

# DDT-抑制剂对 PU-RDX 在撞击作用下 爆炸反应传播的影响

金韶华 李文 松全才 王文彬

(北京理工大学化工与材料学院)

**摘要** 本文较系统地研究了一些 DDT-抑制剂(FPA)对 PU-RDX 在撞击作用下的感度、爆炸反应被抑制情况及样品残存率的影响,初步揭示了 FPA 对撞击作用下 RDX 的爆炸反应传播的影响实质。结果表明,单一 FPA 的存在可以明显降低以 PU 包覆的 RDX 的反应传播,使样品残留量加大;而 FPA 的复配作用则较为复杂。

**关键词** 撞击感度 DDT-抑制剂 爆炸反应的传播

## 1 引言

在低速撞击作用下,炸药发生爆炸的过程是相当复杂的。通常认为该过程是由两个过程的概率,即热点产生的概率( $P_1$ )和热点传播的概率( $P_2$ )决定的<sup>[1,2]</sup>,过程总概率  $P$  应由  $P_1$  和  $P_2$  的乘积表示。科学家们对热点产生的研究给予了很大注意,做了不少工作<sup>[3~5]</sup>。松全才、魏化震也曾对钝感剂(包覆层特性)对 RDX 撞击感度的影响作了研究<sup>[6]</sup>。而对热点传播——在撞击作用条件下反应传播问题则相对研究得较少<sup>[1,7]</sup>。Афанасьев 曾概括地叙述了在撞击作用下爆炸反应传播的实质<sup>[1]</sup>,他描述了在撞击作用时,爆炸反应是在高压(可达 100MPa)作用下薄层炸药内传播,这种传播首先是燃烧的传播,而后燃烧则可能转化为爆炸。在这种特殊环境下,炸药的燃烧速度可能是相当高的,例如特屈儿的燃速可达 300m/s,奥克托金(HMX)可达 700m/s,而黑索今(RDX)可达 700~800m/s。

格拉兹柯娃<sup>[8]</sup>曾经系统地研究了一系列炸药燃烧的催化或抑制作用,发现有些化合物可以强烈地抑制 RDX 的燃速,改变其燃烧压力指数  $\nu$ 。以格拉兹柯娃的工作为基础,金韶华<sup>[9]</sup>比较系统地研究了作为 DDT 抑制剂(FPA)的化合物对于 RDX 机械感度的影响,发现某些三苯类化合物相当有效地降低了 RDX 的撞击感度。

为了进一步研究这些 FPA 的降感或钝感作用,本工作较系统地研究了上述 FPA 对于 PU-RDX 的撞击感度、在撞击作用下爆炸反应被抑制情况以及样品残存率的影响,初步揭示了 FPA 对撞击作用下 RDX 的爆炸反应传播影响的实质。

## 2 结果和讨论

用常见的溶液悬浮沉降法<sup>[6,10]</sup>,以四氢呋喃(THF)、二氧六环(Dio)为混合溶剂溶解

混炼型聚氨酯 PU, 制备了用于研究的样品。FPA 溶于 PU 溶液中, 因而均匀分布在包覆 RDX 颗粒表面的 PU 层中。测定了 PU-FPA-RDX 样品的撞击感度。在表 1 中列出了实验结果。

表 1 RDX 及其被 PU-FPA 包覆样品的撞击感度  
Table 1 Impact sensitivities of RDX & PU-FPA coated RDX

样 品	$H_{50}/\text{cm}$	反应传播率 %	样品残存率 %
RDX	24.8±0.4	100	4.0
PU-RDX	32.5±6.1	61.5	6.7
PU-TPM-RDX	65.9±14.2	44.5	82.3
PU-TPC-RDX	61.3±1.5	25.0	82.0
PU-PHN-RDX	59.1±7.7	57.5	74.0
PU-TPP-RDX	43.4±9.2	50.0	71.8
PU-ANT-RDX	37.7±3.9	3.0	88.0

注: 1) FPA 分别为: TPM——三苯甲烷, TPC——三苯甲醇, TPP——三苯磷, PHN——菲, ANT——萘。

2) 实验条件: 落锤 5kg, 样品 50±2mg。

表 1 的数据说明, 被 PU 包覆了的 RDX, 即 PU-RDX 的撞击感度比单质 RDX 低, PU 对于 RDX 确有钝感作用; 但若在包覆的 PU 层中含有 FPA, 则可不同程度地使 PU-RDX 的撞击感度进一步降低。含有三苯甲烷的降感作用最明显,  $H_{50}$  可达 65.9cm, 即使作用最小的 ANT 也可使其  $H_{50}$  值比 PU-RDX 高出 5.2cm。但是, 引人注意的还是 FPA 对在撞击作用下(相对高的环境压力、反应在薄片传播)爆炸反应的影响。单质 RDX 反应后, 每个实验都表现出反应良好传播的现象(100%), 说明每次试验时 RDX 样品全部参加反应, 没有明显的残留样品, 未发生抑制反应的现象。RDX 表面被 PU 包覆后, PU 形成了一个惰性保护层, 阻止 RDX 燃烧反应的顺利传播, 表现为部分样品反应不完全(统计数字为 61.5%), 而遗留、残存的样品量有所增加(平均为 7%左右)。当 PU 层内含有 FPA 时, 反应传播及样品残存情况发生明显变化, 表现为反应传播的百分数为 25~58%, 而残存样品的数量明显增加, 高达 71~88%。可见 FPA 的存在抑制了反应的传播, 使来不及反应的样品量明显增加, 这表明含有 FPA 的 PU 惰性包覆层有效地抑制了撞击作用条件下爆炸(实质为速燃)反应的传播。反应的传播概率和样品残存率实际上是同一事物的两个方面, 反应容易传播, 则残留下来的样品量自然减少; 反之亦然。

当然, 进一步定量评价 FPA 在降低 PU-RDX 撞击感度方面, 还有某些困难。例如, 含有 FPA 的 PU-RDX 在高压下的点燃性质、燃速规律、DDT 的转化难易等等, 尚有待进一步研究。

在许多情况下, 加入复薄添加剂可以得到出人意料的结果, 基于这点, 我们也研究了复合 FPA 对 PU-RDX 撞击感度的影响, 研究结果列于表 2。

表 2 复合 FPA 对于 PU-RDX 撞击感度的影响

Table 2 The influence of composite FPA on the impact sensitivities of PU-RDX

样 品	$H_{50}/\text{cm}$	反应传播率 %	样品残存率 %
RDX	24.8±0.4	100	4.0
PU-RDX	32.5±6.1	61.5	6.7
PU-TPC-TPM-RDX	88.2±4.3	78.1	66.5
PU-TPM-PHN-RDX	55.0±15.4	50.1	75.0
PU-TPM-TPP-RDX	54.9±1.8	86.1	85.7
PU-TPP-PHN-RDX	34.2±0.9	31.7	78.3

注：实验条件同表 1。

表 2 的数据表明某些复合 FPA 可表现出良好的降感作用。例如 TPM 和 TPC 复配可使样品的  $H_{50}$  增大到 88cm 左右, 该值超过了单一的 TPM 或 TPC 给出的相应值, 不过反应传播率为 78.1%, 高于单一的 FPA, 样品残存率也略低于单一的相应值。这是由于  $H_{50}$  值的加大, 引起撞击能增高, 撞击瞬间所形成压力也增加, 强化了反应传播条件, 自然使传播率增加, 样品残存率降低。TPM-PHN 的复配效果比 TPM、TPC 复配要差, 但是其  $H_{50}$  值仍与单一的 PHN ( $H_{50} \approx 59.1\text{cm}$ ) 接近。但 PHN-TPP 复配后的  $H_{50}$  值只有 34cm, 低于这两种 FPA 单独作用的值, 其原因还有待研究。但是, 应注意到一点, 即  $H_{50}$  值低的, 其反应传播率都小一些, 残存样品量则较多。表 2 数据说明对更为复杂的复配情况, 有待于进一步揭示其实质, 不过可以肯定的是某些 FPA 复配使用确实可以给出令人满意的结果。

FPA 的作用是抑制高压下炸药的速燃和 DDT, 设想如果将 FPA 和 RDX 制成混晶 (在溶剂中结晶的, 而非机械混合物), 再用 PU 包覆这种混晶, 使 FPA 在 RDX 体相内抑制 RDX 反应, 也许可以进一步改善其撞击感度。为此制备了含有不同 FPA 的 RDX 混晶, 以相同工艺将 PU 包覆于混晶的表面, 并进行了感度测定, 结果列于表 3。

表 3 FPA-RDX 混晶制成的 PU-RDX 撞击感度

Table 3 The impact sensitivities of PU-RDX prepared with FPA-RDX mixed crystals

样 品	$H_{50}/\text{cm}$	反应传播率 %	样品残存率 %
RDX	24.8±0.4	100	4.0
PU-RDX	32.5±6.1	61.5	6.7
PU-TPM-RDX	51.9±2.6	60.6	82.5
PU-TPC-RDX	38.6±9.8	48.4	75.8
PU-TPP-RDX	29.9±6.9	60.7	92.7

注：实验条件同表 1。

表 3 的数据给出一种出乎意料的结果, 即 FPA 在 FPA-RDX 混晶中抑制反应的作用要低于其在 PU 包覆层中的作用。单一的 TPM 在 PU 包覆层中使 PU-RDX 的  $H_{50}$  值升

到 66cm, 而 TPM-RDX 混晶制成的 PU-RDX 的  $H_{50}$  值只有 52cm 左右; 同样, TPC-RDX 混晶的 PU-RDX 样品  $H_{50}$  约为 39cm, 比单一的 TPC 在 PU 包覆层中的低约 20cm; TPP 的效果也一样。由反应传播和样品残存量来看混晶的作用也是不理想的, 传播率都增加, 样品残留量减少。为什么同样数量的 FPA 会造成如此鲜明差别呢? 看来, 在每个 PU-RDX 颗粒之间, 反应传播的过程是由外及里的, 也即反应波(速燃或 DDT)首先接触到的是 PU-RDX 的 PU 包覆层。反应传播方式是 RDX 的速燃(据文献[1], 该值可达 700~800m/s), 而这种反应波传播到 PU-RDX 的外层时, 如果外层 PU 中含有相当量的 FPA, 则 RDX 的速燃会受到抑制, 燃速下降, 反应传播变难, 反之, 如果 FPA 分布在 RDX 体相, 尽管 FPA 可以抑制 RDX 的燃烧, 但在反应波通过 PU 包覆层时, 则反应受不到抑制, 因而容易引起进一步(未反应的 PU-RDX 颗粒)反应。因此, 这种现象再次表明, 在撞击作用下, 反应波的传播性质是由颗粒表层向其体相逐层传播的, 所以在钝感包覆层内含有 FPA 是恰当的。当 FPA 含量相同, 均匀分布在 RDX 体相内时, FPA 的作用显著减弱。当然, 如果用含有 FPA 的包覆层均匀包覆体相内含有 FPA 的 RDX 混晶时, 其抑制反应传播的能力也许会加强, 这有待于进一步证实。

从 FPA 抑制在撞击作用下反应传播的机理看, FPA 的存在可能有由两个作用, 一是抑制正在传播中的 RDX 燃烧, 降低其燃速; 另一个作用可能是加长了被点燃的 PU-RDX 的点燃延滞期。前者是由燃烧传播角度出发, 评价 FPA 的阻燃及其随之而来的抑制 DDT 的作用; 后者则由点燃角度观察 FPA 对凝聚相反应区热分解动力学的影响。这两种作用是不相同的, 可能后一作用更强, 因此表现为 FPA 使反应后的样品残留量明显加大。

FPA 的复配作用较复杂, TPM-TPC 复合 FPA 对于反应波抑制最强烈。有关作用机理涉及到上述样品的热分解、点燃过程, 将在另外文章中<sup>[1]</sup>讨论。

### 3 结 论

- 3.1 DDT-抑制剂(FPA)可以有效地降低 PU-RDX 的撞击感度, 单一的 FPA 以 TPM 效果最好, 复合 FPA 以 TPM-TPC 为好。
- 3.2 FPA 的作用在于抑制撞击作用下分解和燃烧反应的传播, 且以处于包覆层内的 FPA 作用更强烈。
- 3.3 FPA 的作用在于抑制撞击作用下反应的传播, 延缓 PU-RDX 的点燃。

### 参 考 文 献

- 1 Афанасьев Г Т, Боболев В К. Иницирование Твердых ВВ Ударом. НАУКА, Москва, 1968.
- 2 松全才. 化工通讯, 1974(2-3):50~67
- 3 Андреев К К, Беляев А Ф. Теория ВВ. Москва, Оборонгиз, 1960.
- 4 Андреев К К, Беляев А Ф, Гольбиндер А И, Горст А Г. Теория ВВ Сборник Статей. Москва, Оборонгиз, 1963.

- 5 Bowden F P, Yoffe A D. *Initiation and Growth of Explosions in Liquids and Solids*. Cambridge University Press; Cambridge, 1952.
- 6 松全才, 魏化震. 爆炸与冲击. 1989, 9(3): 261~265
- 7 松全才. 特种化学会论文集. 西安, 1992.
- 8 格拉兹柯娃著. 马庆云译, 松全才校. 爆炸物燃烧的催化. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- 9 金韶华. 添加剂对硝胺化合物热分解和撞击感度的影响 (硕士学位论文). 北京理工大学, 1992.
- 10 孙国祥. 高分子混合炸药. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- 11 松全才, 李 文, 金韶华. RDX 和 RDX-DDT-抑制剂(FPA)的热分解(待发表).

## THE INFLUENCE OF DDT-INHIBITOR UPON THE PROPAGATION OF EXPLOSION REACTION OF PU-RDX UNDER IMPACT

Jin Shaohua Li Wen Song Quancai Wang Wenbin

(Beijing Institute of Technology, College of Chemical Engineering & Materials)

**ABSTRACT** The influence of DDT-inhibitor (FPA) on the explosion percentage of polyurethane-bonded-RDX (PU-RDX) under impact, the inhibiting effect on explosion reaction and the quantity of sample residue after reaction were studied. The results demonstrated that the existence of FPA decreases the possibility of explosion propagation and increases the sample residue after reaction.

**KEY WORDS** impact sensitivity, DDT-inhibitor, propagation of explosion reaction.