.8	4	1	69.4	0	100	71.2	0	100
67.9	9	2	69.6	0	100	71.3	0	100
68.1	17	5	69.7	0	100	71.5	0	100
68.2	29	10	69.9	0	100	71.7	0	100

表4 HMX 在含分散剂 2 的水中的粒度累计分布

Table 4 Particles accumulate distribution of HMX in water containing dispersant 2

d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%
442.2	0	0	583.1	87	30	748.8	90	79
452.8	0	0	596.5	90	34	766.1	87	83
475.1	41	2	610.2	94	38	783.7	82	87
486.0	46	4	624.2	96	43	801.7	77	91
497.2	51	6	638.6	98	48	820.2	72	94
508.7	65	9	653.3	100	52	839.0	67	97
520.4	62	12	668.3	100	57	858.3	62	100
532.3	67	15	683.7	100	61	877.4	0	100
544.6	72	18	699.4	98	66	898.3	0	100
557.1	77	22	715.5	96	71	919.8	0	100
569.9	82	26	732.0	94	75	941.8	0	100

表5 HMX 在分散剂 3 中的粒度累计分布

Table 5 Particles accumulate distribution of HMX in water containing dispersant 3

d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%	d /nm	$G(d)$	$C(d)$ /%
83.9	0	0	86.1	94	43	88.3	0	100
84.1	0	0	86.3	99	54	88.5	0	100
84.3	0	0	86.4	100	64	88.7	0	100
84.5	0	0	86.6	97	75	88.9	0	100
84.7	0	0	86.8	90	84	89.1	0	100
84.9	0	0	87.0	79	93	89.3	0	100
85.2	37	4	87.2	67	100	89.5	0	100
85.4	49	9	87.5	0	100	89.7	0	100
85.5	61	16	87.7	0	100	89.9	0	100
85.7	74	24	87.9	0	100	90.2	0	100
85.9	85	33	88.1	0	100	90.4	0	100

从表1可以看出: 在水中不加任何分散剂的情况下, HMX 的粒度分布是双峰分布, 其粒度分布分别是 445.2 ~ 619.3 nm 和 1 780.3 ~ 2 318.2 nm, 粒度分布宽度分别为 174.1 nm 和 537.9 nm, 其 d_{50} 为 508 nm。这是由于在撞击破碎时, 纯水溶液的粘度较小, 破碎后的小颗粒的运动速度较快, 小颗粒之间的相互碰撞的几率增大, 同时, 由于颗粒表面对分散液的极化作用, 增强了颗粒之间的分子间作用力, 从而使得小颗粒更易于发生团聚形成大颗粒。

从表2和表3中可看出: 在水中分别加入 10% 和 2.5% 分散剂 1 的情况下, HMX 的粒度分布均呈单峰分布, 其粒度分布分别为从 69.7 ~ 70.6 nm 和 67.8 ~ 69.2 nm, 粒度分布范围分别为 0.9 nm 和 1.4 nm, 其 d_{50} 分别为 70.1 nm 和 68.9 nm。这是因为分散剂 1 易

溶于水,它对撞击破碎后的 HMX 颗粒的表面进行了润湿和改性,分散剂 1 的存在增大了体系的粘度,这样就减小了颗粒之间的作用力和相互碰撞的几率,从而导致 HMX 颗粒不易于发生团聚。而分散剂的浓度对 HMX 颗粒的破碎和分散会产生一定的影响,在分散剂 1 过量存在时,使得破碎后的 HMX 颗粒表面上积存大量的分散剂 1,颗粒表面的性质由原来的脆性转变为塑性或弹塑性,使得颗粒不易粉碎,而分散剂量较少时,晶体颗粒表面为脆性,脆性颗粒在外力作用下比塑性或弹塑性的颗粒更易于粉碎,但是,分散剂量少时,不能对 HMX 颗粒完全润湿,这样不利于 HMX 颗粒的分散,使得颗粒易产生团聚,从而降低了产品的分散性,导致颗粒度分布较宽,所以在实验中,出现了分散剂 1 的浓度为 2.5% 时产品等效粒径较小,而颗粒度分布较宽,分散剂 1 的浓度为 10% 时出现了产品等效粒径较大,而其颗粒度的分布较窄。

从表 4 可看出:在水中加入分散剂 2 的情况下,HMX 的粒度分布呈单峰分布,其颗粒分布从 475.1 ~ 858.3 nm,粒度分布宽度为 383.2 nm,其 d_{50} 为 653.3 ~ 658.3 nm,并在峰顶处出现一个小平台;这是由于分散剂 2 在水中的溶解性能差,在水中分散剂分子处于团聚状态,对 HMX 颗粒的润湿效能低,同时,团聚状态的分散剂吸附在 HMX 颗粒的表面,不利于 HMX 颗粒的破碎和分散,从而导致 HMX 颗粒较大并且分散范围较宽。

从表 5 中可看出:在水中加入分散剂 3 的情况下,HMX 的粒度分布是单峰分布,其粒度分布分别为

从 85.2 ~ 87.2 nm,粒度分布范围为 2.0 nm,其 d_{50} 为 86.4 nm。这是因为分散剂 3 易溶于水,它对撞击破碎后的 HMX 颗粒的表面进行的润湿和改性作用比分散剂 1 小,分散剂 3 在增大体系粘度方面的作用也比分散剂 1 小,在水溶液中分散剂 3 比分散剂 1 分子的伸展性能差,对 HMX 颗粒的润湿性也比分散剂 1 差,从而导致分散剂 3 存在时,HMX 颗粒的等效粒径和颗粒分布均比分散剂 1 存在时差。

总之,在分散剂存在下,由于分散剂的溶解性能不同,它们对 HMX 颗粒的润湿作用也不同。分散剂在分散液中溶解性越好,就越有利于对 HMX 颗粒的润湿和破碎,也就越容易得到较细的 HMX 颗粒。

4 结 论

(1) 分散剂的种类对 HMX 晶体的粉碎具有比较大的影响。

(2) 在适当的浓度及适宜分散剂条件下,可制备出颗粒度分布较窄的粒径小于 100 nm 的 HMX 颗粒。

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳:辽宁科学与技术出版社,1994: 8-24.
- [2] 李凤生. 特种超细分体制备技术及应用[M]. 北京:国防工业出版社,2002.
- [3] Raymond Thorpe, William R Faierheller. Development of Processes for Reliable Detonator Grade Very Fine Secondary Explosive Powders[R]. DE88-012863.

Preparation of HMX with Nanometer Particle Size and Narrow Particle Distribution

HE De-chang, ZHENG Bo, TAN Zheng

(LAB of Prevent and Control of Explosion Disaster, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: HMX with nanometer particle size and narrow particle distribution was successfully prepared by impinging method. The effects of different dispersants on particle size and particle size distribution were studied in some detail. It is concluded that dispersant 1 and dispersant 2 can improve considerably the particle distribution of HMX. In the presence of a suitable amount of dispersant 1, the obtained HMX has a effective average particle diameter of 70.1 nm and 68.9 nm, a particle distribution range of 0.9 nm and 1.4 nm respectively.

Key words: material science; HMX; narrow distribution; nanometer; impinging method; dispersant