

文章编号: 1006-9941(2005)04-0205-03

超临界流体反溶剂法制备高聚物粘结炸药技术初探

柴涛, 周圣, 张景林

(中北大学环境与安全工程系, 山西太原 030051)

摘要: 利用恒容静态平衡法, 测定了包覆用氟橡胶-乙酸乙酯-CO₂ 三元体系不同组成相应的临界温度和压力; 以此作为制备工艺参数确定的依据, 将超临界流体反溶剂过程用于制备含 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的高聚物粘结炸药, 所得产品经组分分析、性能测试、吸光度的测量、红外光谱分析、扫描电镜(SEM)等手段, 验证了该技术和工艺的可行性。

关键词: 物理化学; 超临界 CO₂; 高聚物粘结炸药(PBX); 制备

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引言

混合炸药造型粉的制备工艺较多, 其中溶液-水悬浮法由于其操作简单、安全, 成为目前我国主要沿用的传统混合炸药工艺制备方法之一, 但由于一些炸药如 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO) 在水中有较强的溶解性, 因此采用此方法制备含 NTO 的混合炸药显然行不通。此外, 该方法不同程度存在溶剂残留、产生污染等问题。超临界流体尤其 CO₂ 具有经济、无毒、无腐蚀、不燃、临界条件温和($T_c = 31\text{ }^\circ\text{C}$, $p_c = 7.38\text{ MPa}$)^[1]、在超临界状态下具有高效传质和低表面张力、环境友好等特点, 已迅速向生物、化妆品、新结构与功能材料等高新技术领域渗透^[2], 在超微粒制备和包覆技术中体现出优势而受人瞩目。Elvassore^[3] 采用超临界流体技术, 把聚合物和蛋白质混合均匀, 通入超临界 CO₂, 得到微球直径为 1~5 μm, 蛋白质含量约 80% 的微囊。但采用此方法制备高聚物粘结炸药, 目前还未见报道。

本研究首先测定包覆用氟橡胶-乙酸乙酯-CO₂ 三元系统不同组成相应的临界温度和压力, 以此作为确定制备工艺参数的依据, 采用超临界 CO₂ 反溶剂方法, 研究含 NTO 的高聚物粘结炸药(PBX) 的制备, 借助不同手段对产品进行分析, 证明该技术的可行性和优势。

2 实验

2.1 超临界流体反溶剂制备原理及过程

该研究是以含 NTO 等炸药为基, 以氟橡胶为粘结剂, 采用超临界 CO₂ 反溶剂技术制备高聚物粘结炸

药。将炸药与氟橡胶的乙酸乙酯溶液按一定比例混合形成悬浮液, 置于水浴加热的高压釜; 通入 CO₂ 至釜内的温度、压力达到超临界条件, 因为超临界状态下流体的传热、传质迅速, 当打开并调节釜上部阀门, 超临界 CO₂ 作为反溶剂高效萃取系统中的乙酸乙酯, 使氟橡胶析出并以炸药颗粒为中心而沉积, 随着 CO₂ 的不断通入, 混合物中残余的溶剂被完全带走, 即得到均匀、干燥的产品。带出的 CO₂ 和有机溶剂的混合物经分离器降压分离并循环使用。该过程中不产生废水、废气, 包覆、干燥等过程一次性完成。实验装置见图 1。

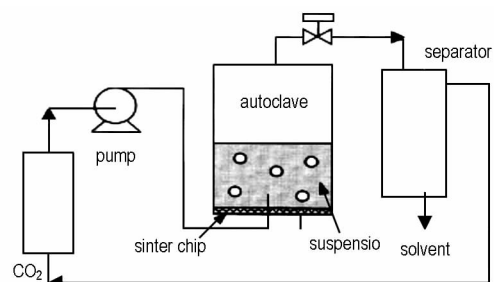


图 1 超临界反溶剂制备高聚物粘结炸药实验装置
Fig. 1 Experimental set-up for preparing PBX by supercritical fluid anti-solvent method

该研究中, 由于氟橡胶在超临界 CO₂ 中的溶解度很低^[4,5], 所以借助乙酸乙酯作为共溶剂使氟橡胶-乙酸乙酯-CO₂ 在较温和的条件下能够达到超临界状态。一般随着系统中各组分含量的变化, 其临界点随之变化, 乙酸乙酯的用量大, 会增加反溶剂 CO₂ 的用量, 反之影响组分混合的均匀性, 氟橡胶的量影响着混合炸药的性能, 因此, 研究氟橡胶-乙酸乙酯-CO₂ 系统的临界温度、压力与组成的关系, 对制备工艺参数的确定及优化具有重要意义。

收稿日期: 2005-03-03; 修回日期: 2005-05-31

作者简介: 柴涛(1968-), 女, 副教授, 博士, 从事含能材料的制备、纳米材料的制备研究。e-mail: lyc2ct@vip.sina.com

2.2 氟橡胶-乙酸乙酯-CO₂ 三元体系相平衡测定

实验采用恒容静态平衡法,在带有视窗的高压釜及配套仪器装置中,在体系摩尔体积为 $41.8 \sim 44.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 条件下进行研究,超临界相平衡测试装置见图 2。釜内温度由缠在体壁的加热带控制,压力表测定釜内压力。将一定质量比的氟橡胶-乙酸乙酯溶液置于 CO₂ 置换过的高压釜中,通入 CO₂ (根据通入时间和流量计读数确定 CO₂ 的量),升高釜温,压力随之升高,直到整个体系液面消失,然后缓慢降温致液面出现,在实验过程中,可观察到体系的乳光现象(临界点附近的溶解度因压力或温度微小变化而导致强烈发散而出现的现象),此时的温度和压力为临界温度和压力。对不同组分的样品按上述操作至少重复 3 次,求平均值。结果见表 1。

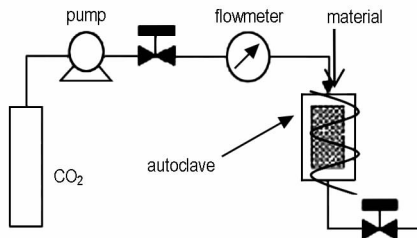


图 2 超临界相平衡测试系统

Fig. 2 Testing system of supercritical phase balance

表 1 氟橡胶-乙酸乙酯-CO₂ 三元体系临界数据

Table 1 Testing results of ternary mixtures of fluororubber-ethyl acetate-CO₂

No.	fluororubber: ethyl acetate: CO ₂ /%	T _c /K	p _c /MPa
1	0.2: 1.8: 98	303	6.7
2	0.24: 2.76: 97	307	7.3
3	0.4: 3.6: 96	319	8.1
4	0.13: 1.77: 98.1	308	7.6
5	0.13: 2.47: 97.4	312	7.7
6	0.13: 3.77: 96.1	317	8.1

3 结果与讨论

3.1 相平衡测试结果

从表 1 数据可看出,随着体系中乙酸乙酯(表中 1~3 组数据)、氟橡胶(表中 4~6 组数据)含量的增多,体系临界温度和压力均呈上升趋势。因为乙酸乙酯的临界温度较高为 523.0 K,临界压力为 3.83 MPa^[6],氟橡胶的分子量较大,形成均相不容易,其临界温度和压力较高,因此,随着二者含量的增多将导致整个体系临界温度和压力明显增加。此外乙酸乙酯在低压 CO₂ 中的膨胀率低,在高压中的膨胀率猛增,同时 CO₂ 分子是非极性分子,乙酸乙酯和氟橡胶为弱极性,它们与 CO₂ 间的吸引力小于 CO₂ 分子间的吸引力,宏观上表现为体系的临界压力随二者含量增加而增加。

3.2 超临界反溶剂制备 PBX 炸药可行性分析

根据相平衡数据,以某炸药/NTO/氟橡胶(66.5/28.5/5)配方为研究对象,确定操作温度和压力分别为 308 K、7.5 MPa,按 2.1 操作过程进行制备。

3.2.1 组分

对制备的混合炸药采用减量法进行成分分析,结果投料组成和产品的组成基本一致,数据见表 2。证明该工艺中各组分的量是可控的。

表 2 组分分析比较

Table 2 Component comparison of the mixture

component	some explosive	NTO	fluororubber
batch weight/%	66.5	28.5	5
measured/%	66.1	28.6	5.3

3.2.2 聚合物结构

该制备是在高压环境中进行,且有一个快速泄压过程,为了考察聚合物结构是否受到影响,测定、比较制得产品和粘结剂溶液的红外光谱图(见图 3)。

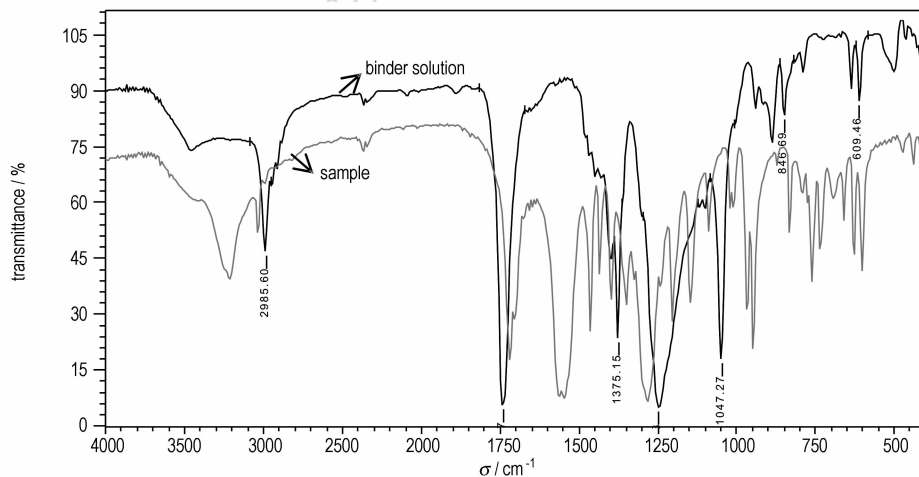


图 3 产品和粘结剂溶液的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of the sample and the binder solution

从图3可以看出,产品红外谱图中明显有接近1375.1,1047.3,846.7,609.5 cm^{-1} 属于该高分子粘结剂的特征谱带,虽然其它组分的存在使其谱带位置,强弱有所变化,但并不改变高聚物的结构。

3.2.3 包覆表征

采用SEM技术对主体炸药包覆前后的样品进行表征(见图4)。从图4中可以清晰看到包覆前混合炸药晶粒形貌和包覆后炸药颗粒表面的包覆层,但也发现,包覆层存在裂纹,这是由于混合炸药的包覆在高压环境中进行,随后快速泄压使完整的包覆层受力破裂。因此,通过改进工艺条件,减缓泄压速率,避免裂纹。

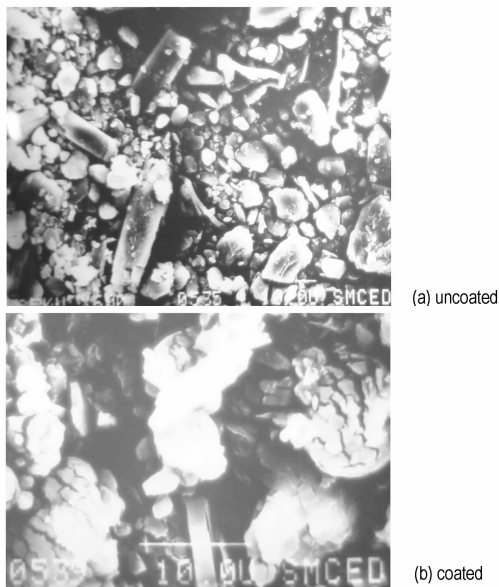


图4 样品的SEM图
Fig.4 SEM photos of samples

为进一步验证包覆效果,分别取0.2 g 包覆前后的样品浸泡于40 ml水中,因为所研究组分中仅NTO溶于水,借助测定水中NTO的吸光度说明包覆情况,吸光度大说明溶于水的NTO量大,结果如表3所示。包覆前的样品吸光度大而且随着浸泡时间延长吸光度

增大,包覆后的样品不仅吸光度明显减小而且延长浸泡时间其变化不大,说明包覆是有效的。

按GJB2178-94对包覆前后的样品进行撞击感度测定,结果包覆前 H_{50} (2.5 kg落锤)为36.1 cm,包覆后为49.0 cm,包覆后的降感作用显著,包覆有效。

表3 包覆前后吸光度测定数据

soggy time/min	uncoated	coated
15	1.866	0.737
30	2.000	0.804
60	2.669	0.804

4 结论

随着体系中氟橡胶、乙酸乙酯含量的增多,体系临界温度和压力呈上升趋势。

通过SEM、吸光度、撞击感度的测定,证明包覆是有效的,组分分析和红外光谱证明工艺是可行的。因此,采用超临界流体反溶剂过程制备高聚物粘结炸药技术和工艺均可行。

从技术角度讲,该方法也适用于所有其它高聚物粘结炸药的制备,可望成为一种制备混合炸药的新方法。

参考文献:

- [1] WANG Yu-lu, Rajesh N, Robert P. Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical anti-solvent process[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 28: 85-99.
- [2] Jung J, Perrut M. Particle design using supercritical fluids; Literature and patent survey[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2001, 20: 179-219.
- [3] Elvassore N, Bertuccio A, Caliceti P. Production of protein-polymer micro-capsules by supercritical anti-solvent techniques[A]. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids[C], Atlanta(USA), 2000.8-12.
- [4] McHugh M A, Krukoni V T. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*[A]. 2nd Ed, Butterworths[C], 1993.
- [5] DiNoia T P, McHugh M A. Solubility and phase behavior of PEP binders in supercritical carbon dioxide[A]. Presented at the Life Cycles of Energetic Materials Conference[C], 6-9 October 1996.
- [6] 朱自强. 超临界流体技术:原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001: 176.

Preparation of PBX by Supercritical Fluid Anti-solvent Method

CHAI Tao, ZHOU Sheng, ZHANG Jing-lin

(Department of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The critical temperature and pressure of fluororubber-ethyl acetate- CO_2 ternary system are investigated by the static visual method at constant volume. On the basis of the results, NTO based polymer bonded explosive (PBX) is prepared by supercritical fluid anti-solvent method. The feasibility of the technique and the technology is validated by means of the sample component analysis, performance testing, absorbance testing, infrared spectra and SEM etc.

Key words: physical chemistry; supercritical CO_2 ; polymer bonded explosive (PBX); preparing