

文章编号: 1006-9941(2010)05-0501-04

冷却结晶法制备不敏感 RDX 研究

朱 勇, 王伯周, 葛忠学, 李普瑞

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 考察了 RDX 在不同溶剂中的冷却结晶行为, 环己酮作为溶剂时得到的晶体品质最高。对 RDX 在环己酮中冷却结晶过程的研究结果表明, 搅拌速率主要影响粒度及其分布, 降温速率则决定晶体缺陷数量及体积, 搅拌速率为 200 ~ 400 rpm, 降温速率为 0.05 ~ 0.2 K · min⁻¹ 时, RDX 特性落高最大可提高约 70%。

关键词: 物理化学; 不敏感 RDX; 重结晶

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.005

1 引 言

RDX 是一种具有旺盛生命力的高能炸药, 通过重结晶工艺制备低感度 RDX 是各国相关机构的研究热点。法国 SNPE 公司^[1]、澳大利亚 ADI 公司^[2] 与挪威 Dyno Nobe 公司^[3] 先后成功制备出 I-RDX (insensitive RDX), 其工艺技术均严格保密。尽管晶体品质与相应 RDX 感度间的定量作用关系尚不明确, 但据报导^[4], I-RDX 具有如下特点: 晶体表面形貌规整、圆滑, 内部缺陷数量少、体积小, 粒度分布较窄。其中缺陷数量、体积是影响 RDX 感度最重要的因素。

封雪松等^[5] 研究了 RDX/DMSO 溶液的冷却结晶过程, 制备的降感 RDX 基 PBX 冲击感度下降了 25%; Kim^[6] 研究了 RDX 在 γ -丁内酯中的冷却结晶行为, 获得了缺陷极少的高质量 RDX 晶体; 黄明等^[7] 利用特殊重结晶技术制备出高品质 RDX 晶体, PBXs 感度降低幅度明显。

重结晶工艺是制备不敏感 RDX 的唯一手段, 因此, 迫切需要对 RDX 结晶过程的影响因素展开深入研究, 从而为重结晶方法制备高品质 RDX 提供必要的数据支持。

本研究探索 RDX 冷却结晶行为, 分析影响 RDX 晶体品质的工艺条件, 获得较高品质的相对不敏感 RDX 晶体。

2 实验部分

2.1 实验过程

RDX 重结晶溶剂的筛选以自然降温的方式进行, 选择含能化合物制备中常见的八种溶剂结晶, 分析结果详见 3.1.1。

采用激光动态监视法测定 RDX 在环己酮中的溶解度, 具体方法及装置见文献[8]。

RDX 重结晶在 Mettler-Toledo 公司的 Automatic Lab Reactor 上进行。将一定量的 RDX 与环己酮加入玻璃釜, 升温至饱和温度后, 搅拌 10 min, 以一定降温速率冷却, 期间采用激光电源监测结晶介稳区宽度, 穿过溶液的激光光束由激光功率计记录, 晶核形成后, 光强开始减弱, 饱和温度与此时温度之差即为介稳区宽度, 降温至设定温度后立即出料, 过滤、干燥。

2.2 性能测定

通过日本 JEOL 公司的 JSM-5800 扫描电镜观察晶体形貌; 通过美国 Keyence 公司的超景深三维显微镜 VHX620 表征晶体内部缺陷; 晶体颗粒的表观密度采用浮沉法测定; 粒度及其分布采用 Marlven 公司的 MASTERSIZER 2000 测定; 按照 GJB772A-1997 (方法 601.2) 测定特性落高, 5 kg 落锤, 50 mg 药量。

3 结果与讨论

3.1 重结晶影响因素

3.1.1 溶 剂

选择含能化合物制备中常用的八种有机溶剂对

收稿日期: 2009-10-19; 修回日期: 2010-01-31

作者简介: 朱勇(1983-), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事含能材料合成与工艺研究。e-mail: zhu-y@263.net

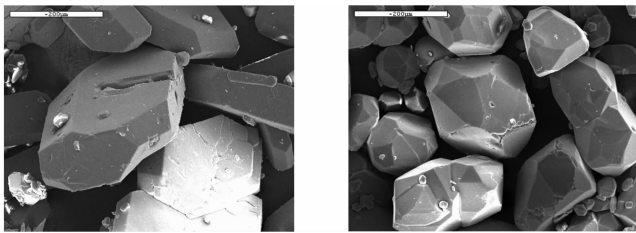
RDX 进行重结晶, 其结果见表 1。

由表 1 可知, 环己酮、二甲基亚砜作为重结晶溶剂时, 晶体形态规整, 晶体密度分别为 1.789 , $1.791 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 缺陷较少。再比较这两种溶剂重结晶所得 RDX 晶体 SEM 照片(图 1), 可见, 环己酮作为溶剂所制备的 RDX 晶体(图 1b)更趋向球形, 表面裂痕更少。因此, 选择环己酮作为制备不敏感 RDX 的重结晶溶剂。

表 1 溶剂对 RDX 晶体品质的影响

Table 1 Effect of solvents on the crystal quality

solvent	crystal morphology	particle size / μm	internal defects	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
acetone	irregular, multi-angular	152	much	1.786
cyclohexanone	regular	117	less	1.789
DMSO	regular	128	less	1.791
NMP	regular	127	much	1.791
γ -butyrolactone	regular	161	less	1.789
DMF	regular, multi-angular	144	much	1.784
acetonitrile	multi-angular	159	much	1.786
DMAC	regular, multi-angular	150	much	1.790



a. DMSO ($\times 200$)

b. cyclohexanone ($\times 200$)

图 1 二甲基亚砜和环己酮为溶剂制备的 RDX 晶体

Fig. 1 RDX crystals recrystallized from DMSO and cyclohexanone

3.1.2 搅拌速率

为尽量减少温度对结晶行为的影响, 选择较宽的降温区间进行缓慢降温, 在起始饱和温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 降温速率设为 $0.2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 考察不同搅拌速率对 RDX 晶体密度/缺陷(晶体密度与缺陷存在定性关联, 密度愈大, 缺陷愈少, 详见文献[9])、粒度及其分布的影响, 分别选择搅拌速率为 500, 300, 100 rpm 时进行重结晶实验, 结果如图 2、3 所示。

晶体密度对搅拌速率的变化并不敏感(图 2), 而粒度及其分布则主要受搅拌速率控制(图 3)。搅拌速率在 $50 \sim 100 \text{ rpm}$ 时, 晶浆分层, 釜底出现晶体沉积, 晶核由于分散效果差有粘附现象, RDX 粒度分布较宽。搅拌速率在 $400 \sim 600 \text{ rpm}$ 时, 晶体与釜壁及晶体与晶体

间的碰撞几率和碰撞强度较大, 二次成核速率增加, 且伴随晶体大量破碎, 粒度分布不集中, 搅拌速率在 $200 \sim 400 \text{ rpm}$ 时, 晶浆循环良好, 晶体生长均匀。

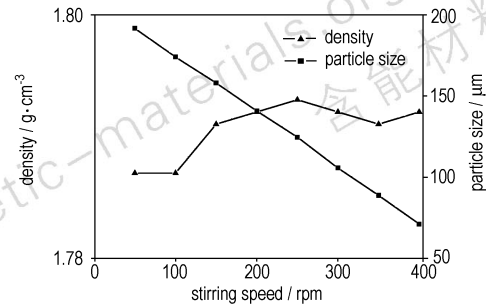


图 2 搅拌速率对 RDX 粒度及密度的影响

Fig. 2 Effect of stirring speed on particle size and density

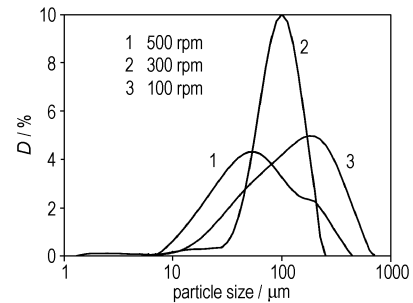


图 3 搅拌速率对 RDX 粒度分布的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed on particle size distribution

饱和点温度与能自发成核的最大过饱和点温度之差即为结晶介稳区宽度, 图 4 表明了搅拌速率对介稳区的影响, 随着搅拌速率的增加, 分子碰撞成核几率增大, 同时传热速率增大, 有利于热量的扩散, 从而使析晶时间提前, 介稳区宽度减小。

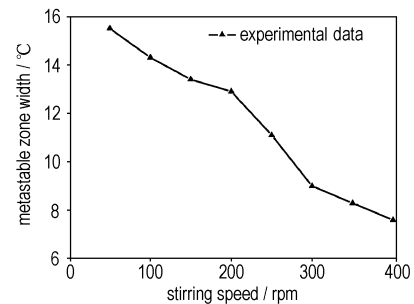


图 4 搅拌速率对介稳区宽度的影响

Fig. 4 Effect of stirring speed on metastable zone width

选择图 3 中三种搅拌速率条件下制备的 RDX 进行感度测定, 结果见表 2。由表 2 可见, 搅拌速率为 300 rpm 时, 所得 RDX 晶体的撞击感度最小, 故选择搅拌速率为 300 rpm 研究降温速率对 RDX 结晶的影响。

表 2 不同搅拌速率结晶 RDX 的撞击感度

Table 2 Impact sensitivity of RDX crystals with different stirring speed

No.	1 (500 rpm)	2 (300 rpm)	3 (100 rpm)	raw materials
H_{50}/cm	17.8	21.3	19.5	18.9

3.1.3 降温速率

确定搅拌速率 300 rpm, 分别设定降温速率为 0.1, 0.2, 0.4, 1, 2 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, 考察其对晶体密度/缺陷、粒度及其分布的影响。

严格控制降温速率会使得溶液过饱和度变化微小、均匀和稳定, 容易产生形状较为匀称的胚芽和晶核, 从而降低溶剂空隙及裂缝出现的几率。从图 5 可以看出, 晶体密度/缺陷对降温速率的变化极为敏感, 随着降温速率减小, 晶体密度迅速提高。随着降温速率增大, 晶体生长时间缩短, RDX 粒度逐渐减小, 同时析晶速率加快容易出现包裹母液的现象, 出现大颗粒低密度的 RDX 晶体, 粒度分布变宽(图 6)。

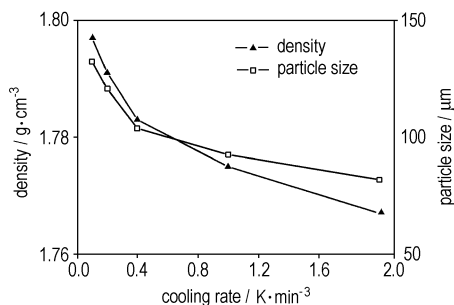


图 5 降温速率对密度及粒度的影响

Fig. 5 Effect of cooling rate on density and particle size

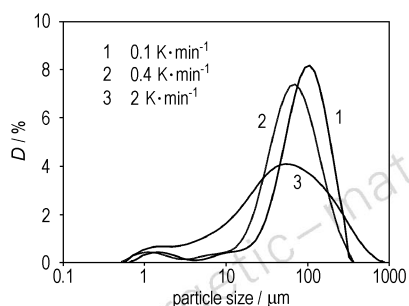
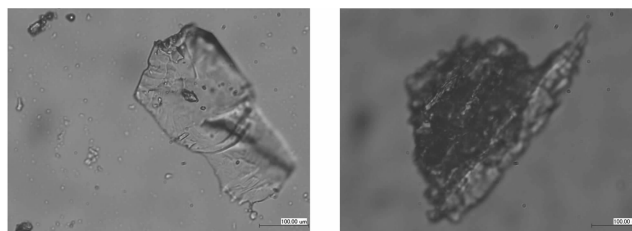


图 6 降温速率对粒度分布的影响

Fig. 6 Effect of cooling rate on particle size distribution

降温速率分别为 0.1, 2 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时晶体显微照片如图 7 所示。由图 7 可见, 降温速率为 0.1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时(图 7a), 晶体缺陷体积小, 晶体密度为 1.797 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 而降温速率为 2 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时(图 7b), 晶体密度为 1.778 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。



a. 0.1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\times 200$) b. 2 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\times 200$)

图 7 不同降温速率下的 RDX 晶体缺陷

Fig. 7 Internal defects of RDX crystals on different cooling rate

选择图 6 中三种降温速率下制备的 RDX 进行感度测定, 结果见表 3。

表 3 三种降温速率制备 RDX 的撞击感度

Table 3 Impact sensitivity of RDX crystals at different cooling rate

No.	1 (0.1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	2 (0.4 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	3 (2 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	raw materials
H_{50}/cm	22.7	21.5	18.6	18.9

由表 3 可以看出, 降温速率的减小使得 RDX 感度略有下降, 这也证明了缓慢降温方式有利于高品质 RDX 晶体的形成。

Nyvtl^[10] 提出采用非线性降温方式更有利于晶体的成核与生长, 相应计算公式为:

$$\frac{T(t) - T_i}{T_f - T_i} = \left(\frac{t}{t_f}\right)^3$$

其中, T 为温度, t 为时间, i 与 f 表示结晶初始点与终止点。

选择降温区间 80 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌速率 300 rpm, 采用图 8 所示降温曲线探讨非线性降温方式对晶体缺陷/密度的影响。结果表明, 此实验条件下晶体密度为 1.794 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 与线性降温方式相当, 说明采用非线性降温方法较之线性降温在提高晶体品质上未体现明显优势。

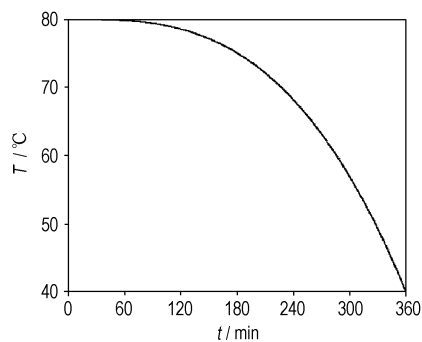


图 8 非线性降温曲线

Fig. 8 Non-linear cooling curve

3.2 重结晶影响因素的正交实验考察

由以上研究可知,RDX 冷却结晶过程中搅拌速率与降温速率是晶体品质的决定性因素,因此,进一步定量研究搅拌速率与降温速率对 RDX 撞击感度的影响能够为制备不敏感 RDX 提供指导。考察二因素(搅拌速率、降温速率)三水平条件下 RDX 晶体撞击感度的变化,正交实验结果见表 4。

表 4 正交实验结果

stirring speed/rpm	cooling rate/ $K \cdot \min^{-1}$		
	0.05	0.1	0.2
200	28.5	21.5	20.7
300	27.6	22.7	21.3
400	31.6	24.8	24.9

由表 4 可见,与搅拌速率相比,降温速率对 RDX 撞击感度的影响作用更为明显,由此也可证明晶体内部缺陷是决定相应炸药感度的最重要因素。RDX 溶液冷却结晶过程中,在合适的搅拌速率下采用缓慢的线性降温方式,有利于晶核的稳定生长,能够在一定程度上降低 RDX 感度。搅拌速率为 400 rpm、降温速率为 $0.05 K \cdot \min^{-1}$ 时,RDX 特性落高为 31.6 cm,较原料(18.9 cm)提高约 70%。

目前还缺少在晶体层面上区分不敏感 RDX 的公认标准,作者认为这主要是由于测定感度时,RDX 在药柱中的“堆积效应”导致原本细微的感度差异更加模糊,而制备 PBX 炸药后,高聚物“稀释”了 RDX 晶体间的耦合作用,从而放大了不敏感 RDX 与普通 RDX 的感度差异。

4 结 论

(1) 环己酮是适合制备不敏感 RDX 的重结晶溶剂,由其制备的 RDX 晶体形貌极为规整,表面形态趋于球形。

(2) 采用环己酮作为重结晶溶剂,搅拌速率在 200 ~ 400 rpm,降温速率为 $0.05 \sim 0.2 K \cdot \min^{-1}$ 时,能制备粒度分布窄、内部缺陷少、晶体密度高的 RDX 晶体,相应特性落高最大可提高约 70%。

参考文献:

- [1] Freche A, Aviles J, Donnio L, et al. Insensitive RDX (I-RDX) [C] // *Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium-Technology Implementation in the 21st Century*, San Antonio, Texas, 2000.
- [2] Lochert I J, Dexter R M, Hamshire B L. Evaluation of Australian RDX in PBXN-109 [R]. DSTO-TN-0440; 2002.
- [3] Lochert I J, Franson M D, Hamshire B L. Reduced sensitivity RDX (RS-RDX) part I: Literature review and DSTO evaluation [R]. DSTO-TN-1447; 2003.
- [4] Doherty R, Watt D. Relationship between RDX properties and sensitivity [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33 (1): 4-13.
- [5] 封雪松,赵省向,李小平. 一种重结晶黑索今的冲击波感度研究 [J]. *含能材料*, 2007, 15 (6): 581-582.
FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, LI Xiao-ping. The shock sensitivity of a recrystallizing RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15 (6): 581-582.
- [6] Kim J W, Kim J K, Kim H S, et al. Characterization of liquid inclusion of RDX crystals with a cooling crystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9 (6): 2700-2706.
- [7] 黄明,李洪珍,徐容,等. 降感黑索今研究 [J]. *含能材料*, 2006, 14 (6): 492.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Research of desensitized RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14 (6): 492.
- [8] 周彩荣,蒋登高,王斐. 1, 2-环己二醇溶解度的测定及关联 [J]. *化工学报*, 2004, 55 (9): 1412-1416.
ZHOU Cai-rong, JIANG Deng-gao, WANG Fei. Measurement and correlation of solubilities of 1, 2-cyclohexanediol [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2004, 55 (9): 1412-1416.
- [9] Borne L, Paedoye J C. Quantitative characterization defects in RDX crystals [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24 (4): 255-259.
- [10] Nyvlt J, Mullin J W. Programmed cooling of batch crystallizers [J]. *Chemical Engineering Science*, 1971, 26 (3): 369-377.

Preparation of Insensitive RDX by Cooling Crystallization Method

ZHU Yong, WANG Bo-zhou, GE Zhong-xue, LI Pu-rui

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Crystallization behavior of RDX in different solvents was investigated, and cyclohexanone was founded to contribute the highest crystal quality. An in-depth study involved the cooling crystallization of RDX from cyclohexanone was conducted. Results show that stirring speed affects the particle size and its distribution mainly, while the cooling rate determines the number and size of internal defects, when the stirring speed is in 200-400 rpm and the cooling rate in $0.05-0.2 K \cdot \min^{-1}$, the characteristic drop height of RDX can increase by 70%.

Key words: physical chemistry; insensitive RDX; recrystallization

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.005