

文章编号: 1006-9941(2004)06-0333-05

包覆方法对 PBX-RDX 撞击感度的影响

陆铭¹, 孙杰², 陈煜¹, 罗运军¹, 谭惠民¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚醚(DL-400、TMN-450)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)等为原料合成了水性聚氨酯(WPU)乳液,采用 FTIR 表征其结构;分别采用乳液聚合和加入 10% 明矾水溶液破乳的方法包覆了 RDX。SEM 观察包覆结果表明:破乳方法中,1% WPU 乳液包覆 RDX 效果最好;1% WPU 乳液聚合方法包覆效果稍差。测定了各样品的撞击感度,破乳法包覆的 H_{50} 为 82.2 cm,乳液聚合法包覆的 H_{50} 为 59.0 cm。实验证明采用水性聚氨酯破乳方法包覆 RDX,能够显著降低 RDX 的感度,提高 H_{50} 的值,效果优于乳液聚合法包覆。

关键词: 材料科学;破乳;乳液聚合;包覆;RDX;撞击感度

中图分类号: TJ55; TQ564.2; V512

文献标识码: A

1 引言

20 世纪 60 年代, Oberth 和 Bruenner^[1] 提出了对 RDX 等氧化剂颗粒进行表面包覆,通过在颗粒周围形成一层硬而韧的界面层,防止“脱湿”以改善 NEPE 推进剂的燃烧性能和力学性能。包覆层能够改善其与周围组分间的绝缘、增加与周围组分间的结合力、改善推进剂的储存性能,提高产品的稳定性、改变与周围其他组分接触的表面积,不仅可改善复合推进剂的力学性能,而且对燃烧性能和机械感度等也将产生很大的影响^[2]。

有关氧化剂颗粒包覆的研究很多。刘云飞^[3] 采用加入 10% 明矾水溶液破乳的方法包覆了 HMX,测定了撞击感度。王申^[4] 采用乳液聚合技术包覆 RDX,测定了撞击感度。从撞击感度数据来看,不同包覆方法对撞击感度有一定的影响。包覆方法、包覆层的均匀性、包覆量的多少都会影响包覆结果。

撞击感度是最常见的炸药机械感度的测试方法^[5],测定时以自由落体撞击炸药,观察炸药受撞击后的反应,确定炸药的危险性。影响撞击感度的因素很多,吕子剑、胡庆贤^[6] 等通过改变样品药量,说明了

药量对炸药撞击感度的影响。另外,包覆工艺影响包覆层的厚度、氧化剂颗粒间的粘结性,最终会影响到撞击感度的结果。

本文讨论了在相同的水性聚氨酯乳液(WPU)包覆量下,破乳法和乳液聚合法包覆 RDX 对其撞击感度的影响。

2 实验部分

2.1 实验原料

2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),比利时进口,分析纯;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),上海试剂一厂生产,减压蒸馏后使用;聚醚(DL-400)、聚醚(TMN-450),工业级,天津石油化工三厂生产,90℃真空干燥2h后使用。三乙胺,分析纯,北京益利精细化学品有限公司生产;丁酮,分析纯,北京益利精细化学品有限公司生产,分子筛脱水,减压蒸馏后使用;二月桂酸二丁基锡(T-12),北京化工三厂生产;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,天津市博迪化工有限公司生产,分子筛脱水,减压蒸馏后使用。

2.2 水性聚氨酯的制备^[7]

参照文献^[7]的方法,以 DL-400、TMN-450、DMPA 和 IPDI 为原料制备阴离子水性聚氨酯乳液 WPU,保持起始时 $n_{DL-400} : n_{TMN-450} = 1 : 1$;异氰酸根与羟基的摩尔比为 1.6 : 1,测定 WPU 的固含量。

2.3 破乳法包覆 RDX

在三口瓶中加入 40 mL 去离子水及定量 WPU-34

收稿日期: 2004-07-01; 修回日期: 2004-08-02

基金项目: 总装备部预研基金项目(编号:41328030307)

作者简介: 陆铭(1975-),女,在读博士,从事包覆层对 NEPE 推进剂的燃料性能和力学性能的影响研究。

e-mail: lumingrh@bit.edu.cn 联系人: 谭惠民

乳液(包覆剂用量分别为 RDX 质量的 1%、2%、3% 和 4%),升温至 60 ℃,恒温 30 min,降温至 40 ℃,加入 5.00 g RDX,高速搅拌 30 ~ 40 min。向反应瓶中滴 10% 明矾水溶液 1.50 mL,继续搅拌 30 min,停止反应。抽滤,水洗两次,将固体烘干至恒重。

2.4 乳液聚合法包覆 RDX

保持起始异氰酸根与羟基按摩尔比为 1: 1.5,三羟基化合物与二羟基化合物的摩尔比为 1: 1 来制备端羟基聚氨酯预聚物 TMP,配制为丙酮溶液待用。

在 100 mL 四口烧瓶内加入 40 mL 蒸馏水,取 1.50 mL TMP 预聚物加入三口瓶中,不断搅拌,60 ℃ 恒温 20 min,降温至 45 ℃,加入 5.00 g RDX 和 10 μL 催化剂 T-12,最后加入 0.40 mL IPDI,剧烈搅拌下反应 2 h。抽滤,水洗两次,将固体烘干至恒重。

2.5 表征方法

采用美国 PERKIN-ELMER 公司的 NEXUS-4705 型傅立叶红外光谱仪,利用 KBr 压片法对所合成的 WPU 的干燥薄膜进行红外光谱的定性表征。

RDX 及 WPU 乳液包覆后的 RDX 撞击感度的测定按国军标 GJB772A-97 方法 601.2 进行,被测试样品为 50.00 mg。

采用西德产的 CSM-950 型电子显微镜,将包覆后的 RDX 颗粒固定后,喷金处理。对包覆后的 RDX 表面进行观察,二次电子图像分辨率 50 nm,加速电压 490 V ~ 30 KV,连续可变放大倍率 3 X ~ 200,000 X。

3 结果与讨论

3.1 WPU 的傅立叶红外光谱 (FTIR) 解析

从图 1 可以看出,3336.9 cm^{-1} 处的吸收峰表示 NHCO 中—NH 的伸缩振动,此处的吸收峰表明—OH—生成了一—NH—。在 WPU-34 的谱图中还可以指认出 1721.7 cm^{-1} 处为聚氨酯 C=O 特征吸收峰,2968.8 cm^{-1} 和 2930.7 cm^{-1} 处的吸收峰表示 CH_2 、 CH_3 的伸缩振动;1554.2 cm^{-1} 处为 NH 的弯曲振动吸收峰;1459.8 cm^{-1} 表示 CH_2 和 CH_3 的变形振动;在 1373.3 cm^{-1} 处的振动表明产物中—COO—的吸收;1241.3 cm^{-1} 处的吸收表明 DMPA 中—COO—的伸缩振动。1106.1 cm^{-1} 处表示 C—O—C(脂肪族醚)吸收峰。

由红外谱图分析可知,采用本文的方法合成出了具有聚氨酯结构的产物。

3.2 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

3.2.1 破乳法包覆 RDX 的 SEM 分析

图 2 为包覆前 RDX 的 SEM 照片,放大 100 倍;图

3 为 WPU-34 包覆后 RDX 的 SEM 照片,放大了 200 倍,从照片可以看到,图 2 中 RDX 的晶体有明显的棱角,而图 3 中的颗粒呈球形,表面光滑,表明 RDX 表面有包覆层,其棱角不再明显。

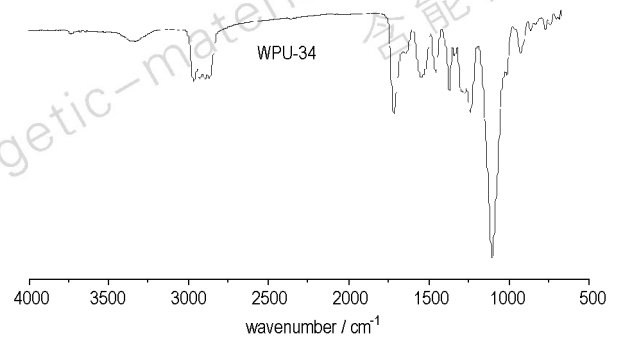


图 1 WPU-34 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of WPU-34

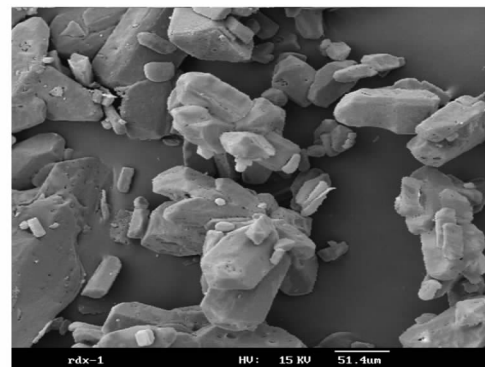


图 2 RDX 的 SEM 照片(放大 100 倍)

Fig. 2 SEM photo of RDX (enlarged 100 times)

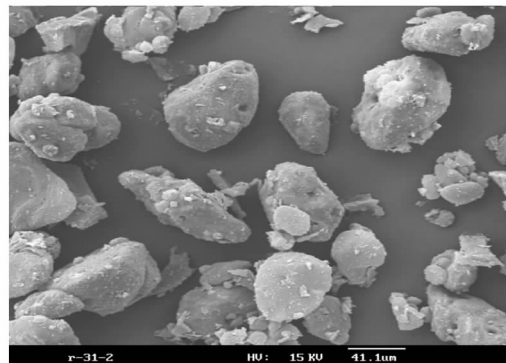


图 3 WPU 破乳包覆后 RDX 的 SEM 照片(放大 200 倍)

Fig. 3 SEM photo of RDX coated with WPU by means of depositing latex (enlarged 200 times)

比较不同包覆剂用量下 RDX 的 SEM 照片如图 4。

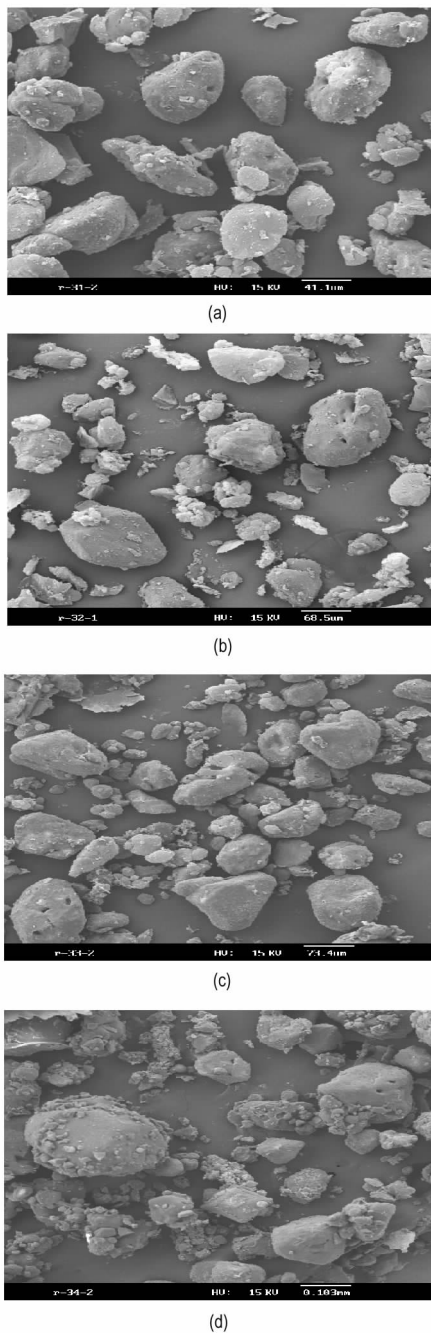


图4 不同包覆量的RDX的SEM照片(均放大100倍)

- a—1% 包覆量包覆后RDX的SEM照片,
- b—2% 包覆量包覆后RDX的SEM照片,
- c—3% 包覆量包覆后RDX的SEM照片,
- d—4% 包覆量包覆后RDX的SEM照片

Fig.4 SEM photo of RDX coated with different content of WPU (enlarged 100 times)

- a—SEM photo of RDX coated with 1% WPU,
- b—SEM photo of RDX coated with 2% WPU,
- c—SEM photo of RDX coated with 3% WPU,
- d—SEM photo of RDX coated with 2% WPU

分析图中 SEM 照片可以看出: 1% 包覆量时, RDX 颗粒表面几乎没有附着物, 每个颗粒近似球形, 颗粒之间没有 WPU 残留乳液; 2% 包覆量时, RDX 颗粒形状圆滑, 表面有少量附着物, 颗粒之间的残留乳液比 1% 包覆量时的多; 3% 用量时, RDX 颗粒表面有少量的附着物, 颗粒间有较多量残留的 WPU 乳液, 导致颗粒有结块现象, 流散性变差; 4% 用量时, RDX 颗粒表面附着了大量包覆剂, 结块现象比较严重, 有大量包覆剂充斥于颗粒之间, 粘结后粒子的粒径变大。

通过扫描电镜照片可以看出, WPU-34 用量为 1%、2% 时包覆效果较好, 所得产物不粘连, 流散性好; 而用量 3%、4% 时包覆效果较差, 颗粒间有较多的残留乳液, 4% 时包覆效果最差。故包覆量的选择应该在 1% ~ 2% 之间。考虑包覆量多将使 NEPE 推进剂的能量降低, 所以包覆量选定为 1%。

3.2.2 乳液聚合法包覆 RDX 的扫描电镜分析

图 5 为 WPU-34 乳液聚合法包覆 RDX 的扫描电镜照片。

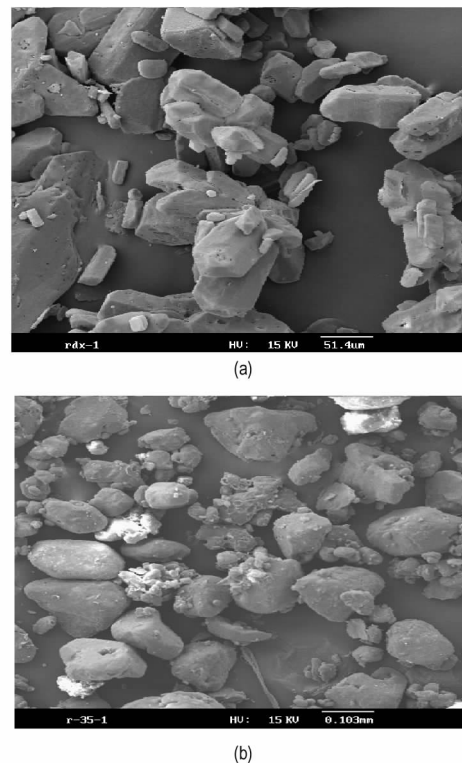


图5 RDX 和 WPU 乳液聚合法包覆 RDX 的SEM(放大100倍)

- a —未包覆的RDX照片, b—包覆的RDX照片

Fig.5 SEM photo of RDX and RDX coated with WPU by means of latex polymerization(enlarged 100 times)

- a—SEM photo of RDX, b—SEM photo of RDX coated with WPU by mean of latex polymerization

由图5中可看出,WPU乳液聚合包覆RDX的结果不很理想,颗粒之间的包覆剂残留较多。从包覆结果来看,颗粒表面的形状不是理想的球形,表面不圆滑,但棱角也有所减少。这说明乳液聚合法包覆工艺与很多因素有关,不易控制。此结果可能由于PU乳液聚合包覆RDX时包覆量控制不准确,使乳液与颗粒不能良好分散,造成颗粒间少量粘结的现象。

3.3 WPU 包覆层质量百分数的测定

称1.0000 g(W1)乳液聚合方法包覆的RDX样品,在常温下置于10倍以上的水中浸泡,待聚氨酯溶解完全,滤出不溶的RDX,称量,得到0.9895 g(W2)RDX颗粒。求出包覆材料占样品的质量百分数W。

$$W\% = (W1 - W2)/W1 \times 100\% \\ = (1.0000 - 0.9895)/1.0000 \times 100\% = 1.05\%$$

由以上数据可知,在乳液聚合的水性聚氨酯包覆层中,WPU的质量分数为1.05%,与破乳方法包覆层1%的质量百分数非常接近,具有可比性。

3.4 RDX 撞击感度的测试

分别测定了RDX、1%WPU乳液破乳包覆的RDX以及乳液聚合包覆的RDX的撞击感度,所测的数据经过计算处理,样品的特性落高值如表1所示。

表1 RDX以及WPU包覆后RDX的撞击感度测试结果
Table 1 Impact sensitivity of RDX and RDX coated with WPU

sample	impact sensitivity H_{50}/cm
RDX	22.3
RDX coated with 1% WPU by mean of depositing latex	82.2
RDX coated with WPU by mean of latex polymerization	59.0

由表1可知,1%WPU破乳法包覆RDX的特性落高比包覆前提高近三倍,大大降低了RDX的感度;结果证明,破乳法包覆RDX的钝感结果优于乳液聚合法包覆。

4 结论

- (1)合成了WPU乳液,并用FTIR表征其结构;
- (2)采用破乳法包覆RDX,SEM观察包覆结果,表明1%WPU用量包覆RDX的效果最好;
- (3)采用乳液聚合方法包覆RDX,SEM观察包覆

结果表明其结果较破乳法包覆差;通过包覆层溶出实验,测定了乳液聚合法包覆WPU的包覆层为1.05%;

(4)通过撞击感度实验,分别测定了两种方法包覆后RDX的特性落高 H_{50} ,相同包覆量(1%)时,破乳法包覆RDX的 H_{50} 为82.2 cm,而乳液聚合法包覆RDX的 H_{50} 为59.0 cm。实验证明,破乳法包覆RDX优于乳液聚合法包覆。

参考文献:

- [1] Oberth A E, Bruenner R S. Binder filler interaction and propellant mechanical properties [J]. *Transaction of society of Theology*, 1965, 9: 165.
- [2] JIAN Fu-cao, YING Hong-xu, FANG Xiang-jia, et al. Effect of coupling agent on mechanical property of AN/PU energy composite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63(10): 1259 - 1263.
- [3] 刘云飞. 包覆固体填料改善复合固体推进剂燃烧和力学性能的研究[D]. 北京理工大学, 1998, 12.
LIU Yun-fei. Study on improving combustion and mechanical properties of composite solid propellants by coating solid fillers [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1998, 12.
- [4] 王申. 高能量密度单质炸药的微胶囊钝感包覆技术的研究[D]. 北京理工大学, 2002, 8.
WANG Shen. Study on microencapsulation of high energy density explosives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002, 8.
- [5] 胡庆贤, 吕子剑. 钝感高能炸药撞击感度测试方法的探讨[J]. 含能材料, 1994, 2(1): 39 - 44.
HU Qing-xian, Lü Zi-jian. Study on test method for impact sensitivity of insensitive high explosives [J]. *Han-neng Cailiao*, 1994, 2(1): 39 - 44.
- [6] 吕子剑, 胡庆贤, 花成. 试样药量对钝感炸药撞击感度的影响[J]. 含能材料, 1995, 3(3): 40.
Lü Zi-jian, Hu Qing-xian, HUA Cheng. Effect of weight on impact sensitivity of desensitized explosives [J]. *Han-neng Cailiao*, 1995, 3(3): 40.
- [7] 张学同. 亲水性扩链剂及水性聚氨酯的合成、表征与性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2002, 8.
ZHANG Xue-tong. Study on the preparation, characterization and properties of hydrophilic chain extender and waterborne polyurethane [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2002, 8.

Effects of Coating Methods on PBX-RDX Impact Sensitivity

LU Ming¹, SUN Jie², CHEN Yu¹, LUO Yun-jun¹, TAN Hui-min¹

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of chemical materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Waterborne polyurethane (WPU) latex was prepared with toluene-2,4-diisocyanate (TDI), polyether (DL-400, TMN-450) and 2,2-bis-(hydroxymethyl)-propionic acid (DMPA), and characterized by FTIR. Two kinds of methods, depositing WPU latex by adding 10% alum solution and latex polymerization were used to coat RDX. SEM results indicate that RDX is coated the best with 1% WPU coating content in destroying latex way; while RDX is coated worst by method of latex polymerization. Special height H_{50} of RDX coated with WPU was determined by impact sensitivity test. And result indicate that H_{50} of RDX before coating is 22.3 cm; that H_{50} of RDX coated with 1% WPU in destroying latex way is 82.2 cm; that H_{50} of RDX coated with 1% WPU by method of latex polymerization is 59.0 cm. Conclusion will be drawn through experiments that coating RDX by method of polymerization-depositing WPU latex can effectively improve the property of its sensitization, and increase the value of H_{50} , whose effects are predominant to that of polymerization.

Key words: materials science; depositing latex; polymerization; coating; RDX; impact sensitivity

读者·作者·编者

致 谢

2004年,在各级领导的关心和各行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,本编辑部特向下列各位审稿人(以汉语拼音为序)致谢!

蔡瑞娇	陈 朗	陈世武	陈作如	成 一	邓敏智	丁雁生	董海山	杜成中	封继康	韩敦信
郝 莹	胡庆贤	胡荣祖	浣 石	黄风雷	黄毅民	黄正平	黄中华	惠君明	姬广富	蒋德春
金碧辉	居学海	劳允亮	李澄俊	李大红	李凤生	李 红	李加荣	李金山	李 明	李疏芬
梁朝虎	刘吉平	刘时凤	刘 彤	刘子如	陆 明	吕春绪	罗景润	罗顺火	罗运军	缪 强
欧育湘	潘功配	钱立新	邵自强	沈瑞琪	盛涤伦	宋 浦	孙承纬	谭杜艳	谭多望	唐承志
唐汉祥	田安民	田 勇	汪 渊	王伯周	王克强	王乃兴	王世英	王晓峰	王泽山	魏运洋
温玉全	吴国栋	向 永	肖鹤鸣	肖忠良	谢高第	徐更光	严 楠	杨振英	尹孟超	尹喜凤
于永忠	余 堃	俞统昌	郁卫飞	喻健良	张宝平	张朝阳	张 健	张教强	张 明	张泰华
张同来	张 炜	赵 峰	赵凤起	赵省向	赵信岐	赵珍娣	周之奎	周智明	朱春华	

《含能材料》编辑部
二〇〇四年十二月