

制备方法对 HNIW 撞击感度影响研究进展

刘瑞鹏 贾宪振 王永顺

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘 要 2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(HNIW)是一种高能新型材料,目前已广泛应用于军事领域。由于 HNIW 在受到碰撞时容易发生剧烈化学反应,因此需要通过采用合适的材料制备方法来控制其撞击感度。综述了溶剂-非溶剂法、机械分散法及超临界流体法等多种方法制备得到的 HNIW 撞击感度研究进展,指出微观形貌和粒径尺寸是影响 HNIW 撞击感度的关键因素,小尺度球形化的 HNIW 具有更低的撞击感度。

关键词 HNIW, 高能新型材料, 撞击感度, 微观形貌, 粒径尺寸

Progress in the influence of preparation method on impact sensitivity of HNIW

Liu Ruipeng Jia Xianzhen Wang Yongshun

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

Abstract HNIW, an abbreviation of Hexanitrohexaazaisowurtzitane, was a new kind high energy material and had been widely used in the military application fields. Hence a violent chemical reaction would take place easily when HNIW suffering accident mechanical impact loading, it was necessary to modulate its impact sensitivity by material preparation methods. In this work, the influence on the impact sensitivity of HNIW prepared by different methods are summarized. Moreover, it is suggested that the morphology and average particle size play key roles in the impact sensitivity of HNIW and samples with small particles and high spherical shape exhibit lower impact sensitivity.

Key words HNIW, new high energy material, impact sensitivity, morphology, particle size

2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(HNIW)是一种由五元环和六元环结构组成的复杂笼型化合物,是第三代高能新型材料的典型代表之一,广泛应用于军事化学工业领域^[1-4]。由于武器装备系统对于高效毁伤的要求不断提升,使得军事化学工业领域对于新型高能材料的需求与日俱增。

由于材料高能特性和安定特性之间的矛盾, HNIW 在受到碰撞、跌落等意外机械碰撞作用时往往容易发生剧烈的化学反应^[5-6]。通常用撞击感度来表示 HNIW 发生反应的敏感程度。撞击感度试验原理是将一定规格和质量的 HNIW 样品放置于标准装置中,使其受到从一定高度自由下落的重锤的撞击作用,观察样品是否发生分解、燃烧甚至爆炸等化学反应^[7]。撞击感度试验的标准装置如图 1 所示。为了能够在应用时安全平稳地利用 HNIW 的高能特性,人们往往通过不同的制备方法来调控

HNIW 的材料性能,使其撞击感度处于可控的较低水平,满足使用场景对 HNIW 化学安定性的要求。

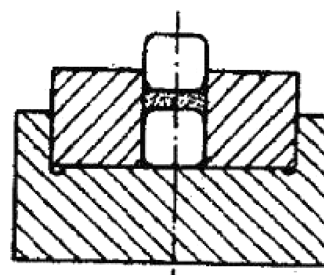


图 1 撞击感度试验标准装置

笔者主要综述了获得 HNIW 细颗粒的多种材料的制备方法及其对 HNIW 撞击感度的影响规律,分析了低撞击感度 HNIW 具有的材料特征,并对 HNIW 降感制备技术进行了展望。

1 溶剂-非溶剂法的影响

利用材料溶解度差异性的原理,以溶剂-非溶剂

作为反应体系,通过重结晶技术是制备 HNIW 细颗粒样品的主要方法之一。

王鼎等^[8]以乙酸乙酯-三氯甲烷作为溶剂-非溶剂体系,研究了 Span 系列表面活性剂对重结晶 HNIW 颗粒形貌的影响,获得了制备球形 HNIW 颗粒的较优工艺参数。反应温度为 20℃;转速为 100r/min;乙酸乙酯与三氯甲烷体积比为 1:4;用 Span60 重结晶时,获得的 HNIW 最接近球形。

郭学永等^[9]采用溶剂-非溶剂法,通过重结晶工艺制备出了 3 种不同粒径尺寸和形貌的 HNIW 样品,并进行了 2kg 落锤撞击感度试验,结果发现小粒径 HNIW 样品的撞击感度更低。

Vadollah Bayat 等^[10]以乙酸乙酯作为溶剂,向不同的异辛烷非溶剂中喷射 HNIW 溶液,通过沉淀结晶的方法制备得到了纳米级的 HNIW。他们使用 Julius Peter 型 2kg 落锤仪对微米级和纳米级 HNIW 进行了撞击感度试验研究,结果表明后者显示出更低的撞击感度。

王培勇等^[11]以乙酸乙酯-石油醚作为溶剂-非溶剂反应体系,通过重结晶过程制备得到了平均粒径为 1 μ m 的 HNIW 样品颗粒,并对不同粒径的样品进行了撞击感度研究。研究结果表明,超细 HNIW 样品的撞击特定落高比原料提高了 6.4cm,撞击感度有所下降。

任晓婷等^[12]选用乙酸乙酯-正庚烷溶剂-非溶剂体系制备得到了平均粒径为 16 μ m 的 HNIW 样品,同时研究了加料方式、超声波振荡和晶体生长控制剂对 HNIW 样品形貌的影响。研究发现,反加法加料方式制得的样品分布更均匀,形貌更规则;超声波振荡有助于抑制颗粒的团聚现象;体检酯类生长控制剂制得的样品表面更光滑且分散性好。

Joanna Szczygielska 等^[13]以乙酸乙酯作为溶剂,以三氯甲烷、甲苯、二甲苯、正庚烷、正己烷、环己烷和异辛烷等多种化合物作为非溶剂,采用沉淀重结晶法制备得到了 HNIW。他们研究了非溶剂种类、添加时间和数量、搅拌时间、晶种质量等多个工艺参数对 HNIW 形貌的影响,同时采用 BAM 型装置分析了 HNIW 感度的变化规律。研究结果表明,晶体形状对撞击感度的影响并不十分明显;在 400r/min 条件下制得的样品的撞击感度略有下降,而低转速条件下制得的样品对撞击作用更加敏感。

Chen 等^[14]利用重结晶过程中的转晶现象制备得到了 HNIW,同时研究了在重结晶过程中乙二

醇、乙酸甘油酯和甘氨酸等 3 种添加剂对 HNIW 样品的撞击感度的影响。他们采用 Bruceton 升降法以 5kg 落锤仪对不同形貌和粒径的 HNIW 样品进行了撞击感度测试。结果表明,以甘氨酸为添加剂时能够将 HNIW 颗粒表面修饰成球形,从而使其撞击感度得到较大降低。

2 机械分散法的影响

除了溶剂-非溶剂法,通过物理研磨作用使 HNIW 粗大样品破碎成细小颗粒,采用机械分散法也是获得 CL-20 细颗粒样品的一种常用方法。

张朴等^[15]使用 3 种不同密度的研磨球通过物理研磨法制备得到了微米尺度的 HNIW 细颗粒样品,并采用 WL-1 型撞击感度仪测试了不同样品的撞击感度,结果表明高球形度的 HNIW 样品具有较低的撞击感度。

王彩玲等^[16]分别使用筛分法、手工研磨法和胶体磨研磨法制备得到了不同形貌和粒度的 HNIW 样品,并选用 5kg 落锤对样品进行了撞击感度测试。结果发现,通过胶体磨研磨法获得的 HNIW 样品表面球形化程度最好,撞击感度较低。

张静元等^[17]采用研磨方法制备得到了 HNIW 球形颗粒,并详细研究了不同工艺参数对 HNIW 颗粒粒径大小和球形度的影响,性能测试结果表明撞击感度随着 HNIW 粒径的减小而明显降低。

Gao 等^[18]采用双向旋转研磨方法制备得到了平均粒径为 100nm 的 HNIW 半球形颗粒,并采用 2.5kg 落锤对样品进行了撞击感度测试,结果发现与微米级样品相比,纳米级 HNIW 撞击感度平均下降了 25%。

3 超临界流体法的影响

许多研究者利用 HNIW 在 CO₂ 超临界流体中特殊的材料特性,通过超临界流体技术制备得到了 HNIW 样品。

王保国等^[19]以乙酸乙酯为溶剂,超临界 CO₂ 为非溶剂,采用超临界气体反溶剂法(GAS 法)制备得到了平均粒径为 721.9nm 的亚微米级 HNIW,并选用 2.5kg 落锤对原料级和亚微米级 HNIW 进行了撞击感度测试。结果表明,细化之后的 HNIW 的撞击感度显著降低。

尚菲菲等^[20]对 GAS 法进行了改进,利用 CO₂ 超临界流体增强溶液扩散技术(SEDs)制备得到了

平均粒度为 685.4nm 的纳米级 HNIW,并进行了撞击感度测试。结果发现纳米级 HNIW 具有更低的撞击感度。

朱康等^[21]以乙酸乙酯为溶剂,添加聚乙二醇为表面活性剂,通过超临界 CO₂ 反溶剂法制备得到了平均粒径为 1.33 μ m 的 HNIW 超细颗粒。他们采用 5kg 落锤对普通形态和超细 HNIW 进行了撞击感度试验,结果发现 HNIW 超细颗粒表面更加光滑圆润,撞击感度明显降低。

4 其他方法

除了上述常用方法以外,还有各种其他方法可制备 HNIW 样品。例如 Sivabalan 等^[22]利用超声辅助沉淀法制备得到了平均粒径为 5 μ m 的 HNIW 样品,并对其进行了撞击感度测试。结果发现,相比于未经处理的样品,处理后的 HNIW 样品表面形貌更加规则均匀,粒径分布更窄,在撞击感度方面有显著的降低。

Yang 等^[23]以聚乙烯醇或吐温-20 作为表面修饰剂,以 Estane 5703 或乙烯-醋酸乙烯共聚物作为溶剂,采用水沉淀法制备得到了 HNIW/三氨基三硝基苯(TATB)核壳结构复合粒子,并使用 1.5kg 落锤对样品颗粒进行了撞击感度试验。结果表明,TATB 能够实现对 HNIW 完全包覆,复合粒子的撞击感度明显大幅降低。

王保国等^[24]采用溶胶-凝胶法结合超临界干燥技术制备得到了平均粒度为 1~2 μ m 的超细 HNIW/Cr₂O₃ 复合物粒子,并使用 2.5kg 落锤对复合物粒子进行了撞击感度测试。结果发现,复合物粒子形成的弹性凝胶骨架和球形化形貌特征使样品的撞击感度有较大程度降低。

姜夏冰等^[25]采用水悬浮工艺制备得到了硬脂酸、顺丁橡胶和乙烯-醋酸乙烯共聚物 3 种粘结剂包覆的 HNIW 颗粒,并采用 2.5kg 落锤对样品进行了撞击感度测试。结果发现,硬脂酸包覆的 HNIW 样品形貌规则,撞击感度较低。

5 结语

综上所述,对不同制备方法获得的 HNIW 样品进行大量撞击感度实验的结果指向一个共同的趋势,即平均粒径小、粒径分布窄、表面形貌规整且越接近于球形的 HNIW 样品的撞击感度更低。不同制备方法得到的 HNIW 样品在形态和结构上有所

不同,综合考虑工艺成本、操作难度、产物收率以及安全水平,采用溶剂-非溶剂法制备低感度 HNIW 样品是比较推荐的方法。对 HNIW 撞击感度进行研究能够促进各种材料制备技术和工艺控制方法的不断创新发展,为进一步加强 HNIW 在军事化学工业领域的应用深度和广度提供重要支撑。

参考文献

- [1] 王昕,彭翠枝.国外六硝基六氮杂异伍兹烷的发展现状[J].火炸药学报,2007,30(5):45-48.
- [2] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review)[J]. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2005, 41(2):121-132.
- [3] 宋振伟,李笑江.高能量密度化合物 HNIW 的最新研究进展及其应用前景[J].化学推进剂与高分子材料,2011,9(1):40-45.
- [4] 欧育湘,贾会平,陈博仁,等.六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展[J].含能材料,1999,7(2):49-52.
- [5] 陈鲁英,杨培进,张林军,等.CL-20 炸药性能研究[J].火炸药学报,2003,26(3):65-67.
- [6] 解瑞珍,卢斌,赵久宏,等.超细 HNIW 机械感度的研究[J].火工品,2006,5:24-26.
- [7] 郑孟菊,云主惠.炸药性能及测试技术[M].北京:机械工业出版社,1986.
- [8] 王鼎,曹端林,王建龙,等.Span 类表面活性剂对 CL-20 重结晶的影响[J].火炸药学报,2010,33(5):48-51.
- [9] 郭学永,姜夏冰,于兰,等.粒径和晶形对 ϵ -HNIW 感度的影响[J].火炸药学报,2013,36(2):29-33.
- [10] Yadollah Bayat, Vida Zeynali. Preparation and characterization of Nano CL-20 explosive[J]. Journal of Energetic Materials, 2011, 29(4):281-291.
- [11] 王培勇,史春红,贺清彦,等.超细 CL-20 的制备与测试[J].火工品,2009,1:19-21.
- [12] 任晓婷,孙忠祥,曹一林.细粒度 ϵ -CL-20 的制备基纯化[J].火炸药学报,2011,34(4):21-25.
- [13] Joanna Szczygielska, Sandra Chlebna, Pawel Maksimowski, et al. Friction sensitivity of the ϵ -CL-20 crystals obtained in precipitation process[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2011, 8(2):117-130.
- [14] Chen H X, Li L J, Jin S H, et al. Effects of additives on ϵ -HNIW crystal morphology and impact[J]. Propellant, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37:77-82.
- [15] 张朴,郭学永,张静元,等.机械研磨制备球形超细 CL-20[J].含能材料,2013,21(6):738-742.
- [16] 王彩玲,赵省向,戴致鑫,等.CL-20 晶体粒度和形貌对其机械感度及火焰感度的影响[J].爆破器材,2010,43(5):1-5.

(下转第 256 页)