

文章编号: 1006-9941(2012)06-0680-05

## 高品质 HMX 的包覆降感技术

李玉斌, 黄亨建, 黄辉, 李尚斌, 关立峰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900)

**摘要:** 为进一步降低高品质 HMX 的感度, 采用石蜡(W)、热塑性聚氨酯(TPU)等材料为钝感包覆剂, 对高品质 HMX(D-HMX)进行了表面包覆。先通过测试接触角、计算表面能验证了 W 及 TPU 等材料包覆 D-HMX 的可行性。用 SEM、XPS 对包覆效果进行了表征, 对包覆前后样品的机械感度进行了测试和对比。结果表明, W 及 W 与 TPU 的复合可对 D-HMX 进行完整的包覆, 使 D-HMX 的撞击感度由 80% 降低 16%, 而摩擦感度由 72% 进一步降低到 4%, 获得钝感复合炸药粒子; W 在非水介质 Novec7200 中对 D-HMX 的包覆度更高, 撞击感度降至 0%, 降感作用更好。

**关键词:** 材料科学; 界面作用; 包覆; 高品质 HMX; 感度

**中图分类号:** TJ55

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.004

### 1 引言

现代局部战争中, 对机场跑道、地面加固目标以及地下设施等硬目标实施攻击的高速侵彻战斗部的要求日益提高, 高能钝感成为侵彻战斗部抗过载炸药技术的发展趋势<sup>[1]</sup>。抗过载类型装药要求侵彻过程中炸药具有良好的安定性, 不能发生燃爆, 因此应具备适宜的耐高速冲击动力学性能及较低感度<sup>[2]</sup>。

高能炸药本身的安全性对于装药的安全性有着决定性的影响。提高炸药的本质安全水平需要采用炸药综合降感技术和优化设计技术来解决。研究<sup>[3]</sup>表明, 炸药颗粒与粘结剂的界面是整体结构中的薄弱环节, 在侵彻过程中易因变形作用而脱开, 形成微裂纹, 进而引发侵彻装药的安定性问题。因此, 通过高效降感材料实现与炸药颗粒间的良好界面作用, 及时吸收侵彻过程产生的热、防止炸药持续分解, 成为改善 PBX 装药性能的一个重要途径。

国内学者黄亨建<sup>[4,5]</sup>等从界面作用出发, 研究了石蜡、硬脂酸等添加剂与 RDX 的界面作用及其对撞击感度的影响, 发现添加剂对 RDX 的铺展系数越大, 其包覆效果及钝感效果就越好。曾贵玉等<sup>[6]</sup>采用原位结晶方法研究了聚氨酯高分子包覆 HMX 的降感效

果, 发现原位结晶包覆处理后的 HMX 炸药的机械感度得到有效降低。国外学者 Kincaid<sup>[7]</sup>等用 NC、聚丙烯酸酯和不同种类的键合剂对浇注 PBX 中 HMX 颗粒进行了表面包覆, 使浇注 PBX 的力学性能和安全性能都得到了较大改善。李媛媛等人<sup>[8]</sup>采用颗粒级配和钝感处理方法, 大大降低了 HMX 基浇注 PBX 炸药的机械感度, 将其用于新型抗过载炸药, 侵彻安全性试验表明侵彻后试验弹内部装药未燃未爆, 保持了较高的安定性。但以上研究的对象大多是普通工业品质的 HMX, 其表面粗糙、不规则, 表面包覆相对容易实现, 但因内部缺陷相对较多, 一定程度地影响了包覆产物及后续产品的钝感效果。

炸药高品质化可提高包覆粒子内核的本质安全性, 但因表面很光滑, 包覆的难度相应增大。为此, 本文将以内缺陷少的高品质 HMX 为对象, 首先根据界面化学的相关原理, 分析采用钝感剂石蜡(或硬脂酸)及高分子 F2311、TPU 等包覆高品质 HMX 的可行性, 然后开展表面包覆研究, 通过表征高品质 HMX 的包覆效果, 探讨石蜡、TPU 等包覆剂与高品质 HMX 的界面作用以及降感作用机理, 为制备 HMX 基抗过载钝感装药提供支撑。

### 2 实验部分

#### 2.1 主要原料

HMX, 普通品质的工业 HMX, 805 厂; D-HMX, 高品质 HMX, 中国工程物理研究院化工材料研究所;

收稿日期: 2012-07-16; 修回日期: 2012-09-19

基金项目: “国防基础科研计划”(C1520110001)资助

作者简介: 李玉斌(1974-), 男, 副研, 主要从事混合炸药配方设计与性能研究。e-mail: liyubin\_icm@126.com

W,70 号精炼石蜡,抚顺石化公司; SA,硬脂酸(分析纯),天津市东丽区天大化学试剂厂; TPU,热塑性聚氨酯,Noveon 化工(上海)公司; F2311,氟橡胶,晨光化工研究院; 乙酸乙酯、乙醇、石油醚,分析醇,成都联合化工。

2.2 仪器与测试

采用 ZL-2 型自动张力仪对 D-HMX 及包覆剂 W、SA、F2311、TPU 进行表面张力测试;采用日本 HITACHI 公司的 TM-1000 型扫描电子显微镜对包覆样品的形貌进行观察;采用 Thermo VG250 X 射线光电子能谱仪对包覆前后样品的表面元素含量进行分析;HMX 及其包覆样品的机械感度按照 GJB772A-97 的方法分别在摩擦感度仪(实验条件为 90°摆角,25 mg 药量,3.92 MPa)和撞击感度仪(实验条件为 10 kg 落锤,25 cm 高,50 mg 药量)上进行测试。

2.3 包覆方法

采用相分离法进行包覆实验。将一定量的包覆钝感剂溶液加入到一定工艺条件下的炸药悬浮液中,混合均匀,缓慢搅拌蒸发溶剂,使钝感剂包覆(凝聚)在炸药颗粒表面上。5 种样品及包覆方式见表 1。

表 1 D-HMX 的几种包覆方式

Table 1 Some coating methods of D-HMX

samples	coating agent	coating method
D-HMX-1	-	uncoated
D-HMX-2	2% W	coated in water
D-HMX-3	2% TPU	coated in water
D-HMX-4	1% W + 1% TPU	coated in water
D-HMX-5	2% W	coated in non-aqueous media (Novec 7200)

3 HMX 与包覆材料的表面作用测算

3.1 HMX 和包覆剂的表面能测算

石蜡(W)、硬脂酸(SA)是炸药常用的钝感剂,而氟橡胶(F2311)和聚氨酯弹性体(TPU)则是常用的炸药粘结剂,因此拟选作炸药的包覆剂。由于炸药 HMX 及包覆材料 W、TPU 等均为固态物质,其表面能则不能直接测定,需要通过标准测试液体在固体上的接触角( $\theta$ )进行计算而间接得到<sup>[9]</sup>,其所依据的方程为几何方程、调和方程和 Yong-Good-Girifalco-Fowkes (YGGF)方程,这里选用几何方程

$$r(1 + \cos\theta) = 2[(r_s^d r_1^d)^{1/2} + (r_s^p r_1^p)^{1/2}] \quad (1)$$

$$r = r^d + r^p \quad (2)$$

式中,上标 d 和 p 分别表示色散作用和包括氢键作用在内的“极性”作用。 $r_1, r_s$  分别为测试液及固体的表面能。

一般选用水、甘油和二碘甲烷作为标准测试液,其相关分量可从有关资料获得<sup>[9-10]</sup>,测得三种液体在待测固体表面上的接触角,即可根据(1)和(2)式计算各固体样品的表面能,有关计算结果列于表 2。

表 2 HMX 及包覆材料的表面能

Table 2 Surface energies of coating agents and HMX mN/m

materials	$r^p$	$r^d$	$r$
HMX	42.74	10.85	53.09
D-HMX	39.55	10.45	50.00
TPU	34.6	2.25	36.85
F2311	31.36	2.72	34.08
W	29.31	1.38	30.69
SA	33.70	3.10	36.80

Note:  $r_s^d$ , dispersive contribution of surface energy;  $r_s^p$ , polar contribution of surface energy;  $r$ , surface energy.

从表 2 的数据可以看出,单质炸药 HMX 通过改进晶体品质变成高品质 HMX 后,其表面能有所降低,其被包覆的难度可能增加。另外,几种包覆材料的表面能均低于炸药的表面能。

3.2 HMX 与包覆剂的界面作用参数估算

HMX 与包覆剂之间界面作用可通过界面张力  $r_{12}$ 、粘附功  $w_{12}$  和铺展系数  $S$  等热力学参数来表征。有了表面能数据,即可推算界面张力。界面张力的计算公式有多种形式,这里选择更适合预测有机物(聚合物)与低能物质界面张力的 Owen-Kaelble-Chan 方程<sup>[11]</sup>。

$$r_{12} = r_1 + r_2 - 2 \sqrt{r_1^d r_2^d} - 2 \sqrt{r_1^p r_2^p} \quad (3)$$

粘附功为<sup>[9]</sup>:

$$w_{12} = r_1 + r_2 - r_{12} = 2 \sqrt{r_1^d r_2^d} + 2 \sqrt{r_1^p r_2^p} \quad (4)$$

铺展系数  $S$  为<sup>[9]</sup>:

$$S = r_1 + r_2 - r_{12} \quad (5)$$

式中, $r_2$  代表 HMX 的表面能, $r_1$  代表添加剂的表面能。

要在炸药表面形成包覆层,首先要求包覆剂能够润湿炸药晶体,润湿过程分为沾湿、浸润和铺展 3 类过程。对于同一体系而言,凡能自行铺展的体系,其它润湿过程皆可自动进行,因而可以铺展系数  $S$  为体系润湿性指标<sup>[12]</sup>。 $S > 0$  为铺展自发进行的判据, $S$  越大表示铺展效果越好。此外,包覆剂的表面能要低于炸药的表面能,包覆剂和炸药之间要有较大的黏附功而相对

较小的界面张力,二者之间才会产生较强的界面作用,包覆才可以进行。利用表2数据按公式(3)、(4)、(5)计算 HMX 与包覆材料的界面作用参数,结果见表3。

表3 HMX 与包覆材料的界面作用

Table 3 Interface thermodynamic parameters for coating agents and HMX

interface	$r_{12}$	$w_{12}$	$S$
HMX/TPU	3.15	86.79	13.09
D-HMX/TPU	3.17	83.68	9.98
D-HMX/SA	2.40	84.40	10.80
D-HMX/F2311	2.98	81.10	12.94
D-HMX/W	5.00	75.69	14.31

Note:  $r_{12}$ , interface energy between HMX and additive.  $w_{12}$ , adhesive work between HMX and additive.  $S$ , spread coefficient.

表3的计算数据表明,包覆材料 TPU 在高品质 HMX 表面的  $S$  比在普通 HMX 表面的  $S$  小,其包覆的难度有所增大。对高品质 HMX 而言,包覆剂 W、SA 及 F2311、TPU 等与其作用时的铺展系数  $S$  均  $>0$ ; 它们的表面能低于 D-HMX 的表面能,且它们与 D-HMX 之间的黏附功较大,而界面张力较小,因而用这些包覆剂包覆 D-HMX 是可行的。比较而言, W 与 D-HMX 的界面作用最强, W 对 HMX 包覆可能最好, F2311、SA 次之, TPU 与 D-HMX 的作用最弱。因此,在接下来的工作中,分别选择与 D-HMX 作用相对最强的 W 和最弱的 TPU 作为包覆剂,进行高品质 HMX 的包覆试验与效果验证。

## 4 HMX 与包覆材料相互作用的表征及降感效

### 4.1 XPS 表征

对包覆前后的 D-HMX 样品进行了 XPS 测试,并绘于图1。由图1可以看出,与未包覆的 D-HMX 相比,包覆后样品的 N1s 峰值均呈不同程度的减小,样品 D-HMX-4、D-HMX-5 的 N1s 峰甚至消失,这表明 TPU 和 W 能在 D-HMX 的表面形成有效包覆。

进行 XPS 测试后,对谱图进行处理,可得各样品表面部分元素的原子质量分数,由样品表面的 N 原子质量分数进而计算包覆度。计算包覆度  $R$  的公式:

$$R = (N_0 - N_x) / N_0 \quad (6)$$

式中,  $N_0$  为未包覆样品表面 N 原子质量百分数;  $N_x$  为包覆后样品表面 N 原子质量百分数。计算结果见表4。

由表4可知,经 TPU 和 W 复合包覆后,样品表面的 N 元素质量分数明显下降。这主要是因为包覆剂

TPU 和 W (不含 N 元素) 的 N 含量都明显低于 D-HMX 的 N 含量,当二者对 D-HMX 进行表面包覆后,导致了样品表面氮含量的降低。这也证实了 TPU 和 W 能有效包覆在 D-HMX 的表面。

从图1及表4还可看出,不同的包覆材料与包覆方式对 D-HMX 的包覆效果有一定的影响。比较而言,TPU 对 D-HMX 颗粒的包覆度最小, W 对 D-HMX 的包覆度较大;而同样以 W 为包覆材料,在水中的包覆效果就要弱于在非水介质溶剂中的包覆效果,其原因可能是该介质的表面张力低于水,对炸药颗粒具有更高的润湿性,因而更利于包覆剂分子在炸药颗粒的表面铺展,进而实现更完全的包覆。

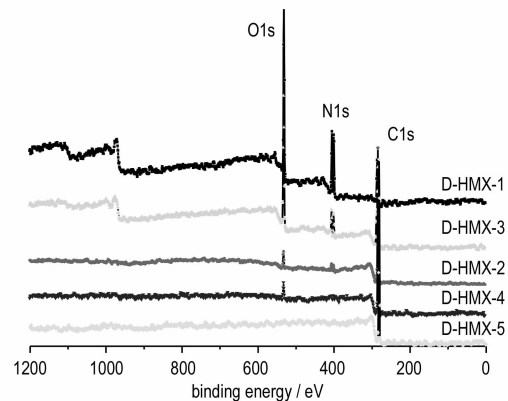


图1 未包覆 D-HMX 及包覆样品的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra of pure HMX sample and coated samples

表4 包覆前后 HMX 样品表面元素质量分数对比

Table 4 Mass fraction of elements on the surface of pure D-HMX and coated samples

samples	O1s/%	C1s/%	N1s/%	R/%
D-HMX-1	36.85	30.85	32.30	-
D-HMX-2	6.62	88.55	4.83	85.05
D-HMX-3	27.58	55.62	16.80	47.99
D-HMX-4	5.36	88.08	6.57	79.66
D-HMX-5	1.52	98.48	0	100

### 4.2 SEM 表征

用 SEM 分别对未包覆 D-HMX 样品和几种包覆样品进行了表征,如图2、图3所示。由图2可知,未包覆 D-HMX 表面光滑,颗粒呈宝石状,形状规则,偶见有小颗粒松散地附在表面上;另外,未包覆 D-HMX 颗粒有一个明显的特点,是在高倍数下受较强电子作用,表面易皱裂起皮(图2b)。而从图3的几种包覆样品图片可以看出,包覆后的 D-HMX 表面附着了一层包覆物,颗粒表面显得较粗糙、凹凸不平,并且还有部

分小颗粒被包裹侧面,这表明包覆剂 TPU 或 W 在从溶剂析出时能铺展并吸附在 D-HMX 表面,从而对 D-HMX 形成有效的表面包覆。当包覆剂含 TPU 时,样品颗粒呈现粘连在一起的现象。在高倍数下,有效包覆的 D-HMX 颗粒表面即使受较强电子作用,表面也未出现皱裂起皮,体现了 D-HMX 表面的包覆物的保护作用。

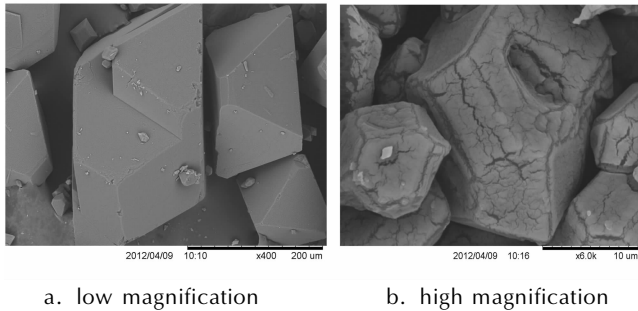


图 2 未包覆的 D-HMX 样品 SEM 照片

Fig.2 SEM photo of pure D-HMX

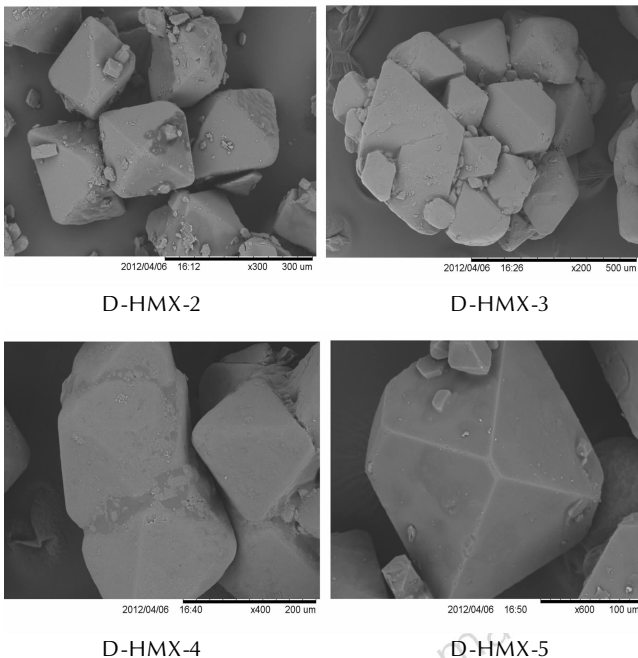


图 3 不同包覆样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM photos of coated D-HMX with different additives

### 4.3 降感效果表征

D-HMX 及其包覆样品的机械感度测试,结果见表 5。由表 5 可知,与未包覆的 D-HMX 相比,包覆样品的撞击感度和摩擦感度的爆炸概率都有不同程度的降低。比较而言,单独用 TPU 包覆 D-HMX (样品 D-HMX-3) 的降感效果相对差一些,可能与其包覆不完全及本身性质有关。用 W 包覆 D-HMX 的样品则

取得了较好的降感效果,样品 D-HMX-2 (2% W, 水中包覆) 的撞击感度由 80% 降至 20%, 摩擦感度由 72% 降到 8%; 在非水介质中,由于 W 对 D-HMX 的包覆更完全,样品 D-HMX-5 的撞击感度降至 0%。样品 D-HMX-4 和样品 D-HMX-3 相比,包覆材料由单独的 2% TPU 变成 1% W 与 1% TPU 的组合,包覆的完整度进一步提高,因此撞击感度也进一步下降到 16%, 而摩擦爆炸概率由 20% 降低到 4%, 这表明采用 TPU 和 W 复合包覆也能获得较好的降感效果。

表 5 不同 TPU、W 含量包覆 D-HMX 的机械感度

Table 5 Mechanical sensitivity of D-HMX coated with different contents of TPU and W

samples	impact sensitivity /%	friction sensitivity /%
D-HMX-1	80	72
D-HMX-2	20	8
D-HMX-3	36	20
D-HMX-4	16	4
D-HMX-5	0	4

炸药起爆过程,普遍认为起爆是由于压缩的情况下在炸药内局部形成“热点”而导致的<sup>[13]</sup>。炸药晶体高品质化后,其晶体表面结构完整性良好、缺陷较少、成分均匀以及优异的导热性能使得在其内部不易形成局部的热点,因此其撞击感度比普通工业品质炸药(为 100%<sup>[14]</sup>)有所降低。而 W 作为钝感剂包覆 D-HMX 后,在受到机械刺激时,一方面起到了润滑作用,有效降低了炸药晶体间的摩擦,减少了提供给热点点火的能量,使得热点尺度变小;另一方面,因吸热熔化而熄灭部分热点或者延缓热点的形成,点火更难,因此包覆后的撞击感度与包覆前相比大为降低。另外,TPU 为一种弹塑性聚合物,具有一定的缓冲吸能作用,再配上 W 的润滑减摩作用与熔化吸热能力,也能获得优异的钝感效果。

综合以上分析,基于高品质化后的表面包覆钝感作用,使得 W 包覆的 D-HMX 在撞击或摩擦过程中产生的热点会更少,其感度会在高品质化后进一步降低,如此以来,就为装药在过载条件下的安全性提供了有力保障。

## 5 结 论

(1) HMX 与包覆剂间的表面作用理论与包覆实验表明,用 W 及 TPU 包覆 D-HMX 是可行的。

(2) 用 W 及 W 与 TPU 复合包覆 D-HMX, 包覆

比较完整, 效果良好, 撞击感度由 80% 下降到 16%, 而摩擦爆炸概率由 72% 降低到 4%。

(3) W 在非水介质 (Novec 7200) 中对 D-HMX 的包覆度更高, 降感作用更好, 撞击感度降至 0%, 而摩擦感度降至 4%。

致谢: 张建虎、潘丽萍、钟发春及张艳丽等参加了前期实验及表征研究, 在此表示感谢!

#### 参考文献:

- [1] CHEN X W, FAN S C, LI Q M. Oblique and normal penetration/perforation of concrete target by rigid projectiles[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2004, 30(6): 617-637.
- [2] 王昕. 美国不敏感混合炸药的发展现状[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(2): 78-80.  
WANG Xin. Current situation of study on insensitive composite explosives in USA[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(2): 78-80.
- [3] 徐文峥, 王晶禹, 李小东, 等. PBXN-5 装药侵入混凝土过应力学响应的试验研究[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(1): 59-72.  
XU Wen-zheng, WANG Jing-yu, LI Xiao-dong. Experiment study on the deceleration mechanical response of PBXN-5 charges into concrete [J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellant*, 2011, 34(1): 59-72.
- [4] 黄亨建, 董海山, 张明, 等. 添加剂与 RDX 的界面作用及对撞击感度的影响研究[J]. *爆炸与冲击*, 2003, 23(2): 169-172.  
HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Min. A study on the interface action between RDX and desensitizer and related effects on impact sensitivity[J]. *Explosion And Shock Waves*, 2003, 23(2): 169-172.
- [5] 李丹, 王晶禹, 姜夏冰, 等. 硬脂酸包覆超细 RDX 及其撞击感度[J]. *火炸药学报*, 2009, 32(1): 40-43.  
LI Dan, WANG Jing-yu, JIANG Xia-bing. Ultra-fine RDX coated with stearic acid and its impact sensitivity[J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellant*, 2009, 32(1): 40-43.
- [6] 曾贵玉, 聂福德, 刘兰, 等. 聚氨酯原位结晶包覆 HMX 的研究[J]. *含能材料*, 2011, 19(2): 138-141.  
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Lan. In-situ crystallization coating HMX by polyurethane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 138-141.
- [7] Kincaid J F, Reed R. Bonding agent for HMX [P]. USP4350542, 1982.
- [8] 李媛媛, 高立龙, 李巍, 等. 抗过载炸药装药侵入安全性试验研究[J]. *含能材料*, 2010, 18(6): 702-705.  
LI Yuan-yuan, GAO Li-long, LI Wei, et al. Experiment research on security of insensitive explosive charge during penetration[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2010, 18(6): 702-705.
- [9] Van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Monopolar surfaces [J]. *Advance in Collid and Interface Science*, 1987, 28: 35.
- [10] WU Sou-heng. Polymer Interface and Adhesion [M]. New York: MARCEL DEKKER INC, 1982.
- [11] 张开. 高分子界面化学[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997: 28-55.  
ZHANG Kai. Interface Chemistry of Polymer[M]. Beijing: SINOPEC Press, 1997: 28-55.
- [12] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 205-208.  
ZHU Bu-yao, ZHAO Zhen-guo. Base of Interface Chemistry [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1999: 205-208
- [13] Miller P J, Coffey C S, Devost V F. Heating in crystalline solids due to rapid deformation[J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 59: 913-916.
- [14] 黄亨建, 杨攀, 黄辉, 等. 原位聚合包覆 HMX 的研究[J]. *火炸药火报*, 2007, 30(1): 40-43.  
HUANG Heng-jian, YANG Pan, HUANG Hui, et al. Study on HMX coated by in-situ polymerization[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2007, 30(1): 40-43.

## Desensitizing Technology of High Quality HMX by Coating

LI Yu-bin, HUANG Heng-jian, HUANG Hui, LI Shang-bin, GUAN Li-feng

( Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China )

**Abstract:** The desensitizing technology of high-quality HMX were studied by coated with wax (W) or thermoplastic polyurethane (TPU) as insensitive coating additive. The feasibility study of high-quality HMX coated by W and TPU were proved through contact angle and surface energies. Then the samples were characterized by using SEM and XPS. The mechanical sensitivity of HMX samples before and after coating was measured and compared. The coating integrality and desensitizing effect of D-HMX coated by W in water and non-aqueous media (Novec 7200), respectively. The results show that the high-quality HMX are coated entirely by W and TPU and the impact and friction sensitivity of high-quality HMX coated by W decreases significantly from 88% to 16%, from 92% to 4%, respectively. It indicates that D-HMX is coated entirely and more insensitive which the impact sensitivity fall to 0% while coated in non-aqueous media (Novec 7200) than in water.

**Key words:** materials science; interfacial interaction; coating; high-quality HMX; sensitivity

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.004