

水悬浮法制备 NTO/HMX 基 PBX

吴娜娜¹, 鲁志艳², 金韶华³, 张争争², 王建龙¹, 高建峰^{1*}

(1. 中北大学理学院, 山西 太原 030051; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司科研所, 甘肃 白银 730900; 3. 北京理工大学, 北京 100081)

摘要: 为了获得安全性能较好的压装高聚物粘结炸药(PBX), 以3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)和奥克托今(HMX)为主体炸药, 采用水悬浮法制备了NTO/HMX基压装PBX, 测定了NTO在水中的溶解度, 考察了水药比、搅拌速度对包覆效果的影响和主炸药粒度对撞击感度的影响, 测定了产品的爆速。结果表明: NTO在水中的溶解度较大, 在常温下制备, 用NTO饱和水溶液代替水作分散介质; 最佳工艺条件为: 水药比(体积质量比)为1.6:1, 搅拌速度为500 r/min; 主炸药粒度细化后产品的撞击感度下降了43%, 只有15.3%; 产品的爆速为8 200 m/s, 达到了理论爆速的95%以上。

关键词: 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO); 奥克托今; 压装PBX; 水悬浮法

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0075-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.018

Preparation of NTO/HMX based PBX by water slurry method

WU Na-na¹, LU Zhi-yan², JIN Shao-hua³, ZHANG Zheng-zheng²,
WANG Jian-long¹, GAO Jian-feng¹

(1. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Research Institute of Gansu Yinguang Chemical Industry Group, Baiyin 730900, China; 3. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In order to obtain a pressed fitting PBX that has good safety performance, 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and HMX is used as the base explosive to make NTO/HMX based pressed fitting PBX by water slurry method. Solubility of NTO in water has been determined. The influences of the ratio of water and explosive compound, and agitating rate on the coating effect are studied. The effect of particle size of explosive compound on the impact sensitivity is also investigated. The detonation velocity of PBX has been determined. The result indicates that NTO has high solubility in water. At room temperature, the saturated NTO solution can be used to make molding powder. The optimal technical conditions are 1.6:1 of water and explosive compound ratio (V/M) and 500 r/min of agitating rate. After refining particle size of NTO and HMX, the impact sensitivity is only 15.3%, which is decreased by 43%. The detonation velocity of PBX was 8 200 m/s, which is above 95% of theoretical maximum detonation velocity.

Key words: 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); HMX; pressed fitting PBX; water slurry method

NTO是近年来受到人们普遍关注的一种高能量密度化合物,其密度高达 1.93 g/cm^3 ,与常用炸药相比,爆速比TATB高6%,其安全性接近TATB,远远优于高能炸药HMX和RDX。而且NTO与TNT、RDX、HMX等常用炸药,以及HTPB、Estan、含氟高聚物、BDNPA/F、GAP、聚NIMMO、蜡、铝、石墨等添加剂的相容性良好,最为突出的是NTO合成工艺简单安全,毒性小,原材料价廉易得,成本低,具有可大规模在弹药中应用的优势^[1-2]。

国外研究NTO/HMX基压装PBX较早。1997年,瑞士和挪威合作开发了一系列NTO/HMX基压装炸药配方,并对其能量水平和钝感程度进行了评价。美国海军开发了PBXW系列粘结炸药,但对具体性能没有更进一步报道,其中B3021爆炸性能好,感度低,当时由于制造成型成本昂贵而停止研究^[3]。国内对NTO/HMX基压装炸药的研究仍处在探索阶

段。2004年,王金英等^[4]采用水悬浮法制备了5种NTO/HMX基压装炸药,主要考察了5种配方的感度及其影响因素,推测了钝感机理;2005年,柴涛等^[5]采用超临界 CO_2 包覆法代替传统的水悬浮法,制备了NTO/HMX基压装炸药。2014年,高元元等^[6]采用溶液重结晶法用NTO包覆HMX,相比于单质HMX,机械感度降低。但至今还未有文献报道NTO/HMX基压装炸药制备工艺方面的研究。笔者采用水悬浮法制备了一种NTO/HMX基压装PBX,常温下造粒,并对其制备工艺进行了研究,考察了水药比(水的体积与单质炸药质量之比)、搅拌速度对包覆效果的影响和主炸药粒度对压装炸药感度的影响。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

药品: NTO、HMX, 甘肃银光化学工业集团有限

收稿日期: 2015-08-26

作者简介: 吴娜娜(1991-),女,硕士生,主要从事混合炸药性能研究,na_na_good@163.com;高建峰(1969-),男,博士,教授,主要从事功能材料的合成与应用研究,通讯联系人,jianfenggao@163.com。

公司生产;粘结剂、增塑剂、表面活性剂、钝感剂,工业品;乙酸乙酯,工业品。

仪器:电子天平;蒸发皿;烧杯;数显恒温水浴;搅拌机;真空烘箱;标准检验筛 10 目(2.00 mm)、20 目(0.850 mm)、40 目(0.425 mm);撞击感度仪;爆速仪。

1.2 实验方法

1.2.1 溶解度实验

利用平衡法进行溶解度实验^[7]。将过量的固体溶质加入液体溶剂中,密封并加热到一定的温度后恒温一段时间,其间连续或间歇搅拌以促进固体的溶解,使其尽量接近真正的固-液相平衡状态。静置后,吸取上层饱和清液,用合适的手段分析其组成,从而获得固体溶质在液体溶剂中的溶解度数据。

先准备蒸发皿若干,编号,称量质量为 a g。向烧杯中加入 200 mL 水和 30 g NTO,恒温至 5℃,搅拌 3 h;静置后取少量上层清液加入 1#蒸发皿中,称量蒸发皿和清液总质量为 b g。然后将蒸发皿放入真空烘箱中 50℃ 下干燥,NTO 逐渐析出,干燥完全后再称量蒸发皿和 NTO 的总质量为 c g。根据式(1)计算对应温度下 NTO 的溶解度 S [g/(100 g 水)⁻¹]。然后将温度升至 10℃ 恒温搅拌,取上清液加入 2#蒸发皿称量并干燥,以此类推,每次升高 5℃ 恒温,可得到不同温度下 NTO 的溶解度:

$$S = [(c - a)/(b - c)] \times 100 \quad (1)$$

1.2.2 造型粉的制备

利用水悬浮法制备造型粉^[8]。将 2 g 粘结剂和 3 g 增塑剂溶解在 30 mL 乙酸乙酯中形成粘结剂溶液;在装有搅拌和加热的混合器中按比例加入

NTO、HMX 单质共 97.5 g,加入事先溶解好的 NTO 饱和水溶液 280 ~ 340 mL 和微量的水溶性表面活性剂,搅拌 20 min 使单质炸药均匀分散开,形成悬浮液,室温下向混合器中滴加溶解好的粘结剂溶液,搅拌速度为 300 ~ 600 r/min,5 min 滴加完,搅拌 2 h 使体系中的乙酸乙酯挥发完,过滤干燥后进行筛分,保留粒度在 10 ~ 40 目之间,最后得到表面光滑、具有一定粒度的造型粉,这个过程也叫造粒。再包覆适量钝感剂即可得到产品。

2 结果与讨论

2.1 NTO 在水中的溶解度

NTO 在水中的溶解度较大,溶于水后呈现为明显的黄色,因此采用水悬浮法制备混合炸药时存在 NTO 溶于水而造成的原料损耗问题。因此,笔者先对 NTO 在不同温度水中的溶解度进行了测定,结果如图 1 所示。

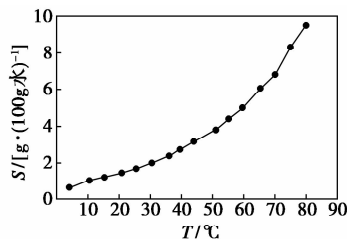


图 1 NTO 在水中的溶解度

乙酸乙酯的沸点为 77.2℃,一般水悬浮法是在低于有机溶剂沸点的较高温度下造粒。由图 1 可以看出,NTO 在水中的溶解度较大,温度为 30℃ 时的溶解度已达到 2.00 g/(100 g 水),随着温度的升高,

影响不大;气体的热值不断减小,在 7℃/min 时达到最小值,约为 22.24 MJ/m³。

参考文献

- [1] 李向荣,张艳君,张志强. 剩余污泥的资源化利用[J]. 环境卫生工程,2011,19(5):35-38.
- [2] 张培玉,刘晗. 城市污水处理厂污泥的综合利用与资源化[J]. 环境科学与技术,2009,32(12):109-112.
- [3] 谭铁鹏. 污水污泥处理的资源化技术分析[J]. 云南环境科学,1997,4(23):382-386.
- [4] Dominguez A, Menendez J A, Pis J J. Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, 77(2):127-132.
- [5] 熊思江,章北平,冯振鹏,等. 湿污泥热解制取富氢燃气影响因素研究[J]. 环境科学学报,2010,30(5):996-1001. ■

(上接第 74 页)

(2) CH₃COOK 的添加在一定范围内可增大气体的产率;催化剂质量分数的不同,各气体体积分数差异较大,尤其对 H₂ 的体积分数影响较大;气体的热值随催化剂质量分数的增大而减小,但减小幅度不大。

(3) 随着反应时间的增加,气体的产率增大;H₂ 的体积分数随着反应时间的增加而增大,烃类气体体积分数先增大后减小;气体热值随反应时间增加先增大后减小,在 90 min 时达到最大值,约为 30.19 MJ/m³。

(4) 随着升温速率的增大,气体的产率先增大后减小;H₂ 的体积分数先增大后减小,在 7℃/min 时达到最大值,而升温速率对烃类气体体积分数的

溶解度增加较大,若在较高温度下造粒,造成的原料损失将很大。常温(20℃)下,NTO 在水中的溶解度为 1.43 g/(100 g 水),为了避免 NTO 的损耗,笔者采用的方法是在常温下造粒,并将过量 NTO 溶于水制成过饱和溶液,代替水作分散介质,NTO 饱和水溶液可以循环使用。

2.2 单因素实验

水悬浮法制备 PBX,水药比(V/m)、加料温度、搅拌速度是影响包覆效果的主要因素。因制备过程在常温下进行,这里只考察水药比和搅拌速度对包覆效果的影响。

2.2.1 水药比对粒度的影响

在搅拌速度为 500 r/min,不同水药比对应的造型粉粒度分布如表 1 所示。

表 1 不同水药比下造型粉的粒度分布

水药比	质量分数/%		
	10 目以上	10 目~40 目	40 目以下
1.4	36.5	63.5	0
1.5	12.8	86.7	0.5
1.6	2.1	96.7	1.2
1.7	0.3	72.0	27.7

水主要作为分散介质,水药比的大小影响炸药在水中的分散效果。水量越少,分散效果越不好,且炸药粒子之间的距离太近,会造成产品颗粒大小不均匀、团聚和黏壁现象;反之水量太多,炸药粒子之间由于距离太远,加之炸药表面吸附水的表面张力作用而不容易聚集,得到的产品粒度偏细,包覆不完全。所以必须选择合适的水药比才能得到粒度适合的造型粉。由表 1 可以看出,水药比为 1.4 时,出现团聚现象,粒度在 10 目以上的造型粉占到总产品质量的 36.5%,粒子偏大;水药比为 1.7 时,粒度在 40 目以下的造型粉占总产品质量的 27.7%,粒子偏细,这 2 种水药比的产品收率(10 目~40 目)均很低;水药比为 1.6 时,产品粒度较均匀,且产品收率最高,达到了 96.7%,故选择水药比为 1.6 较为合适。

2.2.2 搅拌速度对粒度和堆积密度的影响

在水药比为 1.6,搅拌速度对造型粉的堆积密度和粒度分布的影响如表 2 所示。产品堆积密度的测定方法是:将产品称重,倒入 200 mL 量筒中轻晃使上表面平整,读取体积,质量与体积相除即可得到堆积密度。

表 2 不同搅拌速率下造型粉的堆积密度和粒度分布

搅拌速度/(r·min ⁻¹)	堆积密度/(g·cm ⁻³)	质量分数/%			收率/(10 目~40 目)	
		10 目以上	10 目~20 目	20 目~40 目以下		
300	0.774	47.6	42.7	9.7	0	82.4
400	0.797	9.7	89.2	1.1	0	90.0
500	0.803	2	61.7	35.1	1.2	96.8
600	0.806	0	0.3	76.0	23.7	76.3

由表 2 可以看出,当搅拌速度为 300 r/min,10 目以上的大粒子占总量的 47.6%,粒度分布较分散,粗细不均匀,有大量团聚物形成。这是因为包覆过程中逐渐形成的造型粉颗粒之间没有足够的流动速度,达不到颗粒之间相互打磨的目的,导致颗粒之间粘结成团。造型粉堆积密度小是由于颗粒之间的相互挤压的作用力太小,颗粒内部的气孔无法消除,导致粒子不密实。当搅拌速度为 600 r/min 时,40 目以下的粒子占总量的 23.7%,其中还有一部分粉末状炸药未参与包覆。这是因为搅拌液具有较大的剪切力,将刚形成表面包覆的颗粒打碎,以至于达不到包覆的目的。根据文献[9],溶剂的蒸发速度越快,造型粉粒度越小。搅拌速度越大,体系裸露在空气中的表面积越大,越有利于乙酸乙酯的挥发。当搅拌速度为 500 r/min 时,造型粉粒度分布较集中,粗细较均匀,且收率最高,达到了 96.8%。综合产品的堆积密度和粒度,选择搅拌速度为 500 r/min 较为合适。

2.3 主炸药粒度对撞击感度的影响

为考察主炸药粒度对撞击感度的影响,选择 3 种不同的粒度级配,分别为 NTO 120 μm/HMX 100 μm(1#)、NTO 120 μm/HMX 60 μm(2#)、NTO 30 μm/HMX 60 μm(3#),每 1 种级配分别制备 3 组产品,测定其撞击感度。撞击感度执行 GJB 772A—97 方法 601.1 中的爆炸概率法,测试条件为:10 kg 落锤,25 cm 落高,50 mg 药量。结果如表 3 所示。

表 3 不同粒度级配产品的撞击感度

级配	撞击感度/%			平均值/%
	1	2	3	
1#	62	54	60	58.7
2#	70	54	50	58.0
3#	26	12	8	15.3

由表 3 可以看出,当 NTO 的粒度为 120 μm 时,

HMX 粒度为 $100\ \mu\text{m}$ 和 $60\ \mu\text{m}$ 这 2 种情况下产品的撞击感度均较高,且相差不大;当 NTO 的粒度为 $30\ \mu\text{m}$,HMX 粒度为 $60\ \mu\text{m}$ 时,产品的撞击感度明显降低,降低了 43%,只有 15.3%。

一方面,根据文献[3],NTO 和 HMX 的粒度减小至 $30\ \mu\text{m}$ 和 $60\ \mu\text{m}$,使得体系的比表面积迅速增长,当炸药受到外界冲击载荷时,作用力沿颗粒表面传递到更多表面上,单位面积承受的作用力减小,阻止了炸药分解反应放出热量的聚集,且粒度减小后,晶粒尺寸变小,撞击作用下晶粒破碎的机率较小,减少了晶粒间的摩擦,阻止了热点的生成;另一方面,炸药粒度不同,粘结剂的包覆情况也不同。3 种粒度级配下产品的扫描电镜照片如图 1 所示。

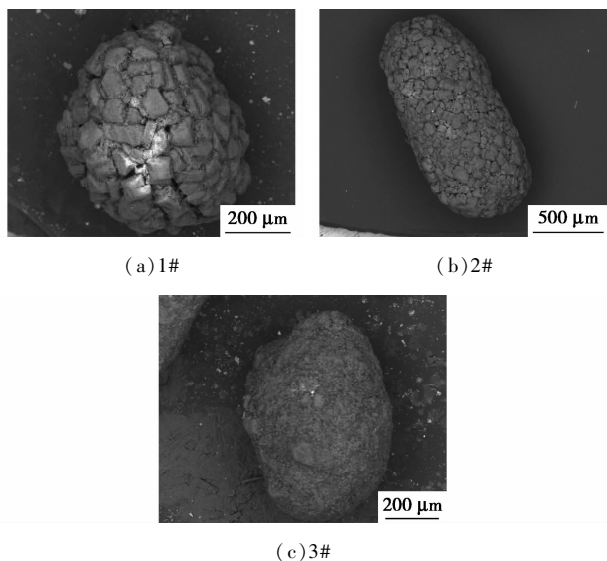


图 2 3 种粒度级配产品的扫描电镜照片

由图 2(a) 和图 2(b) 可以看出,NTO 的粒度为 $120\ \mu\text{m}$ 时,造型粉表面有大量的单质炸药晶体裸露在外,炸药晶体之间的粘结不够紧密,缝隙较大。在撞击下,首先受到冲击作用的是敏感的炸药晶体,且粘结剂的缓冲作用较弱,导致产品的撞击感度较高。由图 2(c) 可以看出,NTO 和 HMX 的粒度小时,只有少数炸药晶体裸露在外,晶体之间粘结的很紧密,造型粉表面较为光滑,粘结剂可有效缓冲外界冲击作用,所以产品的撞击感度较低。

2.4 产品的成型性和爆速

对产品进行机械压制后的药柱如图 3 所示。由图 3 可以看出,药柱表面较光滑,测定药柱密度为 $1.790\ \text{g}/\text{cm}^3$,达到了理论密度的 95% 以上,说明产品的成型性良好。产品爆速执行 GJB 772A—97 方法 702.1 电测法进行测定,需要 5 个 $\varphi 20\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ 的药柱。测得爆速为 $8\ 200\ \text{m}/\text{s}$,达到了理论

爆速的 95% 以上。

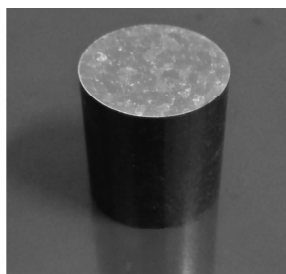


图 3 NTO/HMX 基压装 PBX 药柱

3 结论

NTO 在水中的溶解度较大,高温下造粒原材料 NTO 的损耗较大,故采用常温下造粒的方法,并用 NTO 饱和水溶液代替水作为分散介质,NTO 饱和水溶液循环利用,从而避免了原材料的损耗。水悬浮法造粒的最佳工艺条件:水药比为 1.6:1,搅拌速度为 $500\ \text{r}/\text{min}$ 。在此工艺条件下,达到合格粒度的产品得率为 96.8%,堆积密度为 $0.803\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。主炸药粒度细化后,由于改善了造型粉表面的包覆情况,产品的撞击感度下降了 43%,只有 15.3%。

采用水悬浮法制备的 NTO/HMX 基压装炸药,经压制成型后,密度达到理论密度的 95% 以上,爆速达到理论爆速的 95% 以上。产品的成型性和爆炸性能均较好,感度性能较突出。

参考文献

- [1] 李运芝,张景林,张树海,等.以 NTO 为主体的钝感炸药的性能及应用[J].中北大学学报(自然科学版),2007,28(5):442-447.
- [2] 王小军,鲁志艳,尚凤琴,等.NTO 炸药研究进展[J].现代化工,2013,33(2):38-42.
- [3] Becuwe A, Delclos A, Isler J. EIDS high, explosives for 1.6 munitions, international symposium on energetic materials technology, meeting #680, arizona [C]. USA, 24-27th September, American Defense Preparedness Association, 1996:119-124.
- [4] 王金英,柴涛,张景林,等.PBX 传爆药撞击感度影响因素的研究[J].华北工学院学报(自然科学版),2004,25(4):289-292.
- [5] 柴涛,王金英,张景林.HMX/NTO 基塑料粘结炸药的制备工艺[J].火炸药学报,2005,28(2):63-64.
- [6] 高元元,朱顺官,陈鹏源.NTO 包覆 HMX 的钝感研究[J].火炸药学报,2014,37(1):61-65.
- [7] 胡程耀,黄培.固体溶解度测定方法的近期研究进展[J].药物分析杂志,2010,30(4):761-764.
- [8] 孙业斌.军用混合炸药[M].北京:兵器工业出版社,1995:198-199.
- [9] 陈健,王晶禹,王保国,等.水悬浮法制备 ϵ -HNIW 传爆药的工艺研究[J].火炸药学报,2009,32(2):28-31. ■