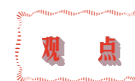


DOI: 10.11943/CJEM2021256

文章编号: 1006-9941(2021)11-1021-04



火炸药用功能材料发展趋势的思考

火炸药一般是由氧化剂、燃烧剂、高能炸药和功能材料等组份构成的复合含能材料,是武器装备完成发射和毁伤的能源材料,在矿山和石油开采、气象火箭等领域也有广泛应用。功能材料在火炸药中具有重要作用,对火炸药的能源、力学、安全、燃烧、储存等性能以及制备工艺等有重要影响。从种类来看,火炸药用功能材料主要包括黏合剂、增塑剂、燃烧催化剂、键合剂、安定剂、钝感剂和工艺助剂。目前,武器装备朝着高性能、高安全、低成本等发展方向,因而对火炸药用功能材料也提出了含能化、高效化、低成本化、多功能化和不敏感化等更高要求。

1. 黏合剂

黏合剂是具有粘结性的物质,一般为高分子或高分子预聚物,借助其黏结性能将火炸药中的氧化剂、金属燃烧剂、高能炸药等固体颗粒粘结在一起,使火炸药具有一定的力学性能,并在燃烧时释放出尽可能多的能量。除硝化棉(NC)、丁羟(HTPB)等经典黏合剂以外,近年来,聚醚类的聚乙二醇(PEG)、环氧乙烷/四氢呋喃无规共聚醚(PET)、环氧乙烷/四氢呋喃嵌段共聚醚(HTPE)、聚己内酯/四氢呋喃嵌段聚醚醚(HTCE),叠氮类的缩水甘油叠氮聚醚(GAP)、3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚醚(PBT)、聚3,3-双叠氮甲基氧丁环(PBAMO)、3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环均聚物(PAMMO),硝酸酯类的聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)以及氟氨基类等黏合剂得到了迅速发展,有些已实现了工程应用,针对各种类型黏合剂的合成与改性也开展了大量研究。表1列出了几种典型的叠氮类黏合剂性能。

表1 几种典型叠氮类黏合剂性能

	数均分子量/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	玻璃化转变温度/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	生成热/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
PBAMO	2000-3000	-39	1.35	2420
BMMO	1500-6000	-39	1.3	427.4
线型GAP	2000-5000	-28--20	1.3	141.4
支化GAP	1900-36000	-55--45	1.3	-

各类黏合剂各有优劣势,例如:聚醚类黏合剂力学性能良好、感度低,但能量水平不足;叠氮类黏合剂则具备较高的能量水平和低特征信号,但力学性能欠佳。综合国内外发展趋势及火炸药对新型黏合剂的需求,未来火炸药用黏合剂的主要发展方向包括:

1) 具备点击化学结构的黏合剂:以环加成反应(如铜催化的叠氮-炔基Huisgen环加成反应)、亲核开环反应(如双环戊二烯聚合)、非醇醛的羰基化学(如希夫碱反应)等点击化学为基础的交联固化反应不易受到环境因素的影响,成为开发新型高效黏合剂的重要方向(罗运军,葛震. 含能黏合剂化学与工艺学[M]. 北京:国防工业出版社,2020.)。

2) 热塑性含能黏合剂:热塑性弹性体可以解决热固性火炸药回收利用困难造成的环境污染问题,具有3R(Recycle、Recover、Reuse)特性,因而热塑性含能黏合剂也将迎来新的发展。

3) 具备自修复功能的黏合剂:通过在黏合剂中引入动态可逆共价反应,如Diels-Alder反应等,可赋予黏合剂自修复性能,延长火炸药的贮存期和使用寿命,提高火炸药的可靠性和稳定性。

4) 超低玻璃化转变温度黏合剂:战争环境复杂多变,具备超低玻璃化转变温度的黏合剂可以赋予火炸药良好的低温适应性,满足超低温长时间工作等装备的应用要求。

5) 支化结构黏合剂可以赋予网络结构更多的交联点,增加黏合剂网络结构完整性,是未来的发展方向。

6) 赋予黏合剂多功能也是黏合剂未来的发展方向,如具有键合功能、催化功能的黏合剂等。

2. 增塑剂

增塑剂是具有高沸点、低挥发性,并能与黏合剂相互混容的小分子物质,是火炸药的关键组份之一,通常与黏合剂配合使用,以降低含能材料药浆的成型粘度,提高成型工艺性能,同时还可有效降低黏合剂体系的玻璃化转变温度,满足含能材料宽温度适应性使用要求。适用于非极性黏合剂的惰性酯类增塑剂的研究已比较成熟,对于极性黏合剂则以含能增塑剂为主,近年来主要发展出了硝酸酯类、叠氮类、硝胺类、偕二硝基类等类型。表2列出了几种钝感增塑剂的性质和感度。

表2 几种钝感增塑剂的性质和感度

增塑剂	熔点/°C	密度/g·cm ⁻³	生成焓/kJ·mol ⁻¹	撞击感度 I ₅₀ (10 kg)	摩擦感度(90感度) I剂的性质和感度剂配
N-丁基硝氧乙基硝胺(Bu-NENA)	-28	1.211	-190.4	98 J	0
三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)	-3	1.488	-442.4	46 J	0
1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)	-27	1.520	-387.2	56 J	0
3-硝基呋咱-4-甲醚(NFME)	-67	-	407	>49 J	0

目前,惰性增塑剂能量水平较低,难以满足高能的发展要求。含能增塑剂虽然具备较高的能量水平,但仍然存在感度高、易迁移等缺点。后续发展方向主要包括:

1) 钝感含能类增塑剂:含能增塑剂可以大大提高火炸药的感度特性,同时,钝感含能材料作为未来含能材料的主要发展方向之一,能有效提升武器在战争中的稳定性和安全性。因此,未来对含能增塑剂同样提出了钝感含能的需求。

2) 具备新型结构的多功能增塑剂:增塑剂一般由小分子化合物构成,但这容易引发含能材料组份迁移的问题。通过将含能基团引入到超支化聚合物中,可以获得超支化含能增塑剂,能够同时具备含能、低粘、难迁移等特性。此外,也可通过对现有增塑剂进行端基修饰,开发新型反应型增塑剂,改善组份迁移的问题。

3. 燃烧催化剂

燃烧催化剂是指通过对发射药、推进剂燃烧过程中气、固相反应过程的影响,调节发射药、推进剂的燃烧历程,控制发射药、推进剂燃烧特性对压力、温度等环境因素的敏感程度,实现发射药、推进剂可靠、稳定燃烧的一类功能材料。燃烧催化剂经过多年的发展,从传统的金属离子盐型催化剂到双金属基多功能燃烧催化

剂,再到近期的高分子负载型燃烧催化剂,其作为发射药、推进剂的核心功能组份,一直是国内外的研究热点。从未来对武器性能要求出发,燃烧催化剂未来发展方向为:

1) 绿色环保化:含 Pb 等重金属的燃烧催化剂会对环境造成不利影响,发展绿色环保的燃烧催化剂已成为必然趋势,如采用毒性低、烟雾少且生态安全的含铋化合物替代含铅催化剂,生物基碳材料催化剂、双金属高效催化剂也是未来绿色催化剂的发展方向。

2) 含能化:赋予催化剂一定的能量特性,可减少催化剂应用对能量性能的损失,已成为燃烧催化剂发展的重要方向,如含能基团取代的有机金属化合物(3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)金属盐、四唑类催化剂、席夫碱铜盐等)。

3) 纳米化:纳米燃烧催化剂一直是高效催化剂技术研究的热点,纳米化可在减少催化剂用量的前提下大幅改善其催化活性。随着科技发展,单原子催化、纳米碳材料(墨烯、碳纳米管、C₆₀等)负载催化、纳米双金属有机化合物催化等纳米化高效催化技术已被人们所重视,并逐步进行应用。

4) 多功能化:随着含能材料构成越来越复杂和新型单质高能材料的不断出现,传统单一催化功能的燃烧催化剂已不能满足应用需求,多金属协同催化、有机/无机复合催化以及催化燃烧的同时具备键合、降粘、改善工艺等功能的燃烧催化剂多功能化技术是未来重要发展方向。

4. 键合剂

键合剂又称偶联剂,是在黏合剂和固体组份之间通过化学、物理作用,增强界面结合力的物质。理想的键合剂要求既能与固体氧化剂、高能炸药等的表面发生物理或化学的作用,又要能通过化学反应与黏合剂相结合,是改善火炸药的“脱湿”现象,提高力学性能的有效技术途径。随着黑索今(RDX)、奥克托金(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、二硝酰胺铵(ADN)等高能固体组份应用的不断拓展,硼酸酯键合剂和中性大分子键合剂的设计、合成与应用已受到研究者的广泛关注。图1列出了两种键合剂结构通式。

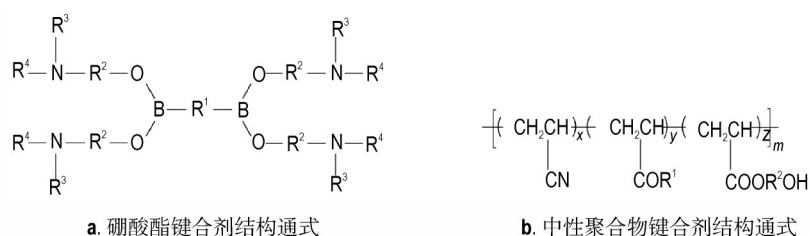


图1 两种键合剂的结构通式

此外,多功能协同键合剂将是键合剂技术发展的重要方向之一,如具有降粘作用的双组份反应型键合剂、具备单分子多种键合功能的超支化聚合物键合剂、具有含能基团的含能键合剂、具有协同固化催化作用的键合剂等。

5. 工艺助剂

工艺助剂是调节火炸药药浆的流变特性,以有效改善火炸药在制备成型过程中的工艺性能的小分子或高分子预聚物等物质,起到降低药浆粘度、减小屈服,改善药浆流动和流平性能,延长药浆适用期、改善挤出

性能等作用。按照功能分类,工艺助剂一般可分为改变药浆流变特性的工艺助剂和延迟药浆固化的工艺助剂等。未来应该加强对含能材料用工艺助剂作用机理方面的研究,并逐步实现工艺助剂的含能化、高效化和复合多功能化:

1) 含能化:通过化学改性在表面活性剂、固化延迟剂等工艺助剂分子中引入硝基、硝酸酯基、叠氮基等含能基团,可实现工艺助剂含能化,在调节含能材料药浆流变性能的同时,不影响其能量特性。

2) 高效化:通常情况下,含能材料中工艺助剂的用量要求尽可能少,以避免其带来的能量、力学以及燃烧等方面性能的损失,或者造成工艺助剂与其它组份间的相容性问题,通过新型有机配体、高效路易斯酸、界面作用增强等技术开发高效工艺助剂是未来发展的主要方向。

3) 复合多功能化:与燃烧催化剂类似,针对含能材料的复杂构成和新型高能材料的应用,开发同时具备湿润、增溶、分散、键合、燃烧催化等多种功能的工艺助剂已成为目前工艺助剂技术研究的前沿和热点。

6. 其他功能助剂

降感剂:降感剂的主要目的是降低含能材料的感度,增强含能材料的低易损性。现有的降感技术一般针对含能材料中的某种具体组份,例如AP、RDX、HMX、CL-20等,通过包覆等手段实现。未来的研究中,一方面可以研究同时具备多组份降感作用的新型降感剂,另一方面,可以通过降感剂分子的有效修饰,赋予降感剂更多的功能,例如键合、燃烧催化等。

消烟剂:消烟剂的主要作用是降低含能材料在使用过程中的特征信号,以有效保护武器平台。消烟技术除了对含能材料的各种组份种类及含量有较高的要求外,也可通过添加电子捕捉剂实现。绿色环保、高效含能是含能材料用消烟剂的重要发展方向。

防老剂:防老剂是指能延缓含能材料老化的物质,以有效提高含能材料的贮存寿命。防老剂主要通过抑制黏合剂体系分子链在温度、湿度、光、电磁等条件下的氧化分解断链,达到降低黏合剂体系力学衰减速度、延长贮存期的作用。含能、绿色以及与键合、催化等多功能协同作用,已成为新型防老剂技术的发展主要方向。

安定剂:安定剂主要通过抑制活性含能组份的分解反应或者吸组份分解产生的氮氧化物及其自由基来达到使含能材料稳定、长期储存的效果,多为氮氧化物及其自由基。未来,安定效果好,同时绿色无毒、不迁移、光热稳定性好的安定剂将具有更好的应用前景。

综上,伴随着未来战争形式的不断变化,武器装备需要不断地完成迭代升级,对火炸药的能源特性、环境适应性、安全性等各个方面也都提出了更高的要求。整体而言,未来火炸药功能材料发展方向主要为:通过多种途径不断强化各组份在力学、工艺、燃烧、老化等方面的基本功能外,尽可能地提高能量性能和安全性。同时,努力实现单一功能单元的多功能化,促进火炸药各功能材料性能上的协调和统一,以实现火炸药更优的综合特性。

罗运军,夏敏

北京理工大学材料学院,高能密度材料教育部重点实验室