文章编号：1006-9941(2006)05-0333-03

蜜胺甲醛树脂原位聚合法包覆六硝基六氮杂异伍兹烷

孟　征，欧育湘，刘进全，赵　毅
（北京理工大学材料科学与工程学院，北京 100081）

摘要：通过原位聚合法用蜜胺甲醛树脂包覆六硝基六氮杂异伍兹烷（HNIW）。以三聚氰胺、甲醛为原料，聚乙烯醇为增韧剂，碳酸钠为催化剂，制成预聚物溶液，与 ε-HNIW 共混滴加氯化铵溶液使预聚物固化成壳包覆 HNIW。用 FTIR、光学显微镜及机械撞击感度验证了钝感包覆效果。结果表明包覆较好，特性落高 H_{50} 比原料提高了10.3 cm。根据ε-HNIW的晶型热稳定性及蜜胺甲醛树脂的制备方法，讨论了包覆的最佳工艺条件。在蜜胺和甲醛之比是 1∶2.5，预聚体形成阶段反应 pH 值为 8～9，原位聚合包覆阶段 pH 值为 4～5，反应温度为 70 ℃时可使 ε-HNIW 得到较好的包覆。

关键词：材料科学；原位聚合；六硝基六氮杂异伍兹烷；蜜胺树脂；包覆
中图分类号：TJ55　　**文献标识码**：A

1　引　言

六硝基六氮杂异伍兹烷（HNIW）是迄今为止能量水平最高的高能量密度化合物，根据圆筒实验结果，HNIW 的能量输出比当今综合性能优异的高能单质炸药奥克托今（HMX）约高 14%[1]。HNIW 有多种晶型，目前已知有 $\alpha,\beta,\gamma,\varepsilon,\delta,\zeta$ 6 种晶型[2,3]，其中以 ε 晶型晶体密度最高（2.044 g·cm^{-3}），最稳定[4]。由于 ε-HNIW 自身的感度较高，其晶体颗粒与推进剂所用的粘结剂间的界面结合不佳，容易“脱湿”，不适于直接应用，需要其进行包覆钝感、表面改性，改变其与推进剂中其他组分的结合面积，改善推进剂的力学性能。ε-HNIW 可通过多种方法包覆钝感，如水溶液悬浮法、破乳法、直接挤出法等[5]。通过原位聚合法钝感包覆 ε-HNIW 的方法在国内鲜有报道。从工艺角度看，这些传统方法属于造型粉的制备工艺。

原位聚合是一种把反应性单体（或其可溶性预聚体）与催化剂全部加入分散相（或连续相）中，芯材物质为分散相。由于单体（或预聚体）在单一相中可溶，而其聚合物在整个体系中不可溶，所以聚合反应在分散相芯材上发生。反应开始，单体预聚，预聚体聚合，当预聚体聚合尺寸逐步增大后，沉积在芯材物质的表面。由于交联及聚合的不断进行，最终形成芯材的胶囊外壳[6]。通过原位聚合法钝感包覆 HNIW 属于炸药晶体的表面改性工艺，在国内鲜有报道。据此，本文以 ε-HNIW 为芯材，以蜜胺树脂为壁材，用原位聚合法对 ε-HNIW 进行表面包覆，并研究了其钝感效果。

2　实验部分

2.1　试剂和仪器

ε 型六硝基六氮杂异伍兹烷（ε-HNIW），自制；其它试剂为市售商品。

仪器：卡斯特落锤仪；NicoletMagna IR560 型红外光谱仪（KBr 压片）；光学拍照显微镜；杜邦 TGA2950 热失重分析仪。

2.2　制　备

2.2.1　蜜胺甲醛树脂预聚物水溶液的制备

将 3.50 g 蜜胺，5.70 g 37% 的甲醛溶液，一起加入配有搅拌器、温度计和回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中，加入 0.1 g 聚乙烯醇及 30 mL 蒸馏水。开启搅拌，升温至 80 ℃，待蜜胺完全溶解形成透明溶液后，用 5% 的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 值至 8～9，保温反应 1 h，即得无色透明的蜜胺甲醛树脂预聚物水溶液。

2.2.2　ε-HNIW 的原位聚合包覆

称取 5.00 g ε-HNIW，含表面活性剂的蒸馏水 20 mL，一起加入 100 mL 的三口烧瓶中，剧烈搅拌 20 min后，加入蜜胺树脂预聚物水溶液。向其滴加 20% NH_4Cl 溶液调节 pH 至 4～5，缓慢加热到 70 ℃，保温反应2 h，用 5% 的氢氧化钠溶液中和 pH 至 7～8。冷却，过滤，洗涤，干燥，得到流散性很好的白色颗粒5.16 g。

2.2.3　壁材含量的测定

精确称取 1.00 g 蜜胺甲醛树脂包覆的 ε-HNIW，加入 10 mL 浓盐酸充分搅拌数小时，浓盐酸使蜜胺甲醛树脂降解并溶于体系中，过滤洗涤干燥即得 0.97 g ε-HNIW（经FTIR验证无蜜胺甲醛树脂吸收峰）推知

收稿日期：2006-05-16；**修回日期**：2006-07-24
基金项目：总装预研基金项目（12060451867）
作者简介：孟征（1982－），男，博士研究生，主要从事含能材料的合成及应用研究。e-mail：hnix1982@126.com
通讯联系人：刘进全，e-mail：ljqbit@bit.edu.cn

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

壁材占包覆产品重量 3.1% 左右。

2.2.4 不同摩尔比的蜜胺与甲醛制备纯蜜胺甲醛树脂

将蜜胺与甲醛按 1∶1～1∶6 的摩尔比制备纯蜜胺树脂,聚合阶段不加 ε-HNIW,其他条件与实验2.2.1和 2.2.2 一样,过滤烘干得树脂进行热失重测量。

2.3 表 征

采用美国 PERKIN-ELMER 公司的 NEXUS-4705 型傅里叶红外光谱仪,KBr 压片法对 ε-HNIW、壁材及所包覆的 ε-HNIW 进行红外光谱表征。对包覆的 ε-HNIW样品,按国军标 GJB 772A97 方法 601.2(锤重为 5 kg)进行机械撞击感度试验。光学显微镜进行拍照。用 TGA2950 热失重仪测定纯树脂的热失重性能,升温速度 10 ℃/min,最高温度为 400 ℃。

3 结果与讨论

3.1 FTIR 的谱图解析

蜜胺树脂、ε-HNIW、蜜胺树脂包覆 ε-HNIW 的 FTIR谱图见图 1。

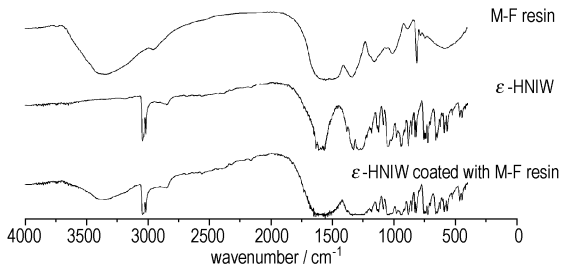


图 1 蜜胺树脂、ε-HNIW、蜜胺树脂包覆 ε-HNIW 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of M-F resin, ε-HNIW and ε-HNIW coated with M-F resin

从图 1 可以看出,3357.3 cm^{-1}处为—N—H 的伸缩振动吸收峰,3100 cm^{-1}处为 C—H 伸缩振动吸收峰,1573.5 cm^{-1}处为 —C═O 的伸缩振动吸收峰,1340.2 cm^{-1}处为—C—N 的伸缩振动吸收峰,1146 cm^{-1}处为—C—O 的伸缩振动吸收峰,812.7 cm^{-1}处有蜜胺芳杂环的吸收峰,可推知为蜜胺甲醛树脂。蜜胺甲醛树脂包覆的 ε-HNIW 的 FTIR 谱图在3357.3 cm^{-1}处有—N—H 的伸缩振动吸收峰 ε-HNIW 在 1550 cm^{-1}处的尖强吸收被蜜胺甲醛树脂 —C═O 峰的吸收所覆盖;在指纹区 ε-HNIW 的晶型特征吸收亦被蜜胺甲醛树脂的吸收峰所覆盖;且在 812.7 cm^{-1}处有蜜胺芳杂环的吸收峰,由此证明 ε-HNIW 被蜜胺甲醛树脂所包覆。

3.2 反应条件对原位聚合反应的影响

3.2.1 三聚氰胺与甲醛的摩尔比对原位聚合反应的影响

因为蜜胺树脂的质量直接影响 HNIW 的包覆效果,所以蜜胺和甲醛的摩尔比是关键的因素。由于三聚氰胺分子中存在 3 个活泼的氨基,因此,1 mol 三聚氰胺理论上可与 6 mol 的甲醛反应,生成六羟甲基三聚氰胺,但是羟甲基三聚氰胺在缩聚过程中可以同时形成次甲基键和甲醚键,若固化树脂中保留大量的甲醚键,则使体系的交联度下降,通过对不同摩尔比的蜜胺与甲醛聚合所得产物的热分解温度(1%)来比较交联度的高低,实验结果如图 2 所示。

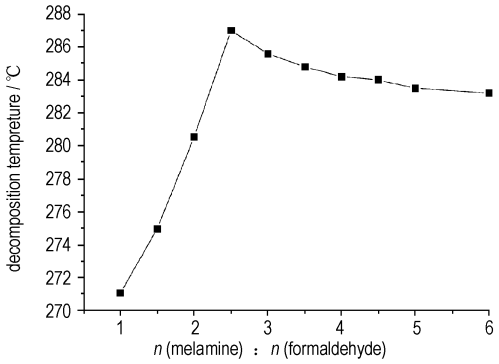


图 2 蜜胺与甲醛量比与分解温度的关系

Fig. 2 Relationship between decomposition temperature and the proportion of melamine to formaldehyde

由图 2 可见,蜜胺与甲醛的摩尔比为 1∶1～1∶2.5 时,热分解温度升得很快,这是由于交联逐渐充分,使分子链断裂所需的能量增加所致;摩尔比恰为 1∶2.5 时,热分解温度最高,此时交联密度为最大,甲醚键的含量较低;但当摩尔比为 1∶2.5～1∶6 时,在高温下较易断裂的甲醚键逐渐增多,使交联度及热分解温度开始下降。因此,选择蜜胺与甲醛的摩尔比选择为 1∶2.5。

3.2.2 反应 pH 值对原位聚合反应的影响

三聚氰胺和甲醛在酸性和碱性条件下均可发生聚合反应,本研究采用 Na_2CO_3 及 NH_4Cl 为催化剂,分步控制 pH 值进行包覆。在蜜胺甲醛预聚体制备阶段,若体系 pH 值控制在 8 以上,反应速度容易控制;但当 pH 值超过 10,则反应进行极慢,所以选择 pH 值在 8～9 之间。在包覆聚合阶段,若 pH 值太低,则交联速度过快导致聚合物很快析出,不利于包覆甚至可能将 HNIW 粘结成块,增加后处理的危险;而 pH 过高,会导致反应速度过慢,亦影响包覆的完全,所以控制 pH 值在 4～5 左右。

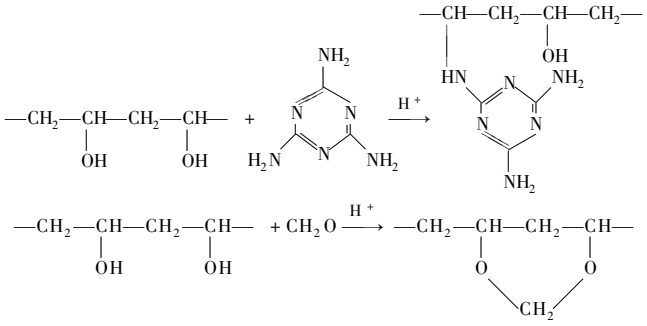
3.2.3 反应温度对原位聚合反应的影响

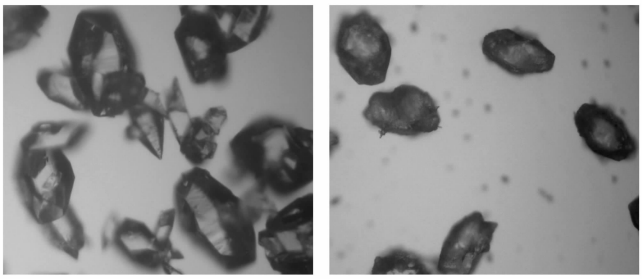
ε-HNIW 在高于 75 ℃的热水中加热有可能会转变成 γ-HNIW,令其密度降低[7],三聚氰胺甲醛预聚体的聚合温度因此宜低于 75 ℃,又由于反应温度对 NH_4Cl 溶液的催化能力有影响,当温度低于 40 ℃时,

NH_4Cl 溶液 pH 较高，反应缓慢不易进行；当温度在 40 ~ 80 ℃之间时，反应进行较快，反应速度可控；当温度大于 80 ℃时，反应进行太快，聚合物析出导致难以控制。综合考虑，将反应温度控制在 70 ℃。

3.3　ε-HNIW 包覆前后的显微镜分析

蜜胺甲醛树脂具有成膜坚韧，密封性好的特点，可将 ε-HNIW 密实包覆，消除棱角，使包覆的 ε-HNIW 呈球形，可见图 3。但由于蜜胺树脂有一定的脆性，不利于钝感，所以在预聚物中添加占总反应物质量 1.5% 的聚乙烯醇，通过与蜜胺及甲醛反应，均匀分布于体系中，其分子链嵌入蜜胺树脂大分子链中，从而提高分子链的柔性，改善蜜胺树脂壁材的柔韧性[8]。聚乙烯醇不但可以增韧，且在反应过程中与甲醛反应生成聚乙烯醇缩甲醛，可吸附溶液中的游离甲醛，有利于操作人员的健康，可能的反应如下：





ε-HNIW　　ε-HNIW coated with M-F resin

图 3　蜜胺甲醛树脂包覆 ε-HNIW 前后的显微镜照片

Fig. 3　Microphotographs of ε-HNIW before and after coating

3.4　ε-HNIW 包覆前后的撞击感度

用 5 kg 落锤测试样品 5000 mg，每 25 发为一组进行测定，结果见表 1。表 1 说明，包覆后的 ε-HNIW 较包覆前的钝感。

表 1　蜜胺甲醛树脂包覆 ε-HNIW 前后的撞击感度

Tabel 1　The impact sensitivity for ε-HNIW coated with 3% M-F resin and ε-HNIW

sample	impact sensitivity H_{50}/ cm
ε-HNIW	15.3
ε-HNIW coated with 3% M-F resin	25.6

4　结　论

（1）以蜜胺甲醛树脂为壁材，采用原位聚合法包覆了 ε-HNIW，通过对比 ε-HNIW、蜜胺树脂及所包覆的 ε-HNIW 的 FTIR 谱图，可判断合成出蜜胺树脂且已将 ε-HNIW 包覆。

（2）通过分析不同摩尔比（1∶ 1 ~ 1∶ 6）的蜜胺甲醛树脂的热分解温度，比较树脂交联程度。发现在 1∶ 2.5处有最高的热分解温度，确定蜜胺与甲醛的摩尔比为 1∶ 2.5；蜜胺甲醛预聚体制备阶段反应 pH 值选择在 8 ~ 9 之间，原位聚合包覆阶段 pH 值选择在 4 ~ 5左右；综合考虑温度对反应速度控制和 ε-HNIW 晶型的影响，将温度控制在 70 ℃左右。

（3）通过光学显微镜观察包覆效果，发现蜜胺树脂包覆的 ε-HNIW 表面有包覆层，且整个颗粒呈椭圆球形，无颗粒间的粘结，流散性好。经撞击感度测试，包覆后的 HNIW 的撞击感度较包覆前钝感，H_{50}值显著提高。

参考文献：

[1] Simpson K L, Urtiew P A, Omella D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Prop Exp Pyrotech*, 1997, 22: 249 - 255.

[2] 徐永江. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成、转晶工艺及性能研究[D]. 北京：北京理工大学，2000：4 - 5.
XU Yong-jiang. Synthesis, crystallization and performance study of hexanitrohexaazaisowurtzitane[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2000: 4 - 5.

[3] 欧育湘，贾会平，等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3)——六硝基六氮杂异伍兹烷晶型研究[J]. 含能材料，1999(2)：49 - 52.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, et al. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzitane(3): Studies on polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 1999(2): 49 - 52.

[4] Foltz F M, Coon C L, Gacia F, et al. The thermal stability of the polymorophs of HNIW[J]. *Prop Exp Pyro*, 1994, 19: 133 - 144.

[5] 金韶华，余韶兴，欧育湘，等. 六硝基六氮杂异伍兹烷包覆钝感的探索[J]. 含能材料，2004，12(3)：147 - 150.
JIN Shao-hua, YU Shao-xing, OU Yu-xiang, et al. Investigation of coating desensitization of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (*Hanneng Cailiao*), 2004, 12(3): 147 - 150.

[6] Benita, Simon. Microencapsulation[M]. NewYork: Basel, 1996. 1 - 2.

[7] 欧育湘，刘进全. 高能量蜜度化合物[M]. 北京：国防工业出版社，2005：142 - 143.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High Energetic Density Composition[M]. Beijing: Publisher of Defense Industry, 2005: 142 - 143.

[8] 琚晓晖. 有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂的研究[J]. 热固性树脂，2006，21(2)：14 - 17.
JU Xiao-hui, QI Lu. Study on melamine-formaldehyde resin modified with silicone[J]. *Thermosetting Resin*, 2006, 21(2): 14 - 17.

（下转 339 页）

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

[9] 丁雁生,潘颖, 蔡瑞娇, 等. PBX 材料的蠕变损伤本构关系[J]. 含能材料, 2000,8(2):86 - 90.
DING Yan-sheng, PAN Ying, CAI Rui-jiao, et al. The creep-damage constitutive relation of PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000,8(2): 86 - 90.

[10] Prouda W G, Palmera S J P, Fielda J E, et al. AFM studies of PBX systems[J]. *Thermochimica Acta*, 2002,384(1 - 2): 245 - 251.

[11] 王建龙,欧育湘,陈博仁,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷多晶型物的远红外及激光拉曼光谱[J]. 含能材料,2003,11(3):144 - 145,152.
WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, et al. The FIR and LR Spectra of Four Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003,11(3):144 - 145,152.

[12] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. Military composite explosives[M]. Beijing: Ordnance Industry Press,1995.

[13] Tarver M C, Tran T D. Thermal decomposition models for HMX-based plastic bonded explosives[J]. *Combution and Flame*, 2004, 137(1-2): 50 - 62.

Synthesis of Waterborne Polyurethane and Its Coating on CL-20

LIAO Su-ran[1,2], LUO Yun-jun[1], SUN Jie[3], TAN Hui-min[1]

(1. *School of Material Science and Engineering*, *Beijing Institute of Technology*, *Beijing* 100081, *China*;
2. *Textile and Chemical Engineering Department*, *Henan Textile college*, *Zhengzhou* 450007, *China*;
3. *Institute of Chemical Materials*, *CAEP*, *Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: The waterborne polyurethane (WPU) emulsions were synthesized with toluene diisocyanates (TDI), poly(propylene glycol) (PPG), dimethylolpropionic acid (DMPA) and 1,4-butanediol (BDO) under acetone reflux, and characterized by Fourier transform infrared (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), and particle size distribution measurements. It shows that the particle size distribution of emulsion is 0.2 - 2.3 μm, the waterborne polyurethane resin degraded obviously at 263 ℃ and 379 ℃ attributes to the degradation of hard segment and soft segment respectively, which is an endothermic course. The scanning electron microscopy (SEM) images and FT-Raman spectra reveal that CL-20 is successfully coated by waterborne polyurethane. The impact sensitivity experimental results indicate that the characteristic height H_{50} of CL-20 coated by WPU is increased by 40 percent.

Key words: polymer chemistry; waterborne polyurethane; synthesis; CL-20; coating

(上接 335 页)

Coating of ε-HNIW with Melamine-Formaldehyde Resin by In-situ Condensatesation Polymerization Reaction

MENG Zheng, OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, ZHAO Yi

(*School of Science of Materials and Engineering*, *Beijing Institute of Technology*, *Beijing* 100081, *China*)

Abstract: ε-HNIW coated with melamine-formaldehyde resin was prepared by in-situcondensatesation polymerization from ε-HNIW as the core material, melamine and formaline as wall materials. The coated ε-HNIW was characterized on structure, morphologies, thermal properties and impact sensitivity. It showed that ε-HNIW was well-coated and the sensitivity was reduced as the H_{50} increased by 10.3 cm. The optimum reaction conditions are as follows: the mole ratio of melamine to formaldehyde was 1: 2.5, and the pH of preparing prepolymer and in-situcondensatesation step are respectively 8 - 9 and 4 - 5, the temperature of in-situcondensatesation step is 70 ℃.

Key words: material science; in-situcondensatesation polymerization; hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); melamine-formaldehyde resin; coating

www.energetic-materials.org.cn 含能材料