

文章编号: 1006-9941(2004)03-0147-04

六硝基六氮杂异伍兹烷包覆钝感的探索

金韶华, 于昭兴, 欧育湘, 陈树森, 松全才
(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用挤出造粒法、溶液悬浮法、水悬浮法三种不同的工艺, 选用不同的包覆材料, 如氟橡胶和丁腈橡胶, 对 ϵ -HNIW 进行了包覆, 并对包覆样品进行了扫描电镜分析和机械撞击感度测试, 考察了其钝感效果及包覆工艺对样品机械撞击感度的影响。通过比较, 溶液悬浮法、水悬浮法工艺制备的样品机械撞击感度要比挤出造粒法的低。在所选材料中, 氟橡胶 F-5 作为粘结剂, 采用水悬浮法工艺制备得到的以 HNIW 为基的混合炸药的机械撞击感度最低, 特性落高值为 42.5 cm。

关键词: 物理化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20); 钝感; 包覆; 机械撞击感度
中图分类号: TQ560 **文献标识码:** A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)同其它硝胺类炸药一样, 具有较高的机械感度, 为了在高性能、低特征信号及低污染固体推进剂和高能炸药等方面更安全地使用, 必须降低感度。近些年来, 世界上许多国家都对 HNIW 的钝感工作非常重视^[1], 资料表明^[2], 纯单质的 HNIW 较奥克托今(HMX)敏感, 但用适当的添加剂(如 GAP)良好聚合包覆后, 其撞击感度、摩擦感度和静火花感度等都大有改善, 与 LX-14 相似。

本工作采用挤出造粒法、溶液悬浮法和水悬浮法三种不同的包覆方法, 对 HNIW 进行包覆, 研究了其包覆钝感效果。

2 实验部分

2.1 实验仪器和试剂

仪器: 卡斯特撞击感度仪、JSM-35C 型电子扫描显微镜; 光学拍照显微镜等。

试剂: ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW), 本校实验室合成。氟橡胶系列、丁腈橡胶等其它试剂皆为市售商品。

2.2 样品制备^[3]

2.2.1 挤出造粒法

称取一定量的包覆材料(添加剂)氟橡胶系列、丁

腈橡胶, 溶于相应的溶剂中, 制成粘稠状溶液, 然后加入被包覆样品 ϵ -HNIW, 搅拌均匀, 待呈半固化状态时, 用一定目数的筛子挤出造粒, 真空干燥即得成品。

2.2.2 溶液悬浮法

称取一定量的包覆材料(添加剂), 溶于一定量的某溶剂中; 称取一定量的 ϵ -HNIW, 加入烧瓶中, 然后往烧瓶中加入一定量的某不溶 HNIW 的液体, 加热, 搅拌, 使其变成悬浮溶液; 将包覆材料制成的溶液逐滴匀速加入盛装 ϵ -HNIW 溶液的烧瓶中, 恒温搅拌 3 h; 停止搅拌, 真空抽滤, 洗涤, 真空干燥得成品。

2.2.3 水悬浮法

方法步骤与溶液悬浮法相同, 只是将不溶 HNIW 的液体换成水即可。

3 实验结果与讨论

3.1 挤出造粒法包覆 HNIW 的机械感度

对挤出造粒法工艺包覆的 HNIW 样品, 按国军标 GJB772A-97 方法 601.2(锤重为 5 kg)进行机械撞击感度试验, 结果列于表 1。

比较表 1 中样品特性落高值可看出, 不同材料包覆 HNIW 的样品机械撞击感度与单一的 HNIW 相比有一定程度的降低, 包覆材料钝感效果较好的依次为: 氟橡胶 F-3 > 氟橡胶 F-2 > 双组分聚氨酯 > 氟橡胶 F-1 > 氟橡胶 F-5 > 氟橡胶 F-4 > 丁腈橡胶。挤出造粒法包覆的 HNIW 样品虽然取得了一定的钝感效果, 但总的来说, 这种工艺的包覆钝感效果不理想。

收稿日期: 2003-12-15; 修回日期: 2004-01-09

基金项目: 总装跨行业预研基金项目(00J12.6.6.BQ0127)

作者简介: 金韶华(1965-), 女, 副教授, 从事含能材料的化学物理、配方设计研究。e-mail: qcsd@sina.com.cn

表 1 挤出造粒法制备的以 ϵ -HNIW 为基的高聚物粘结炸药 (PBX) 的机械撞击感度

Table 1 Impact sensitivity of PBX based on ϵ -HNIW prepared by extruding-prilling method

samples	characteristic height
	H_{50}/cm
ϵ -HNIW	11.3
ϵ -HNIW/double composition PU ¹⁾	18.2
ϵ -HNIW/fluororubber F-1 ²⁾	17.0
ϵ -HNIW/fluororubber F-2	19.1
ϵ -HNIW/fluororubber F-3	20.4
ϵ -HNIW/fluororubber F-4	12.1
ϵ -HNIW/fluororubber F-5	15.2
ϵ -HNIW/chemigum	11.8

Notes: 1) The quality ratio of HNIW/coating materials is 95/5;

2) Fluororubber manufactured by different factory.

3.2 溶液悬浮法包覆 HNIW 的机械感度

采用溶液悬浮法工艺来包覆 HNIW, 并按国军标 GJB772A-97 方法 601.2 (锤重为 5 kg) 对包覆样品进行了机械撞击感度测试, 结果列于表 2。

由表 2 中数据可知, 用溶液悬浮法工艺包覆的 HNIW 样品的特性落高值较单一的 HNIW 样品的特性落高值均有增大, 即包覆样品的感度均有下降。钝感效果较好的包覆材料依次为: 氟橡胶 F-5/石蜡 > 氟橡胶 F-1 > 丁腈橡胶 > 氟橡胶 F-3 > 聚醚型聚氨酯 > 硅橡胶 > 氟橡胶 F-5。由表中数据可以看出, 丁腈橡胶和某些型号的氟橡胶包覆钝感效果比较好, 这些包覆钝感效果比较好的氟橡胶可能是由于其熔融状态下粘度比其它型号好, 在溶液中与 HNIW 分子表面结合性

好的缘故。同时还可看出, 加石蜡后的氟橡胶 F-5 的包覆钝感效果要比单用氟橡胶 F-5 要好, 这不仅因为添加石蜡后氟橡胶 F-5 与 HNIW 能更有效的粘合, 还因为石蜡增加了包覆后颗粒的润滑性, 降低了撞击对晶体颗粒之间的磨擦作用, 同时, 较低熔点的石蜡易于吸热熔化, 这种作用也有助于降低炸药晶体内热的积累, 从而降低了热点产生的概率; 另外, 石蜡的包覆层会阻碍热量的传播, 降低了热点传播的概率, 所以, 添加石蜡后包覆钝感效果有所提高。

表 2 溶液悬浮法制备的以 ϵ -HNIW 为基的 PBX 的机械撞击感度

Table 2 Impact sensitivity of PBX based on ϵ -HNIW prepared by solution suspension method

samples	characteristic height
	H_{50}/cm
ϵ -HNIW	11.3
ϵ -HNIW/fluororubber F-1	24.6
ϵ -HNIW/polyester PU	19.1
ϵ -HNIW/fluororubber F-3	20.4
ϵ -HNIW/fluororubber F-5/paraffin ¹⁾	33.5
ϵ -HNIW/fluororubber F-5	15.8
ϵ -HNIW/chemigum	23.4
ϵ -HNIW/silicon rubber	17.8

Note: 1) The quality ratio of ϵ -HNIW/fluororubber F-5/paraffin is 95/3/2.

3.3 包覆工艺对 HNIW 钝感效果的影响

进一步分析试验数据, 发现包覆工艺对包覆钝感效果也有一定的影响, 结果见表 3。

表 3 不同工艺制备的以 ϵ -HNIW 为基的 PBX 的机械撞击感度 (锤重: 5 kg)

Table 3 Impact sensitivity of PBX based ϵ -HNIW prepared by different methods

samples	coating technology	characteristic height
		H_{50}/cm
ϵ -HNIW		11.3
ϵ -HNIW/fluororubber F-1	extruding-prilling method	17.0
ϵ -HNIW/fluororubber F-1	solution suspension method	24.6
ϵ -HNIW/fluororubber F-1	water suspension method	24.8
ϵ -HNIW/fluororubber F-3	extruding-prilling method	20.4
ϵ -HNIW/fluororubber F-3	solution suspension method	20.4
ϵ -HNIW/fluororubber F-3	water suspension method	25.4
ϵ -HNIW/fluororubber F-5	extruding-prilling method	15.2
ϵ -HNIW/fluororubber F-5	solution suspension method	15.8
ϵ -HNIW/fluororubber F-5	water suspension method	42.5
ϵ -HNIW/chemigum	extruding-prilling method	11.8
ϵ -HNIW/chemigum	solution suspension method	23.4
ϵ -HNIW/chemigum	water suspension method	34.7

由表3看出,除 ϵ -HNIW/氟橡胶 F-3 体系外,溶液悬浮法、水悬浮法工艺包覆 HNIW 的样品比机械粘合在一起的挤出造粒法包覆工艺制备的样品的钝感效果要好。对 ϵ -HNIW/氟橡胶 F-1 体系,采用溶液悬浮法和水悬浮法制备样品的机械撞击感度相同,而其余三个体系采用水悬浮制备得到样品的机械撞击感度比溶

液悬浮法制备样品的机械撞击感度低。因此在包覆钝感研究中选择适当的包覆工艺是一项不可忽视的工作。

为进一步研究包覆工艺对样品的包覆效果、机械撞击感度的影响,本文对几种包覆样品进行了扫描电镜分析,结果见图1。

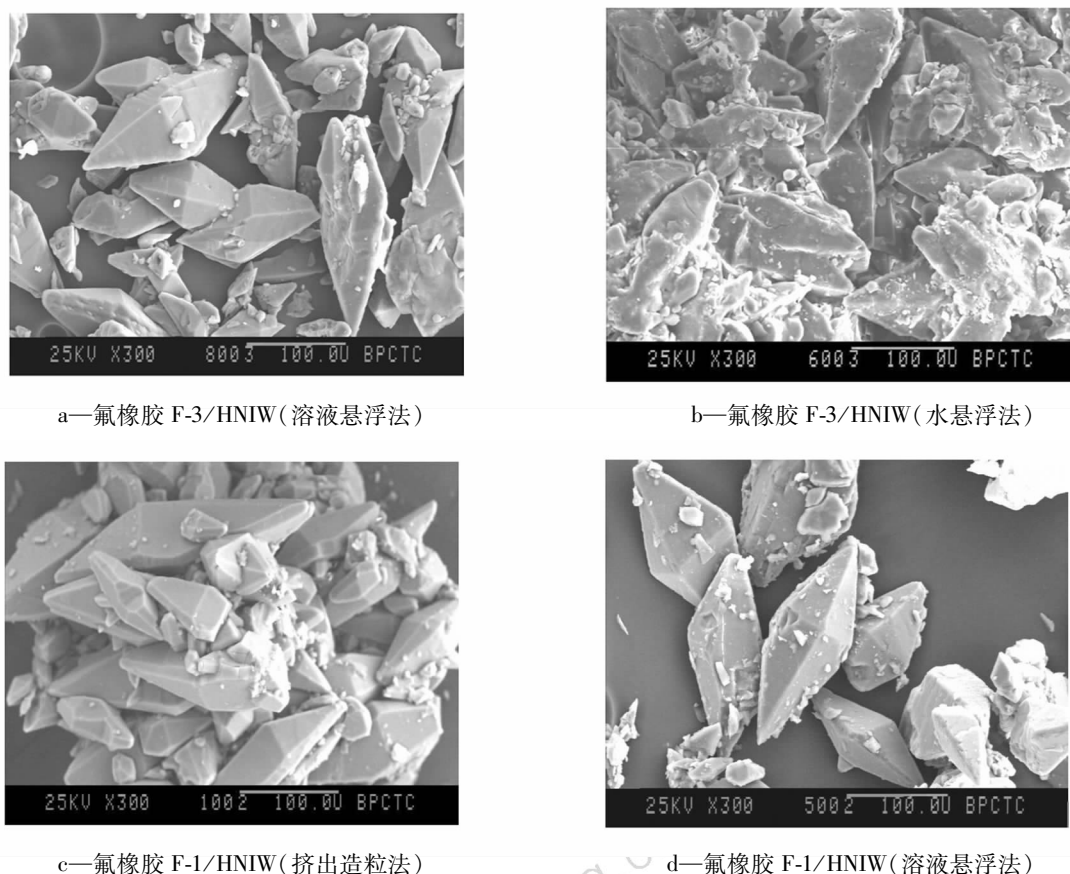


图1 几种以 HNIW 为基的 PBX 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM of PBX based HNIW

由图1可以看出,对于氟橡胶 F-3/HNIW 体系,溶液悬浮法包覆制备的样品较为松散,晶体与晶体之间的粘连物较少;而水悬浮法制备得到的样品除每个晶体都被包覆外,晶体与晶体之间还有些被粘结在一起的感觉,这样在撞击作用下由于晶体间高分子聚合物的存在,缓解了撞击作用使得样品的感度降低。对于氟橡胶 F-1/HNIW 体系,外观看似乎差别不大,但溶液悬浮法 HNIW 与包覆材料结合比挤出造粒法的紧密。因本研究中选用的包覆材料的溶液粘性不高,与 HNIW 结合力不大,挤出造粒法样品制备周期较短,从而导致包覆过程中 HNIW 与包覆材料结合不牢固,甚或有的包覆材料根本就没有与 HNIW 结合上;由于溶液悬浮法制备样品周期较挤出造粒法较长些,包覆材

料与 HNIW 经长时间作用、接触, HNIW 与包覆材料结合较紧密。因此,在撞击作用下,前者包覆层易破裂,造成晶体与晶体的直接接触,摩擦力大,热点易产生,感度高。

4 结论

(1) 所研究的几种以 HNIW 为基的高聚物粘结炸药中,以氟橡胶 F-5 作为粘结剂,采用水悬浮法工艺制备得到的以 HNIW 为基的混合炸药的机械撞击感度最低,特性落高值为 42.5 cm。

(2) 对于选用的几种包覆材料,包覆工艺对于钝感效果有一定影响。与挤出造粒法工艺相比较,溶液悬浮法、水悬浮法能使包覆材料与 HNIW 更有效的结

合在一起,钝感效果较好。但总的看来,仅仅用包覆材料直接包覆 HNIW 使其钝感是不够的,寻求一种有效的钝感剂相当重要。

参考文献:

- [1] 兵器工业情报站. 国外高能量密度材料研究最新进展 [M]. 北京: 兵器工业情报所, 1997.
Information Institute of Ordnance Industry. New Foreign Development of Investigation of High Energetic Density

Material [M]. Beijing: Information Institute of Ordnance Industry, 1997.

- [2] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. *Prop. Explos. Pyrotech.*, 1997, 22: 249.
[3] 孙国祥. 高分子混合炸药 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.
SUN Guo-xiang. Polymer Composition Explosive [M]. Beijing: Publisher of Defence Industry, 1985.

Investigation of Coating-desensitization of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW)

JIN Shao-hua, YU Zao-xing, OU Yu-xiang, CHEN Shu-sen, SONG Quan-cai
(Beijing Institute of Technology School of Science of Materials and Engineering, Beijing 100081, China)

Abstract: The ϵ -HNIW was coated by several kinds of materials such as fluororubber and chemigum by means of extruding-prilling, solution suspension and water suspension methods. The coated HNIW samples were evaluated by means of SEM and impact sensitivity test in order to confirm the desensitization effect and the effectiveness of the coating methods mentioned above. Results show that the solution suspension method is better than the extruding-prilling method to desensitization of HNIW. Among coated samples, impact sensitivity of ϵ -HNIW coated by fluororubber F-5 by water suspension method is the lowest, value of characteristic height (H_{50}) is 42.5 cm.

Key words: physical-chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); coating; desensitization; impact sensitivity

第五届中国功能材料及其应用学术会议 (CN NCFMA'04)

第五届中国功能材料及其应用学术会议定于 2004 年 9 月 12 ~ 16 日在北京或秦皇岛召开。两院院士、著名材料科学家师昌绪先生出任大会名誉主席, 中国科学技术协会副主席、北京工业大学校长左铁镛院士担任大会主席。大会将邀请我国功能材料各个领域的著名科学家作特邀报告。

会议涉及: 光功能材料、磁功能材料、电功能材料、热功能材料、能源和化学功能材料、力和声功能材料、生物功能材料、环境功能材料、纳米功能材料及其应用、以及功能材料制备加工技术、分析、检测、评价技术和功能材料产业的科技兴业与可持续发展等。

本届会议只受理没有在国内正式刊物和学术会议上发表过的原始论文、创新论文和研究报告。来稿请注明“会议征文”。大会将以《功能材料》2004 年增刊的方式出版发行《论文集》, 经专家审查合格的稿件将编入增刊。增刊与正刊具有同等效力。

组委会秘书处联络人: 赵安中

通讯地址: 重庆仪表材料研究所学会秘书处 400700

电话: (023) 68264719, 68862721 转 8113 (电脑值班)

传真: (023) 68264719 电子信箱: ybelxh@vip.sina.com

网址: 中国功能材料网 (<http://www.chinafm.org.cn>)
