

文章编号: 1006-9941(2011)02-0147-05

## 超临界 RESS 法包覆超细 RDX 工艺

张俊, 张景林, 王保国, 刘树浩, 张涛, 周得才

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

**摘要:** 采用超临界流体 RESS 法对超细黑索今(RDX)进行了包覆,研究了不同系统温度、溶液浓度、系统压力对包覆后超细 RDX 造型粉效果的影响,并对其进行撞击感度测试。结果表明,系统温度 45 °C 以上,造型粉颗粒之间氟橡胶粘结在一起,分散性较差;氟橡胶浓度 0.4 g/mL 以上,其造型粉颗粒尺寸增大;系统压力降低到 12 MPa 以下,颗粒表面未完全被氟橡胶包覆,且分散性也较差。当系统温度 40 °C、氟橡胶浓度 0.3 g/mL、系统压力 14 MPa、通气时间 20 min 条件下,包覆效果最好。包覆后样品撞击感度特性落高比超细 RDX(25.2 cm)提高了 9.48 cm。

**关键词:** 材料科学; 超临界 RESS 法; 复合含能材料; 撞击感度

**中图分类号:** TJ55

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.006

### 1 引言

黑索今(RDX)因其优越的综合性能被广泛应用于发射药、推进剂和混合炸药中,但因感度较高、装药性能欠佳,故使应用受到一定限制<sup>[1]</sup>。通过改善其晶体形貌(如粒子大小、尺寸)或用钝感剂对表面进行包覆来改善 RDX 的综合性能。超细粒子由于粒子粒径小、比表面积大、易产生团聚而失去超细粒子特性<sup>[2]</sup>。传统的包覆技术<sup>[3-5]</sup>,如喷雾干燥法、水悬浮和粘结剂法等存在工艺复杂、易团聚和污染严重等缺点。目前,超临界 CO<sub>2</sub> 流体具有良好的流动、传递、溶解特性和化学惰性<sup>[6]</sup>,超临界流体 RESS 法作为一种新型包覆方法用于钝化炸药已有报道,张树海<sup>[7]</sup>等运用超临界溶液快速膨胀(RESS)技术对硝胺炸药颗粒进行了包覆,结果表明包覆后撞击感度明显降低。柴涛<sup>[8-9]</sup>等采用超临界 CO<sub>2</sub> 包覆法制备出 NTO 为基的高聚物性粘结炸药(PBX)并与水悬浮法作比较,说明超临界流体包覆技术是针对 NTO 类水溶性炸药进行表面包覆改性的无污染有效途径。

本实验以超细黑索今(RDX)为主体炸药,氟橡胶(FPM<sub>2602</sub>)为钝感包覆剂,采用超临界 RESS 法对超细 RDX 表面进行包覆改性,考察了工艺条件对 RDX 包覆效果的影响,并对其包覆后造型粉进行了撞击感度测试。

收稿日期: 2010-09-17; 修回日期: 2010-09-25

作者简介: 张俊(1984-),男,在读硕士,在读硕士,新型钝感高能药剂制备与研究。e-mail: zhangjun0316@126.com

### 2 实验部分

#### 2.1 材料与仪器

原料: 亚微米 RDX,中国兵器工业传爆药性能检测中心提供; 乙酸乙酯(分析纯),天津化学试剂二厂; 氟橡胶 FPM<sub>2602</sub>, 中吴晨光化工研究所; 二氧化碳(纯度 ≥99.8%),太原钢铁有限公司气体供应处。

仪器: HA 超临界流体细化(萃取)装置,江苏南通市华安超临界萃取有限公司; 撞击感度测试仪,中国兵器工业传爆药性能检测中心; 90plus 型激光粒度仪,美国 BROOKHAVEN 公司生产; S4700 型场发射扫描电镜,日本日立公司生产。

#### 2.2 实验过程

将一定量超细 RDX 与包覆剂氟橡胶溶解于乙酸乙酯制成悬浮液置于高压釜内; 往釜内通入高压 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 气体迅速扩散到溶液内并使其体积发生膨胀,并与乙酸乙酯互溶,导致氟橡胶溶解度大大降低,造成溶液极大的过饱和度,氟橡胶结晶析出沉积在黑索今微粒表面,同时结晶中残留的乙酸乙酯被超临界 CO<sub>2</sub> 气体带走。整个实验过程包括溶液膨胀、溶剂萃取、氟橡胶在 RDX 表面沉积、溶剂和 CO<sub>2</sub> 分离收集。实验操作流程如图 1。

#### 2.3 撞击感度测试

按 GJB772A-97 方法 601.3-12 型工具法进行撞击感度测试。测试条件为: 落锤质量(2.5 ± 0.002) kg, 药量(35 ± 1) mg, 温度 20 °C, 相对湿度 ≤ 80%。

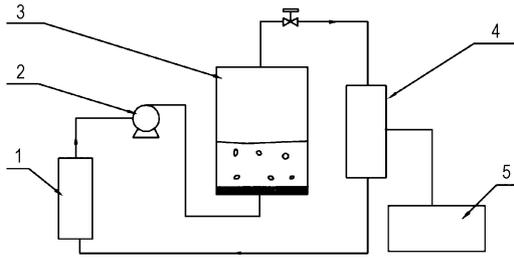


图1 超临界 SAS 包覆流程图

1—CO<sub>2</sub> 气瓶, 2—压缩泵, 3—高压釜, 4—分离器, 5—溶剂罐

Fig.1 Flow diagram for supercritical SAS coating

1—CO<sub>2</sub> bottle, 2—Compress pump, 3—High pressure kettle, 4—Discrete device, 5—Solvent tank

### 3 结果与讨论

#### 3.1 粒度及 SEM 分析

用激光粒度分析仪测试超细 RDX 粒度分布, 如图 2 所示; 用扫描电镜观测超细 RDX 形貌, 如图 3 所示。图 2 显示, 超细 RDX 的最小粒径为 307.5 nm, 最大粒径为 1433.3 nm, 其平均粒径为 663.9 nm。从图 3 可见, RDX 粒子呈六棱柱形, 其分布也较均匀一致。但在粒子之间出现一定程度粘合, 导致尺寸略微增大 (0.4 ~ 1 μm)。

#### 3.2 影响因素及分析

##### 3.2.1 系统温度的影响

在系统压力 8.5 MPa、氟橡胶浓度 0.3 g/mL、通气时间 20 min, 温度分别为 40, 45, 50 °C 条件下对超细 RDX 进行包覆, 包覆后造型粉的 SEM 照片如图 4 所示。

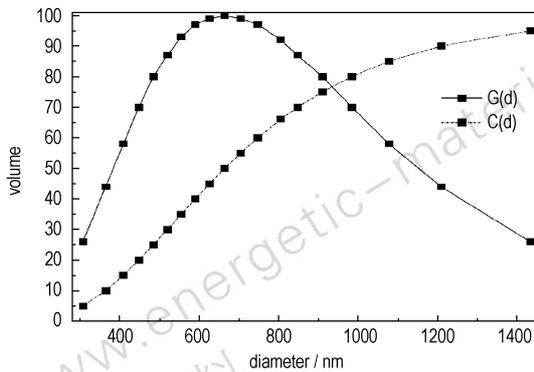


图2 超细 RDX 的粒度分布图

Fig.2 Distribution of ultra-fine RDX particle size

(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.)

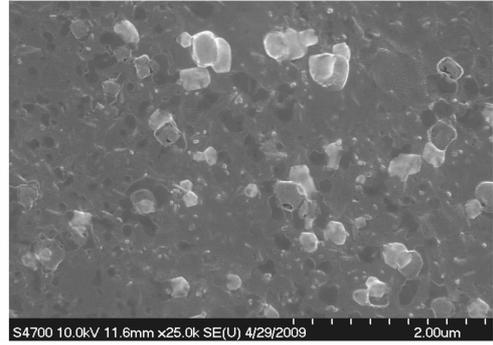
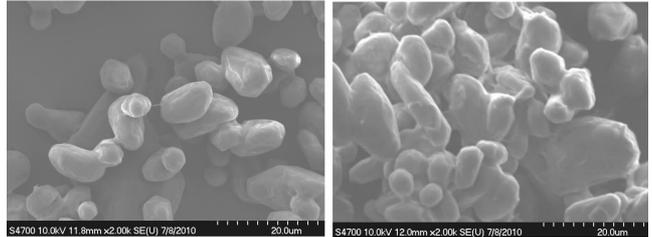


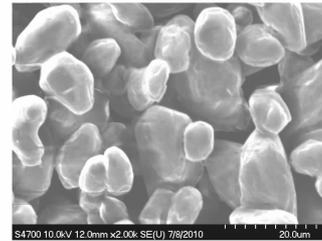
图3 超细 RDX 扫描电镜照片

Fig.3 SEM photograph of ultra-fine RDX



a. 40 °C

b. 45 °C



c. 50 °C

图4 不同温度条件下 RDX 造型粉的 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of RDX molding powders at different temperatures

从图 4 中可以看出, 在 40 °C 条件下, 造型粉颗粒呈球状和椭球状, 其表面均匀包覆着一层氟橡胶, 且分散好, 总体上造型粉颗粒尺寸保持在 4 ~ 12 μm 之间, 但随着温度升高, 所得造型粉能明显看出大部分都交联在一起, 分散性较差, 且颗粒尺寸明显增大。这可能是由于在温度较高情况下, 氟橡胶在乙酸乙酯的溶解度随温度升高而上升, 从而使过饱和度增加, 导致氟橡胶不能迅速沉积在 RDX 表面。因此可以推断, 当系统处于超临界状态, 温度为 40 °C 时有利于钝感剂均匀沉积在 RDX 炸药表面, 包覆均匀性提高。

##### 3.2.2 系统压力的影响

在系统温度 40 °C、氟橡胶浓度为 0.3 g/mL、通气时间 20 min。系统压力分别为 8.5, 10, 12, 14 MPa 条件下, 对超细 RDX 进行包覆, 并对包覆后造型粉进行了研究, 其 SEM 照片如图 5 所示。

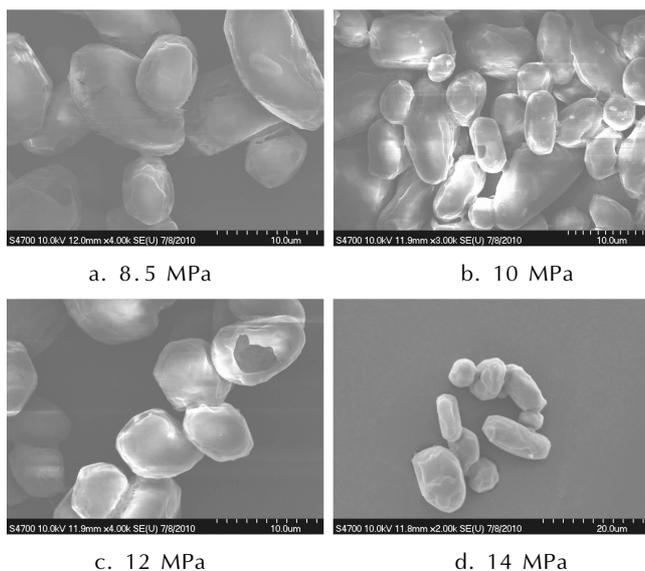


图 5 不同压力条件下 RDX 造型粉的 SEM

Fig. 5 SEM photographs of RDX molding powders under different pressure

从图 5 中可以看出,当系统压力为 8.5 MPa 时,造型粉颗粒之间相互粘结在一起,分散度较差,且表面未完全包覆,有细微裂纹,颗粒尺寸在 5 ~ 15  $\mu\text{m}$  之间;随系统压力升高,其包覆效果得到改善,造型粉呈球形和椭球形,分散效果好。当系统压力为 14 MPa 时,能在较短时间内达到高过饱和度,从而使氟橡胶瞬间形成很多晶核,溶液中存在溶质浓度很低,晶核不再生长,因此得到均匀,粒度微小的氟橡胶。

气体抗溶剂重结晶过程中,决定微粒尺寸及分布主要因素是成核速率、核生长速率及过饱和比<sup>[10]</sup>,而反应压力对这三种因素均有影响。过饱和比  $S$  可表示为

$$S = C/C_{\text{eq}} \quad (1)$$

式中,  $C$  为溶液浓度;  $C_{\text{eq}}$  为溶液平均浓度,即过饱和度而成核速率和核生长速率都受过饱和比控制,过饱和比  $S$  大时,有利于晶核的生成,此时生长速率快、晶核临界半径小;过饱和比  $S$  小时,则有利于晶核的生长<sup>[11]</sup>,所以在升压过程中,控制过程压力就可以对成核和核生长过程进行控制,保证氟橡胶对超细 RDX 的有效包覆。

### 3.2.3 包覆剂溶液浓度的影响

在用超临界 RESS 法包覆超细 RDX 过程中,超细 RDX 量一定,系统浓度表示氟橡胶在乙酸乙酯中浓度。系统压力 14 MPa、温度 40  $^{\circ}\text{C}$ 、通气时间 20 min、系统浓度分别为 0.24, 0.3, 0.4, 0.6 g/mL 进行包覆实验,包覆后造型粉的 SEM 照片如图 6 所示。

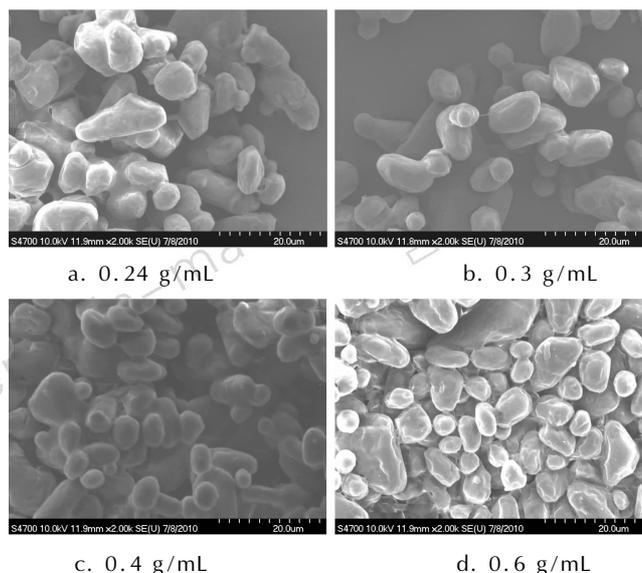


图 6 不同浓度条件下 RDX 造型粉的 SEM

Fig. 6 SEM photographs of RDX molding powders under different concentration

从图 6 可以看出,当氟橡胶浓度为 0.24 g/mL 时,其包覆效果并不好,由于通气时间为 20 min,取出样品时能感觉到部分液体没完全带走,导致造型粉分散度不高,粘结在一起;但当氟橡胶浓度为 0.3 g/mL 后,包覆后效果明显改善,随着浓度进一步升高,包覆效果较差,造型粉颗粒尺寸分布不均匀且相互粘结在一起。分析认为随着溶液浓度升高,会增加成核阈值,压力会下降,压力相同时,浓度的增大氟橡胶平均粒径会增大。当其他条件相同时,溶液初始浓度对颗粒增长起重要作用<sup>[12]</sup>;当初始浓度升高时,高浓度的溶液就具有更高的过饱和度,单位体积内产生大量不稳定微小晶核。在气液比相同条件下,单位时间内喷射产生的小液滴数量相差无几,而液滴内所含溶质不同,因此,初始浓度高更容易产生较大粒径氟橡胶微粒,致使氟橡胶不能均匀包覆在 RDX 颗粒表面,影响包覆效果。

### 3.3 撞击感度与最优工艺参数

超临界 RESS 法包覆超细 RDX 最佳工艺条件为:反应釜内温度 40  $^{\circ}\text{C}$ 、压力 8.5 MPa、氟橡胶浓度为 0.3 g/mL、通气时间为 20 min。采用含量为 3% 的氟橡胶对超细 RDX 粒子进行包覆后的扫描电镜照片如图 7 所示。可见,在此条件下包覆后造型粉颗粒呈球状或椭球状,氟橡胶均匀包覆在粒子表面,颗粒尺寸保持在 4 ~ 13  $\mu\text{m}$ ,且表面光滑,无明显裂纹和未包覆现象,包覆效果最好。对该工艺条件下包覆后超细 RDX 进行撞击感度测试,结果见表 1。

由表 1 可见,超细 RDX 的特性落高为 25.20 cm, 包覆超细 RDX 后,其特性落高为 34.40 cm。由此可以看出,包覆后样品比原料超细 RDX 降低了 9.48 cm,对超细 RDX 包覆后其性能得到明显改善。

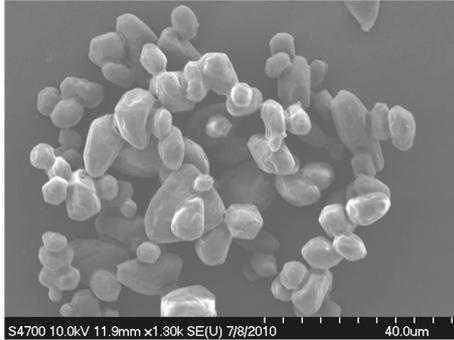


图 7 氟橡胶 FPM<sub>2602</sub> 包覆超细 RDX 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photograph of Ultra-fine RDX coated with FPM<sub>2602</sub>

表 1 包覆前后超细 RDX 撞击感度测试结果

Table 1 Testing results of impact sensitivity of ultra-fine RDX

sample	UFRDX	97%UFRDX + 3%FPM <sub>2602</sub>
$H_{50}$ / cm	25.20	34.68

## 4 结 论

(1) 采用超临界 SAS 法对超细 RDX 进行包覆时,在系统温度为 40 °C、压力为 8.5 MPa、系统浓度为 0.3 g/mL、通气时间为 20 min 的工艺条件下可获得表面无裂纹、球状和椭球状且分散良好超细 RDX 造型粉。

(2) 对包覆前后超细 RDX 进行 SEM 分析,结果表明,氟橡胶 FPM<sub>2602</sub> 能较好地包覆在超细 RDX 表面。

(3) 对包覆前后超细 RDX 进行了撞击感度测试,包覆后超细 RDX 撞击感度比超细 RDX 降低了 9.48 cm,表明氟橡胶 FPM<sub>2602</sub> 对超细 RDX 具有良好的钝感效果。

### 参考文献:

- [1] 张杏芬译. 国外火炸药原材料性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 17-21; 243.  
ZHANG Xing-fen. Explosive material properties abroad handbook[M]. Beijing: Ordnance Industry Press. 1991: 17-21; 243.
- [2] 董永强, 黄知坤, 谢芳, 等. 超临界溶液快速膨胀技术在超细粒子包覆中的应用[J]. 中国粉体技术, 2006, 6: 44-46.  
DONG Rong-qiang, HUANG Zhi-kun, XIE Fang, et al. Application of rapid expansion of supercritical solution process in particle

encapsulation[J]. *China Powder Science and Technology*, 2006, 6: 44-46.

- [3] 安崇伟, 宋小兰, 郭效德, 等. 硝铵类炸药颗粒表面包覆的研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 188-192.  
AN Chong-wei, SONG Xiao-lan, GUO Xiao-de, et al. Reserch on surface coating of nitroamine explosives particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 188-192.
- [4] 梁逸群, 张景林, 姜夏冰, 等. 超细 A5 传爆药的制备及表征[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 515-518.  
LIANG Yi-qun, ZHANG Jing-lin, JIANG Xia-bing, et al. Preparation and characterization of ultra-fine A5 booster[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 515-518.
- [5] 李存江, 焦清介, 任慧, 等. 不同键合剂与 RDX 表面作用[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 274-277.  
LI Cun-jiang, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. Interfacial bonding between RDX and bonding agents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 274-277.
- [6] 蔡建国, 邓修. 超临界 CO<sub>2</sub> GAS 沉析 HMX 制细过程的影响因素[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 71-80.  
CAI Jian-guo, DENG Xiu. Factors affecting particle size in supercritical CO<sub>2</sub> Anti-solvent precipitation HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(4): 71-80.
- [7] 张树海, 苟瑞君, 张景林, 等. 硝铵炸药的超临界溶液快速膨胀包覆技术研究[J]. 火工品, 2004(2): 20-23.  
ZHANG Shu-hai, GOU Rui-jun, ZHANG Jing-lin, et al. Study on the RESS coating technology of nitro mine explosives[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2004(2): 20-23.
- [8] 柴涛, 周圣, 张景林. 超临界流体反溶剂法制备高聚物粘结炸药技术初探[J]. 含能材料, 2005, 13(4): 205-207.  
CHAI Tao, ZHOU Sheng, ZHANG Jing-lin. Preparation of PBX by supercritical fluid anti-solvent method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 205-207.
- [9] 柴涛, 张景林. 混合炸药造型粉的超临界流体反溶剂过程制备[J]. 华北工学院学报, 2005, 26(4): 274-277.  
CHAI Tao, ZHANG Jing-lin. Preparing molding powder of mixed explosives by using supercritical fluid anti-solvent process[J]. *Journal of North China Institute of Technology*, 2005, 26(4): 274-277.
- [10] 叶毓鹏. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.  
YE Yu-peng. Explosive crystallization technology and its application[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1995.
- [11] 王保民. 炸药的超临界重结晶细化技术[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 62-64.  
WANG Bao-min. The technology of explosive particle formation with supercritical fluid[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(3): 62-64.
- [12] 高振明, 蔡建国, 龙宝玉, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 法制备超细 HMX 颗粒[J]. 火炸药学报, 2008, 31(4): 22-26.  
GAO Zhen-min, CAI Jian-guo, LONG Bao-yu, et al. Preparation of HMX ultra-fine particles by supercritical CO<sub>2</sub> method[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(4): 22-26.

## Technology of Ultra-fine RDX Coating with Rapid Expansion of Supercritical Solution Method

ZHANG Jun, ZHANG Jing-lin, WANG Bao-guo, LIU Shu-hao, ZHANG Tao, ZHOU De-cai

(Chemical Industry and Ecology School of North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Ultra-fine RDX was coated with FPM<sub>2602</sub> by Rapid Expansion of Supercritical Solutions method (RESS). The influence of factors, such as different system temperature, the system pressure, solution concentration and the molding on the coated RDX powder were studied. And the impact sensitivity of coated RDX was tested. Results indicate that the FPM<sub>2602</sub> in the RDX powder bonded together with poor dispersivity when system temperature was above 45 °C. The size of RDX powder is increased when the concentration of FPM<sub>2602</sub> is above 0.3 g/mL. There are not completely granular surface coated of RDX when the system pressure reduce to 12 MPa below. The optimum technology condition are as follow: the system temperature was 40 °C, the concentration of FPM<sub>2602</sub> is 0.3 g/mL, the system pressure is 14 MPa. The value of characteristics height  $H_{50}$  for coated samples is higher than that of ultra-fine RDX ( $H_{50} = 25.2$  cm) 9.48 cm.

**Key words:** material science; Supercritical RESS method technology; composite energetic material; impact sensitivity

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.006



## 中国航天科工集团公司固体推进剂安全技术研究中心 首届学术会议暨安全生产技术交流会征文通知

为了推动我国固体推进剂和导弹武器安全研究领域的创新与发展,促进科技合作与应用,"中国航天科工集团公司固体推进剂安全技术研究中心首届学术会议暨安全生产技术交流会"拟于2011年8月在呼伦贝尔市(海拉尔)或呼和浩特市召开,会议由中国航天科工集团公司固体推进剂安全技术研究中心主办,航天科工集团六院四十六所承办。

征文范围·固体发动机及推进剂、火工品安全技术发展趋势与进展;

- 固体推进剂危险机理及降感技术;
- 固体发动机及推进剂安全性表征与测试方法;
- 弹药、固体推进剂的低易损技术和评价技术;
- 固体推进剂的安全性设计与数值仿真技术;
- 新型含能材料的安全与应用技术;
- 本质安全理论在武器型号生产中的应用;
- 火化工安全生产理论与管理;
- 固体导弹生产、使用和试验的安全性相关技术。

征文截稿时间 2011 年 5 月 31 日。

联系人: 民杨威 0471-4944920(O), 13848199866, yw5005@sina.com

王艳学 0471-4944920(O), 13948417537, wangwangyanxue@eyou.com

陈艳萍 0471-4947801(O), 13848117029, chenyp718@yahoo.com

宋明纲 0471-4944920(O), 13734814869, Smg3059@hotmail.com

通信地址: 内蒙古呼和浩特市 4081 信箱, 010010