

文章编号: 1006-9941(2015)06-0537-06

粒度和温度对 RDX 溶解度的影响

刘杰, 杨青, 宋健, 姜炜, 李凤生

(南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 采用饱和溶液-溶剂蒸发法测试了平均粒径分别为 20 μm 、5 μm 、500 nm 和 100 nm 的黑索今(RDX)样品在乙酸乙酯、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇和去离子水 8 种溶剂中, 分别于 5、20、40、60 $^{\circ}\text{C}$ 下的溶解度。结果表明, 在相同的温度下, 同种粒度级别的 RDX 在去离子水中的溶解度最小, 在乙酸乙酯中的溶解度最大; 在乙醇中的溶解度大于在丙醇和丁醇中的溶解度; 在正丁醇中的溶解度大于在仲丁醇和异丁醇中的溶解度。在相同溶剂中, 在同一温度下, 随着粒度减小, RDX 溶解度增大。随着温度升高, 同种粒度级别的 RDX 的溶解度增大。

关键词: 黑索今(RDX); 粒度; 温度; 溶解度

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.006

1 引言

黑索今(RDX)是综合性能十分优异的单质炸药, 广泛应用在改性双基推进剂^[1-2]、发射药^[3]和分子粘结炸药(PBX)^[4-6]中。研究表明, 减小 RDX 的粒度能有效地降低其机械感度^[7-9], 尤其是当 RDX 纳米化后, 机械感度降低明显^[10-11]; 并且, 当炸药粒度减小后, 能量释放速率更快, 爆轰稳定性更好, 爆轰反应更完全^[12-13]。通常, 制备超细或者纳米炸药的方法有超临界流体法^[14-15]和溶剂/非溶剂重结晶法^[16-18], 然而这些方法产量较小, 产率较低。研究表明, 采用机械研磨法能够批量制备出纳米炸药^[11, 19]。然而, 制备的纳米炸药浆料在不同方法下干燥后, 具有不同的分散状态和粒度分布: 温度越高、分散体系溶解度越大, 干燥后样品的结块现象越严重、平均粒径越大、粒度分布范围越宽^[20]。并且, 当干燥好的纳米炸药遇到溶剂时, 会发生溶解-析出过程而变成微米级颗粒, 从而丧失纳米炸药的优异性能。

在制备 PBX 的过程中, 需对高分子粘结剂进行溶解, 常用到有机试剂如乙酸乙酯、乙醇, 而这些试剂可能会对 RDX, 尤其是超细 RDX 产生溶解, 使其重结晶长大而丧失自身特性。因此, 急需研究 RDX 在不同试

剂中的溶解度, 分析其溶解度随粒度和温度的变化规律, 通过控制外界条件有效地防止超细 RDX 在试剂中重结晶长大, 从而充分发挥超细炸药的性能, 使超细炸药尤其是纳米炸药更好地应用在火炸药配方中。

2 实验

2.1 材料和试剂

RDX, $d_{50} = 20 \mu\text{m}$, 甘肃银光化学工业集团有限公司生产; RDX, $d_{50} = 100 \text{ nm}$, 500 nm, 5 μm , 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心制备。

去离子水, 电导率 $\leq 2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇均为分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 乙酸乙酯, 分析纯, 上海中博化工有限公司。

2.2 仪器

S-4800 II 型扫描电子显微镜, Hitachi 公司; AB104-N 型电子天平, Mettler Toledo 公司; THD-0520 型低温恒温槽, 宁波天恒仪器厂; HH-2 型数显恒温水浴锅, 上海叶拓仪器仪表有限公司; AHX-863 型水浴烘箱, 南京理工大学机电厂; DZG-6050 型电热真空干燥箱, 上海培因实验仪器有限公司。

2.3 溶解度测试

将培养皿洗净后在 65 $^{\circ}\text{C}$ 水浴烘箱内干燥 48 h, 再将其置于 55 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱内恒温 24 h, 称量其质量 m_0 。取 5 g RDX 粉末和 60 g 试剂加入三角烧瓶中, 在超声作用下使样品充分分散在试剂中; 之后将烧

收稿日期: 2014-05-21; 修回日期: 2014-08-13

基金项目: 国家自然科学基金(51206081)

作者简介: 刘杰(1987-), 男, 博士研究生, 从事微纳米含能材料的制备及应用方面的研究。e-mail: jie_liu1987@163.com

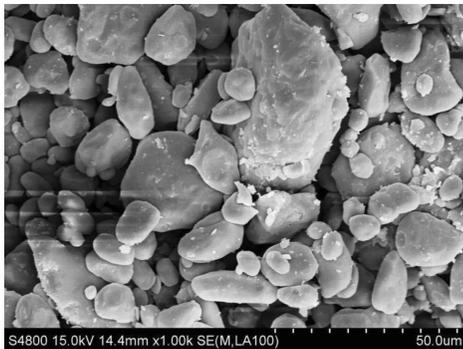
瓶置于 60 °C 水浴锅内恒温 72 h, 得到 RDX 的饱和溶液(上清液); 迅速取上清液 10 g 加入培养皿中并放入 65 °C 水浴烘箱内干燥 48 h, 再将其置于 55 °C 真空干燥箱内恒温 24 h, 使溶剂完全蒸发, 称量培养皿的质量 m_1 , 则溶解的 RDX 的质量 $m = m_1 - m_0$, RDX 在该温度该溶剂中的溶解度 $S = 100m / (10 - m)$ 。

将三角烧瓶依次放置在 40, 20, 5 °C 水浴内, 重复上述步骤, 得到 RDX 在不同温度下的溶解度。若测得的溶解度小于 0.0030 g, 考虑到测量误差, 记为该样品在该条件下不溶, 溶解度记为“0”。

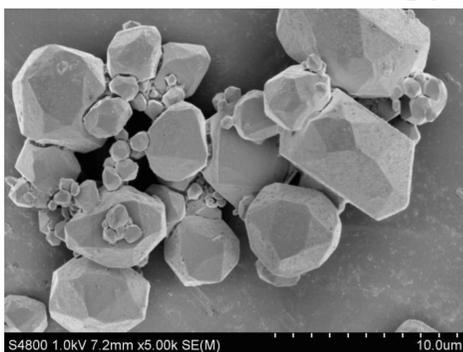
3 结果与讨论

3.1 不同粒度级别的 RDX 的 SEM 照片

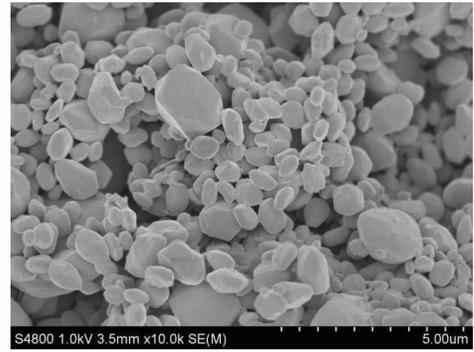
4 种不同粒度的 RDX 的 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可知, 平均粒径为 20 μm 的 RDX 粒度分布很不均匀, 有的颗粒处于亚微米级, 有的颗粒大于 50 μm ; 当平均粒径为 5 μm 时, RDX 颗粒基本在 1 ~ 10 μm 之间, 呈不规则的多面体形; 当平均粒径为 500 nm 时, RDX 颗粒大小比较均匀, 基本都在 1.5 μm 以下, 且形状比较规则; 平均粒径为 100 nm 的 RDX 样品, 其颗粒大小均匀, 形状规则, 呈类球形。



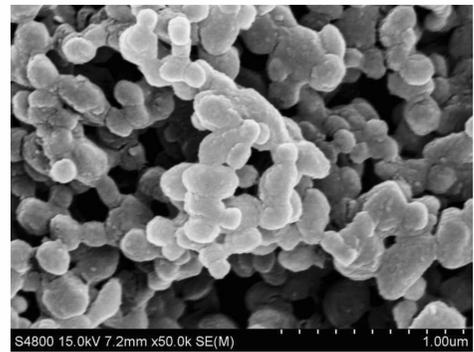
a. $d_{50} = 20 \mu\text{m}$



b. $d_{50} = 5 \mu\text{m}$



c. $d_{50} = 500 \text{ nm}$



d. $d_{50} = 100 \text{ nm}$

图 1 不同粒度 RDX 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of RDX with different particle size

3.2 不同粒度级别的 RDX 的溶解度

在乙酸乙酯、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇和去离子水 8 种溶剂中, 平均粒径分别为 20 μm 、5 μm 、500 nm、100 nm 的 RDX 样品在 5, 20, 40, 60 °C 下的溶解度见表 1 ~ 表 4。

由表 1 ~ 表 4 可知, 在相同温度下, 同种粒度级别的 RDX 样品在去离子水中的溶解度最小, 在乙酸乙酯中的溶解度最大, 在乙醇中的溶解度大于在丙醇和丁

表 1 平均粒径为 20 μm 的 RDX 在 8 种溶剂中于不同温度下的溶解度

Table 1 Solubility of RDX with an average size of 20 μm in the 8 solvents under various temperatures g

solvent	T/°C			
	5	20	40	60
ethyl acetate	0.7754	1.5633	2.5314	3.8591
ethanol	0.0266	0.0937	0.2104	0.4537
propyl alcohol	0.0137	0.0662	0.1524	0.3267
isopropanol	0.0104	0.0484	0.1287	0.2893
<i>n</i> -butyl alcohol	0.0101	0.0373	0.1148	0.2728
sec-butyl alcohol	0.0087	0.0285	0.0881	0.2333
isobutanol	0.0062	0.0219	0.0561	0.1658
de-ionized water	0	0	0	0.0063

表 2 平均粒径为 5 μm 的 RDX 在 8 种溶剂中于不同温度下的溶解度

Table 2 Solubility of RDX with an average size of 5 μm in the 8 solvents under various temperatures g

solvent	T/°C			
	5	20	40	60
ethyl acetate	0.9811	2.0522	3.2467	4.6538
ethanol	0.0568	0.1193	0.2314	0.4872
propyl alcohol	0.0247	0.0858	0.1716	0.3892
isopropanol	0.0242	0.0701	0.1514	0.3192
n-butyl alcohol	0.0169	0.0556	0.1259	0.2993
sec-butyl alcohol	0.0125	0.0471	0.1055	0.2681
isobutanol	0.0081	0.0306	0.0713	0.1995
deionized water	0	0	0.0054	0.0112

表 3 平均粒径为 500 nm 的 RDX 在 8 种溶剂中于不同温度下的溶解度

Table 3 Solubility of RDX with an average size of 500 nm in the 8 solvents under various temperatures g

solvent	T/°C			
	5	20	40	60
ethyl acetate	1.1311	2.2542	3.7681	5.2758
ethanol	0.0965	0.1797	0.3016	0.5972
propyl alcohol	0.0447	0.1458	0.2614	0.5079
isopropanol	0.0365	0.1101	0.2115	0.4158
n-butyl alcohol	0.0259	0.0854	0.1783	0.3743
sec-butyl alcohol	0.0219	0.0696	0.1272	0.3267
isobutanol	0.0152	0.0486	0.0914	0.2568
deionized water	0	0.0093	0.0254	0.0415

表 4 平均粒径为 100 nm 的 RDX 在 8 种溶剂中于不同温度下的溶解度

Table 4 Solubility of RDX with an average size of 100 nm in the 8 solvents under various temperatures g

solvent	T/°C			
	5	20	40	60
ethyl acetate	1.4811	2.6322	4.2564	6.6785
ethanol	0.1383	0.2309	0.3944	0.7547
propyl alcohol	0.0711	0.1981	0.3345	0.6204
isopropanol	0.0512	0.1677	0.2941	0.5401
n-butyl alcohol	0.0407	0.1376	0.2544	0.4997
sec-butyl alcohol	0.0362	0.1095	0.2106	0.4368
isobutanol	0.0282	0.0687	0.1569	0.3496
deionized water	0.0107	0.0192	0.0436	0.0673

醇中的溶解度,并且在正丁醇中的溶解度比在仲丁醇和异丁醇中的溶解度大;在相同试剂中,RDX 的溶解度随着温度升高、粒度减小而增大。

3.3 不同粒度级别的 RDX 的溶解度曲线及溶解度差异原因分析

不同粒度级别的 RDX 在乙酸乙酯、乙醇、正丁醇

和去离子水中的溶解度曲线如图 2 所示。

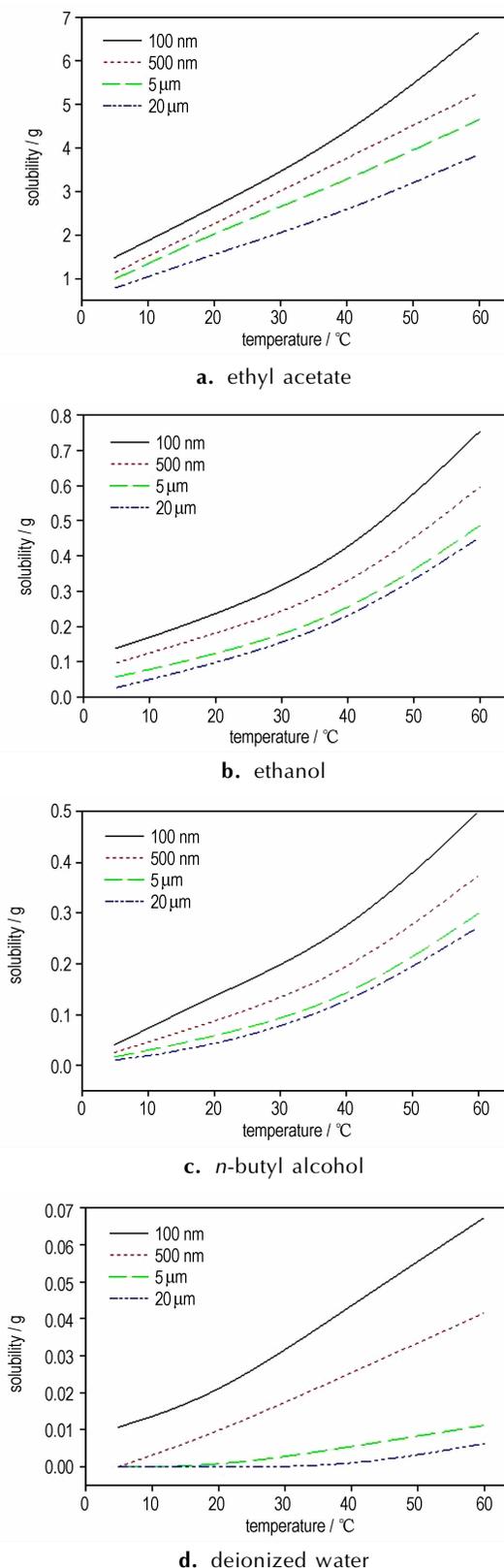


图 2 不同粒度 RDX 在不同试剂中的溶解度曲线
Fig.2 Solubility curves of RDX with different particle size in different solvents

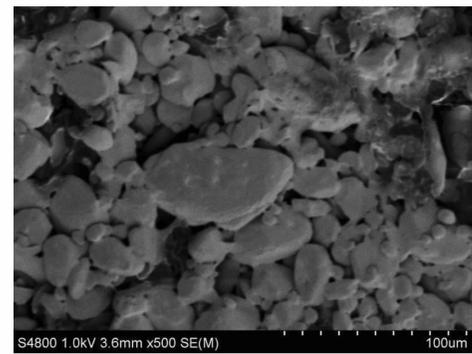
由图 2 可知, RDX 在乙酸乙酯中的溶解度为千毫克量级, 在乙醇和正丁醇中的溶解度处于百毫克量级, 在去离子水中的溶解度又处于十毫克量级。在各种试剂中, 微米级 RDX 的溶解度比较接近, 比亚微米 (500 nm)、尤其是纳米 (100 nm) 级样品的溶解度小很多; 并且, 溶解度曲线的斜率随着温度的升高而增大, 尤其当粒度进入亚微米级后, 随着粒度减小, 曲线斜率迅速增大, 说明温度越高、粒度越小, 溶解度越大, 变化也越快。

RDX 是非极性有机化合物, 根据相似相溶原理, 当试剂分子的结构、极性、组成等与 RDX 相似或相近时, 其对 RDX 的溶解性较好, 表现为 RDX 的溶解度较大。水是极性很强的无机化合物, 且分子结构和组成与 RDX 相差很大, 根据相似相容原理, 其对 RDX 的溶解性很小。乙醇、丙醇和丁醇均为极性化合物, 它们的分子结构和组成与 RDX 相差较大, 因而对 RDX 的溶解性较小; 由于它们的极性相差不大, 并且结构比较相近, 因此对 RDX 的溶解性比较接近; 然而, 由于低级醇的密度较高级醇小, 分子间的“空间容量”较大, 表现为对 RDX 的溶解性较大; 由于非正碳醇的空间位阻效应, 使得它们对 RDX 的溶解性比正碳醇小。乙酸乙酯的极性最弱, 并且分子中含有 C=O 键, 与 RDX 分子结构中的 N=O 键相似, 因而它对 RDX 的溶解性最大。

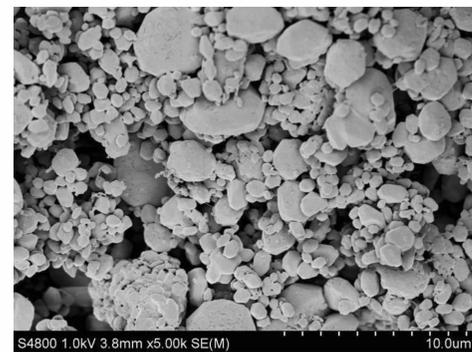
随着温度升高, 试剂分子的热运动会加剧, RDX 分子的活性也会升高; 随着 RDX 颗粒粒度减小, 其表面分子所占的百分比增大, 比表面积和表面能增大, 内部分子对外部分子的束缚作用减弱, 表面分子更容易脱离颗粒被试剂溶解, 并且溶剂分子也更容易进入到 RDX 颗粒内部, 加剧其溶解; 当颗粒进入亚微米级后, 随着粒度进一步减小, 表面分子所占百分比迅速增大, 内部分子的束缚作用迅速减弱, RDX 的溶解度也迅速增大, 并且, 由于表面分子溶解所导致的颗粒变小趋势也越明显, 使得颗粒表面分子所占百分比进一步增大, 加剧自身溶解。因此, RDX 的溶解度会随着温度升高、粒度减小而增大。

3.4 100 nm RDX 样品在不同试剂中干燥后的 SEM 照片

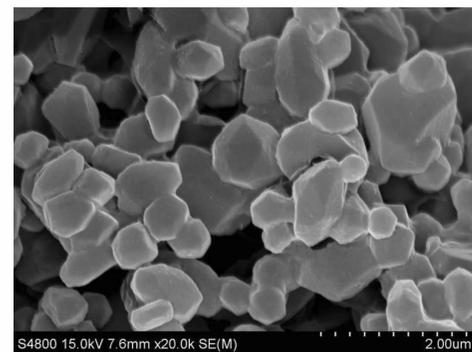
将平均粒径为 100 nm 的 RDX 样品分别与对其溶解性差异比较明显的 4 种溶剂即乙酸乙酯、乙醇、正丁醇和去离子水混合均匀, 在 60 °C 下干燥后的 SEM 照片如图 3 所示。



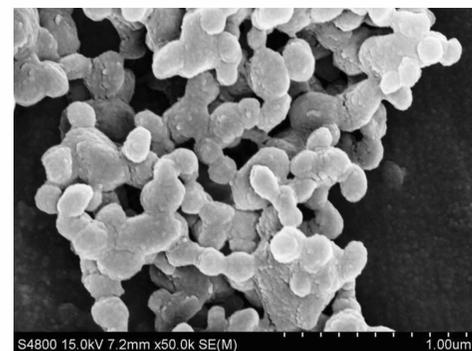
a. ethyl acetate



b. ethanol



c. *n*-butyl alcohol



d. deionized water

图 3 平均粒径为 100 nm 的 RDX 在不同试剂中干燥后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of RDX with an average size of 100 nm dried in different solvents

由图 3 可知, 纳米 RDX 与不同试剂混匀干燥后的颗粒大小和形貌各不相同。在乙酸乙酯中干燥后, RDX 平均粒径在 20 μm 左右, 颗粒大小很不均匀、粒度分布范围很宽、形状很不规则; 在乙醇中干燥后, RDX 平均粒径在 2 μm 左右, 颗粒大小不均匀、粒度分布范围较宽、形状不规则; 在正丁醇中干燥后, RDX 平均粒径在 600 nm 左右, 颗粒大小比较均匀、粒度分布范围较窄、形状比较规则; 在去离子水中干燥后, RDX 基本在 100 ~ 200 nm 之间, 颗粒大小均匀、呈规则的类型球形。在一定条件下, 试剂对样品的溶解度越大, 样品发生重结晶析出的趋势越大, 因而纳米 RDX 干燥后平均粒度越大、颗粒分布范围越宽、形状越不规则; 溶解度越小, 样品发生重结晶析出的趋势越小, 因而纳米 RDX 干燥后平均粒度越小、粒度分布范围越窄、形状越规则。

4 结 论

(1) 温度越高, 粒度越小, RDX 在乙酸乙酯、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇和去离子水 8 种溶剂中的溶解度越大, 且溶解度变化率越大;

(2) 纳米 RDX 样品在乙酸乙酯、乙醇、正丁醇和去离子水 4 种试剂中烘干后粒度和形状各不相同: 溶解度越大, 干燥后平均粒度越大、颗粒分布范围越宽、形状越不规则; 溶解度越小, 干燥后平均粒度越小、粒度分布范围越窄、形状越规则。

参考文献:

- [1] Zhang W, Fan X Z, Wei H J, et al. Application of nitramines coated with nitrocellulose in minimum signature isocyanate-cured propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(4): 279-285.
- [2] Luman J R, Wehrman B, Kuo K K, et al. Development and characterization of high performance solid propellants containing nano-sized energetic ingredients[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2089-2096.
- [3] Damse R S, Singh A, Singh H. High energy propellants for advanced gun ammunition based on RDX, GAP and TAGN compositions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(1): 52-60.
- [4] Yan Q L, Zeman S, Elbeih A. Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives (PBXs)[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537: 1-12.
- [5] Mounir J, Hakima A R, Xavier L L, et al. Atomistic studies of RDX and FOX-7 -based plastic-bonded explosives: molecular dynamics simulation [J]. *Procedia Computer Science*, 2011, 4: 1177-1185.
- [6] Adapaka S K, Vepakomma B R, Rabindra K S, et al. Evaluation of plastic bonded explosive (PBX) formulations based on RDX, aluminum, and HTPB for underwater applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 359-364.
- [7] Song X L, Li F S. Dependence of particle size and size distribution on mechanical sensitivity and thermal stability of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine [J]. *Defence Science Journal*, 2009, 59(1): 37-42.
- [8] 宋小兰, 李凤生, 张景林, 等. 粒度和形貌及粒度分布对 RDX 安全和热分解性能的影响[J]. *固体火箭技术*, 2008, 31(2): 168-172.
SONG Xiao-lan, LI Feng-sheng, ZHANG Jing-lin, et al. Influence of particle size, morphology and size distribution on the safety and thermal decomposition properties of RDX [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(2): 168-172.
- [9] 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 and Propellants*, 2004, 27(2): 7-9.
- [10] Wang Y, Jiang W, Song D, et al. A feature on ensuring safety of superfine explosives The similar thermolysis characteristics between micro and nano nitroamines [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 111(1): 85-92.
- [11] 刘杰, 王龙祥, 李青, 等. Preparation and characterization of insensitive nano RDX [J]. *火炸药学报*, 2012, 35(6): 46-50.
LIU Jie, WANG Long-xiang, LI Qing, et al. Preparation and characterization of insensitive nano RDX [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(6): 46-50.
- [12] 杨斌林, 陈荣义, 曹晓宏. RDX 炸药粒度对其爆轰性能的影响 [J]. *火工品*, 2004(3): 50-53.
YANG Bin-lin, CHEN Rong-yi, CAO Xiao-hong. Influence of particle size of RDX on the detonation properties [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2004(3): 50-53.
- [13] 刘玉存, 王作山, 柴涛, 等. HMX 粒度及其级配对接性粘结炸药冲击波感度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, et al. Influence of HMX particle size and gradation on the shock sensitivity and output of a PBX explosive [J]. *Acta Armamentarii*, 2000, 21(4): 357-360.
- [14] Stepanov V, Krasnoperov L N, Elkina I B, et al. Production of nanocrystalline RDX by rapid expansion of supercritical solutions [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30(3): 178-183.
- [15] Bayat Y, Pourmortazavi S M, Iravani H, et al. Statistical optimization of supercritical carbon dioxide antisolvent process for preparation of HMX nanoparticles [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 72: 248-254.
- [16] 张永旭, 吕春绪, 刘大斌. 重结晶法制备纳米 RDX [J]. *火炸药学报*, 2005, 28(1): 49-51.
ZHANG Yong-xu, Lü Chun-xu, LIU Da-bin. Preparation of RDX microcrystals with nanometer size by recrystallization [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(1): 49-51.
- [17] Zhang Y X, Liu D B, Lu C X. Preparation and characterization of reticular nano-HMX [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 438-441.
- [18] Bayat Y, Zeynali V. Preparation and characterization of nano-CL-20 explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(4): 281-291.
- [19] 刘杰, 姜炜, 李凤生, 等. 纳米级奥克托今的制备及性能研究

[J]. 兵工学报, 2013, 34(2): 174-180.

LIU Jie, JIANG Wei, LI Feng-sheng, et al. Preparation and study on nano octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine

[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(2): 174-180.

[20] Liu J, Jiang W, Li F S, et al. Effect of drying conditions on the particle size, dispersion state, and mechanical sensitivities of nano HMX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 30-39.

Effects of Particle Size and Temperature on Solubility of RDX

LIU Jie, YANG Qing, SONG Jian, JIANG Wei, LI Feng-sheng

(National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The solubility of RDX with average particle size of 20 μm , 5 μm , 500 nm and 100 nm in the 8 solvents including the ethyl acetate, ethanol, propyl alcohol, isopropanol, *n*-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, isobutanol and deionized water at 5, 20, 40 $^{\circ}\text{C}$ and 60 $^{\circ}\text{C}$ respectively were measured by the evaporation method of the solvent in the saturated solution. Results show that the solubility of RDX with the same granularity level is lowest in the deionized water and highest in the ethyl acetate. The solubility in ethanol is higher than that in propyl alcohol and butyl alcohol. The solubility in *n*-butyl alcohol is higher than that in sec-butyl alcohol and isobutanol. In same solvent, the solubility of RDX at the same temperature increases with decreasing of the particle size. The solubility of RDX with same granularity level increases with the increasing of temperature.

Key words: RDX; particle size; temperature; solubility

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.006



《含能材料》高效毁伤弹药专栏征稿

高效毁伤弹药以“利用最小化成本获得最大化效果”为目标,对含能材料的性能和能量提出了更高的要求。为进一步促进高效毁伤弹药及其技术的研究,本刊将于2015年增设高效毁伤弹药专栏,内容涉及(1)传统含能材料的优化和改进以及先进含能材料的开发和应用,包括:传统含能材料合成、制造、处理和应用的新技术,新的CHON含能材料的开发和应用,金属化炸药,非传统概念炸药(如燃料空气炸药、温压炸药),高能量密度材料;(2)含能材料能量的控制输出研究,包括:能量输出增强(如组合装药),能量输出聚焦/定向,能量输出模式可控(如多模装药),能量输出范围可控(如低附带毁伤炸药)。欢迎广大学者投稿,来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部