

文章编号: 1006-9941(2014)06-0848-04

超细 A5 传爆药制备工艺的改进

陈亚芳¹, 刘玉存¹, 王保国¹, 康建成², 赵文虎³

(1. 中北大学地下目标毁伤技术国防重点学科实验室, 山西 太原 030051; 2. 空军驻山西地区军事代表室, 山西 太原 030024; 3. 北方特种能源公集团公司庆华公司, 陕西 西安 710025)

摘要: 为解决水悬浮分散包覆工艺制备超细 A5 传爆药时存在撞击感度高、制备工艺流程长、超细 RDX 团聚等问题, 采用溶剂蒸发法制备工艺, 以硬脂酸(SA)为钝感包覆剂、无水乙醇为溶剂和悬浮剂制备了超细 A5 传爆药。对两种工艺制备的样品进行了扫描电镜观察、撞击感度测试和 SA 含量测定。结果表明, 溶剂蒸发法制备的超细 A5 传爆药包覆更均匀, 粒径为 2.17~10.72 μm。与水悬浮分散包覆工艺所得超细 A5 传爆药相比, 溶剂蒸发法工艺所得超细 A5 传爆药撞击感度的特性落高由 18.62 cm 提高到 32.69 cm, SA 的损失率由 0.120% 减少为 0.046%, 显示感度低和成分控制更准确。

关键词: 有机化学; 超细传爆药; 制备; 特性落高; 成分控制

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.026

1 引言

20 世纪 50 年代我国开发了以黑索今(RDX)为基、硬脂酸(SA)为包覆剂的许用传爆药——A5 传爆药, 并于 20 世纪 80 年代设计定型^[1]。该传爆药感度较高, 撞击感度的特性落高为 28.93 cm^[2] (2.5 kg 落锤), 不能满足现代战争对钝感传爆药的性能要求(撞击感度不大于特屈儿^[3], 2.5 kg 和 5.0 kg 落锤时, 特屈儿撞击感度的特性落高为 37 cm 和 28 cm^[4])。因此, 在保证能量输出的前提下, 需降低其撞击感度。

目前, 实现炸药钝感的方法主要有^[5]: 超细化、晶型控制和表面修饰、添加钝感剂等, 其中, 炸药的超细化和钝感包覆相结合是制备钝感超细混合炸药的常用方法。梁逸群等^[2] 用传统的水悬浮分散包覆工艺制备出了超细 A5 传爆药, 与普通的 A5 相比, 输出能量和安全性大大提高, 但主要缺点是工艺流程长、包覆层不够均匀, 特别是在干燥过程中, 未能完全包覆的超细 RDX 长时间处于高温环境下, 容易团聚结块^[6], 影响了超细 A5 传爆药性能的充分发挥。溶剂蒸发法^[7] 是将溶液制成微小液滴, 快速蒸发溶剂后, 得到超细粒

子, 常用作超细粒子(金属粉和金属氧化物)的制备。而将此方法用于对超细炸药的包覆改性, 目前未见有文献公开报道。为此, 本研究在分析超细粒子团聚结块原因以及防团聚措施的基础上, 以无水乙醇为溶剂和悬浮剂, 硬脂酸为钝感包覆剂, 采用溶剂蒸发法制备超细 A5 传爆药, 并就其形貌和主要性能与水悬浮分散包覆工艺制备的样品进行了对比。

2 实验

2.1 材料与仪器

硬脂酸, 符合津 Q/HG3301-1988 的技术要求, 天津市北辰方正试剂厂; 蒸馏水, 自制; 超细 RDX, 粒径 ≤10.0 μm, 符合《超细 RDX 技术条件》(QB2007-05)的技术要求, 中北大学, 其扫描电镜如图 1 所示; 无水乙醇, 符合 GJB 679-1980 的技术要求, 天津市天大化学实验厂。

场发射 S-4700 型电子扫描显微镜, 日本日立公司; 动态接触角测量仪(DACT21), 德国德菲公司; 90Plus 型激光粒度分析仪, 美国布鲁克海文公司; 85-2 数显恒温磁力搅拌器, 江苏省金坛市大地自动化仪器厂; AHX-871 安全型烘箱(分度值 1 °C), 南京理工大学机电总厂; 电子天平(分度值 0.0002 g), 浙江省凯丰集团有限公司; 12 型工具法撞击感度仪, 中北大学。

收稿日期: 2013-11-19; 修回日期: 2014-04-24

基金项目: 中国博士后面上基金(20100481489), 2012 年中北大学自然科学基金(NUC2012150)

作者简介: 陈亚芳(1973-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事超细材料制备及改性技术研究。e-mail: chenyaofang0525@126.com



图 1 超细 RDX 扫描电镜照片

Fig.1 SEM image of ultra-fine RDX

2.2 超细 A5 传爆药制备

水悬浮分散包覆工艺制备超细 A5 传爆药,是以蒸馏水作为硬脂酸的溶剂和超细 RDX 的悬浮剂,其制备原理和工艺流程见文献[2]。

溶剂蒸发法^[7],是以无水乙醇作为硬脂酸的溶剂和超细 RDX 的悬浮剂,通过控制蒸发温度和搅拌速度,使硬脂酸在无水乙醇中发生相变析出而均匀地包覆在 RDX 颗粒表面,从而得到超细 A5 传爆药。制备工艺流程图如图 2 所示。

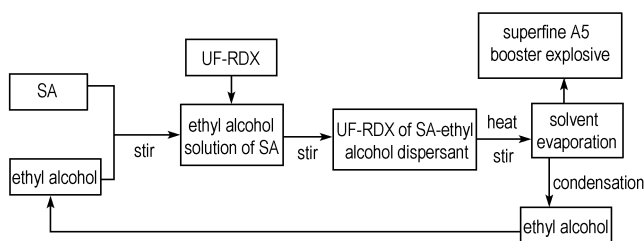


图 1 溶剂蒸发法制备超细 A5 传爆药的工艺流程

Fig.1 Technological process of solvent evaporation method for preparation of superfine A5 booster explosive

将 0.13 g 硬脂酸加入到 (25±0.5) mL、55 °C 的无水乙醇中,在磁力搅拌器作用下使其溶解,得硬脂酸的乙醇溶液;再将 9.87 g 超细 RDX 加入硬脂酸的乙醇溶液中,磁力搅拌器以 600 r·min⁻¹ 的转速搅拌,使超细 RDX 悬浮,得硬脂酸-乙醇溶液的超细 RDX 悬浮液。根据试验温度(60 °C)设置好水浴温度,对硬脂酸-乙醇溶液的超细 RDX 悬浮液进行加热,使无水乙醇按照一定的蒸发速度蒸发。乙醇蒸气通过冷凝装置加以回收。当溶剂基本蒸干时,关闭加热装置,利用水的余热使其充分干燥;最后,从锥形瓶的底部可收集到干燥的超细 A5 传爆药。

可以看出,溶剂蒸发法制备的超细 A5 传爆药的

工艺流程为:浸润-悬浮-包覆-干燥,比水悬浮分散包覆工艺流程(浸润-悬浮-包覆-过滤-洗涤-干燥)减少了两个操作环节,且挥发溶剂包覆所需时间(约 0.5~1.0 h)比水悬浮的自然冷却包覆所需的时间(约 2.0~2.5 h)要少得多,加之乙醇比水要挥发得快,干燥时间很短,从而提高了制备效率。

2.3 撞击感度测试

按照 GJB772A-1997 方法 601.3 12 型工具法进行试验^[8];试验条件:落锤质量(5.000±0.005) kg;药量(35±1) mg;实验室温度:10~35 °C;相对湿度:≤80%。

2.4 传爆药中 SA 含量测试

硬脂酸含量按照《钝黑-5 炸药规范》(GJB 5455-2005)4.5.3 硬脂酸含量进行试验^[9]。试验条件:药量(5±0.1) g,精确至 0.0002 g;溶剂油温度 70 °C,溶剂油用量 50 mL,分三次洗涤;干燥温度 95~100 °C;干燥时间:40 min。

平行测定两次,取其算术平均值为硬脂酸的含量,两次平行测试结果之差应不大于 0.20%。

3 结果与讨论

3.1 溶剂和悬浮剂的选择

溶剂的选择应满足重结晶溶剂选择原则^[10]:(1)沸点应比进行重结晶物质的熔点低;(2)相似者相溶的原则。极性强的物质能溶于极性大的溶剂,极性低的物质易溶于非极性溶剂,在进行重结晶时则要求所选择的溶剂最好和进行重结晶的化合物在结构上不完全相似;(3)进行重结晶时,最好选用普通溶剂,而且对脂肪烃类和醇类都可以重结晶的化合物,选用醇类溶剂所得制品的纯度高。(4)对同一固体物质,液体的表面张力越小,它的接触角就越小,润湿性就越好^[11]。因此应尽量选择表面张力小的物质作溶剂,以提高超细传爆药的防团聚能力。

为此,本研究选择乙醇作为溶剂和悬浮剂。这是因为乙醇是最常用的重结晶的溶剂之一,其沸点比硬脂酸熔点低,价格适中,满足重结晶溶剂选择原则;其次,乙醇的表面张力(22.3×10⁻³ N·m⁻¹)只有水(74.6×10⁻³ N·m⁻¹)^[6]的 29.9%,对超细 RDX 润湿性更强,能有效抑制超细 RDX 的团聚,使超细 A5 传爆药的流散性好,不易发生团聚^[12]。用动态接触角测量仪(DACT21)对超细 RDX 与无水乙醇和水的接触角进行了测量,分别为 51.72°,83.50°。接触角是衡

量液体在某一固体表面润湿性程度的参数,由液/固、液/气、固/气三相之间的相互作用决定,是体系追求最小能量的结果。在理想状况下,接触角与三相界面之间相互作用力的关系符合杨氏方程^[7],即接触角越小,越易润湿^[13]。可见,与水作悬浮剂相比,无水乙醇与 RDX 的润湿性更好,更有利于包覆。

3.2 超细 A5 的粒径及形貌表征

为了对比两种工艺对 RDX 的包覆情况,采用日本日立公司生产的 S-4700 型扫描电子显微镜 (SEM) 对两种工艺制备的超细 A5 传爆药进行扫描电镜观察, SEM 结果如图 3 所示。

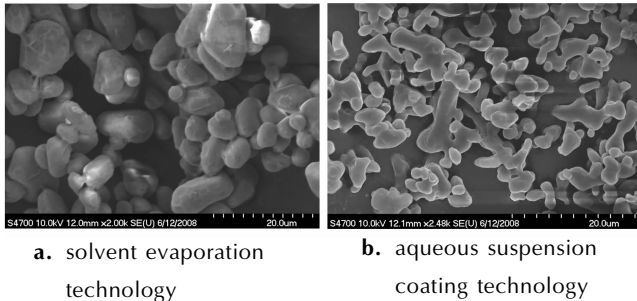


图 3 不同包覆工艺制备的超细 A5 传爆药的 SEM 结果

Fig. 3 SEM photos of superfine A5 booster explosive prepared by different coating method

从图 3a 可以看出,溶剂蒸发法制备的超细 A5 传爆药,硬脂酸均匀地包覆在超细 RDX 的表面,颗粒呈球形或椭球形,粒径最小为 2 μm 左右,最大为 10 μm 左右,整体粒度较小,分布较均匀。粒度测试委托山西省超细粉体技术工程中心进行,以水为分散介质,其粒度分布如图 4 所示。

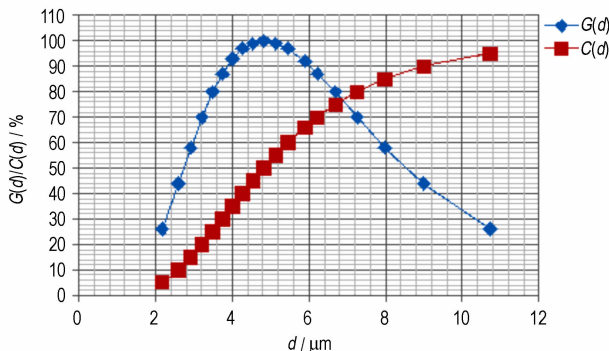


图 4 溶剂蒸发法制备的超细 A5 的粒度分布

Fig. 4 Particle size distribution of super fine A5 prepared by solvent evaporation methods. ($G(d)$: particle light scattering relative intensity which its particle is d ; $C(d)$: particle accumulation which its particle is less than particle size (d))

从图 4 可以看出,粒度分布在 2.17 ~ 10.72 μm 之间,平均粒径 d_{50} 为 4.827 μm ,基本呈正态分布,整体粒度较均匀。

而水悬浮分散包覆工艺制得的超细 A5 (图 3b),硬脂酸与 RDX 交联在一起,整体呈条状棒状^[2];炸药粉体颗粒的形状不仅影响粉体的物性(如堆积、流动、摩擦等性能),而且还直接影响粉体颗粒在单元操作中的行为,如在储存和运输、混合和分离、结晶与烧结、流态化等过程的设计与操作中,粉体颗粒的形状都是考虑的重要因素之一^[13]。

3.3 撞击感度测试

两种工艺制备的超细 A5 传爆药的撞击感度 (H_{50}) 测试结果 (5.0 kg 落锤) 见表 1。

表 1 两种工艺制备的超细 A5 传爆药的撞击感度

Table 1 Impact sensitivity of superfine booster explosive A5 prepared by two coating methods

coating method	H_{50} /cm	standard deviation /%
aqueous suspension coating	18.62	0.02
solvent evaporation coating	32.69	0.02

Note: H_{50} is 50% drop height of impact sensitivity.

从表 1 可以看出,溶剂蒸发法制备的 A5 传爆药的特性落高较水悬浮分散法的提高了 14.07 cm,感度明显降低。分析认为这是因为制备工艺不同:溶剂蒸发法中无水乙醇的表面张力比水的小,在同样的操作条件下包覆更容易,在制备过程中超细 RDX 团聚的机会小,制备出的 A5 粒度均匀,感度较低;水悬浮分散包覆工艺降温过程比较漫长,缓慢析出的硬脂酸对超细 RDX 包覆不均匀;此外,溶剂蒸发法的操作流程短,乙醇的蒸发速度快,在一定的搅拌速度和温度下,使析出的硬脂酸快速包覆在超细 RDX 的表面,包覆层较均匀;最后,溶剂蒸发法所得的超细 A5 的形貌整体呈球形和椭球形,比水悬浮工艺的球形度高,流散性好,在相同的试验条件下摩擦力小,产生热点的几率低。因此,溶剂蒸发法得到的超细 A5 传爆药撞击感度明显降低,使用安全性提高。

3.4 硬脂酸含量测试

两种制备工艺得到的超细 A5 传爆药中硬脂酸含量测试结果见表 2。

从表 2 可以看出,水悬浮分散工艺制备的超细 A5 传爆药对组份的影响较大,SA 的损失率为 0.120%,分析认为有少量包覆剂没有完全析出残留在了水溶液中,导致了产品的成分控制的精确度不高,当然,在相

同造粒条件下,通过水溶液的循环利用也可在一定程度上解决成分精度控制问题,但在过滤过程中仍有少量水损失。而溶剂蒸发法制备的超细 A₅ 的 SA 的损失率为 0.046%,与原配方十分相近,原因是因为溶剂蒸发法在制备过程中,工艺简单,省去了过滤、洗涤等过程,作为包覆剂的硬脂酸被基本完全析出,使产品的成分控制更精确。

表 2 两种工艺所得超细 A5 传爆药中硬脂酸含量比较

Table 2 Comparison of SA content in superfine A5 booster explosive prepared by two methods

coating method	inventory	actual	mass
	rating/%	value/%	loss/%
aqueous suspension coating	1.50	1.32	0.120
solvent evaporation coating	1.30	1.24	0.046

4 结 论

(1) 与水悬浮分散包覆工艺相比,溶剂蒸发法制备超细 A5 传爆药,减少了后处理操作环节,简化了制备流程,提高了制备效率。

(2) 溶剂蒸发法制备的超细 A5 传爆药造型粉整体呈球形或椭球形,流散性好,在同等试验条件下,特性落高(32.69 cm)比水悬浮分散法(18.62 cm)提高了 14.07 cm,撞击感度更低,安全性更好。

(3) 溶剂蒸发法制备的超细 A5 组分更接近原配方,成分控制更精确,SA 的损失率由 0.120% 减少为 0.046%。

参考文献:

- [1] A5 传爆药设计定型资料[M]. 太原: 太原机械学院, 1986.
- [2] 梁逸群, 张景林, 姜夏冰, 等. 超细 A5 传爆药的制备及表征[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 515-517.
LIANG Yi-qun, ZHANG Jing-lin, JIANG Xia-bing, et al. Preparation and characterization of ultra-fine A5 booster[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 515-517.
- [3] 王晓峰, 戴蓉兰, 涂健. 钝感传爆药 JHB-1 的配方设计[J]. 火工品, 2002(2): 30-32.
WANG Xiao-feng, DAI Rong-lan, TU Jian. Formulation design of the insensitive booster explosive JHB-1[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2002(2): 30-32.
- [4] 张杏芬. 国外火炸药原材料性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- [5] 王保国. CL-20 的超细化和包覆改性的 GAS 技术基础研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2007.
WANG Bao-guo. The study on GAS technology for fining and coating modification of CL-20[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2007.
- [6] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [7] 盖国胜. 超微粉体技术[M]. 化学工业出版社, 2004.
- [8] GJB679-1980. 中华人民共和国国家军用标准. 化学试剂 95% 乙醇[S].
- [9] GJB772A-1997. 中华人民共和国国家军用标准. 炸药试验方法[S].
- [10] GJB5455-2005. 中华人民共和国国家军用标准. 钝黑-5 炸药规范[S].
- [11] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [12] 张克从, 张乐会. 晶体生长[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [13] 王保国. 超细高聚物传爆药团聚控制与消除技术研究[GF]. 中北大学, 2011.
WANG Bao-guo. The study on Agglomerated Control and cancel of Ultra-PBX Booster Explosive[R]. North university of China, 2011
- [14] 张长森, 程俊华, 吴其胜, 等. 粉体技术及设备[M]. 华东理工大学出版社, 2007.

Preparation Improvement of Superfine A5 Booster Explosive

CHEN Ya-fang¹, LIU Yu-cun¹, WANG Bao-guo¹, KANG Jian-cheng², ZHAO Wen-hu³

(1. State Key laboratory of Deep Buried Target Damage, North university of China, Taiyuan 030051, China; 2. The Military Affairs Department of Shanxi, Taiyuan 030024, China; 3. North Special Energy Co. Ltd, Xi'an 710025, China)

Abstract: To solve the problem of high impact sensitivity, long preparation technological process and agglomerate of superfine RDX etc. existed during preparation of superfine A5 booster explosive by aqueous suspension coating technology, superfine A5 booster explosive was prepared with the solvent evaporation technology using stearic acid (SA) as insensitive agent, absolute ethyl alcohol as solvent and dispersant. The scanning electron microscope (SEM) observation, impact sensitivity test and SA content determination to samples prepared by two kinds of processes were performed. Results show that the superfine A5 booster explosive is coated more evenly, its particle size is 2.17 ~ 10.72 μm. Compared with superfine A5 booster explosive obtained by an aqueous suspension coating technology, the characteristic drop height of impact sensitivity of superfine A5 booster explosive obtained by the solvent evaporation technology increases from 18.62 cm to 32.69cm and loss rate of SA decreases from 0.120% to 0.046%, which showing a low sensitive and more exactly component controlling.

Key words: organic chemistry; superfine A5; preparation; characteristic drop height; component control

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.026