

文章编号: 1006-9941(2007)04-0387-04

水性聚氨酯乳液破乳法包覆钝感 ϵ -HNIW 的影响因素

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: 采用水性聚氨酯乳液破乳法包覆了 ϵ -HNIW。通过正交实验 $L_9(3^4)$ 和单因素实验, 对影响包覆效果及产品感度的诸多因素进行了分析, 结果表明, 影响因素大小顺序为温度、溶剂添加量、破乳剂溶液添加量及搅拌速度, 其中温度的选择和溶剂用量直接关系到最终产品的粒度及包覆效果, 最佳的工艺条件是破乳温度为 45 $^{\circ}\text{C}$, 溶剂与聚氨酯质量比为 8: 1, 破乳剂溶液与聚氨酯质量比为 4: 1, 搅拌速度为 300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。表面活性剂要在破乳之后添加才能有效控制粒度并防止颗粒间团聚, 在破乳前添加会影响破乳结果。在最佳工艺条件下制备的包覆产品为小球型颗粒, 表面聚氨酯包覆均匀, 特性落高 H_{50} 比未包覆的 ϵ -HNIW 提高了 22 cm。

关键词: 材料科学; 破乳法; 水性聚氨酯乳液; 包覆; ϵ -HNIW

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

1 引言

HNIW (CL-20) 是当今世界上能量水平最高的炸药之一, 常温下有 α 、 β 、 γ 及 ϵ 四种晶型, 其中 ϵ 型 HNIW 晶体密度最大, 最有应用前景^[1-3], 可应用于导弹战斗部、固体火箭推进剂及原子弹起爆药等对含能组分能量密度要求高的领域, 但是由于 ϵ -HNIW 机械感度较高, 应用受到一定限制^[4], 因此研究 ϵ -HNIW 的包覆钝感是非常有意义的。

乳液破乳法包覆炸药是炸药钝感包覆的一种新方法^[5], 它优于传统的水溶液悬浮滴加法^[6]省去了高分子溶液的配制工序, 不使用或使用少量有机溶剂, 降低了成本及环境污染。鉴于聚氨酯类高分子与炸药有着良好的相容性和粘结力, 在火炸药生产中应用较多^[7], 本实验选用某一种水性聚氨酯乳液(固含量为 35%)破乳法包覆 ϵ -HNIW, 通过正交实验 $L_9(3^4)$ 和单因素实验研究了影响 ϵ -HNIW 包覆钝感效果的各因素, 并对该工艺进行了优化。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

重光 HS-6 型光学拍照显微镜; 德国 CSM-950 型扫描电子显微镜; 卡斯特落锤仪; ϵ -HNIW, 实验室自制; 水性聚氨酯乳液, 德国拜耳材料科技有限公司; 明胶, 天津博晨试剂公司; 1,2-二氯乙烷, 天津博晨试剂公司; 明矾, 北京化工厂。

2.2 水性聚氨酯乳液破乳法包覆 ϵ -HNIW

2.2.1 乳液破乳包覆 ϵ -HNIW

常温下将 0.30 g 水性聚氨酯乳液加入到盛有 50.00 mL 去离子水的三口烧瓶中, 混合均匀, 然后加入 3.00 g ϵ -HNIW, 在一定搅拌速率下充分搅拌使之悬浮, 同时升温至一定温度, 搅拌均匀后, 以 1 滴/s 的速率滴加适量 1.00% 的明矾水溶液, 保温 0.5 h 使聚氨酯从乳液中破乳析出并粘结在 ϵ -HNIW 表面。

2.2.2 包覆 ϵ -HNIW 的表面修饰及造粒

向反应液中加入 0.50% 的表面活性剂水溶液 5.00 mL, 并以 1 滴/s 的速率加入适量 1,2-二氯乙烷, 保温 0.5 h 后, 减压将溶剂蒸出, 降温过滤洗涤至无破乳剂离子, 干燥得流散性良好的小球状颗粒, 其中 ϵ -HNIW 约占 96.60% 左右。

2.3 表征

采用重光 HS-3 型光学拍照显微镜对包覆后 ϵ -HNIW 表面进行观察, 放大倍数 40 \times , 照相机镜头 5 倍变焦。

采用德国 CSM-950 型电子显微镜, 将包覆产品固定后, 喷金处理。对包覆后的 ϵ -HNIW 表面进行观察, 二次电子图像分辨率 50 nm, 加速电压 490 V \sim 30 kV, 连续可变大倍率 3 \sim 200,000。

采用卡斯特落锤仪, 根据 GJB 772A-97 标准中 601.2 试验方法, 测试 ϵ -HNIW 包覆前后的特性落高, 落锤重 5 kg, 每发试样称取 (50 \pm 5) mg 炸药, 每组试样为 25 发。

3 结果与讨论

3.1 破乳法包覆实验的正交设计与结果

试验结果表明, 影响包覆效果和产品感度的主要

收稿日期: 2006-12-21; 修回日期: 2007-03-12

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与应用研究。e-mail: hnix1982@126.com

通讯联系人: 刘进全, e-mail: ljqbit@bit.edu.cn

因素为破乳温度、搅拌速度、破乳剂溶液与聚氨酯的质量比以及溶剂与聚氨酯的质量比,确定了正交实验的因素和水平(见表1),实验结果见表2。在最佳工艺条件下聚氨酯破乳包覆的 ϵ -HNIW与包覆前的 ϵ -HNIW的感度比较见表3。

表1 正交实验的因素和水平

Table 1 Factors and level in orthogonal experiment

	A	B	C	D
level	reaction temperature / $^{\circ}\text{C}$	agitating rate / $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	weigh ratio of demulsifier solution / PU	weigh ratio of solvent /PU
1	35	300	2	4
2	45	400	4	8
3	55	500	6	12

表2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

No.	A	B	C	D	H_{50}/cm
1	1	1	1	1	16
2	1	2	2	2	20
3	1	3	3	3	14
4	2	1	2	3	33
5	2	2	3	1	31
6	2	3	1	2	37
7	3	1	3	2	29
8	3	2	1	3	20
9	3	3	2	1	25
K_1	50	78	63	73	
K_2	101	71	78	86	
K_3	74	76	74	67	
R	51	7	15	19	
optimized level	A2	B1	C2	D2	

由表2可知,影响包覆效果及产品感度的主要因素顺序为破乳温度、溶剂添加量、破乳剂溶液添加量及搅拌速度,最佳的工艺条件是破乳温度为 45°C ,溶剂与聚氨酯质量比为8:1,破乳剂溶液与聚氨酯质量比为4:1,搅拌速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在最佳的工艺条件下聚氨酯包覆的 ϵ -HNIW撞击感度 H_{50} 比单质HNIW提高了22 cm,结果见表3。

3.2 实验条件对包覆效果的影响

搅拌速度是影响包覆产品粒径的主要因素,在破乳温度为 45°C ,破乳剂溶液添加量/PU为4,溶剂用量/PU为8的工艺条件下,改变搅拌速度,比较所得产品的粒径分布,见表4,搅拌速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时可获得粒径较均一的产品,搅拌速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时产品粒径太大, $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时产品粒径分布较宽,细粉颇多。

表3 最佳工艺条件下的聚氨酯包覆的 ϵ -HNIW与单质HNIW的感度Table 3 Impact sensitivity of ϵ -HNIW and ϵ -HNIW coated with PU with optimum conditions

sample	impact sensitivity H_{50}/cm
ϵ -HNIW coated with PU in optimum conditions	37
ϵ -HNIW	15

表4 搅拌速度对产品粒度的影响

Table 4 Effects of agitating rate on particle size

agitating rate/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	200	300	400	500
particle distribution by sieving /mesh	10 ~ 40	20 ~ 80	30 ~ 110	40 ~ 110

本实验在搅拌速度为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的基础上着重讨论对包覆钝感效果有主要影响的三个方面:破乳条件的选择、添加表面活性剂的顺序及溶剂的添加量。

3.2.1 破乳条件对包覆效果的影响

热处理和添加电解质溶液都是常用的乳液破乳方法^[8]。加热破乳的机理为随着温度的升高,乳化剂在水相中的溶解度增大,使乳液聚结而加剧液膜破裂,从而破乳^[9];明矾的破乳机理为当明矾加入到乳液中时, Al^{3+} 水解产物如 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ 等带正电的羟基络合离子,会与乳液粒子发生压缩双电层及电中和作用,使乳液粒子表面电性被中和,稳定性变坏,粒子由于电斥力减小而相互靠近并聚集在一起,使高分子最终破乳析出^[10]。试验证明,本实验采用的聚氨酯乳液,单独靠加热或添加电解质均很难使其破乳,因此选用加热与电解质溶液复合破乳的方法。

3.2.1.1 破乳温度的选择

在搅拌速度 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,破乳剂溶液添加量/PU为4的工艺条件下,考察温度对破乳包覆的影响。本实验中, 35°C 下炸药在乳液中搅拌0.5 h后,添加破乳剂后并未有明显的破乳现象,反应0.5 h后停止搅拌,待炸药在水中分层,发现上层水液较混,过滤后得到的样品无流散性,在滤纸上板结且有些发粘,这是因为温度太低,乳化剂在水相中的溶解度有限,导致破乳不完全;而当反应温度为 55°C 时,破乳剂加入反应液的同时即引发破乳,使 ϵ -HNIW粘结成大块,这是因为乳液在 55°C 时已经很不稳定,破乳剂的添加使乳液立即破乳,所以在 35°C 及 55°C 下不能得到分散性好的产品。温度为 45°C 时,在破乳剂滴完约3 min左右,水液即开始逐渐变澄清,0.5 h后停止搅拌发现上层水液澄清透明,得到流散性较好的粒状产品,这是因为在 45°C 下可以

使破乳过程在较缓的速度下进行,有利于颗粒包覆的完全与粒度的控制,所以温度的选择对包覆产品的质量非常重要,对比以上实验结果,选择破乳温度为 45 ℃。

3.2.1.2 破乳剂的用量

在破乳温度 45 ℃,搅拌速度 300 r · min⁻¹的条件下,分别考察了破乳剂溶液添加量/PU 为 2、4、6、8 及 10 时对破乳包覆的影响。破乳剂溶液添加量/PU 为 2 时,乳液在 0.5 h 后不能完全破乳;破乳剂溶液添加量/PU 为 4 时,乳液在 3 min 后开始逐渐透明,聚氨酯在炸药晶体表面包覆较完全,见图 1;破乳剂溶液添加量/PU 为 6 和 8 时,乳液在破乳剂加入后,破乳时间在 1 min 内,炸药颗粒之间粘结较多,产品形状不规则,粒度较大;破乳剂溶液添加量/PU 为 10 时,破乳剂加完后聚氨酯立即析出并将 ϵ -HNIW 粘结成大团。因此破乳剂溶液添加量/PU 选为 4。

3.2.2 溶剂添加量对包覆效果的影响

在光学显微镜下观察发现破乳之后的炸药表面虽然已经包覆了一层聚氨酯,但当用乙醇冲洗时,大部分聚氨酯会脱落,见图 2。究其原因是由于聚氨酯在水

中破乳析出时不能完全铺展在炸药的表面,形成的高分子膜只有一部分粘在炸药上,不能良好的包覆和粘结,钝感效果不好。而加入溶剂会使聚氨酯部分溶解、软化,充分铺展包覆在炸药表面。图 3 为加入溶剂后造粒的产品经乙醇冲洗后的形貌(没有聚氨酯被冲洗下来),图 4 为单个造型粉颗粒的 SEM 图片,观察结果表明,该颗粒为均匀、密实的圆球,每粒 ϵ -HNIW 表面都有均匀的包覆层,因此溶剂的添加大大提高了破乳产品的包覆效果,并使钝感效果得以加强。

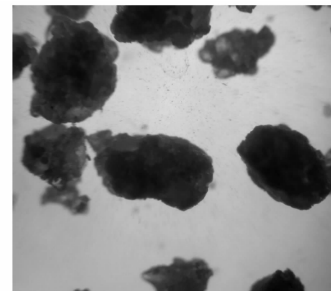


图 1 破乳产品 (×200 倍)

Fig. 1 The product after demulsification

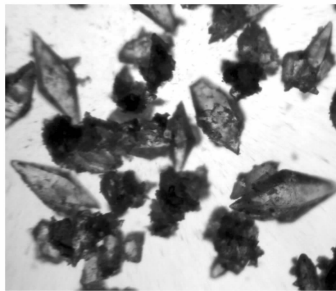


图 2 经乙醇洗过的破乳产品 (×200 倍)

Fig. 2 The product washed by ethanol

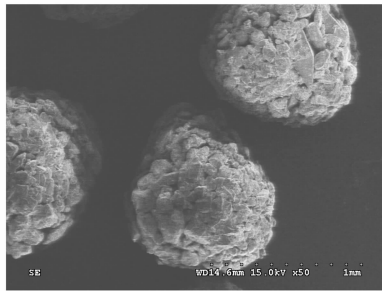


图 3 小球型颗粒 (×50 倍)

Fig. 3 Molding powder particle

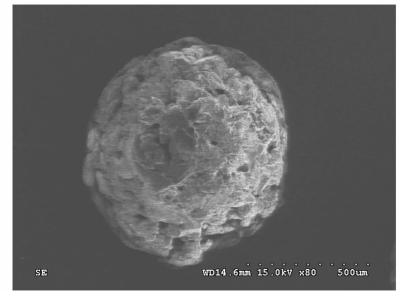


图 4 单个小球型颗粒 (×80 倍)

Fig. 4 Single molding powder particle

在搅拌速度为 300 r · min⁻¹,破乳温度为 45 ℃,破乳剂添加量/PU 为 4 的工艺条件下考察了溶剂用量/PU 为 4、6、8、10 及 12 溶剂对粒度分布及钝感效果的影响。

由表 5 可知,溶剂用量/PU 为 4、6 时,产品中有较多很细的颗粒,有些甚至未包覆上,钝感效果较差;溶剂用量/PU 为 8 时,粒度分布较均匀,钝感效果最好;溶剂用量/PU 为 10、12 时,得到很多 20 mesh 以上的大圆颗粒,感度较高,感度测试数据平均偏差较大。

3.2.3 表面活性剂的添加顺序对包覆效果的影响

表面活性剂在包覆过程中的加入顺序与包覆效果密切相关。试验发现若在破乳之前即添加表面活性剂,乳液在 45 ℃下不能破乳,即使温度升至 85 ℃仍不能完全破乳,产品有较多裸晶,这是因为聚氨酯水乳液中添加表面活性剂后,水溶液乳化能力得到加强,使破乳的

难度加大,以至于升高破乳温度,乳液仍能够保持较稳定状态,不能完全破乳; ϵ -HNIW 在破乳之前表面吸附了一层表面活性剂,与乳液液滴表面的电性相同而相斥,当乳液破乳时聚氨酯便不能良好的粘结在炸药晶体表面,导致有较多裸晶出现。而在破乳后,加入溶剂之前若不添加表面活性剂,则颗粒会粘结成不规则的团状物且粘附在搅拌桨及容器上,加入表面活性剂会使溶剂良好的分散,有利于控制粒度和形成小球形颗粒。

表 5 溶剂对粒度分布及钝感效果的影响

Table 5 Effect of weight ratio of solvent and PU on particle size and impact sensitivity

weight ratio of solvent and PU	4	6	8	10	12
particle distribution by sieving / mesh	40 ~ 110	20 ~ 100	20 ~ 80	10 ~ 80	10 ~ 40
H_{50}	31	31	37	33	30

4 结 论

(1) 在水性聚氨酯乳液破乳法包覆 ε -HNIW 的过程中, 经试验证明破乳温度、搅拌速度、破乳剂添加量、溶剂添加量以及表面活性剂的添加顺序对包覆效果有显著的影响。

(2) 表面活性剂要在破乳之后添加才能起到良好的分散作用, 在破乳前添加会影响破乳结果。

(3) 较佳的包覆工艺条件是破乳温度为 45 °C, 溶剂与聚氨酯质量比为 8: 1, 破乳剂与聚氨酯质量比为 4: 1, 搅拌速度为 300 r · min⁻¹, 以此工艺包覆的 ε -HNIW 其特性落高 H_{50} 比单质 HNIW 提高了 22 cm。

参考文献:

- [1] 欧育湘, 刘进全, 孟征, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷转晶工艺最新研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 124 - 126.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, MENG Zheng, et al. Recent development on crystal transition technology of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 124 - 126.
- [2] 赵信岐, 方涛, 孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺研究开发新进展[J]. 兵工学报, 2004, 25(3): 354 - 357.
ZHAO Xin-qi, FANG Tao, SUN Cheng-hui. Research and development of HNIW synthesis[J]. *ACTA ARMAMENTARII*, 2004, 25(3): 354 - 357.
- [3] 刘进全, 欧育湘, 孟征, 等. ε -HNIW 在不同溶剂中的晶型稳定性[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 108 - 110.
LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, MENG Zheng, et al. Polymorph stability of ε -HNIW in different solvents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 108 - 110.
- [4] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 国防工业出版社, 2005.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. *High energy density compounds* [M]. National Defence Industry Press, 2005.
- [5] J Akhavan, T C Burke. Polymer binder for high performance explosives[J]. *Pro Exp Pry*, 1992, 17: 271 - 274.
- [6] 金韶华, 于昭兴, 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 Zhao-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.
- [7] 肖忠良, 胡双启, 吴晓青, 等. 火炸药的安全与环保技术[M]. 北京理工大学出版社, 2006.
XIAO Zhong-liang, HU Shang-qi, WU Xiao-qing, et al. *Safety and environmental protection technology for explosives and propellants* [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.
- [8] 牟建海. 原油破乳机理研究与破乳剂的发展[J]. 化工科技市场, 2002(4): 26 - 29.
MOU Jian-hai. The demulsification mechanism of crude oil emulsion and the development of demulsifiers[J]. *Chemical Technology Market*, 2002(4): 26 - 29.
- [9] 聂建波, 黄万扶. 乳状液破乳机理研究进展[J]. 江西有色金属, 2004, 18(2): 38 - 40.
NIE Jian-bo, HUANG Wan-fu. The research progress of demulsification mechanism of emulsion liquid [J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 2004, 18(2): 38 - 40.
- [10] 刘红, 方岳梅, 向惠敏, 等. 明矾-聚丙烯酸破乳除油机理分析[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(4): 27 - 39.
LIU Hong, FANG Yue-mei, XIANG Hui-min, et al. De-emulsifying and de-oil mechanism of alum-polycrylic acid [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 29(4): 27 - 39.

Desensitizing Efficiency of ε -HNIW Coated by Demulsification of Aqueous Polyurethane Emulsion

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

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

Abstract: ε -HNIW was coated with aqueous polyurethane emulsion by demulsification. The factors affecting the coating efficiency and the impact sensitivity of coated ε -HNIW were investigated and analyzed via orthogonal L9(3⁴) test design and single factor experiment. The experiment results show that the important factors are coating temperature, the add-on of solvent and demulsifier solution, and agitating rate. The temperature and the add-on of solvent are directly related with the particle size, size distribution of the coated ε -HNIW and the coating efficiency. The optimum conditions are reaction temperature 45 °C, the weight ratio of solvent PU 8: 1, the weight ratio of demulsifier solution PU 4: 1, agitating rate 300 r · min⁻¹. The surfactant is added to the reaction system after demulsification to control the particle size and prevent the granules to agglomerating. The coating decreases the impact sensitivity as the H_{50} of ε -HNIW increases from 15 cm (uncoated) to 37 cm (coated).

Key words: material science; demulsification; aqueous polyurethane emulsion; coat; ε -HNIW