

HM X/N TO 基塑料粘结炸药的制备工艺

柴涛, 王金英, 张景林

(中北大学环境与安全工程系, 山西 太原 030051)

摘要: 用溶液-水悬浮法和超临界 CO₂ 包覆法研究了 HM X/N TO 为基的塑料粘结炸药 (PBX) 的制备工艺, 用组分分析和 IR 分析了制得的产品。结果表明, 溶液-水悬浮法工艺不适合在水溶液中制备含 N TO 的 PBX, 而超临界流体包覆技术是制备 N TO 类水溶性炸药的无污染的有效途径。

关键词: 物理化学; 塑料粘结炸药; 超临界 CO₂; HM X; N TO; 制备工艺

中图分类号: TJ 55; TQ 564

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2005)02-0063-02

Preparing Technology of PBX Based on HM X/N TO

CHAI Tao, WANG Jin-ying, ZHANG Jing-lin

(Department of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The preparing technology of HM X/N TO based PBX composition was explored by water slurring method and supercritical CO₂ coating technique. The obtained products were analyzed by component analysis and IR. The results indicate that the water slurring method is unsuitable for preparing the PBX composition containing N TO for its solution in water, whereas supercritical CO₂ coating technology is an effective approach without any pollutant in preparation of N TO based compositions.

Key words: physical chemistry; plastic bonded explosive; supercritical CO₂; HM X; N TO; preparing technology

引言

N TO 是一种新合成的高能钝感含能材料, 其爆速达到 8 500 m/s, 对机械和热刺激非常钝感, 国外已对 N TO 为基的各种混合炸药配方进行了研究, 并在一些武器系统中获得了应用。国内对该类配方的研究起步晚, 至今还没有对其制备工艺的研究报道。

造型粉压装炸药的制备工艺较多, 其中溶液-水悬浮法由于其操作简单、安全, 已成为目前我国主要使用的传统混合炸药工艺制备方法之一, 但由于 N TO 在水中有较强的溶解性, 因此, 采用此方法制备含 N TO 的混合炸药会损耗一部分 N TO。超临界流体包覆技术近年来发展很快, 主要制品包括医药品、食品、化肥等, 达到掩盖药物的不良气味, 或提高制品的稳定性或便于应用和贮存。但采用此方法对主体炸药进行包覆目前还未见报道。

本文分别采用溶液-水悬浮法和超临界流体包覆法对 HM X/N TO 为基的塑料粘结炸药进行了制备工艺研究, 并根据产品成分分析和红外光谱分析

结果对两种工艺进行了对比。

1 工艺研究

1.1 溶液-水悬浮法

高分子粘结炸药的配方为 40% N TO、55% HM X 和 5% 黏结剂, 黏结剂溶剂为乙酸乙酯, 由于 N TO 溶于水和乙酸乙酯, 因此 N TO 的加入量必须考虑其在这两种溶剂中的溶解量。采取的方法是加入过量的 N TO, 使其形成过饱和溶液, 在实验条件下, N TO 在悬浮液中的溶解量为 7 g, 因此实际投料量须多加入 7 g N TO, 将 HM X、N TO、黏结剂按比例形成悬浮液, 经过充分搅拌、真空蒸馏(67 °C)、筛分、烘干等工序即得最终产品。

采用减量法进行成分分析, 结果见表 1。

表 1 用溶液-水悬浮法制得的造型粉的组分

Table 1 Components in mould powder by the water slurring method

组分	N TO	HM X	黏结剂
投料量 /%	40(不包括 7 g)	55	5.0
实测量 /%	34.4	57	8.6

收稿日期: 2003-11-03

作者简介: 柴涛(1968-), 女, 副教授, 博士研究生, 主要从事含能材料和纳米材料的制备研究。



从表1结果看,投料和实测比相比,HM X 的含量偏高,而NTO 的实测含量远低于投料量。这表明即使采用NTO 的饱和溶液进行悬浮,也存在NTO 的质量损失。其原因可能是在真空蒸馏过程中,为了保证造型粉颗粒不被打碎,乙酸乙酯蒸出不完全,因而使部分NTO 无法形成造型粉,导致悬浮液中NTO 溶解量不好控制;再经水筛分,这部分NTO 被去除,而且造型粉中又有一定量NTO 溶于水而流失,导致NTO 组分发生变化,组分无法控制和确定。此外,该工艺产生大量有机溶剂和NTO 废水,不易回收利用,污染环境。因此,要利用溶液-水悬浮法制备含NTO 的高分子粘结炸药,必须对工艺过程进行改造,否则是不可行的。

2.2 超临界CO₂ 包覆制备工艺

2.2.1 超临界CO₂ 包覆技术的特点

超临界流体(SCF) 包覆技术是一种新技术^[3], 具有气相的高扩散系数和液相的强溶解力的特点, 流体快速膨胀后的溶剂与溶质颗粒易于快速彻底分离, 无溶剂在颗粒中残留。尤其是CO₂ 具有适中的临界参数, 无毒, 不燃, 价廉易得, 其临界温度和压力条件温和($T_c=31.1^\circ\text{C}$, $P_c=7.38\text{ MPa}$), 溶解能力好, 被称为可以取代有机溶剂的绿色溶剂。近年来超临界流体包覆技术得到迅速的发展, 但将此技术应用于制备混合炸药, 在我国还未见报道。根据这些特点, 采用该技术包覆制备含NTO 的高分子粘结炸药, 应注意以下两个问题: 第一, 超临界CO₂ 具有高效传质和低表面张力, 可保障聚合物在被包覆组分颗粒上的均匀分布和后序处理的简单高效; 第二, CO₂ 温和的临界条件适合于处理对热敏感的含能材料组分。

2.2.2 实验

将HM X、NTO 按比例与黏结剂溶液混合形成悬浮液, 置于水浴加热的高压釜中; 从釜底通入CO₂, 充分搅拌悬浮液, 直至釜内的温度、压力达到某一稳定的超临界状态, 然后将釜上部阀门打开, 下部继续通入CO₂, 调节上部阀门以保持釜中压力恒定, 超临界CO₂ 萃取悬浮液中的乙酸乙酯, 可将混合炸药中残余的溶剂带走^[3]; 最后快速释放即得最终产品。带出的CO₂ 和有机溶剂的混合物经分离器降压很容易分离, 并可循环使用。因此, 该过程不产生废水、废气, 同时搅拌、包覆、干燥等过程一次性完成。工艺流程见图1。

以HM X、NTO、黏结剂配方为例, 按上述工艺过程进行操作, 对制备的混合物进行成分分析, 结果见表2。

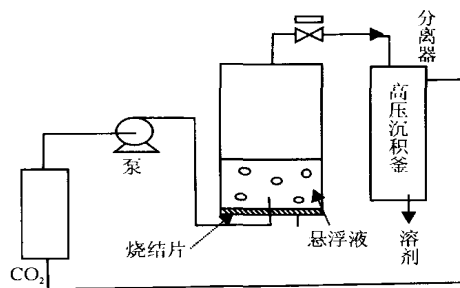


图1 超临界CO₂ 包覆制备工艺流程

Fig 1 Process flow of supercritical CO₂ coating

表2 混合物组分分析结果

Table 2 Components in the supercritical CO₂ coating technology

组分	HM X	NTO	黏结剂
投料量/%	66.5	28.5	5.0
实测量/%	66.1	28.6	5.3

表2结果显示, 投料组分和产品的组分基本一致, 证明超临界CO₂ 包覆技术适用于HM X/NTO 基高分子粘结炸药的制备, 可避免NTO 损失。

同时, 由于混合炸药的制备是在高压环境中进行, 且有一个快速泄压的过程, 在此条件下是否会出现高分子聚合物发生断链现象, 若大量断链, 会严重影响高聚物粘结炸药的性能。因此, 分别测定了包覆混合物和黏结剂溶液的红外光谱图(见图2和图3)。

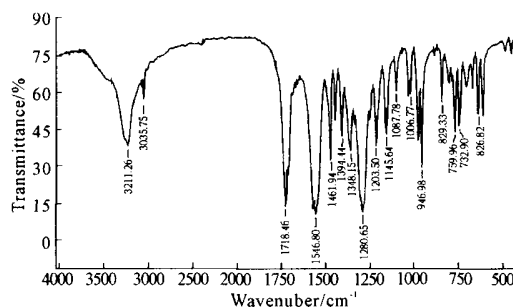


图2 HM X/NTO/黏结剂(66.5/28.5/5)混合物红外谱图

Fig 2 IR spectrum of HM X/NTO/binder mixture

由图2和图3看出, 包覆后混合物红外谱图中明显出现了1348.15、1078.78、829.33和625.82 cm^{-1} 属于该黏结剂的特征谱带, 表明在该超临界制备条件下, 高聚物结构没有被破坏, 证明该工艺是可行的。

实验证明, 利用超临界CO₂ 包覆制备含NTO 的混合炸药, 技术可行, 工艺先进, 无任何污染物产生, 达到绿色生产工艺的要求。

(下转第71页)

有差别, 这表明建立在非理想气体的维里(Virial)理论方程基础上的 VLWR 爆轰程序, 用于计算化学组成为 $C_{10}H_{14}N_2O_6Cl_2$ 炸药的爆速和爆压时, 能满足精度要求。差别的产生由以下两个方面, 一是 VLWR 爆轰程序是建立在理想爆轰的基础上, 而文献检索表明 TA TB 的爆轰具有非理想爆轰的特征^[9]; 二是计算两个配方的爆速和爆压时, TCTNB 和 TCDNB 的生成热使用的是估计值, 其准确值至今未见文献报道。

4 结 论

(1) 用电探针和锰铜压力计测试获得 TA TB 的爆速为 $7.452 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$, 爆压为 24.40 GPa ; TCTNB 97% 和 W ax3% 配方的爆速为 $6.890 \text{ mm}/\mu\text{s}$, 爆压为 20.28 GPa ; TCDNB97% 和 W ax3% 配方的爆速为 $5.973 \text{ mm}/\mu\text{s}$, 爆压为 15.30 GPa , 表明 TCTNB 和 TCDNB 能被起爆并稳定地进行传播。

(2) 用 VLWR 爆轰程序计算了 TA TB、TCTNB 97% 和 W ax 3%、TCDNB 97% 和 W ax3% 炸药的爆轰参数及 C-J 产物的平衡组成, 理论计算值和实验值比较接近, 获得了较好结果。

致 谢: 在实验过程中, 得到禹明书、卢校军、王

蓉、李宗兵和贾路川等同志的许多帮助, 文章撰写过程中黄毅民副部长和科技委汤业朋副主任提出了许多宝贵意见, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及其相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989
- [2] Macdougall C S, Jacobs B J. Production and identification of TA TB-related species[R]. Mason & hanger, silas mason company Inc, Pantex Plant Report M H S M P-76-30D, 1976
- [3] 周芬芬, 李海文译. 高能炸药性能数据手册[M]. 1982
- [4] 吴雄. 应用 VLW 状态方程计算炸药的爆轰参数[J]. 兵工学报, 1985, 6(3).
- [5] 吴雄. 新型爆轰产物物态方程[J]. 高压物理学报, 1991, 5(2).
- [6] 龙新平. VLW 爆轰产物状态方程及纳米级铝粉含铝炸药爆轰特性研究[D]. 北京理工大学, 1999
- [7] 高大元, 吕春绪, 董海山. 工业炸药的爆轰性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(1).
- [8] David L K. Multi-valued normal shock velocity versus curvature relationships for highly non-ideal explosives [A]. Eleventh Symposium International on Detonation[C], 1989

(上接第 64 页)

通过工艺研究, 发现利用该技术和工艺完全可以实现生产的规模化, 省时高效, 得率达 91% 以上。该方法也适用于所有其它高分子粘结炸药的制备, 可望成为一种混合炸药新的制备方法。

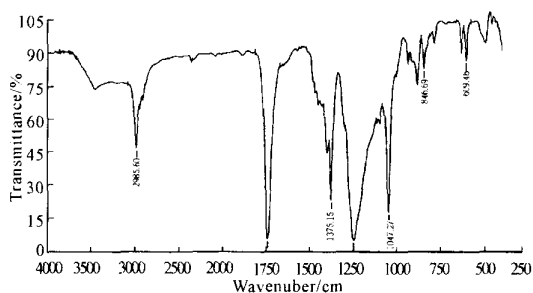


图 3 乙酸乙酯溶液的红外谱图

Fig 3 IR spectrum of the binder solution of ethyl acetate

3 结 论

(1) 采用 NTO 饱和水溶液悬浮法制备含 NTO 造型粉, 产品组分仍很难控制, 必须对工艺进行较大的改进, 否则溶液-水悬浮法不适合制备该高

分子黏结炸药。

(2) 采用超临界 CO_2 包覆制备含 NTO 混合炸药, 能彻底克服溶液-水悬浮法所存在的问题, 而且搅拌、包覆、干燥等过程一次性完成, 省时、高效、安全, 能满足规模化生产要求。

今后将对包覆机制、均匀性及混合物性能等进行深入研究。

参考文献:

- [1] Spear R J, Louey C N, Wolfson M G. A preliminary assessment of NTO as an insensitive high explosive [R]. MRL-TR-89-18, Materials
- [2] Lin G B, Lee S Y, Koo K K, et al. Recrystallization by supercritical CO_2 as anti-solvent (GAS) method [A]. Second China-Korea Conference on Separation Science and Technology (CKCSST'98) [C]. Qingdao, China, 1998, 543-548
- [3] Elvassore N, Bertuccio A, Caliceti P. Production of protein-polymer micro-capsules by supercritical anti-solvent techniques [A]. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids [C]. Atlanta (USA), 2000