

文章编号: 1006-9941(2008)03-0258-04

## 高纯纳米 HNS 的制备与表征

王晶禹<sup>1</sup>, 黄浩<sup>1</sup>, 王培勇<sup>1</sup>, 陈健<sup>1</sup>, 刘红妮<sup>2</sup>

(1. 中北大学国防重点学科实验室, 山西 太原 030051;

2. 西安近代化学研究所四部, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 采用溶液急冷重结晶和溶剂非溶剂重结晶相结合的方法得到了 2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS)高纯纳米颗粒。经过纳米化后,HNS 的颗粒形貌更为圆滑,粒度分布处于 58.9~231.6 nm 之间,纯度由 90.1% 提高到 99.44%,比表面积为  $19.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。撞击感度测试表明,纳米 HNS 的撞击感度较之原料 HNS 有所降低,冲击片感度提高。

**关键词:** 有机化学; 纳米炸药; 2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS); 高纯度; 溶剂反溶剂法

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

炸药的感度与其化学和物理特性紧密相关。合成新炸药、改变已有炸药的物理特性是提高其性能、降低其感度的两种基本方法。改变炸药的物理特性包括改变炸药的晶体尺寸、形状、相貌、纯度、夹杂物、内部和外部缺陷以及晶粒间的空洞的微结构等。在减小炸药晶体颗粒尺寸的探索中,纳米尺寸炸药的制备引起了众多科学家和工程人员的兴趣。美国许多研究者通过溶胶凝胶法制备了纳米 RDX, AP 等复合炸药粒子<sup>[1-3]</sup>; 俄罗斯国家科学院用蒸发冷凝法制备了纳米 RDX、AN 和 HMX<sup>[4]</sup>; Stepanov 等<sup>[5]</sup>采用超临界快速膨胀法(RESS)制备出了平均粒径小于 100 nm 的 RDX; Lim 等<sup>[6]</sup>采用超临界反溶剂(SAS)方法液体批次操作模式得到了平均粒径小于 100 nm 的 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)炸药微粉。杨光成等<sup>[7-8]</sup>通过自制结晶设备制备了纳米 TATB 和纳米 NTO。

2,2',4,4',6,6'-六硝基芪(HNS)炸药是一种热稳定性很好的钝感高能炸药。超细的 HNS 对短脉冲冲击波敏感,高比表面积、高纯度和形貌稳定的超细 HNS 应用于现代冲击片雷管时,能够提供稳定的阈值能量起爆。国内外对 HNS 的超细化做了很多的工作<sup>[9-14]</sup>,但以微米或亚微米粒度研究较多,纳米粒度研究较少。由于残留的溶剂等可能对 HNS 的长贮性能及形貌等都有很大的影响,因此在减小 HNS 颗粒尺寸及其分布的同时,提高 HNS 的纯度是关键。本实验采用溶剂反溶剂重结晶方法,借助流体微观剪切力得到了高纯纳米级 HNS,并对其进行了相应的表征。

### 2 实验

#### 2.1 主要原料与仪器

原料: HNS 原样,由 204 所合成;二甲基甲酰胺(DMF),由天津天大试剂厂提供;蒸馏水,自制。

仪器: 恒温油浴装置,精度为  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 重结晶细化及后处理设备; HITACHI S-4700 型冷场发射扫描电子显微镜; 美国 Brookhaven 90PLUS 激光粒度分析仪; HP1100 高效液相色谱仪; ZXF-06 型比表面积自动吸附仪。

#### 2.2 HNS 的纯化

在进行 HNS 的纳米化之前,需对其进行纯化。步骤如下: 将 10 g 粗颗粒 HNS 加入到 100 mL DMF 中,在  $125 \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下回流 60 min 后,在冰水浴中快速冷却,过滤,分别用 30 mL 甲醇清洗两次,再用 30 mL 甲醇搅拌两次,用 20 mL 甲醇洗涤抽干,之后用去离子水清洗 2~3 次,将所得沉淀烘干,得到纯度为 99.9% 的 HNS 干粉,纯化得率约为 88% 左右。

#### 2.3 溶剂-非溶剂法制备纳米六硝基芪过程

实验表明: HNS 能溶于 DMF、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砷(DMSO)、乙腈等有机溶剂,但 DMF 是 HNS 的最佳溶剂<sup>[13]</sup>。

高纯纳米 HNS 制备工艺流程如图 1 所示。将经过纯化的 HNS 的 DMF 饱和溶液加入溶液溶解室中,在泵 2 的作用下与经由泵 4 的高速水射流混合后,HNS 以极快的速度重结晶,含有 HNS 晶体的炸药-水-溶液悬浮液经过滤、洗涤、冷冻真空干燥,得到高纯纳米 HNS 微粉。

#### 2.4 性能表征

撞击感度试验按 GJB 2178.2A 采用 12 型落锤仪,测试条件为: 落锤质量  $(5000 \pm 5) \text{ g}$ ,药量  $(35 \pm 1) \text{ mg}$ ; 温度:  $10 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 相对湿度:  $\leq 70\%$ 。冲击片起爆感

收稿日期: 2007-09-28; 修回日期: 2008-01-02

作者简介: 王晶禹(1967-),教授,博士,从事含能材料超细化与造型粉技术研究。e-mail: wangjingyu1967@163.com

度试验采用自制设备,实验条件:冲击片材料为聚酰亚胺,尺寸为  $1\text{ mm} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ ;炮筒材料为蓝宝石,尺寸为  $1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ;反射片为玻璃,药量  $2\text{ mg}$ 。

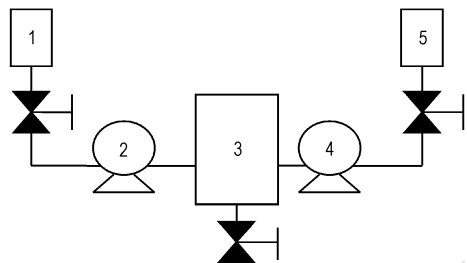


图1 高纯纳米 HNS 制备工艺示意图

1—溶液室, 2—泵, 3—晶体沉淀室, 4—泵, 5—纯净水室

Fig. 1 Sketch diagram of high purity nano HNS preparation process

1—solvent chamber, 2—pump, 3—crystal precipitation chamber, 4—pump, 5—purified water chamber

### 3 结果与讨论

#### 3.1 高纯纳米 HNS 的制备机理

溶剂-非溶剂法是制备超细单质炸药最为常用、有效的方法,其以结晶化学为基础。包括两个过程:晶核生成和晶体成长。超声波、微观剪切力等外界条件对于炸药重结晶过程中的晶体形貌和颗粒尺寸及分布有很大影响,在制备高纯纳米 HNS 的过程中,将溶有 HNS 的 DMF 饱和溶液在泵的驱动下,与高速水射流(流量比为  $2\text{ mL} \cdot \text{s}^{-1} : 10\text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ )在经特殊处理的晶体沉淀室中强力碰撞,利用碰撞过程中的流体微观剪切力以及强大的湍流度将快速接触的流体以微尺寸薄片层状的形式分散<sup>[15]</sup>,在这一极短的碰撞时间里, HNS 的 DMF 溶液与水很快便形成过饱和溶液, HNS 快速沉淀析出。析出的沉淀结晶体经过滤、洗涤、冷冻干燥后便得到高纯纳米 HNS,得率约为 80%。

#### 3.2 粒度及粒度分布

纳米 HNS 的粒度及粒度分布测试以蒸馏水为分散介质,在超声波环境下振荡 20 s,采用美国 Brookhaven 90PLUS 激光粒度分析仪进行分析,分析结果见表 1 和图 2 所示。分析结果表明,溶剂-反溶剂重结晶后的 HNS 颗粒中位径  $d_{50}$  为  $86.1\text{ nm}$ ,粒度分布为  $58.9 \sim 231.6\text{ nm}$ 之间,呈双峰分布,其主要原因是由于颗粒纳米化后比表面积迅速增大,颗粒更加容易团聚。

#### 3.3 形貌表征

为证明本研究所采用的重结晶方法对于 HNS 粒度及其形貌的控制,运用 S-4700 冷场发射扫描电镜分别对原料 HNS 和重结晶纳米化后的 HNS 的形貌和局

部粒度分布进行了分析,图 3a 为原料 HNS 的扫描电镜照片,图 3b 为纳米 HNS 的扫描电镜照片。

从图 3 可以看出,原料 HNS 为棱角比较分明的薄片状晶体,颗粒尺寸在  $50\text{ }\mu\text{m}$  左右,且粒度分布范围较宽,而重结晶细化的 HNS 形貌的粒子形貌大为改观,棱角大部分被去除,球形化状较为明显,且粒度分布范围较窄,大部分粒子处于  $100\text{ nm}$  以下,粉末的比表面积为  $19.27\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

#### 3.4 纯度分析

纯度分析运用高效液相色谱仪,依据美军标 MIL-E-82903,采用归一法,计算各峰峰面积的所占百分比。原料 HNS、纯化 HNS 与纳米 HNS 的纯度分析图谱如图 4 所示。经分析,原料 HNS 的纯度为 90.1%,纯化后的 HNS 的纯度为 99.9%,纳米 HNS 的纯度为 99.44%。在 HPLC 图谱中,第 1 个与第 3 个峰为样品中所含溶剂峰与杂质峰,第 2 个峰为 HNS 的峰。由图 4 可知经过纳米化后的 HNS,其杂质峰大多消除,而残留溶剂也较少。

表 1 纳米 HNS 的粒度及粒度分布数据

Table 1 Data for particle size and particle size distribution of nano HNS

$d$ /nm	$G(d)$ /%	$C(d)$ /%	$d$ /nm	$G(d)$ /%	$C(d)$ /%	$d$ /nm	$G(d)$ /%	$C(d)$ /%
58.9	29	7	96.4	0	86	157.8	0	86
62.2	74	25	101.8	0	86	166.7	0	86
65.7	100	49	107.6	0	86	176.1	6	88
69.4	89	70	113.6	0	86	186.0	13	91
73.3	48	82	120.0	0	86	196.5	17	95
77.4	17	86	126.8	0	86	207.6	13	98
81.8	0	86	133.9	0	86	219.3	6	100
86.4	0	86	141.5	0	86	231.6	1	100
91.2	0	86	149.4	0	86	-	-	-

Note:  $G(d)$ , particle light scattering relative intensity which its particle size is  $d$ ;  $C(d)$ , particle accumulation which its particle size is less than  $d$ .

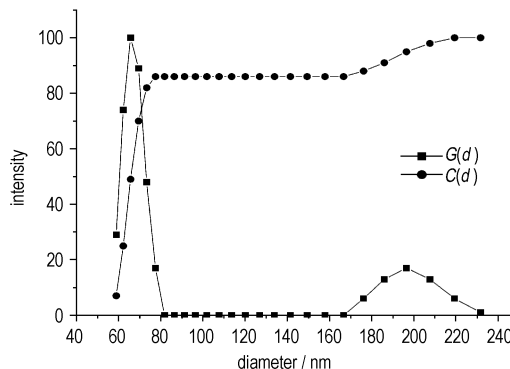
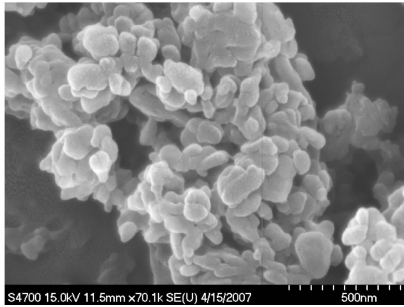


图 2 纳米 HNS 的粒度及粒度分布图

Fig. 2 Curves of particle size and particle size distribution of nano HNS



a. SEM photograph of raw HNS



b. SEM photograph of nano HNS

图3 HNS的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photographs of HNS

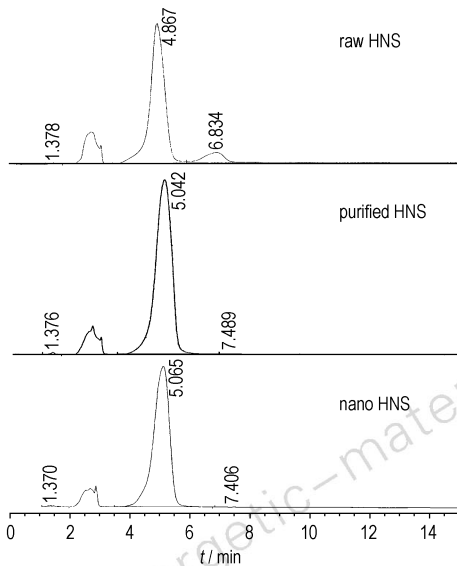


图4 HNS的HPLC图谱

Fig. 4 HPLC spectra of HNS

### 3.5 感度测试

为研究纳米化后的HNS的性能,分别对原料HNS与纳米HNS进行撞击感度与冲击片感度测试。HNS的撞击感度结果以及冲击片起爆性能数据见表2。由表2可知,纳米HNS的撞击感度特性落高 $H_{50}$ 比原料HNS提高了5.41 cm,冲击片起爆感度为0.29 J。

表2 感度测试结果

Table 2 Test results of sensitivity for raw and nano HNS

samples	$H_{50}$ /cm	minimum initiation energy /J
raw HNS (original sample)	$19.28 \pm 0.08$	1.1
nano HNS	$24.69 \pm 0.12$	0.29

当前有关炸药起爆过程的理论大都认为起爆是由于压缩的情况下在炸药内局部“热点(hot spots)”的形成而导致的<sup>[16]</sup>。晶间以及晶间空洞的绝热压缩可能导致热点的形成,其它内部缺陷如晶体混乱也会形成热点<sup>[5]</sup>。纳米HNS表面良好、结构完整、缺陷较少、成分均匀、导热性能优异,在其内部不易形成局部的热点;纳米HNS的比表面积增长迅速,晶粒的表面能高,晶体多团聚,当炸药受外界冲击载荷作用时,晶粒团聚体的破散会消耗一部分能量,减弱炸药的受撞击力强度的同时,撞击作用力沿晶粒表面迅速传递,单位表面承受的作用力减少,使其内部更不易形成活性中心即热点,降低了撞击感度。纳米HNS炸药具有较大的比表面积,有利于爆炸反应的发生和传播,爆轰成长容易,因而,纳米HNS炸药的高压短脉冲起爆感度要高于普通粉体炸药。

## 4 结论

以DMF为溶剂,对原料HNS进行蒸馏、快速冷却重结晶以及洗涤等提纯HNS。对提纯后的HNS,采用DMF(溶剂)与蒸馏水(反溶剂)重结晶方法,运用自行研制的设备得到了平均粒径为86.1 nm的HNS,比表面积为 $19.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。HPLC分析表明纳米HNS纯度为99.44%,撞击感度为24.69 cm,冲击片起爆感度为0.29 J。

致谢:谨以此文献给张景林教授70岁生日,感谢您对本研究的指导。

### 参考文献:

- [1] Tillotson T M, Hrubesh L H, Fox G L. Sol-gel processing of energetic materials [C] // 5th International Symposium on Aerogels. Montpellier, September, 1997. 8-10.
- [2] Simpson R L, Tillotson T M, Hrubesh L. Nanostructured energetic materials derived from sol-gel chemistry [C] // 31st Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe, 2000.
- [3] Tappan B C, Brill T B. Very sensitive energetic materials highly loaded into RF Matrices by sol-gel method [C] // 33rd Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe, 2002.
- [4] Frolov Y, Pivkina A, Ulyanova P. Nanomaterials and nanostructures as components for high-energy condensed systems [C] // 28th International Pyrotechnics Seminar, Adelaide, 2001.

- [5] Stepanov V, Krasnoperov L N, Elkina I B. Production of nanocrystalline RDX by rapid expansion of supercritical solutions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005 (30): 178 - 183.
- [6] Lim G B, Lee S Y, Koo K K. Gas antisolvent recrystallization of molecular explosives under subcritical to supercritical conditions [C] // Proc. of the 5th Meeting on Supercritical Fluids. Nice, 1998.
- [7] YANG G C, NIE F D, Huang H. Preparation and characterization of nano-TATB explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31 (5): 390 - 394.
- [8] YANG G C, NIE F D, LI J S. Preparation and characterization of nano-NTO explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25 (1): 35 - 47.
- [9] Harris S M, Klassen S E, Quinlin W T. Hexanitrostilbene (HNS) development for modern slapper detonators [C] // 32rd Int Annu Conf of ICT, Karlsruhe, 2001.
- [10] MIL-E-82903, Military specification explosive HNS-IV [S]. 1994 - 12 - 30.
- [11] BS 13-180, Hexanitrostilbene (HNS), fine, special [S]. 2006 - 12 - 15.
- [12] Van Driel C A, Van Gijzel A E A, Van der Heijden A E D M. Crystallization and characterization of HNS-IV [C] // 33rd Int Annu Conf of ICT, Karlsruhe, 2002.
- [13] 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]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2001 (3): 34 - 37.
- [14] 王平, 秦德新, 聂福德. HNS 的细化工艺研究 [J]. *含能材料*, 2001, 9 (4): 153 - 155.
- WANG Ping, QING De-xin, NIE Fu-de. Study on the preparation technology of ultrafine HNS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9 (4): 153 - 155.
- [15] 王晶禹, 张景林, 王保国. HMX 炸药的重结晶超细化技术研究 [J]. *北京理工大学学报*, 2000, 20 (3): 385 - 388.
- WANG Jing-yu, ZHANG Jing-lin, WANG Bao-guo. Recrystallizing ultrafine technology of explosive HMX [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2000, 20 (3): 385 - 388.
- [16] Miller P J, Coffey C S, Devost V F. Heating in crystalline solids due to rapid deformation [J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 59: 913 - 916.

## Preparation and Characterization of High Purity Nano HNS

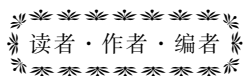
WANG Jing-yu<sup>1</sup>, HUANG Hao<sup>1</sup>, WANG Pei-yong<sup>1</sup>, CHEN Jian<sup>1</sup>, LIU Hong-ni<sup>2</sup>

(1. National Defense Key Subject Laboratory of North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. No. 4 Department of Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** High purity nano HNS was prepared by the combination of solution quench recrystallization and solvent-antisolvent recrystallization. Results show that crystal appearance of nano HNS is smoother with particle size from 58.9 nm to 231.6 nm, and its purity is increased from 90.1% to 99.44%, the BET specific surface area is determined to be  $19.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Sensitivity tests for the raw HNS and nano HNS indicate that nano HNS is less sensitive to impact than raw HNS, but more sensitive to short impulse shock waves.

**Key words:** organic chemistry; nano explosive; 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitro-stilbene (HNS); high purity; solvent-antisolvent recrystallization



## 2008年《发射药、烟火剂、火工品研究论文专辑》征稿启事

为促进发射药、烟火剂、火工品的发展,本刊将于2008年第5期组织出版《发射药、烟火剂、火工品研究论文专辑》。

专辑内容包括:(1)低敏感高能发射药的新配方、装药、及点火设计和理论模拟技术等方面的研究进展和成果。其中,配方设计主要包括能量水平、氧化剂与粘结剂的相容性及粘结剂、改性剂、交联剂等组成的调配;装药技术包括提高发射药装填密度、改善能量释放程序的药型及结构设计的传统和现代装药技术研究;新型点火技术包括等离子体点火、微波点火、和激光点火的机理及其器具和技术。理论模拟技术包括用于分子设计、配方设计、预估点火特性、起爆特性、燃烧特性、火焰温度和烧蚀性、机械和流变特性等方面的理论和模型。(2)低敏感高能发射药的新材料技术,包括新型高能填充剂、含能粘合剂、新型燃烧性能改良剂、材料的纳米化、新材料的筛选与评价等。(3)低敏感高能发射药的新实验分析技术,包括微、少量样品的测试设备与技术、易损性/敏感度筛选评价设备与技术、新型含能材料热分解及其机理等。(4)烟火剂、火工品及其相关技术等内容,如新型起爆技术(如半导体桥技术、激光起爆技术)以及所用高能量密度材料。

请各位作者积极撰稿,来稿请注明“发射药、烟火剂、火工品研究论文专辑来稿”。来稿截止日期至2008年8月15日。