

文章编号: 1006-9941(2008)02-0138-04

## 超细 HNS 的制备和性能研究

雷 波, 史春红, 马友林, 吕巧莉, 徐栓劳

(中国兵器工业第 213 研究所, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 采用重结晶法提纯 HNS-II, 并通过振动空穴效应细化得到高纯、超细的 HNS-F, 将二者相关性能进行对比研究。结果表明: HNS-F 的粒度分布为  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ , 比表面积增大为  $9.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 熔化温度、分解热焓升高; 分解峰温降低, 活化能降低为  $201.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 冲击片 50% 起爆能量降低为  $0.557 \text{ J}$ 。

**关键词:** 物理化学; 六硝基芪(HNS); 超细; 振动空穴细化; 冲击片起爆阈值

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

### 1 引 言

初步研究表明, 亚微米炸药具有爆轰传播更加稳定、能量释放更迅速等优异性能。六硝基芪(2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene, HNS) 是一种耐高温, 机械感和静电感度低, 抗辐射性能好的钝感炸药。高纯、超细 HNS 对窄脉冲作用敏感, 是冲击片雷管理想装药<sup>[1]</sup>。HNS-IV 装药的冲击片雷管已在美国陆军反坦克武器系统中使用, 包括“狱火(hellfire)”、“标枪(javalin)”和“长弓(longbow)”系列, 这种雷管也适用于多种航空器<sup>[2]</sup>。HNS-IV 是由重结晶法纯化 HNS-I 或 HNS-II, 然后细化制得。不同的细化方法和工艺条件所得产物粒度分布、比表面积和晶形不同。通常采用溶剂/非溶剂重结晶法, 结晶液通过超声波震荡, 可制得超细 HNS<sup>[3-4]</sup>。但该方法工艺复杂, 需使用大量有毒二甲基甲酰胺(DMF)溶剂, HNS/DMF 体系中部分 HNS 不能析出, 降低了产率, 而且产生了新的污染; 同时该工艺需添加表面活性剂, 造成 HNS 纯度降低。本实验采用振动空穴效应细化提纯的 HNS, 并用真空冷冻干燥, 能有效地防止超细颗粒团聚, 并且不带入新的杂质, 且 HNS 与非溶剂易于分离。

### 2 振动空穴效应细化原理

根据待细化原料性质选择非溶剂, 按一定配比配制原料与非溶剂混合物, 通过入口管加入到工作区域。工作区域内转子带动液体流高速运动, 产生较大的摩擦力和剪切力将粒子细化。同时, 流体在转子和定子

间隙运动产生空穴(气泡), 空穴破裂冲击粒子表面, 加速粒子的细化。系统自身的冷却功能可消除细化过程中产生的热。可根据原料的理化性能和产物粒度要求, 设计不同的细化操作程序。

### 3 实验部分

#### 3.1 实验原材料

纯度为 95.4% 的 HNS-II。

#### 3.2 仪器与试剂

仪器: 振动空穴效应系统(自制), 美国 LABCONCO 生产的 Freezone 6 冷冻干燥系统, 隔水式电热恒温培养箱, NETZSCH 204F1 型 DSC 差示扫描仪, Mastersizer MS-S/MAM5004 型激光衍射粒度分析仪, VEGA TS5136XM 扫描电子显微镜, 美国康塔公司 NOVA 2200e 型比表面与空隙度分析仪。

试剂: 无水乙醇, 去离子水。

#### 3.3 实验步骤

##### 3.3.1 纯 化

采用优化后的重结晶工艺提纯纯度为 95.4% 的 HNS-II, 得到纯度为 99.7% 的 HNS<sup>[5]</sup>。

##### 3.3.2 细 化

称取适量纯度为 99.7% 的 HNS, 与按一定比例配制的乙醇/去离子水混合非溶剂, 共同加入振动空穴效应系统工作区。每开机工作 10 min 即停机 5 min, 重复操作细化 1 h(实际细化时间)。

##### 3.3.3 分离、干燥

收集细化后的悬浊液, 用布氏漏斗初步抽滤掉大部分非溶剂, 形成湿态滤饼, 进行真空冷冻干燥, 然后用隔水式电热恒温培养箱烘干, 即制得 HNS-F, 产率为 90% ~ 92%。

收稿日期: 2007-08-08; 修回日期: 2007-11-14

作者简介: 雷波(1983-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事含能材料研究。e-mail: popoileibo@sina.com

## 4 结果与讨论

### 4.1 粒度分析

用激光粒度仪对 HNS-II 和 HNS-F 进行粒度分析, 粒度分布见图 1 和图 2, 粒径相关参数对比见表 1。测试结果表明, HNS-II 的主要粒度分布为  $1.0 \sim 100 \mu\text{m}$ , 而 HNS-F 的主要粒度分布变为  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ , 用比表面与空隙度分析仪多点 BET 法测得二者比表面积分别为  $0.73, 9.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

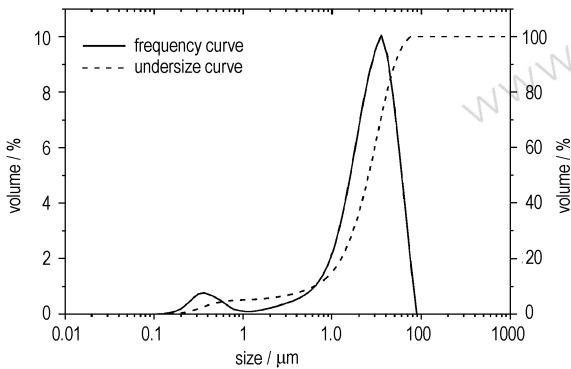


图 1 HNS-II 的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of HNS-II

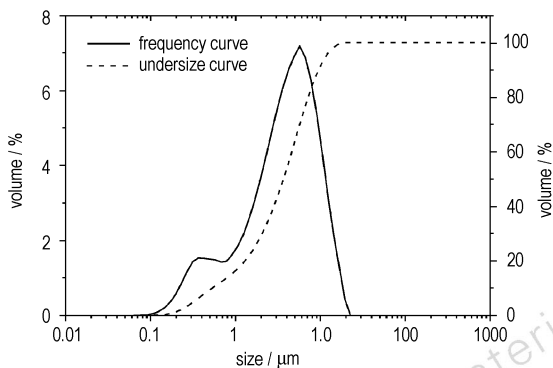


图 2 HNS-F 的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of ultra-fine HNS-F

表 1 粒径对比

Table 1 Comparison of particle size parameters

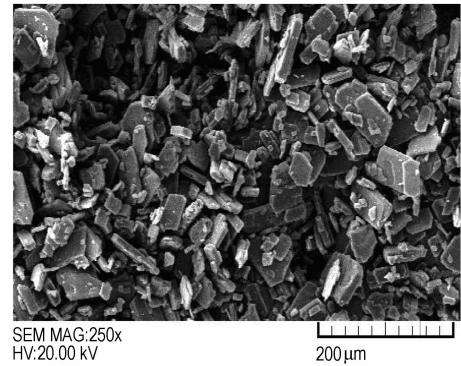
lot number	$D_{v,0.1}$ / $\mu\text{m}$	$D_{v,0.5}$ / $\mu\text{m}$	$D_{v,0.9}$ / $\mu\text{m}$	$D_{4,3}$ / $\mu\text{m}$	surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
HNS-II	6.24	25.52	50.16	27.18	0.73
HNS-F	0.27	1.74	9.44	1.44	9.10

Note:  $D_{v,0.1}$ , the ratio of less than value particles to all particles is 10%;  
 $D_{v,0.5}$ , the ratio of less than value particles to all particles is 50%;  
 $D_{v,0.9}$ , the ratio of less than value particles to all particles is 90%;  
 $D_{4,3}$ , the volume mean diameter; SSA, specific surface area.

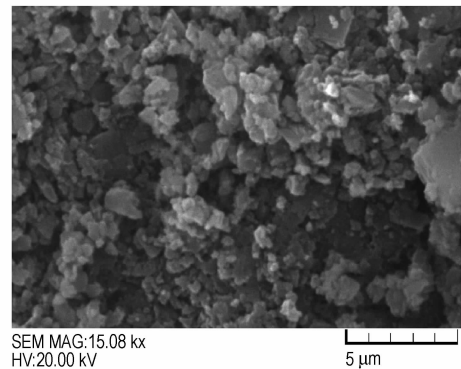
### 4.2 扫描电镜测试

HNS-II和 HNS-F 的形貌如图 3 所示,对比图 3a 和

图 3b 可见, HNS-II 晶形规则, 多为短柱状结构, 颗粒较大。细化造成柱状晶体破碎、断裂, 与 HNS-II 比较, HNS-F 的边缘粗糙, 为细颗粒状且不规则, 这可能会降低冲击片起爆能量<sup>[6]</sup>。



a. HNS-II



b. HNS-F

图 3 HNS 颗粒的电镜图

Fig. 3 SEM of HNS particles

### 4.3 冲击片起爆阈值

用 HNS-II、HNS-F 压制药柱 ( $\Phi \times h = 4.1 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm}$ ), 装药密度为  $(1.57 \pm 0.03) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 用兰利法<sup>[7]</sup>进行冲击片起爆测试。对 HNS-II 装药的冲击片雷管加载 2.5, 2.8, 3.0, 3.3 kV 起爆电压, 冲击片雷管均未能起爆, 这说明 HNS-II 不具有窄脉冲起爆性能, 继续升高电压意义不大。由于 HNS-II 纯度低, 含 3.78% 的 DMF 和 0.63% 的六硝基联苯 (HNBiB)<sup>[5]</sup>, 且粒度大, 造成它的冲击片起爆能量过高, 不适合冲击片雷管装药。而 HNS-F 的纯度高达 99.7%, 粒度较小, 其冲击片起爆阈值显著降低, 可用于冲击片雷管装药。对 HNS-F 冲击片起爆实验结果处理如下。

以起爆电压为刺激量, 根据初步实验确定上限  $x_u$ 、下限  $x_L$ 。由实验数据计算得发火电压均值最大似然估计值  $\hat{\mu}_0$ 、方差估计值  $\hat{\sigma}_0$ , 修正系数  $\beta = 1.26$ , 修正

方差  $\sigma = \beta\sigma_0$ 。对  $N(0, 1)$  分布,  $P = 0.999$ , 分位数  $u_p = 3.09$ , 99.9% 发火电压的估计值  $\hat{\mu}_{0.999} = \hat{\mu}_0 + \sigma u_p$ 。

50% 起爆能量是  $E_{50} = 1/2C\hat{\mu}_{0.999}^2$ , 99.9% 起爆能量是  $E_{99.9} = 1/2C\hat{\mu}_{0.999}^2$ ,  $C$  为储能电容值,  $0.22 \mu\text{F}$ 。

数据处理及计算结果见表 2。

表 2 HNS-F 冲击片起爆实验结果

Table 2 Threshold energy for slapper detonator charged HNS-F

lot number	$x_u$ /kV	$x_L$ /kV	$\sigma_0$	$\hat{\mu}_0$ /kV	$\hat{\mu}_{0.999}$ /kV	$E_{50}$ /J	$E_{99.9}$ /J
HNS-F	2.80	1.80	0.1016	2.25	2.65	0.557	0.772

#### 4.4 热分解性能分析

##### 4.4.1 DSC 差示扫描量热分析

在升温速率为 5, 10, 15 和 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件下, 对 HNS-II 和 HNS-F 进行 DSC 分析。升温速率为 5  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  时的 DSC 曲线如图 4 所示, 两种药剂的热力学性能见表 3。

由图 4 可见, HNS-II 和 HNS-F 均在 317  $^{\circ}\text{C}$  附近观察到一个吸热峰, 样品在此温度熔化; 而二者的分解放热峰温  $T_p$  分别为 339.79  $^{\circ}\text{C}$  和 336.40  $^{\circ}\text{C}$ 。所以, 细化后的热分解峰值温度降低, 反应更易进行。比较表 3 中两种药剂的分解热焓  $\Delta H$  可知, 随着升温速率的增加, HNS-II 和 HNS-F 的  $\Delta H$  相对大小发生变化。

表 3 HNS 的热力学参数

Table 3 Thermodynamics parameters of HNS

heating rate / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	HNS-II			HNS-F		
	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
5	1703	339.79	317.33	1294	336.40	317.40
10	2124	349.49	317.39	1399	345.64	317.86
15	1775	355.99	317.62	2000	352.05	318.30
20	1913	359.32	317.35	1967	357.42	318.71

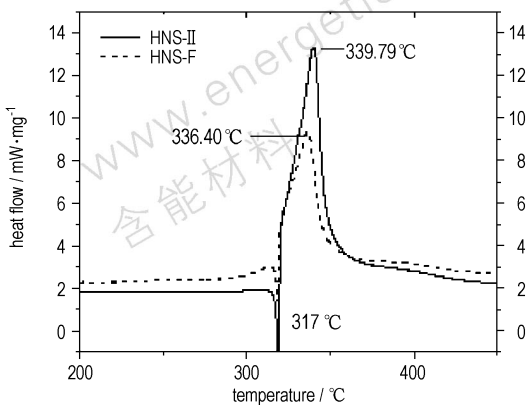


图 4 HNS 的 DSC 曲线  
Fig. 4 DSC curves of HNS

可以推测, 在升温速率极高的爆炸反应中, 细化后炸药 HNS-F 的  $\Delta H$  会大于 HNS-II 的  $\Delta H$ , 这将更有利于爆轰成长和爆炸反应的进行。

从表面活性来看, 粒子小的试样比表面积大, 使气-固或固-固接触机会增多, 有利于多相反应进行。对于气-固反应、固-固反应和分解反应, 试样粒度减小均有利于反应进行。但由于 HNS 分解放出气体<sup>[8]</sup>, 粒度减小使气体扩散受阻, 妨碍反应进行, 使分解发生困难, 峰高下降, 所以升温速率低时 (5, 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) HNS-F 的  $\Delta H$  小于 HNS-II 的  $\Delta H$ 。随着升温速率的增加, 分解反应在短时间内放出足够的热量使气体加速扩散, 这种由气体产物导致的热阻作用被迅速削弱, 所以 HNS-F 的峰高上升, 在较高升温速率时 (15, 20  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) HNS-F 的  $\Delta H$  大于 HNS-II 的  $\Delta H$ , 反应放热量相对增加。

##### 4.4.2 热分解动力学分析

根据 DSC 测量 HNS 的热力学参数, 用 Kissinger 方法进行动力学分析<sup>[9-10]</sup>, 相关数学模型是

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_0^2}\right) \ln\left(\frac{k_0 R}{T}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$

$\varphi$  是升温速率, 对  $\ln\left(\frac{\varphi}{T_0^2}\right) - 1/T_p$  作图得线性直线, 活化能  $E_a$  和频率因子  $k_0$  可以从斜率和截距计算得到, 计算结果见表 4。

由 Arrhenius 方程  $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ , 设 HNS-II 和 HNS-F 反应速率常数分别为  $k$  和  $k'$ , 对  $k'/k-T$  作图 5, 可直观比较细化前后药剂热分解反应速率常数大小。

表 4 HNS 热分解动力学参数

Table 4 Kinetics parameters of thermal decomposition for HNS

sample	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$r$	$k_0/\text{s}^{-1}$
HNS-II	214.5	0.9990	$8.359 \times 10^{14}$
HNS-F	201.6	0.9978	$8.610 \times 10^{13}$

Note:  $r$ , the correlation coefficient for linear regression.

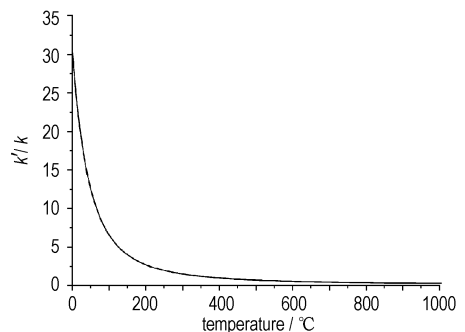


图 5 反应速率常数比值曲线  
Fig. 5 Curve of ratio for reaction velocity constant of HNS

计算可得,在409.6℃时, $k'/k=1$ ,此时两种药剂热分解速率常数相同。由于细化并不改变反应级数,可以认为反应速率常数大的药剂反应速率也大。在温度低于409.6℃时,HNS-F的低分解活化能 $E_a$ 作用消除了它的低频率因子 $k_0$ 的影响,细化使药剂的反应速率变大。而温度高于409.6℃时, $k_0$ 的影响大于 $E_a$ ,所以细化造成药剂的反应速率变小。

根据炸药爆炸热机理,炸药分解反应过程中热量不断累积,反应速率急剧增加。而HNS的5s爆点只有350℃<sup>[11]</sup>,较低温度时的反应速率大小是爆轰成长的关键因素,所以细化后炸药具有较低的冲击片起爆阈值。

## 5 结 论

(1) 采用振动空穴效应系统和冷冻干燥细化HNS,制得粒度分布为0.1~20 μm,比表面积为 $9.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的超细HNS-F。

(2) 冲击片起爆阈值测试表明,在输入电压高达3.3 kV(2.4 J)时,HNS-II未被起爆,而HNS-F的起爆电压是2.25 kV(0.557 J)。

(3) DSC分析可知,与HNS-II相比,HNS-F分解峰温 $T_p$ 降低,熔化温度 $T_m$ 升高。可推测在升温速率极高的爆炸反应中,细化后的HNS-F分解热焓 $\Delta H$ 增大,更有利于爆轰成长和爆炸反应的进行。

(4) 热分解动力学计算表明,与HNS-II相比,HNS-F活化能 $E_a$ 降低,温度小于409.6℃(计算值)时其热分解反应速率增大,有利于降低冲击片起爆阈值。

## 参考文献:

- [1] MIL-E-82903(OS). Explosives, HNS-IV and HNS-V[S]. 1999.
- [2] Barry T Neyer, John T Adams, James C Edwards, et al. A low cost, reliable, hermetically sealed, chip slapper detonator suitable for various aerospace applications[R]. AIAA 99-2555, 1999.
- [3] 王平, 秦德新, 聂福德, 等. HNS的细化工艺研究[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 153-155.  
WANG Ping, QIN De-xin, NIE Fu-de, et al. Study on the preparation technology of ultrafine HNS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 153-155.
- [4] Raymond Thorpe, Faerheller W R. Development of processes for reliable detonator grade very fine secondary explosive powders[R]. DE 88012863, 1990.
- [5] 雷波, 史春红. 六硝基芪纯化工工艺研究[J]. 火工品, 2007(4): 13-16.  
LEI Bo, SHI Chun-hong. Study on the purification process of HNS [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007(4): 13-16.
- [6] Steven M Harris, Sandra E Klassen, W Tim Quinlin, et al. Development of an ultrafine HNS for use in modern slapper detonators[R]. AIAA 2003-240, 2003.
- [7] 李国新, 程国元, 焦清介. 火工品实验与测试技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1998.
- [8] 陈智群, 郑晓华, 刘子如, 等. HNS的热行为研究[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 249-251.  
CHEN Zhi-qun, ZHENG Xiao-hua, LIU Zi-ru, et al. Thermal behavior of HNS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 249-251.
- [9] 朱诚身. 聚合物结构分析[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [10] Jinn-Shing Lee, Chung-King Hsu, Chih-Long Chang. A study on the decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX [J]. *Thermochemica Acta*, 2002: 173-176.
- [11] 李福平, 刘忠良, 蒲若琦, 等. 火炸药手册[M]. 第五机械工业部第204研究所, 1981.

## Preparation and Characterization of Ultrafine HNS

LEI Bo, SHI Chun-hong, MA You-lin, Lü Qiao-li, XU Shuan-lao  
(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** Ultrafine 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene (HNS-F) was prepared with obtained HNS-II by recrystallization and vibration cavity comminute, and was characterized. Results show that the particle sizes of HNS-F distribute from 0.1 μm to 20 μm, and its BET specific surface area increases to  $9.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The differential scanning calorimetry (DSC) analysis and thermal decomposition kinetics calculation indicate, compared with HNS-II, the melting point and enthalpy of decomposition of HNS-F increase, and its temperature of the exothermic peak decreases, and its activation energy decreases to  $201.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 50% threshold energy for slapper detonator charged with HNS-F decreases to 0.557 J.

**Key words:** physical chemistry; hexanitrostilbene (HNS); ultrafine; vibration cavity comminute; initiation threshold for slapper detonator