

文章编号: 1006-9941(2009)02-0190-04

## 亚微米 HNS 炸药的形貌控制研究

王晶禹<sup>1</sup>, 黄浩<sup>2</sup>, 董军<sup>1</sup>, 梁磊<sup>1</sup>, 张玉若<sup>3</sup>, 华军<sup>3</sup>

(1. 中北大学国防重点学科实验室, 山西太原 030051;

2. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081;

3. 中国兵器工业第 213 研究所, 陕西西安 710061)

**摘要:**建立了溶剂非溶剂双流体喷嘴辅助重结晶工艺。考察了该工艺中非溶剂温度、pH 值及添加不同的晶形控制剂对制备亚微米 HNS 晶体的形貌的影响。结果表明:非溶剂温度由 25 ℃ 升高到 55 ℃ 后, HNS 晶体形貌由短片状变为细长片状; pH 值由酸性变化到中性再到碱性时, 亚微米 HNS 的晶体形貌经历椭球状、短片状、棒状的系列变化, 粒度分布分别处于 50 ~ 300 nm、50 ~ 500 nm、50 ~ 600 nm; 白糊精和羧甲基纤维素钠作为晶形控制剂修饰后的亚微米 HNS 晶体形貌分别椭圆片状和长棒状, 粒度分布分别处于 50 ~ 300 nm、50 ~ 600 nm。

**关键词:**材料科学; 高速流体撞击效应; 预成膜效应; 双流体喷嘴; 晶形控制剂; 溶剂非溶剂法; 亚微米 HNS

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.015

### 1 引言

高能炸药的性能可以通过改善其自身的物理特性加以改变。这些物理特性包括晶体尺寸、形貌、纯度、夹杂物、内外部缺陷以及晶粒间的空隙微结构等<sup>[1]</sup>。炸药晶体的形貌不同可能会产生不同的爆炸性能<sup>[2]</sup>。晶体形貌随着结晶过程中晶核生长环境的变化而变化, 结晶器、溶液、杂质或添加剂、pH 值、过饱和度和温度等都会影响结晶过程中的晶体的形貌<sup>[3-6]</sup>。

HNS(2,2',4,4',6,6'-六硝基均苯乙烯, 俗称六硝基芪)炸药是一种热稳定性很好的钝感高能炸药。特别是满足高比表面积、高纯度和稳定形貌的超细 HNS, 其对短脉冲冲击波更加敏感, 在用于冲击片雷管时能够提供稳定的阈值起爆能量<sup>[7]</sup>。对于超细 HNS 的研究, Kröber<sup>[8]</sup>等采用超临界 CO<sub>2</sub> 为非溶剂的半连续模式获得了平均粒度为 3.5 μm 和比表面积 7 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> 的盘状 HNS。美国研究的超细 HNS, 代号分别为 HNS-FP 和 HNS-IV, 其比表面积分别为 6 ~ 9 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> 和 10 ~ 15 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 可通过溶有 HNS 的二甲基甲酰胺(DMF)溶液在水中快速结晶制备<sup>[9-10]</sup>。国内, 王平<sup>[11-12]</sup>与袁凤英<sup>[13-14]</sup>等研究了表面活性剂、超声波、温度等对结晶液中超细 HNS 形貌与状态的影响。盛涤伦<sup>[15]</sup>与雷波<sup>[16]</sup>等分别采用机械研磨法和振动空穴效应系统制备了超细 HNS。王晶禹等采用喷

射细化法获得了 HNS 的纳米颗粒<sup>[7]</sup>。目前, 国内外对亚微米尺度 HNS 颗粒的形貌控制研究较少。因此, 本实验拟采用溶剂-非溶剂高速流体射流预成膜双流体喷嘴辅助重结晶法, 研究了工艺条件如非溶剂温度、非溶剂 pH 值、晶形控制剂等对亚微米 HNS 的晶体形貌的影响, 从而实现超细 HNS 炸药的形貌控制。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器与材料

仪器: 自制溶剂/非溶剂双流体喷嘴辅助结晶装置系统及相关后处理设备; 美国 Brookhaven 90PLUS 激光粒度分析仪; 日本 HITACHI S-4700 冷场发射扫描电子显微镜德国。

材料: HNS 原料(纯度大于 99.5%); 二甲基甲酰胺(DMF)、CH<sub>3</sub>COOH、NaOH、白糊精、羧甲基纤维素钠均为 AR 等级; 非溶剂为超纯水, 自制。

#### 2.2 双流体喷嘴辅助重结晶法

##### (1) 双流体喷嘴及其原理

双流体喷嘴结构如图 1 所示。由图 1 可知, 非溶剂沿同轴环形通道在压力及螺旋槽的作用下, 于出口处形成与喷嘴中心轴成 α 角的液体薄膜。溶解有目标化合物的溶液在压力的作用下通过直径为 1.5 mm 的空心不锈钢管形成高速射流, 并在出口处与非溶剂射流碰撞并相互作用。双流体喷嘴主要原理是高速射流的撞击<sup>[17-18]</sup>和预成膜效应<sup>[19-20]</sup>。

高速射流引起的撞击射流效应能在流体碰撞点处形成高湍流, 高过饱和度所导致的快速成核使得以一种

收稿日期: 2008-08-04; 修回日期: 2009-01-21

作者简介: 王晶禹(1967-), 男, 教授, 博士生导师, 从事超细炸药和造型粉研究。e-mail: wangjingyu1967@163.com

连续结晶的方式形成产物,进而得到可控制颗粒大小的微细晶体。在这一过程,每一个射流都有足够的线性速度在成核之前实现溶剂与非溶剂的高强度微混合。

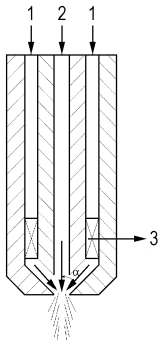


图 1 预成膜双流体喷嘴

1—非溶剂, 2—溶剂, 3—螺旋纹分散器

Fig. 1 Prefilming twin-fluid nozzle

1—non-solvent, 2—solvent, 3—distributor with spiral slots

预成膜效应是非溶剂在压力的驱动下以涡流薄膜的形式沿着喷嘴内表面到达喷嘴边缘,在边缘处与溶剂以一定的角度相互接触并彼此产生剪切力。这两束高速射流被剪切成微液滴的形式,在微小几何体积的喷嘴中通过两束流体的剧烈扰动下接触并加速,在晶体成核之前完成一致的微混合,并快速结晶出超细颗粒。

基于双流体喷嘴建立的实验装置如图 2 所示。由图 2 可知,含有目标化合物的溶液通过微型计量泵,连续流入喷嘴内管中。由另一计量泵驱动的超纯水射流流体接触,发生快速重结晶,形成微细的颗粒。

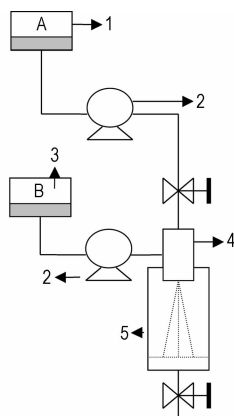


图 2 实验装置

1—溶液, 2—泵, 3—超纯水,

4—预成膜双流体喷嘴, 5—悬浮液收集器

Fig. 2 Experimental set-up

1—solvent, 2—pump, 3—ultrapure water,

4—prefilming twin-fluid nozzle, 5—suspension collector

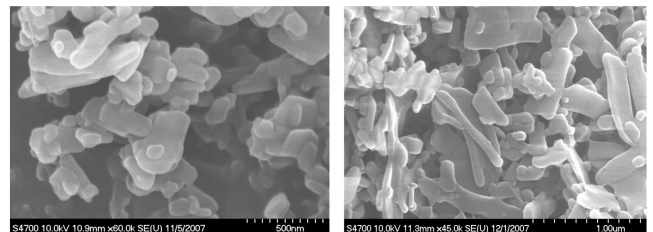
## (2) 实验过程

将定量 HNS 在室温下溶解于一定体积的 DMF 中。分别将此 DMF 溶液和超纯水添加到双流体喷嘴辅助结晶装置的 A 与 B 中。前期实验得出: 溶液和超纯水的流速与压力优化条件分别为  $4 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $0.03 \text{ MPa}$  及  $15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $0.15 \text{ MPa}$ 。在这一条件下,通过快速结晶得到的超细 HNS 黄白色悬浊液,经抽滤与冷冻干燥,最终获得黄色的亚微米 HNS。在保持其它工艺条件的不变的情况下,本实验通过改变非溶剂的温度, pH 值及在非溶剂中添加一定量的晶形控制剂,以研究这些条件的变化对于 HNS 晶体形貌的影响。

## 3 结果与讨论

### 3.1 非溶剂的温度

在非溶剂 pH 值为中性,非溶剂中不添加晶形控制剂,非溶剂温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  下,采用双流体喷嘴辅助重结晶法制备超细 HNS,用扫描电子显微镜分析观察样品形貌,如图 3 所示。由图 3a 看出,颗粒多为短片状形貌,其棱角平滑,其中既有几十纳米的小颗粒,也有长为  $500 \text{ nm}$  的较大颗粒,大颗粒长径比在  $1:2 \sim 1:3$  之间,小颗粒长径比为  $1:1$ ,平均粒径为  $350 \text{ nm}$ 。图 3b 中,颗粒大多为细长片状,其大颗粒长径比约为  $1:3 \sim 1:6$ ,颗粒尺寸分布在  $100 \sim 700 \text{ nm}$  之间,平均粒径为  $440 \text{ nm}$ ,且颗粒的一致性较差。这种形貌上的差异性是由于温度梯度的存在使得在流体撞击以及预成膜剪切环境下晶核的生长得到控制。温度较低时,晶核的某些晶面上的生长速率受到抑制,生长减缓,这就使得粒子长径比有减小的趋势,且晶粒尺寸普遍减小。



a. non-solvent ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

b. non-solvent ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ )

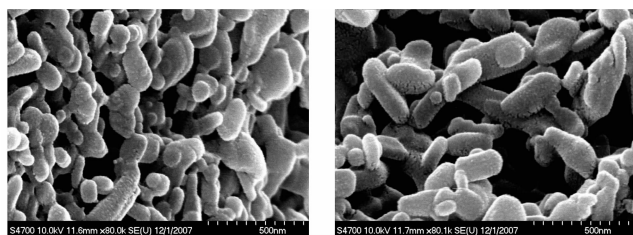
图 3 不同温度下的超细 HNS 的扫描电镜图

Fig. 3 SEM photographs of ultrafine HNS obtained at different temperatures

### 3.2 非溶剂 pH 值

在温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 不添加晶形控制剂、非溶剂 pH 值分别为  $5.4$  与  $8.4$  的条件下,采用双流体喷嘴辅助重结晶法制备超细 HNS,采用扫描电子显微镜观察所

得样品,结果如图 4 所示。从图 4a 看出,所得样品颗粒形貌为椭球状,颗粒形貌一致性较好,大部分颗粒的长径比约为 1:1,颗粒尺寸分布在 50~300 nm 之间;由图 4b 可以看出,在非溶剂 pH 值为 8.4 的情况下,晶体形貌呈现为棒状,大部分颗粒的长径比约为 1:2,粒度分布在 50~400 nm 之间。由图 3a 可知,在中性条件下所获得的晶体形貌表现为片状,由此可知,pH 值的变化会引起晶体形貌的变化。



a. non-solvent (pH = 5.4)      b. non-solvent (pH = 8.4)

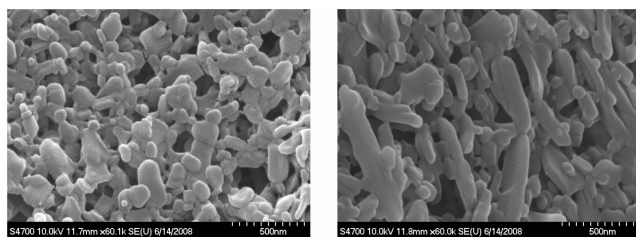
图 4 不同 pH 值下的超细 HNS 的扫描电镜图

Fig. 4 SEM photographs of ultrafine HNS obtained in different pH values

### 3.3 晶形控制剂

在炸药重结晶过程中加入晶形控制剂,可以延缓炸药晶体的生长;晶形控制剂的选择至少是下列三种:(1)淀粉的分解产物;(2)淀粉或纤维素的衍生物,且易溶于水;(3)不同的糖类物质的稀释溶液,其添加质量一般为所使用炸药的 0.1%~3%<sup>[21]</sup>。

在非溶剂 pH 值为 7,温度为 25 °C 下,本实验分别采用一定量的白糊精、羧甲基纤维素钠作为晶形控制剂,所得超细 HNS 用扫描电子显微镜测试,结果如图 5 所示。



a. white dextrine as surfactant      b. sodium carboxymethyl cellulose as surfactant

图 5 不同晶形控制剂获得超细 HNS 的扫描电镜图

Fig. 5 SEM photographs of ultrafine HNS obtained with different surfactants

由图 5a 可以看出,晶形控制剂为白糊精时,所得样品的形貌为圆片状或椭圆片状,样品的颗粒尺寸减小,粒度分布在 50~300 nm 左右,大部分粒子处于纳米级的范围,粒径分布更为均匀。由图 5b 可以看出,晶形控制剂为羧甲基纤维素钠时,所得超细 HNS 的形

貌为长棒状,颗粒尺寸分布在 50~600 nm 之间,其中大颗粒长径比约 1:4~1:7,小颗粒的长径比约 1:1。而由 3.1 可知,非溶剂中不添加晶形控制剂时重结晶所得超细 HNS 的晶体形貌为短片状形貌。晶核形成后,晶形控制剂通过在晶核的表面的吸附或堵塞效应,抑制或延缓晶核的一个或几个面的生长速率,并最终达到改变晶体形貌的目的<sup>[22]</sup>。

## 4 结 论

(1) 建立了双流体喷嘴辅助溶剂-非溶剂重结晶工艺,其基本原理是高速射流的撞击和预成膜效应;通过改变非溶剂的温度、pH 值、添加晶形控制剂,获得了本工艺不同晶体形貌的亚微米 HNS。

(2) 非溶剂温度由低到高,所得 HNS 晶体的形貌由短片状变为细长片状,颗粒粒度增加,颗粒长径比增大。

(3) 改变非溶剂 pH 值低到高,重结晶得到的 HNS 晶体形貌经历椭球状、短片状、棒状的系列变化。非溶剂偏酸、碱性条件下,颗粒粒度分布在 50~400 nm,两种条件下的颗粒长径比分别为 1:1 与 1:2。

(4) 白糊精和羧甲基纤维素钠作为晶体习性控制剂添加到非溶剂中修饰得到的 HNS 晶体形貌分别为椭圆片状和长棒状,粒度分别分布处于 50~300 nm、50~600 nm。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Van der Steen A C, Skjold E. RDX particle shape and the sensitivity of PBXes [C] // Joint Government/Industry Symposium on Insensitive Munitions Technology. White Oak, 1990.
- [3] Veltmans WHM, van der Heijden AEDM, Bellerby J M. The effect of different crystallization techniques on morphology and stability of HNF [C] // 31rd Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe, 2000.
- [4] Kröber H, Teipel U. Crystallization of insensitive HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 33-36.
- [5] Durbin S D, Feher G. Simulation of lysozyme crystal growth by the monte carlo method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1991, 110: 41-51.
- [6] Shekunov B Y. Effect of temperature on crystal growth and crystal properties of paracetamol [J]. *Journal of Chemistry Society, Faraday Transaction*, 1996, 92: 439-444.
- [7] 王晶禹, 黄浩, 王培勇, 等. 高纯纳米 HNS 的制备与表征 [J]. *含能材料*, 2008, 16(3): 258-261.  
WANG Jing-yu, HUANG Hao, WANG Pei-yong, et al. Preparation and characterization of high purity nano HNS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 258-261.

- [8] Kröber H, Reinhard W, Teipel U. Supercritical fluid technology: A new process on formation of energetic materials [C] // 32rd Int Annu Conf of ICT, Karlsruhe, 2001.
- [9] Harris S M, Klassen S E, Quinlin W T, et al. Development of an ultrafine HNS for use in modern slapper detonators [C] // 41st AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, 2003.
- [10] MIL - E - 82903, Military specification, explosive HNS-IV [S]. 1994 - 12 - 30.
- [11] 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, QIN 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.
- [12] 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.
- [13] 袁凤英, 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.
- [14] 袁凤英, 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.
- [15] 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.
- [16] 雷波, 史春红, 马友林, 等. 超细 HNS 的制备和性能研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(2): 138 - 141.  
LEI Bo, SHI Chun-hong, MA You-lin, et al. Preparation and characterization of ultrafine HNS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 138 - 141.
- [17] Midler J M, Paul E L, Whittington E F, et al. Crystallization method to improve crystal structure and size: US Patent 5,314,506 [P], 1991.
- [18] Am Ende D J, Crawford T C, Weston N P. Reactive crystallization method to improve particle size: US Patent 0016498 [P], 2002.
- [19] He W Z, Suo Q L, Jiang Z H, et al. Precipitation of ephedrine by SEDS process using a specially designed prefilming atomizer [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2004, 31: 101 - 110.
- [20] Suo Q L, He W Z, Huang Y C, et al. Micronization of the natural pigment-bixin by the SEDS process through prefilming atomization [J]. *Powder Technology*, 2005, 154: 110 - 115.
- [21] Gregor F, Gerhard E. Reduction of the grain size of crystalline explosive: US Patent 5,623,168 [P], 1997.
- [22] Heijden A V D, Ter Horst J, Kendrick J, et al. Chapter 3 Crystallization. In: Teipel U, (Ed.), *Energetic Materials: Particle Processing and Characterization* [M]. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

## Study on Morphology Control of Submicron HNS Explosive

WANG Jing-yu<sup>1</sup>, HUANG Hao<sup>2</sup>, DONG Jun<sup>1</sup>, LIANG Lei<sup>1</sup>, ZHANG Yu-ruo<sup>3</sup>, HUA Jun<sup>3</sup>

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

2. School of Mechatronical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** Submicron/nano-HNS with different morphologies was prepared by prefilming twin-fluid nozzle assisted solvent and non-solvent crystallization process. By controlling of non-solvent temperature, non-solvent pH value and different surfactants, the effect of these factors on morphology of submicron/nano-HNS were analyzed. Results show that the morphology of HNS changes from short plane-like shape to long plane-like shape when non-solvent temperature changes from 25 °C to 50 °C. The morphology comes through the variety of ellipsoid, short plane-like and club-shaped with pH value of non-solvent from acidity to neutral and finally basical, with the particle size distribution in 50 - 300 nm, 50 - 500 nm, and 50 - 600 nm, respectively. Ellipse plane-like and long club-shaped morphology HNS were obtained using white dextrine and sodium carboxymethyl cellulose (CMC-Na) as surfactants in non-solvent, with the particle size distribution in 50 - 300 nm and 50 - 600 nm.

**Key words:** materials science; high speed fluid jet effect; prefilming effect; twin-fluid nozzle; surfactant; solvent and non-solvent method; submicron/nano-HNS