

文章编号: 1006-9941(2008)05-0511-04

超细 HNS 颗粒状态研究

王平, 郁卫飞, 张娟, 刘春

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 研究了温度及高聚物对超细六硝基芪(HNS-IV)颗粒状态的影响。结果表明: 经 22~25 °C 干燥 48 h 的超细 HNS 颗粒分散性较好, 而 100 °C 干燥 2 h 即引起 HNS-IV 颗粒团聚; HNS-IV 在真空 25 °C 脱气 8 h, 所测孔体积与比表面积(BET)高于真空 65 °C 脱气 2 h 的测试数据; HNS-IV 比表面积并非完全取决于平均粒径, 而在一定程度上随其孔体积呈线性变化; 纯 HNS-IV 平均粒径 0.789 μm , 孔体积 0.032 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积 15.13 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 添加 3% P 聚合物后, 其平均粒径 0.594 μm , 孔体积 0.026 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积 11.41 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 加入 4% P 聚合物, 其平均粒径 0.890 μm , 孔体积 0.052 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积 23.38 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 超细 HNS(HNS-IV); 平均粒径(\bar{D}); 比表面积(BET); 孔体积

中图分类号: TJ55; O631.5

文献标识码: A

1 引言

自从美国于 20 世纪 80 年代^[1-3]率先将超细六硝基芪(HNS-IV)用于冲击片雷管始发药以来, HNS-IV 正越来越多的受到世界各国的青睐, 并竞相开展研究^[4-6], 袁凤英^[7-8]与王平^[9-10]研究了超声波、表面活性剂及温度对结晶液中 HNS-IV 原生粒子形貌与状态的影响。有关超细后处理研究发现^[11-13]: 在分离纯化与干燥过程中, 随着超细原生粒子周围液体介质的消失, 粒子间距离缩小, 在分子间力与静电力作用下, 这些粒子逐渐形成结合力较小的软聚集颗粒(二次粒子), 并留下数量与大小不等的孔隙。而炸药中存在的孔隙(或空隙), 是潜在的绝热压缩爆炸点^[14], 会对 HNS-IV 短脉冲起爆性能产生影响。可见超细炸药颗粒状态的差异, 是影响其起爆性能的重要因素。为此, 笔者研究了温度及高分子添加剂对 HNS-IV 颗粒状态、比表面积与孔体积及颗粒尺寸的影响, 以实现超细炸药微观结构的调控。

2 实验方法

2.1 仪器与材料

仪器: 英国 LEO440 型扫描电镜, 美国 LS230 激光粒度仪, 美国 NOVA2000 型比表面积分析仪。

材料: HNS, 工业级; 二甲基甲酰胺(DMF)及 P 聚合物为分析纯, 蒸馏水, 自制。

2.2 试验方法

2.2.1 不同颗粒状态的 HNS-IV 实验方法

(1) 选择对 HNS-IV 有亲合力的高分子聚合物(P), 与适合的溶剂配成一定浓度的溶液。

(2) 将一定料比的 HNS/DMF 热炸药液喷射到搅拌下的定量水中, 获得 HNS/DMF/水的超细结晶液。

(3) 取部分超细 HNS 结晶液过滤水洗, 分别制得室温(22~25 °C), 48 h 与 100 °C, 2 h 的干燥粉体。

(4) 计量剩余结晶液, 按 P/HNS-IV = 2/98, 3/97, 4/96(重量比)配料比, 在快速搅拌下各定量滴加预配浓度的 P 聚合物溶液, 使结晶液中 HNS-IV 与定量高聚物均匀混合, 经分离、水洗后分散晾干 48h, 得到含 P 聚合物 2%, 3%, 4% 的 HNS-IV 粉体。

2.2.2 颗粒形貌的表征

(1) 利用扫描电镜以适合的放大倍数观察不同状态的 HNS-IV 颗粒形貌。

(2) 将样品加入含适量分散剂与蒸馏水的烧杯中, 超声分散 5~6 min 后用激光粒度仪测试超细粉体平均粒径及颗粒分布。

(3) 按氮吸附通用分析方法测试比表面积与孔体积。其原理是依据吸附在颗粒表面及孔内的氮气分子截面积及其数量来计算单位物质表面积与孔体积。因此必须尽可能预先脱除样品吸附的水分和气体, 才能使颗粒表面及微孔完全被氮气分子覆盖, 从而真实反映粉体表面积与孔体积。为此需要根据待测样品的干燥程度, 确定合适的真空(V_a)脱附温度。故本实验采取 V_a . 25 °C, 8 h 及 65 °C, 2 h 脱附, 以避免 25 °C, 2 h 所引起的短时间低温脱附不彻底, 或 65 °C, 8h 高温加热脱附引起颗粒团

收稿日期: 2008-07-17; 修回日期: 2008-09-17

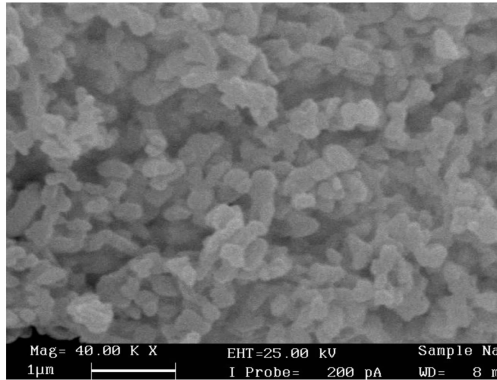
作者简介: 王平(1950-)男, 高级工程师, 主要从事含能材料研究。

聚,所造成的比表面积与孔体积测试误差过大。

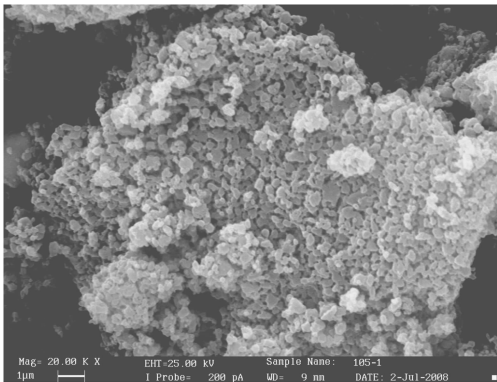
3 结果与讨论

3.1 温度对 HNS-IV 颗粒状态及比表面积与孔体积影响

为使扫描电镜观察到不同状态的 HNS-IV 颗粒形貌的差异,对室温(22~25℃),48 h 及 100℃,2 h 干燥粉体,分别放大 40000 倍及 20000 倍照相,见图 1。



a. dried at room temperature



b. dried at 100℃

图1 HNS-IV 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of HNS-IV particles

从图 1a 可知,室温晾干的 HNS-IV,其颗粒独立地靠在一起,颗粒表面势能并不太高,而经 100℃,2 h 干燥的 HNS-IV(见图 1b),受温度升高的影响,其颗粒表面能愈加升高,为了降低表面势能而成为稳定态,颗粒紧缩成聚集体。不同粒径的 HNS-IV 在两种真空脱气条件下测试的孔体积(V)与比表面积(S_{BET})见表 1。

从表 1 看出:① 同样脱气条件下,粒径相近的三种 HNS-IV 的比表面积均随孔体积大小呈线性变化:即孔体积大,比表面积也大。虽然颗粒微孔主要包括表面及内部,但实际上超细颗粒形成的二次粒子团内部也会形成大量微小空隙,这些微孔与小空隙在真空脱气后都有极强的吸附作用。因此超细颗粒微孔及相

互间空隙体积大时,吸附氮气多,测试的比表面积也大(数据处理并不能完全排除此类误差)。因此在这种情况下,粒径对比表面积的影响已被掩盖。加之激光粒度仪测出的超细颗粒平均粒径,主要是晶体堆积(或软聚集)在一起的二次粒子表观粒径,而非电镜下看到的单晶粒径,因此当超细颗粒分散好,二次粒子间形成的空隙少时,即使其平均粒径小,实际测试的比表面积也不大。因此表 1 测试结果并未表现出粒径越小,比表面积越高的通常规律。② 相同粒径的 HNS-IV,在 65℃ 加热下测试出的孔体积与比表面积,却比 25℃ 常温下测试结果偏低,这可能是在加热下真空脱气,故超细颗粒表面能升高,颗粒膨胀挤压,造成微孔及空隙塌陷,孔体积减小,使得测出的比表面积降低。而常温真空脱气,粉体颗粒状态相对稳定,没有引起超细颗粒微孔及颗粒间空隙塌陷,故测出的粉体孔体积与比表面积相对较高。因此,采取某种特殊结晶与后处理工艺,造就超细炸药不同颗粒大小与晶体形貌及不同微孔与分布,可改变超细炸药表面活性与爆炸热点,提高钝感超细炸药起爆感度,降低起爆能量,或降低敏感超细炸药感度,提高安全性能。

表 1 温度对 HNS-IV 比表面积与孔体积影响

Table 1 Effect of temperature on surface area and pores volume of HNS-IV

No.	$\bar{D}/\mu\text{m}$	condition	$V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
1	0.786	Va. 25℃, 8 h	0.073	29.25
		Va. 65℃, 2 h	0.039	16.67
2	0.773	Va. 25℃, 8 h	0.045	20.72
		Va. 65℃, 2 h	0.034	15.17
3	0.759	Va. 25℃, 8 h	0.040	20.47
		Va. 65℃, 2 h	0.031	14.12

3.2 高聚物对 HNS-IV 颗粒分布及比表面积的影响

纯 HNS-IV 及结晶液中添加 2%、3%、4% P 聚物后的粉体颗粒分布见图 2,比表面积与孔体积见表 2。

从颗粒分布图 2 及表 2 看出:加入不同含量 P 聚合物的 HNS-IV 颗粒分布与平均粒径,孔体积与比表面积均发生了变化。与 HNS-IV 相比,加入 2% P 聚物的 HNS-IV 分布图右侧颗粒聚集峰重叠略有增加,平均粒径增大,孔体积与比表面积稍有下降;加入 3% P 聚物的 HNS-IV 平均粒径减小,其分布图右侧颗粒聚集峰削弱,多数原生粒子并未团聚,但孔隙体积减小,比表面积降低;加 4% P 聚物的 HNS-IV 颗粒聚集明显加重,平均粒径增大最多,而孔体积与比表面积也最大。这可能是不同量高聚物在 HNS-IV 颗粒表面形成了厚薄

不一的吸附层,并发生了相互渗透重叠(颗粒长大)或被压缩而不重叠(颗粒减小,团聚消失)两种现象。含 3% P 聚物的 HNS-IV 吸附层被压缩,空隙减少或消失,因而孔体积与比表面积降低。而含 4% 较多 P 聚物的 HNS-IV 吸附层可能相互渗透而重叠,增加了新的空隙,且在加热下脱气,颗粒间空隙未能坍塌,从而使得孔体积与比表面积增大。而含 2% P 聚物的 HNS-IV 吸附层,可能属于即渗透又带压缩。这种推断还有待进一步的结构研究证实。

积大,比表面积也大。

(4) 同纯 HNS-IV 平均粒径 $0.783 \mu\text{m}$, 孔体积 $0.032 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积 $15.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 相比,加 3% P 聚合物的 HNS-IV 平均粒径 ($0.594 \mu\text{m}$) 减小,孔体积 ($0.026 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 与比表面积 $11.41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降低,而加入 4% P 聚合物,其平均粒径 $0.890 \mu\text{m}$ 与孔体积 $0.052 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 及比表面积 $23.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 同时增大。

(5) 采取一定的工艺条件使超细炸药颗粒状态(分散性、孔体积、比表面积)发生变化,对于调节超细炸药起爆与安全性能可能有一定的应用价值。

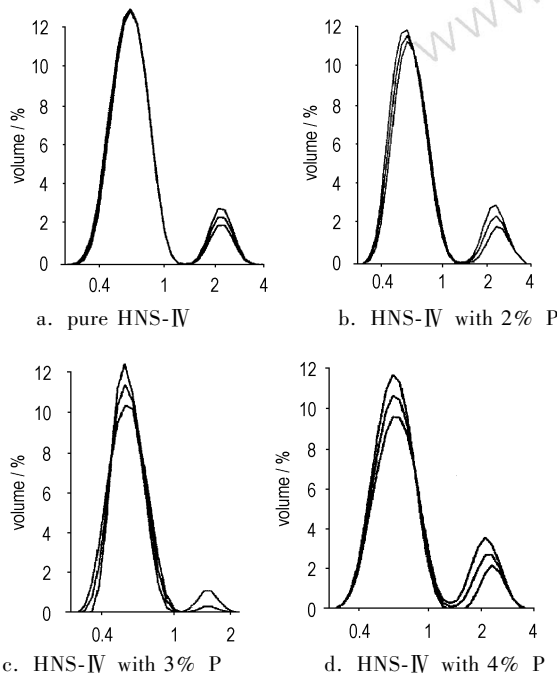


图 2 HNS-IV 的粒度分布

Fig.2 Particle size distributions of HNS-IV

表 2 P 聚物对 HNS-IV 孔体积与比表面积的影响

Table 2 Effect of P on pores volume and surface area of HNS-IV

samples	\bar{D} / μm	condition	V / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	S_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
HNS-IV	0.783	Va. $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h	0.032	15.13
With 2% P	0.822	Va. $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h	0.030	14.28
With 3% P	0.594	Va. $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h	0.026	11.41
With 4% P	0.890	Va. $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h	0.052	23.38

4 结 论

(1) 干燥条件为 $22 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 48 h 的超细 HNS 颗粒分散性较好,而 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 即引起其颗粒团聚。

(2) BET 脱附条件为真空 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 h, 所测超细 HNS 孔体积与比表面积高于真空 $65 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h 测试数据。

(3) 超细 HNS 比表面积并非完全取决于平均粒径,而在一定程度上随其孔体积呈线性变化: 即孔体

参考文献:

[1] Fearheller W R, Donaldson T A, Thorpe R. Recrystallization of HNS for the preparation of detonator grade explosive material [R]. DE88012862.

[2] MIL-STD-1316D. Fuze design, safety criterion [R]. 1991. 4.

[3] MIL-E-82903. Explosive, HNS-IV [R]. 1994, 12. 30.

[4] Stuff T W. Development of process for producing fine particle size HNS-I [R]. MHSMP79-51.

[5] 于天义, 许碧英, 褚恩义. 对短脉冲敏感的起爆药研究 [J]. 火工品, 1998 (1): 10 - 14.
YU Tian-yi, XU Bi-ying, CHU En-yi. A study on initiating explosives sensitive to short duration pulse [J]. *Chinese Initiators & Pyrotechnics*, 1998 (1): 10 - 14.

[6] 盛涤伦, 马凤娥. 高纯高比表面积 HNS 的研究 [J]. 火工品, 2001 (3): 34 - 37.
SHENG Di-lun, MA Feng-e. Study on the high purity and high specific surface area HNS-F [J]. *Chinese Initiators & pyrotechnics*, 2001 (3): 34 - 37.

[7] 袁风英, 曹雄. 六硝基芪细化研究 [J]. 火炸药学报, 1998 (3): 31 - 32.
YUAN Feng-ying, CAO Xiong. The study on fining of HNS [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998 (3): 31 - 32.

[8] 袁风英, 秦清风. 亚微米炸药中表面活性剂的作用机理 [J]. 火炸药学报, 2002 (4): 39, 68.
YUAN Feng-ying, QIN Qing-feng. Mechanism study on application of surfactant in submicron explosive technology [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002 (4): 39, 68.

[9] 王平, 秦德新, 聂福德, 等. HNS 细化工工艺研究 [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.

[10] 王平, 秦德新, 辛芳, 等. 超声波在超细炸药制备中的应用 [J]. 含能材料, 2003, 11 (2): 107 - 109.
WANG Ping, QIN De-xin, XIN Fang, et al. Applications of ultrasonic technique in the preparation of ultrafine explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11 (2): 107 - 109.

[11] 宁桂玲, 吕秉玲. 纳米颗粒的干燥及其研究进展 [J]. 化工进展, 1996 (5): 22 - 25.
NING Gui-ling, Lü Bing-ling. Drying of nanometer particles and its

- research progress [J]. *Chinese Chemical Industry and Engineering Progress*, 1996(5): 22-25.
- [12] 杨泳来, 宁桂玲, 吕秉玲. 液相法制备纳米粉体时的防团聚方法概述[J]. *材料导报*, 1998(2): 11-13.
YANG Yong-lai, NING Gui-ling, LU Bing-ling. Agglomeration prevention of particles of nanometer powers prepared by liquid-phase method [J]. *Chinese Materials Review*, 1998(2): 11-13.
- [13] 徐跃萍, 郭景坤, 黄校先, 等. 无团聚 ZrO_2 - Y_2O_3 陶瓷超细粉体的制备及微观结构表征[J]. *硅酸盐学报*, 1991(3): 269-273.
XU Yue-ping, GUO Jing-kun, HUANG Xiao-xian, et al. Preparation and microstructure characteristics of free-agglomerate ultrafine ZrO_2 - Y_2O_3 ceramic powder [J]. *Chinese Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1991(3): 269-273.
- [14] 松全才, 金绍华. 炸药理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1994.

Study on Superfine HNS Particles

WANG Ping, YU Wei-fei, ZHANG Juan, LIU Chun

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The effect of preparation temperature and polymer additive on superfine HNS particles was studied to investigate its microstructure. The results show that superfine HNS particles disperse well drying 48 h at 22-25 °C, and aggregates drying 2 h at 100 °C. The pore volume and specific surface area of HNS-IV adsorbed 8 h in vacuum at 25 °C are larger than that of HNS-IV adsorbed 2 h in vacuum at 65 °C. The surface area is not totally depended on mean particle size but linearly changes with pore volume to some extent. The mean particle size of pure HNS-IV is 0.789 μm , the pore volume and surface area are $0.032 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and $15.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The mean particle size, pore volume and surface area of particles containing 3% polymer are 0.594 μm , $0.026 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and $11.41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. The mean particle size, pore volume and surface area of particles containing 4% polymer respectively are 0.594 μm , $0.026 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and $11.41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectively.

Key words: superfine HNS (HNS-IV); mean particle size; specific surface area; pore volume



《爆破》杂志征订启事

《爆破》杂志于 1984 年创刊。是爆破学科的全国性季刊, 大 16 开, 96 页, 国内外公开发行, 刊号为 ISSN1001-487X, CN42-1164/TJ 由湖北省爆破学会与武汉理工大学联合主办。

办刊宗旨: 交流爆破领域的新成果、新技术, 促进爆破事业的发展。

主要内容: 爆破理论研究、矿岩爆破、拆除爆破、特种爆破、爆破安全、测试技术、爆炸加工、爆破器材等。

读者对象: 相关专业科研院所科技工作者, 大中专院校师生, 企业技术人员及管理人员。本刊还注重为青年学者、博士生、硕士生科研服务。

《爆破》杂志论文大多结合我国重大建设工程和爆破界关注的课题, 其读者和作者遍布全国各省区, 覆盖水利、电力、冶金、煤炭、有色金属、建材、铁路、公路、建筑、地质、石油化工、军工等多个行业。具有很高的学术影响力。

《爆破》杂志是中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库源刊、中国学术期刊 <光盘版> 源刊、《中国期刊网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、《中国核心期刊(遴选)数据库》源刊。在“万方数据-数字化期刊群”全文上网, 荣获《CJA-CD 规范》执行优秀奖。2006 年获第五届湖北省优秀期刊称号。

每册定价(含邮费)RMB ¥10(国内), 全年 RMB ¥40。欢迎投稿、订阅!

从全国各地邮局订阅, 国内邮发代号 38-425。

直接到编辑部订阅者, 请直接汇款。

汇款地址: 武汉理工大学马房山西院 收款人: 《爆破》编辑部 邮编: 430070

汇单上的事项请填写“杂志订购款”

电话(传真): (027)87654177

E-mail: chinablasting@sina.com.cn http://public.whut.edu.cn/blasting