

文章编号: 1006-9941(2012)04-0437-04

RDX 在 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)低共熔体系中的溶解度

罗观¹, 黄辉¹, 张帅², 王平胜¹, 蔡忠展¹, 张勇¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 北京理工大学理学院化学系, 北京 100081)

摘要: 采用液相色谱法, 在 87~95.3 °C 温度范围内, 测定了 RDX 在 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)与 *N*-甲基-4-硝基苯胺(MNA) 低共熔体系中的溶解度。优化了色谱分离条件: 流动相甲醇/水 = 6/4 (V/V), 流速为 1.0 mL · min⁻¹; 检测波长 254 nm, 进样量 5.0 μL。实验考察了不同粒径的 RDX、平衡时间以及温度对溶解度的影响, 在低共熔物体系 DNAN/MNA 中, 建立了 RDX 溶解度-温度关系曲线。结果表明, RDX 在共熔体系中溶解度范围为 9.39~10.28 g, 并随着体系温度的升高而增大。

关键词: 分析化学; RDX; 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN); *N*-甲基-4-硝基苯胺(MNA); 溶解度; 液相色谱法

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.012

1 引言

2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)的外观无色到黄色针状或单斜晶体, 密度为 1.34 g · cm⁻³, 低于 TNT 的 1.654 g · cm⁻³, 微溶于水, 溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯等大多数有机溶剂^[1-2]。DNAN 是一种熔铸不敏感载体炸药, 具有冲击波感度低的特性^[3], 利用它的低感度可研制出钝感弹药(IM)应用的一类新型低感熔铸炸药^[4]。作为一种最有潜力的熔铸介质, 与 TNT 相比较而言, 94~96 °C 的熔点对传统的蒸汽浇注工艺来说略微偏高。大量的研究发现^[5-7], DNAN 能与一定比例的 *N*-甲基-4-硝基苯胺(MNA) 形成低熔点共熔物, 从而降低体系的熔点, Picatinny Arsenal 的研究者将共熔体系的温度已经降至 86 °C 左右, 这与 B 炸药工艺温度相当, 可采用现行的 B 炸药加工设备。从爆炸能量和密度角度出发, DNAN 含有两个硝基, 相对于 TNT 能量和密度损失最小^[2]。目前, 国外的研究者已经用 DNAN/MNA 熔融体系制备出了一系列 PAX 类熔铸炸药。如 PAX-21, 其收缩率大约只有 B 炸药的一半, 而且浇注时体系粘度很低。另外, DNAN/MNA 为基的熔铸炸药最明显的优点在于其杀伤力较高, 如 PAX-21 虽然小规模板痕深度比 B 炸药略低, 但是杀

伤力比 B 炸药高 25%^[2,8]。因此, DNAN 被认为是 TNT 的最有前途的替代物。

在悬浮体中约有 4% 的 RDX 溶解于 TNT 中, 致使悬浮体粘度增大^[9], 给炸药的可浇铸性带来较大影响。而关于 RDX 在 DNAN 熔融态中的溶解度测定与关联则未见报道, 一般的溶解度测定方法有激光法^[10]、分光光度法^[11]等, 不适用于高温状态下的熔融体系的溶解度测试。为此, 本实验以高效液相色谱法为分析手段, 通过对 358~371 K 范围内的 DNAN/MNA/RDX 熔铸炸药进行取样分析, 拟合出 RDX 在 DNAN/MNA 低共熔体系中的溶解度与温度关联曲线, 以期为 DNAN/MNA 体系的熔铸炸药配方设计与熔铸工艺提供帮助。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2,4-二硝基苯甲醚(DNAN), 纯度 95%, 兴达化工有限公司提供; *N*-甲基-4-硝基苯胺(MNA), 纯度 99%, J&K CHEMICAL LTD 提供; 整个试验的低共熔物体系 DNAN/MNA 质量百分比为 98/2, 熔点为 86 °C; 环三甲基三硝胺(RDX), 纯度 99%, 国营 805 厂提供, 丙酮, 化学纯, 成都市联合化工试剂研究所; 乙腈, 甲醇, HPLC 级, Merck 公司。Waters 公司高效液相色谱仪; 六通进样阀; 循环式恒温水浴, HGYC-40, 重庆汉瞻。

2.2 实验过程

2.2.1 熔铸样品的制备

本研究特制的夹套式恒温器, 是制样的关键设备, 它由导热性能良好的铝合金制成, 由循环式恒温水浴

收稿日期: 2011-08-08; 修回日期: 2012-02-29

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2009B0302031); NSAF 联合基金重点资助项目(11076002)

作者简介: 罗观(1972-), 男, 硕士, 主要从事含能材料配方及装药技术研究。e-mail: luoguan@caep.com.cn

来控制夹套中循环水温度。在恒温器中央开口处安置了一台数显热电偶, 实时精确监控熔融体系的温度。其装置示意图如图 1 所示。制样时, 首先打开水浴并加热, 通过控制面板设定所需的水浴温度, 当水温达到实验温度时, 开启循环水以预热恒温器。向恒温器中加入一定量的 DNAN, MNA 和稍稍过量的 RDX, 用木棒搅拌溶解。当体系完全融化以后, 确保热电偶的传感器完全浸没在熔融液中。当体系的温度到达预设温度, 并稳定一定时间不变, 准备取样。用洁净的牛角勺取上层熔液约 0.5 ~ 1.0 g, 将冷却后的固体完全转移至称量皿并精确称重。此时, 热电偶的读数为体系的实际温度, 计为点 1。继续升温, 采用同样的方法, 取不同温度点的样品, 每个点取平行样。

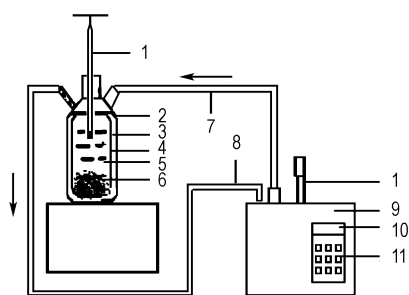


图 1 溶解特性实验装置原理图

1—温度计, 2—恒温器外壳, 3—夹套, 4—恒温器内胆, 5—上层熔液, 6—过量的 RDX, 7—进水管路, 8—出水管路, 9—循环式恒温水浴, 10—温度显示, 11—控制单元

Fig. 1 Schematic diagram for solubility test

1—thermometer, 2—the shell of thermostat, 3—jacket, 4—the internal bladder of thermostat, 5—supernatant, 6—superfluous RDX, 7—inlet line, 8—outlet line, 9—circular and constant water bath, 10—digital display, 11—control unit

2.2.2 熔铸样品溶液的配制:

用色谱纯乙腈将所取样品在 50 mL 烧杯中充分溶解后, 转移至 100 mL 的容量瓶。将烧杯用 10 mL 左右乙腈清洗 3 ~ 4 次, 洗液一并转移至容量瓶中。放置恒温后, 用滴管滴加乙腈定容至刻度线, 容量瓶分别贴好标签准备进行液相色谱分析。

2.3 色谱分析

2.3.1 分析条件的确立

样品溶液成分以 DNAN、MNA 和 RDX 为主, 参照文献[12-13]中硝胺的分析方法, 检测波长选为 215 nm。乙腈-水体系作为色谱流动相探索色谱分析条件, 考察了乙腈-水的不同体积比对 DNAN 和 RDX 分离的效果。调节流动相中乙腈的含量分别为 90%、70% 和

50% 的时候, 色谱图拖尾现象较为严重, RDX 的分离效果不理想, 并且始终有杂峰的干扰。随后, 流动相换为甲醇-水体系, 并且考察了一系列甲醇-水的体积比对分离效果的影响。实验中发现, 当甲醇的体积为 60% 时, 样品峰形良好, RDX 与 DNAN 达到完全基线分离, 分离度 $R_s = 1.5$, 而且没有杂峰的干扰, RDX 的保留时间 t_R 为 4.3 min, $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速下的分析时间合适。综合各方面的因素, 确定最佳色谱分析条件为: 甲醇-水 (体积比 6/4) 为流动相, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长为 254 nm, 在硅胶柱上分离并检测 DNAN/MNA 和 RDX。

2.3.2 标准曲线的建立

首先, 将所有待测样品进行液相色谱分析, 每个样品重复进样三次, 记录色谱图。峰面积相对偏差小于 3%, 根据色谱工作站定量曲线粗略计算待测样品中 RDX 浓度范围。根据结果确定精确定量所需 RDX 标准溶液的配制浓度范围。用万分之一天平分别精确称取 1.025, 2.985, 5.030, 6.735, 8.500 mg RDX 标准品, 在 50 mL 容量瓶中, 用乙腈配制成一系列标准溶液。分析条件下 RDX 在 $2.050 \sim 17.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内线性关系良好, 回归方程为 $y = 86555x + 12727$, $R^2 = 0.9999$, $n = 5$ 。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 建立了 RDX 定量分析的标准曲线, 如图 2 所示。每个浓度重复进样五次, 系统误差小于 1.45%, 样品中 RDX 响应值在标准溶液浓度范围内, 定量结果准确可靠。如果待测样品浓度范围超出线性区间, 应该稀释后进行测定。此外, 为了保持测试的精确性, 应当定期用标准溶液对曲线进行校正。

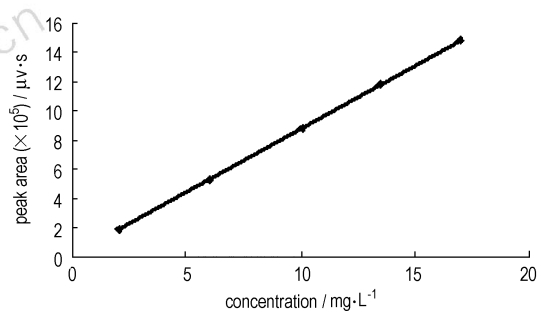


图 2 RDX/乙腈溶液标准曲线

Fig. 2 Standard curves of RDX/acetoneitrile solutions

2.3.3 实验数据处理

溶解度 S 定义为 100 g 熔融 DNAN 所能溶解 RDX 的质量。

$$S = 100 \times m_1 / (m_2 - m_1) \quad (1)$$

$$m_1 = A \times V \quad (2)$$

由(1)、(2)式得,溶解度 S 与 RDX 分析浓度 A 之间的关系为: $S = 100 \times AV / (m_2 - AV)$

式中, m_1 为样品中 RDX 的质量, g; m_2 为样品的取样质量, g; A 为 RDX 分析浓度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; V 为样品定容体积, mL。样品的取样质量 m_2 和定容体积 V 已知, 因此, 只需测定出样品溶液中 RDX 的浓度 A , 便可以换算出 RDX 在 DNAN 中的溶解度 S , g。

3 结果与讨论

3.1 RDX 粒径对溶解度的影响

考察了粒径为 $5 \mu\text{m}$ 和 $100 \mu\text{m}$ 的 RDX 颗粒对溶解度的影响。体系温度设定为 $95 \text{ }^\circ\text{C}$, 间隔 5 min 的时间取样, 液相色谱的分析结果表明, 体系温度和取样时间相同的情况下, 测得粗、细颗粒 RDX 在熔药中的溶解度均为 $(10.1 \pm 0.2) \text{ g}$ 。说明 RDX 颗粒的大小对溶解度几乎不影响, 分析认为 RDX 颗粒在 DNAN/MNA 体系溶液中的溶解平衡速度比较快, $5 \mu\text{m}$ 与 $100 \mu\text{m}$ 颗粒状的 RDX 在熔药中几乎同时达到了饱和状态, 但考虑 RDX 粗颗粒相对细颗粒在溶液中沉降速度快一些, 有利于在溶解平衡后取样的准确性和一致性。

3.2 平衡时间的确定

平衡时间是 RDX 溶解并均匀分布于 DNAN/MNA 熔融体系所需的时间。平衡时间太短, 不利于体系的固液平衡, 影响测试结果的准确性。升温时, 沉降于恒温器底部的 RDX 溶解后, 如时间过短, RDX 溶解的部分溶液并未完全扩散均匀, 将会导致测定值偏低; 降温时, 冷却生成的细小 RDX 结晶来不及沉降至溶液底部, 将导致测定值偏高。平衡时间过长, 则会延长试验周期, 增加试验成本。此外, DNAN 有一定的呼吸粘膜表面刺激毒性^[14-15], 长时间暴露在 DNAN 蒸汽环境中, 对实验人员的健康十分不利。

考察了平衡时间对 RDX 在 DNAN/MNA 溶液中溶解度的影响。根据初步判断, 在溶解初期, RDX 在 DNAN/MNA 中溶解度变化较快, 在达到一定时间后逐渐趋于平衡状态, 所以在本溶解度试验中, 前六个取样点的取样间隔时间为 5 min , 以后的取样点间隔时间为 $10 \sim 20 \text{ min}$, 整个取样过程历时 1 h 。液相色谱分析测试结果如图 3 所示 (系统误差为 1.4% , $n=9$)。从图 3 中可知在温度保持不变的条件下, 取样时间大于 5 min 时, 平衡时间对 RDX 在溶液中的溶解度影响不大, 分析认为一方面 RDX 在 DNAN/MNA 体系中溶解较快, 能够在较短时间内达到固-液平衡状态;

另一方面说明 DNAN 共熔体系的粘度可能较小, RDX 在其中的沉降速度较快, 不会因为 RDX 悬浮在熔液中, 取样时对溶解度的测定产生影响。综合考虑各方面影响因素, 在确保 RDX 在 DNAN/MNA 溶解体系中充分扩散、浓度均匀的情况下, 取样时间选取 30 min 为宜。

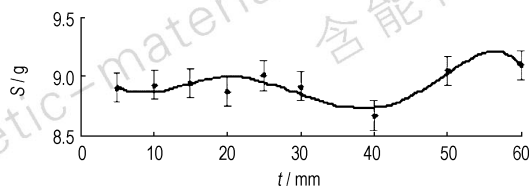


图 3 平衡时间与 RDX 在 DNAN/MNA 中的溶解度关系曲线
Fig. 3 Solubility of RDX in DNAN/MNA vs equilibration time

3.3 熔融体系温度对溶解度的影响

为利于 RDX 在饱和溶液中的快速沉降, 同时保证测试结果的准确性和一致性, 选取粗颗粒的 RDX, 体系平衡时间为 30 min ; 根据熔铸工艺温度需求, 拟分别在 $87, 89.1, 91.3, 93.2, 95.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 这五个温度点取平行样分析, 采用液相色谱分析方法, 每个温度点分析四次, 系统误差分别为 5.7% 、 2.1% 、 0.9% 、 0.5% 和 2.2% , 用 2.3.1 的公式换算后, RDX 在熔融的 DNAN/MNA 体系中的溶解度结果如图 4 所示。

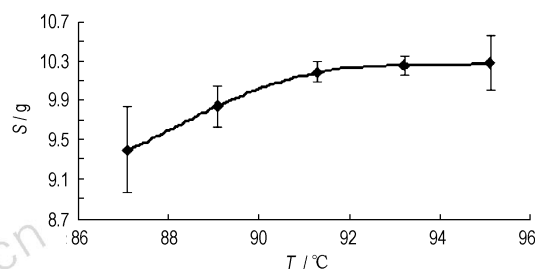


图 4 RDX 在 DNAN/MNA 中的溶解度随温度变化曲线
Fig. 4 Solubility of RDX in DNAN/MNA vs temperature

从图 4 可以看出, RDX 在 DNAN/MNA 中的溶解度随着温度的升高而增大, 在 $87 \sim 91.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间内, RDX 溶解度随着温度的升高而增大的幅度较大, 在 $91.3 \sim 95.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间内, 溶解度增加的幅度趋缓, 其最大的溶解度达 10.28 g , 是 RDX 在 TNT 中的溶解度的 2 倍多^[9]。如果 RDX 在液相载体如 TNT、DNAN/MNA 中溶解度较大时, 在凝固过程中 RDX 发生重结晶, 使得 RDX 晶体形状发生变化, 形成板状极不规则的结构, 造成悬浮体的粘度增大, 在铸装工艺过程中发现, RDX/TNT 的熔融体系使用时尤其在反复使用时, 粘度增加十分明显。说明该计算结果与实际结果一致。

4 结 论

(1) 建立了 RDX 浓度在 $2.050 \sim 17.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内的标准曲线, 在本文建立的液相色谱分析条件下, RDX 在测定浓度范围内线性关系良好, 回归方程为 $y = 86555x + 12727$, $R^2 = 0.9999$, $n = 5$ 。

(2) 用液相色谱法测定了一系列温度下 RDX 在 DNAN/MNA 低共熔体系中的溶解度, 并拟合出温度-溶解度关系曲线, 在试验范围内最大溶解度达到每 100 g DNAN/MNA 体系中溶解 10.28 g 的 RDX 炸药。

(3) RDX 在 DNAN 低共熔体系中溶解速度较快, 在时间、温度等因素相同的情况下, RDX 颗粒度大小对溶解度几乎没有影响。DNAN/MNA 低共熔体系粘度比较小, RDX 在熔液中沉降速度较快, 在其他因素相同的情况下, 平衡时间的长短对溶解度的影响较小。

参考文献:

- [1] Phil J. Davies and arthur provatas. characterisation of 2, 4-dinitroanisole; an ingredient for use in low sensitivity melt cast formulations. DSTO-TR-1904[R]. Defence Science and Technology Organisation (Australian).
- [2] John Niles, Daniel Doll. Development of a practical reduced sensitivity composition B replacement[C]//32th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001. 28-1~28-8.
- [3] 王浩, 王亲会, 黄文斌, 等. DNAN 降低 DNTF 冲击波感度研究[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 435-438.
WANG Hao, WANG Qin-hui, HUANG Wen-bing, et al. Shock Sensitivity of DNTF reduced by using DNAN[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Haineng Cailiao)*, 2010, 18(4): 435-438.
- [4] 张光全, 董海山. 2, 4-二硝基苯甲醚为基熔铸炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 604-609.
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Review on melt-castable explosives based on 2, 4-dinitroanisole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Haineng Cailiao)*, 2010, 18(5): 604-609.
- [5] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Highsmith Thomas K, et al. Reduced sensitivity melt-cast explosives: World Patent WO01/46092[P]. 2001.
- [6] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Allred Alan G, et al. Reduced sensitivity melt pourable TNT replacements: World Patent WO03/0002486[P]. 2003.
- [7] Doll Daniel W, Hanks Jami M, Allred Alan G, et al. Reduced sensitivity melt pourable Tritonal replacements: World Patent WO03/0002485[P]. 2003.
- [8] Fedoroff B T. Dictionary of explosives, ammunition and weapons (german section). Picatinny Arsenal Technical Report 2510 [R]. 1958.
- [9] 周怀德. 炸药精密装药技术[M].《强激光与离子束》杂志社, 1999.
- [10] 常俊芳, 刁莹. 黑索今在丙酮-水混合溶剂中介稳区的测定及关联[J]. 上海化工, 2011, 36(1): 18-22.
CHANG Junfang DIAO Ying. Measurement and correlation of RDX metastablezone in acetone-water mixture [J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2011, 36(1): 18-22.
- [11] 闻利群, 张树海. 黑索今炸药在超临界二氧化碳中溶解特性的实验研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 178-180.
WEN Li-qun, ZHANG Shu-hai. RDX's Solubility in supercritical-carbon dioxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Haineng Cailiao)*, 2006, 14(3): 178-180.
- [12] 娄忠良, 孟子晖, 孟文君, 等. 高效液相色谱法分离 TAT 和 TRAT[J]. 火炸药学报, 2010, 18(2): 226-228.
LOU Zhong-liang, MENG Zi-hui, MENG Wen-jun, et al. Separation of TAT and TRAT using HPLC[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 18(2): 226-228.
- [13] 刘永刚, 陈曙东, 罗顺火. 多组分炸药混合物中 CL-20 的高下液相色谱测定[J]. 化学研究与进展, 2000, 12(4): 446-448.
LIU Yong-gang, CHEN Shu-dong, LUO Shun-huo. An HPLC method for analysis of CL-20 in an explosive mixture[J]. *Chemical Research and Application*, 2000, 12(4): 446-448.
- [14] Dodd D E, McDougal J N. Recommendation of an occupational exposure level for PAX-21. AFRL-HE-WP-TR-2001-0103[R]. 2002.
- [15] Darol Dodd, Mike Ivankoe, Pamela Ferlazzo, et al. PAX-21 reduced sensitivity energetics toxicology [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS 2001), October 8-11, 2001, Cité Mondiale Bordeaux, France.

Solubility of RDX in Melting DNAN/MNA

LUO Guan¹, HUANG Hui¹, ZHANG Shuai², WANG Ping-sheng¹, CAI Zhong-zhan¹, ZHANG Yong¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Department of Physical Chemistry, School of Science, Beijing Institute of Technology, 100081, China)

Abstract: High performance liquid chromatography (HPLC) was employed to analysis the solubility of RDX in melting DNAN/MNA at the range of $87 \text{ }^\circ\text{C}$ to $95.3 \text{ }^\circ\text{C}$. The optimal chromatography conditions were as following: mobile phase is methanol/water = 6/4 (V/V), and flow rate $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, and wavelength of detector 254 nm, and injection volume $5.0 \text{ } \mu\text{L}$. The influence of particle size, equilibration time and temperature programming on solubility was studied. Under the optimum condition, the curve of the solubility of RDX in DNAN/MNA as a function of temperature was built. Results show that the solubility of RDX increases with increasing of the temperature.

Key words: analytical chemistry; RDX; 2,4-dinitroanisole(DNAN); N-methyl-4-nitroaniline(MNA); solubility; HPLC

CLC number: Tj55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.012