

重结晶降低RDX感度研究

封雪松, 赵省向, 李小平

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:采用N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷作溶剂,对普通RDX进行重结晶。研究了不同溶剂对RDX晶体形貌、晶体内空穴、位错、残存溶剂的影响,通过扫描电镜和光学显微镜,分析了重结晶RDX晶体的结晶形貌和内部质量,用密度瓶法测试了晶体密度,用10 kg落锤测定了撞击感度。结果表明,用二甲基亚砷重结晶制备的RDX有较好的晶体质量,撞击感度最低(54%),晶体密度达 1.823 g/cm^3 。

关键词:物理化学;RDX;重结晶;撞击感度;密度

中图分类号:TJ55;TQ564

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)03-0045-03

Study on Lowering Sensitivity of RDX by Recrystallization

FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, LI Xiao-ping

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

Abstract: Three types of RDX crystals are prepared with NMP, DMF and DMSO as solvents. The effects of different solvents on the crystal appearance, positive hole, dislocation and residual solvents are studied. The crystal shape and inner quality of crystallized RDX are analyzed by SEM and an optical microscope. Their densities and impact sensitivities are measured by density-bottle method and 10 kg-hammer technique. The results show that, crystallized RDX from DMSO has better crystal quality, the lowest impact sensitivity 54% and the highest density 1.823 g/cm^3 .

Key words: physical chemistry; RDX; recrystallization; impact sensitivity; density

引 言

RDX是一种应用广泛、性能良好的高能单质炸药,在目前发展高能低感炸药的背景下,采取有效方法降低其感度显得尤为重要。目前,许多国家都在进行降低RDX感度的研究,并取得了一定成果。法国SNPE公司对RDX进行了降感研究,在国际上首先研制了不敏感RDX(I-RDX),目前已经批量生产^[1];澳大利亚也进行了类似的研究,并命名钝感后的RDX为RS-RDX(Reduced Sensitivity-RDX)^[2]。I-RDX和RS-RDX的晶体形状与普通RDX有着明显的差异,表现为外形圆滑,棱角较少,晶体透明度高,内部缺陷较少;由其制备的混合炸药的冲击波感度大幅度降低,表现出不敏感炸药的显著特征^[3];红外、核磁等化学结构分析和热分析表明其与普通RDX无显著差异^[4]。因此,一般认为I-RDX和RS-

RDX是将普通RDX进行重结晶后改善了晶体质量或在一定程度上改变了晶体结构^[5]。

本研究通过选择合适的结晶溶剂,对普通RDX进行重结晶处理^[6],从而改善了晶体形状和晶体质量,获得内部质量较好、外部形状较规整的晶体,达到降低RDX感度的目的。

1 实 验

1.1 原材料及试剂

RDX:工业品,甘肃银光化学工业公司生产;重结晶溶剂:N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砷(DMSO),分析纯。

1.2 结晶样品的制备

称取一定质量的RDX,分别在N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷溶剂中升温溶解,得到饱和溶液。采用降温与反溶剂稀释两种结晶方式

相结合^[7],在一定的结晶工艺下析出 RDX,抽滤烘干,得到重结晶 RDX。

1.3 测试方法

撞击感度:落锤法,GJB772A-97 方法;扫描电镜:JSM-5800;光学显微镜:CONTINU μ m;晶体密度:GJB772A-97 方法 401.1 密度瓶法。

1.4 撞击感和晶体密度

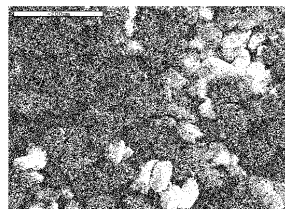
分别取 50mg 用不同溶剂重结晶后的 RDX 样品进行撞击感度实验,并测定其密度,结果见表 1 和表 2。

表 1 重结晶 RDX 的撞击感度

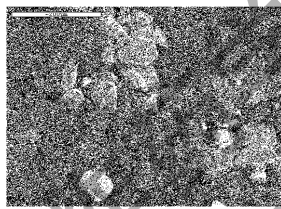
Table 1 Impact sensitivity of RDX recrystallized from different solvents

重结晶溶剂	RDX 粒度/ μm	P/%
二甲基甲酰胺	10~20	80
N-甲基吡咯烷酮	10~20	76
二甲基亚砷	10~20	54

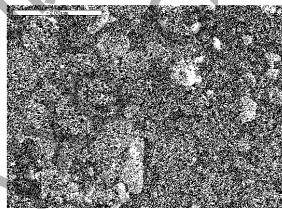
注:撞击感度,10kg 落锤,25cm,95%置信水平。



(a) 二甲基甲酰胺重结晶



(b) N-甲基吡咯烷酮重结晶

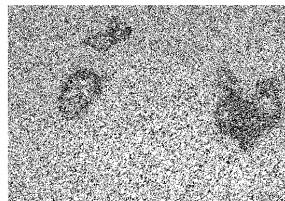


(c) 二甲基亚砷重结晶

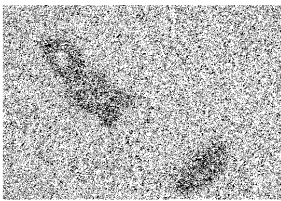
图 1 重结晶 RDX 晶体的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photos of RDX recrystallized from different solvents

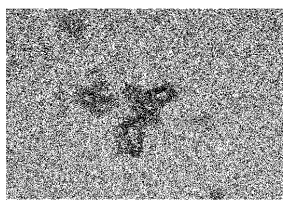
通过比较发现,用二甲基甲酰胺重结晶 RDX 后,晶体外形缺陷较多,棱角明显;用 N-甲基吡咯烷酮重结晶 RDX,其晶体稍好;而二甲基亚砷重结晶的 RDX 晶体形状规则,趋于球形化,缺陷较少。



(a) 二甲基甲酰胺重结晶



(b) N-甲基吡咯烷酮重结晶



(c) 二甲基亚砷重结晶

图 2 重结晶 RDX 的显微镜照片

Fig. 2 Optical microscopic pictures of RDX recrystallized from different solvents

由图 2 可以看出,3 种晶体的内部质量存在明显差异。用二甲基甲酰胺重结晶后,RDX 的晶体不透明、浑浊,内部有孔穴,外形不规整;用 N-甲基吡咯

表 2 重结晶 RDX 的晶体密度
Table 2 Density of RDX recrystallized from different solvents

样品	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		
原料 RDX	1.818		
NMP 重结晶 RDX	1.814	1.810	1.812
DMSO 重结晶 RDX	1.824	1.821	1.823
DMF 重结晶 RDX	1.799	1.796	1.798

2 结果与讨论

2.1 晶体外部形貌

由 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷溶剂重结晶制备的样品扫描电镜照片见图 1。

由图 1 可见,在同样的放大倍数下,用 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷重结晶后,RDX 的晶体颗粒偏细且粒度均匀。

2.2 晶体的内部质量

在光学显微镜下观察 N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷溶剂重结晶的 RDX 样品,结果见图 2。

烷酮重结晶后,RDX 的晶体透明度相对改善;用二甲基亚砷重结晶后,RDX 的晶体透明程度最好,晶形规整,棱角较少。

2.3 溶剂的影响

比较表1、表2数据以及图1、图2结晶形貌发现,撞击感度低的样品,其密度高,晶体颗粒较细,粒度较均匀,内部质量较好,外形较圆滑。溶剂不同可能是造成这种情况的主要原因。

N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺和二甲基亚砜3种溶剂各100g,在98℃时分别溶解RDX约84g、96g和113g。由于不同溶剂对RDX的溶解度不同,溶解度随温度的变化梯度不同,常常导致晶体生长状态的差异。这种差异主要表现在RDX在不同溶剂中的析晶点和析晶速率,产生的晶核形状、晶核大小、晶核数量和质量以及结晶成长方式和速率的不同,不同溶剂产生不同的结晶体系,导致晶体质量也不同。

二甲基亚砜对RDX的溶解度较高,溶解度的温度梯度大,沸点高,与水的沸点差大(189.0℃)。因此,用二甲基亚砜重结晶的RDX,其析晶点较高,析晶速率较慢且稳定,晶核数目易于控制,这就使晶核产生和成长过程中不易混入杂质,减少晶体内部缺陷的形成。

另外,不同溶剂产生的晶体生长状态不同,这是由于晶面对不同物质的选择性吸附作用,改变了晶体的相对生长速率,促使晶体形态发生改变,甚至产生晶体缺陷。由于晶面对不同溶剂的选择吸附,改变了晶面的表面张力,可控制晶体某些晶面的生长速率,使晶体各个方向的生长速率趋于一致,而形成球体状态的颗粒,减少了热点的生成。RDX晶体形貌和内部质量的改善,使二甲基亚砜重结晶的RDX晶体具有较高的密度和较低的机械感度。

3 结论

(1) 用不同溶剂重结晶后,RDX的晶体质量、密度、形貌和感度不同。用二甲基亚砜作溶剂重结晶后的RDX,其撞击感度较低,密度较高,可以改善RDX的晶体质量,使感度降低。

(2) 用二甲基亚砜作溶剂重结晶RDX,晶体的外形棱角较少,趋于球化;晶体透明度较高,内部质量较好。

(3) 选择适当的重结晶溶剂和重结晶工艺来提高晶体的质量,可作为RDX炸药降感的方法之一。

参考文献:

- [1] Watt D, Peugotot F. Reduced sensitivity RDX, where are we[C]// 35th International Annual Conference of ICT, Energetic Materials (Structure and Properties). Karlsruhe:ICT,2004.
- [2] Bui-Dang R, Brady V. Evaluation of reduced sensitivity RDX in PBXN-109 in GP bomb [C] // 35th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe ; ICT,2004.
- [3] Borne L, Beaucamp A. Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation[C]// The 11th Int Detonation Symp. Snowmass:Office of Naval Research,1998.
- [4] Vander S A C, Influence of RDX crystals shape on the shock sensitivity of PBXes [C]// Proceedings of the 9th Symposium International on Detonation. Oregon: Office of Naval Research, 1989.
- [5] Mishra I B, Vande K L J. Novel approach to insensitive explosives [C] // Proceedings of the 19th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT,1988.
- [6] 张永旭,吕春绪.重结晶法制备纳米RDX[J].火炸药学报,2005,28(1):49-51.
ZHANG Yong-xu, Lü Chun-xu. Preparation of RDX microcrystals with nanometer size by recrystallization [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005,28(1):49-51.
- [7] 叶毓鹏.炸药结晶工艺学及其应用[M].北京:兵器工业出版社,1995.
YE Yu-peng. Crystallization Technique of Explosive and its Application[M]. Beijing:Publishing House of Ordnance Industry,1995.