

文章编号: 1006-9941(2007)03-0198-03

超细 PYX 的制备和性能测试

王保国^{1,2}, 张景林¹, 陈亚芳¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051;

2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了提高耐热炸药 2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶 (PYX) 的能量输出和撞击安全性, 以 *N-N*-甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 蒸馏水为非溶剂, 采用溶剂-非溶剂重结晶细化技术制备出了重均平均粒径为 1.06 μm 的 PYX, 并与扫描电镜照片进行了对比。性能测试的结果表明: 细化后的 PYX 爆发点降低了 0.98%, 而撞击感度降低了 152.62%, 钢凹值提高了 9.94%。

关键词: 材料科学; 超细 PYX; 重结晶; 能量输出; 撞击感度; 爆发点

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

1 引言

耐热炸药是指热安定性较高的一类炸药, 其表现为具有较高熔点和较低的蒸汽压, 在长时间的高温或低温环境中贮存后仍能可靠地起爆, 同时具有适当的撞击感度和较高的能量^[1]。耐热炸药可以作为主装药, 传爆药或起爆药, 也可以制成高聚物粘结的大型装药、挠性线型聚能装药 (FLSC) 以及各种起爆器和传爆器, 还可以用于装填导弹战斗部、火箭及宇宙飞行器、飞船的级分离等。耐热炸药的出现, 满足了宇航要求的特种需要。深井射孔中需要耐热雷管及导爆索, 它们的主装药便是耐热炸药。目前已能钻探 7000 m 以上的超深井, 井越深, 越需要性能优良的耐热炸药。

2,6-二苦氨基-3,5-二硝基吡啶 (PYX) 是 20 世纪 60 年代由美国 Los Alamos National Lab 合成的。1972 年产量已达到 1500 ~ 2000 kg, 它具有较高的熔点 (360 $^{\circ}\text{C}$) 和相当好的热安定性, 是可以替代六硝基芪 (HNS) 的一种耐热炸药^[2]。我国于 1986 年为适应航天技术和石油勘探的需要, 开始研究试制 PYX, 建立了自己的一套工艺, 并开始小批量生产。PYX 的晶体密度为 1.77 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 热分解温度为 385 $^{\circ}\text{C}$, 爆速为 7448 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[3], 除了耐高温性能, 还有很好的耐低温性能、抗辐射性能和抗静电火花性能, 是一种相当稳定的耐热炸药, 在地层探索和宇宙的爆炸作用中得到了很好的应用, 并用于石油钻探过程中射孔弹的装药和

探井爆破^[1]。然而它的晶体密度低, 爆速也低于 HMX、RDX 等猛炸药, 限制了它的进一步应用。

超细 PYX 尤其是亚微米级、纳米级 PYX, 除保留普通颗粒 PYX 熔点高、热安定性优良等优异性能外, 还具有爆炸能量释放更完全、更安全、爆轰波传播更快、更稳定等特点, 这对拓宽 PYX 的应用范围、提高航天和石油钻探的安全可靠性具有重要意义。

国内外的有关人员对于 PYX 的纯度测定、红外热行为以及热和冲击作用引起的分解进行了研究^[4-6]。关于超细 PYX 制备和性能方面的研究未见公开报道。本研究依据某科研项目的需要, 采用溶剂-非溶剂重结晶细化技术制备出了微米级的 PYX, 并对其能量输出、撞击感度、热感度进行了测试。

2 实验

2.1 制备的基本原理

溶剂-非溶剂法是以结晶学原理为依据制备超细炸药的一种方法。一般可分为两个阶段: 晶粒的形成阶段和晶粒的长大阶段。在溶剂-非溶剂重结晶法制备超细 PYX 过程中, PYX 的 DMF (分析纯) 溶液 (药液)^[3] 在强烈搅拌下加入非溶剂蒸馏水中, 药液进入蒸馏水后即成为过饱和溶液, 在高速搅拌、低温条件下, PYX 以极快的速度结晶析出。炸药、溶剂、非溶剂组成的混合体系 (悬浮液) 经过滤、洗涤、干燥后即得到超细 PYX 粉体。

溶剂-非溶剂法制备超细 PYX 工艺流程如图 1 所示。

2.2 制备过程

将一定量的 PYX 溶于 30 mL 一定温度的 DMF 中, 搅拌溶解; 将该温度下的溶液加入预热到与溶液

收稿日期: 2006-09-27; 修回日期: 2006-12-04

基金项目: 中北大学 2005 年自然科学基金 (NUC2005045)

作者简介: 王保国 (1970 -), 男, 副教授, 博士, 主要从事超细含能材料制备及改性技术研究。e-mail: baoguowang3919@126.com

相同温度的保温滴定管中,同时向蒸馏水中滴加溶液。调整进料速度、搅拌速度到各自的规定值;滴加完毕后,在真空过滤设备中用蒸馏水对悬浊液进行洗涤、过滤,滤纸上得到滤饼,并用真空冷冻方法进行干燥。

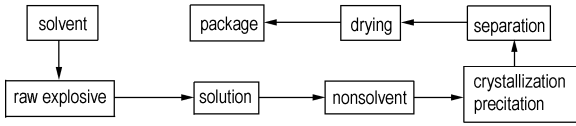


图 1 溶剂-非溶剂法制备超细 PYX 的工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of ultra-fine PYX with solvent-nonsolvent technique

3 结果与讨论

3.1 粒度测试

粒度测试委托山西省超细粉体技术工程中心进行。以蒸馏水为分散介质,用美国 BROOKHAV INSTEUMENTS CORPORATION 生产的 90Plus 型激光粒度分析仪对 PYX 原料和超细 PYX 进行粒度分析。粒度分布见表 1 和表 2。

表 1 原料 PYX 的粒度分布

Table 1 Size distribution of raw materials PYX

d (nm)	G (d)	C (d)	d (nm)	G (d)	C (d)	d (nm)	G (d)	C (d)
67.2	0	0	375.1	0	8	2094.1	0	8
78.5	0	0	438.5	0	8	2448.5	0	8
91.8	0	0	512.8	0	8	2862.9	0	8
107.4	8	2	599.5	0	8	3347.4	0	8
125.5	9	5	701.0	0	8	3913.8	0	8
146.8	9	8	819.6	0	8	4576.2	0	8
171.6	0	8	958.3	0	8	5350.6	0	8
200.7	0	8	1120.5	0	8	6256.1	0	8
234.6	0	8	1310.1	0	8	7314.8	99	39
274.4	0	8	1531.8	0	8	8552.6	100	69
320.8	0	8	1791.0	0	8	10000.0	99	100

Note: G (d), particle light scattering relative intensity which its particle size is d ; C (d), particle accumulation which its particle size is less than d .

表 2 超细 PYX 的粒度分布

Table 2 Size distribution of ultra-fine PYX

d (nm)	G (d)	C (d)	d (nm)	G (d)	C (d)	d (nm)	G (d)	C (d)
1.0	4	1	23.7	0	4	562.3	33	14
1.3	5	3	31.6	0	4	749.9	67	34
1.8	4	4	42.2	0	4	1000.0	100	64
2.4	0	4	56.2	0	4	1333.5	74	86
3.2	0	4	75.0	0	4	1778.3	40	98
4.2	0	4	100.0	0	4	2371.4	5	100
5.6	0	4	133.4	0	4	3162.3	0	100
7.5	0	4	177.8	0	4	4217.0	0	100
10.0	0	4	237.1	0	4	5623.4	0	100
13.3	0	4	316.2	0	4	7498.9	0	100
17.8	0	4	421.7	0	4	10000.0	0	100

从表 1 和表 2 可以看出,原料 PYX 的粒度分布在 0.107 ~ 10.00 μm 之间,重均平均粒径 d_{50} 为 7.94 μm ;而细化后的 PYX 粒度分布均在 1.0 ~ 2371.4 nm 之间,重均平均粒径 d_{50} 为 1.06 μm ,属于微米级炸药。为了验证该粒度测试方法的有效性,超细 PYX 的扫描电镜照片(SEM)如图 2 所示。

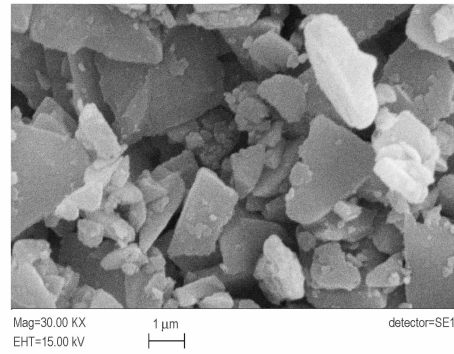


图 2 超细 PYX 的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photograph of ultra-fine PYX

从图 2 可以看出,超细 PYX 的最大粒径在 2 μm 左右,与激光粒度分析仪的结果基本一致。

3.2 能量输出测试

为了对比 PYX 细化前后能量输出的变化情况,根据《传炸药安全性试验方法》(GJB2178 - 94)方法 101,用零间隙小隔板试验测得细化前后的钢凹值,根据钢凹值(h)与炸药爆压($p_{c,j}$)的关系,以钢凹值来表示能量输出的变化情况。因为在炸药柱的能量输出时,其爆压、爆速也是重要的表征参数。

试验原理为由标准施主药柱产生的冲击波在零间隙下作用于被测试样,在鉴定块上产生凹痕,凹痕深度越大,表明该炸药的轴向能量输出越高。连续 5 发,以 5 发的钢凹平均值来表示。试验结果见表 3。

表 3 能量输出实验结果

Table 3 Experimental results of energy output

samples	steel engraving/mm				average/mm	deviation	
raw materials PYX	1.301	1.323	1.285	1.333	1.298	1.308	0.016
ultra-fine PYX	1.453	1.445	1.437	1.461	1.402	1.438	0.018

从表 3 中可以看出,细化后的 PYX 比原料 PYX 的钢凹值提高了 9.94%。这是因为非均相炸药冲击波起爆的能量输出决定于其爆轰速度,也就是爆轰传播速度,而爆轰成长的化学反应是颗粒燃烧,其主要影响因素是炸药的比表面积,因而炸药粒度对能量输出

的影响,关键过程在于该过程中炸药颗粒的表面燃烧。炸药的粒度越小,比表面积越大,化学反应速度越大,爆轰反应建立的越快,爆速越大,输出能量越高^[7-9]。

3.3 爆发点试验

为了考察粒度变化对 PYX 热感度的影响,分别对细化前后的 PYX 进行了 5 s 延滞期的爆发点的测定。试验按照 GJB772A-97 方法 606.1 爆发点 5 s 延滞期法进行。装药量为 (30 ± 1) mg。试验结果如表 4 所示。

表 4 5 s 延滞期爆发点试验结果

Table 4 Experimental results of ignition point of 5 s delay

samples	ignition point/5 s/°C
raw materials PYX	426.9
ultra-fine PYX	422.7

从表 4 中可以看出,细化后 PYX 的爆发点比原料 PYX 降低了 4.2 °C,降低了 0.98%。这是因为炸药超细化后,导热性增加^[10],使炸药与外界传热加快,温度梯度减小,因此,在相同的外界环境温度下,超细炸药的 actual 温度比原料炸药的要高。表现为细化后 PYX 的爆发点稍微降低。

3.4 撞击感度试验

为了考察粒度变化对 PYX 撞击感度的影响,按照 GJB772A-97 方法 601.3,对细化前后 PYX 的撞击感度进行了测试,结果见表 5。试验条件为:落锤质量 (2.5 ± 0.002) kg;药量 (35 ± 1) mg;温度:10 ~ 35 °C;相对湿度:≤80%。

表 5 撞击感度试验结果

Table 5 Results of impact sensitivity test

samples	H_{50} /cm
raw materials PYX	40.1 ± 0.10
ultra-fine PYX	101.3 ± 0.13

从表 5 中可以看出,细化后 PYX 的特性落高 H_{50} 比原料 PYX 的提高了 61.2 cm,安全性提高了 152.62%。炸药撞击起爆理论认为,起爆过程一般分为点火阶段和爆轰成长阶段。在撞击感度试验中,以有爆炸声、发光、冒烟、试样变色、与试样接触的击柱端面有痕迹、砂纸被炸碎或有燃烧痕迹及有分解产物的气味等现象之一时,均可判为爆炸,也就是说撞击感度试验仅区分试样是否“发火”,而不区分试样的爆轰成长,所以撞击感度试验的实质反映的是试样在受撞击时点火的难易程度^[11]。因此,撞击感度的试验判据决定了在撞击感度试验过程中,点火阶段对撞击感度的高低起决定性作

用,影响点火阶段的因素就是决定其撞击感度高低的关键因素^[12]。超细炸药由于导热性好、分散性优良、炸药之间空气少等原因而使其撞击感度大大降低。

4 结论

(1) 以 DMF 为溶剂,蒸馏水为非溶剂,采用溶剂-非溶剂重结晶技术制备出了重均平均粒径 $d_{50} = 1.06 \mu\text{m}$ 的微米级 PYX。

(2) 超细 PYX 的能量输出、爆发点、撞击感度测试结果表明,该方法制备的超细 PYX 比 PYX 原料的能量输出(钢凹值)提高了 9.94%、撞击感度降低了 152.62%,爆发点降低了 0.98%。

今后还需对制备工艺条件的优化、非溶剂中细化产品的收集等方面进行深入的研究。

参考文献:

- [1] 陆明. 炸药的分子与配方设计[M]. 北京:兵器工业出版社,2004. LU Ming. Molecule and Formulating of Recipe of Explosives[M]. Beijing: Ordnance Industry Press,2004.
- [2] 王乃兴,李纪生. 2,6-二苦胺基-3,5-二硝基吡啶的新法合成探讨[J]. 含能材料,1994,2(3): 25-28. WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. A new method of synthesizing 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 1994, 2(3): 25-28.
- [3] 邓明哲. 耐热炸药 PYX 生产中废酸处理[J]. 火炸药学报,1998, 21(1): 68. DENG Ming-zhe. Waste acid disposal during production of heat-resistant PYX[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1998, 21(1): 68.
- [4] 薛长荣,甘云清. 测定 2,6-双(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶纯度的研究[J]. 火炸药学报,1997,20(1): 20-21. XUE Chang-rong, GAN Yun-qing. Certificated study of 2,6-dipicrylamino-3,5-dinitro-pyridine pureness reference material[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1997, 20(1): 20-21.
- [5] 金朋钢,常海,陈智群,等. PYX 红外热行为研究[J]. 火炸药学报,2006,29(2): 69-71. JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun, et al. Investigation on thermal behavior of PYX by infrared spectral analysis[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(2): 69-71.
- [6] Robert Varga, Svatopluk Zemana, Martin Kouba, et al. Decomposition of some polynitro arenes initiated by heat and shock Part II: Several N-(2,4,6-trinitrophenyl)-substituted amino derivatives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, A137: 1345-1351.
- [7] 刘玉存,王作山,柴涛. HMX 粒度及其级配对塑料粘结炸药冲击波感和爆炸输出能量的影响[J]. 兵工学报, 2000, 21(4): 357-360. LIU Yu-cun, WANG Zuo-shan, CHAI Tao. Influence of HMX particle size and gradation on the shock sensitivity the output of a PBX explosive[J]. Acta Armamentarii, 2000, 21(4): 357-360.

(下转 213 页)

tics, 1996, 8(4): 92-95.

- [11] 翁春生, 金志明. 一种新型点火系统的膛内射击过程预测[J]. 南京理工大学学报, 1994, (1): 22-27.
WENG Chun-sheng, JIN Zhi-ming. A forecast of the inbored fire cycle with a new type of ignition system[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 1994, (1): 22-27.

- [12] 张小兵, 袁亚雄, 陈键, 等. 含能材料等离子体点火过程的数值模拟[J]. 南京理工大学学报, 2004, 28(3): 295-298.
ZHANG Xiao-bing, YUAN Ya-xiong, CHEN Jian, et al. Numerical simulation of plasma ignition of energetic materials[J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2004, 28(3): 295-298.

Study on $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ Type Composition

CUI Qing-zhong¹, JIAO Qing-jie², REN Hui², YANG Rong-jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing 100081, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The equilibrium states of $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ composition were calculated in least free-energy principle. The feasibility of new igniting charge substituting for black powder were discussed from decomposition process, sensitivity and combustion property. Compared with black powder, impact, friction and electrostatic sensitivities of $\text{KNO}_3/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3/\text{NC}$ composition decreased obviously. Combustion heat and working capabilities were increased by about 57% and 40%, respectively. Its use in central tube ignition system show that the peak value of in-bore pressure wave is about -20 MPa, and the interior ballistic properties are improved evidently.

Key words: military chemistry; black powder; igniting charge; 4-nitro-phenol; characterization

(上接 200 页)

- [8] 柴涛, 张景林. HMX 粒度、粒度级配对混合传爆药的性能影响的研究[J]. 中国安全科学学报, 2000, 10(3): 71-74.
CHAI Tao, ZHANG Jing-lin. Effect of particle size and gradation of HMX on the shock sensitivity and the output of explosive composition based on HMX[J]. *Journal of Chinese Safety Science*, 2000, 10(3): 71-74.
- [9] 吕春玲, 刘玉存. HMX 粒度对 HMX/F2641 输出能量的影响[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 64-66.
Lü Chun-ling, LIU Yu-cun. The influence of HMX granularity on the energy output of a PBX HMX/F2641[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 64-66.
- [10] 刘玉存, 王建华, 安崇伟, 等. RDX 粒度对机械感度的影响[J].

火炸药学报, 2004, 27(2): 7-9.

- LIU Yu-cun, WANG Jian-hua, AN Chong-wei, et al. Effect of particle size of RDX on mechanical sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 7-9.
- [11] 胡庆贤. 落锤试验讨论[J]. 火炸药学报, 1998, 21(2): 33-35.
HU Qing-xian. The discussion of drop test [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(2): 33-35.
- [12] 吕春玲, 张景林. 粒度对 HMX 撞击感度的影响[J]. 爆炸与冲击, 2003, 23(5): 472-474.
Lü Chun-ling, ZHANG Jing-lin. Influence of particle size on the impact sensitivity of HMX [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2003, 23(5): 472-474.

Preparation and Performance Testing of Ultra-fine PYX

WANG Bao-guo^{1,2}, ZHANG Jing-lin¹, CHEN YA-fang¹

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to improve energy output and impact security of 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitropyridine (PYX), the micron PYX particle with mean particle diameter of 1.06 μm was prepared with solvent-nonsolvent recrystallization technology. The experiment was carried out with DMF (*N,N*-di-methylformamide) as solvent and distilled water as nonsolvent. Its particle size and distribution were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and Laser particle size analysis. The results show that fine PYX ignition point of 5 s delay is decreased by 0.98%, its impact sensitivity is reduced by 152.62% and its steel engraving is increased by 9.94%.

Key words: materials science; ultra-fine PYX; recrystallization; energy output; impact sensitivity; ignition point