

高聚物粘结炸药包覆过程及 粘结机理的初步探讨

徐庆兰

(西安近代化学研究所)

摘要 本文将高聚物粘结炸药的粘结过程划分为物理过程和化学过程。用吸附理论和酸碱配位理论解释了物理过程;用固化、交联解释了化学过程。

关键词 高聚物粘结炸药 粘结机理 物理过程 化学过程

引 言

高聚物粘结炸药(Polymer bonded explosive, PBX)也可称作塑料粘结炸药,通常是以高能单质炸药作主体炸药,以一种或几种高聚物作粘结剂,并加入有关添加剂,经不同的工艺制备而成。常用的单质炸药有RDX、HMX、PETN等,常用的高聚物多为橡胶、塑料等。

PBX的种类很多,目前尚无统一的分类方法,按所用粘结剂的物理属性来分,可划分为热塑型和热固型两种。这两类炸药的包覆过程和粘结机理有很大不同,一般说来,热塑型PBX属物理包覆过程,而热固型PBX属化学粘结过程。

关于粘结机理,近几年来国内外曾提出很多理论,如吸附理论、扩散理论、双电层理论、酸碱配位理论等。这些理论互相补充,又都能解释许多粘结现象,如玻璃和金属的粘结可用双电层理论解释;非极性高聚物之间的粘结可用吸附理论和扩散理论来解释。这些理论对探讨PBX的粘结机理有很大的参考价值。下面,按物理过程和化学过程进行粘结机理的分析和探讨。

1 物理包覆过程

物理包覆通常指高聚物对单质炸药进行包覆粘结过程中,单质炸药与高聚物及其他组分的分子结构不发生化学变化。也就是说,PBX各组分间不发生化学反应,它们之间只发生物理作用,这类炸药所用高聚物为热塑性高聚物,统称为热塑型PBX。如美国的PBX-9205、RX-04-BM、LX-07等,我国有聚黑-16、8701炸药等。

这类炸药的生产方法很多:水-溶液悬浮法、溶液混合-蒸馏法、破乳法等。一般生产过程是:将单质炸药和水加入造粒釜中,在一定条件下,将配制好的高聚物溶液慢慢加入造粒釜,同时抽空,待溶解高聚物的溶剂挥发掉后,高聚物就均匀地包覆在单质炸药表面,形

成一层很薄的包覆层。对这种包覆过程,可用吸附理论和酸碱配位理论来解释。

1.1 采用吸附理论简析

吸附理论认为,单质炸药和粘结剂两相界面分子间的物理作用是影响界面粘附性质的主要因素。固体常常具有或多或少地把周围介质的分子,原子或者离子吸附到自己表面上的能力。这是由于处于固体表面的原子具有一定的自由能,它有吸附某种物质降低表面能的倾向^[1]。单质炸药也具有这种性质,这种吸附的主要依据是粘结剂与单质炸药之间的分子间色散力。当熔融的或者溶解于溶剂中的高聚物与单质炸药接触时,炸药晶体便渐渐地高聚物分子吸附到自己的周围,当两者间分子距离足够小时(50 nm),二者之间的分子间力发生作用,这种分子间引力将高聚物分子吸附在炸药晶体表面,使二者之间有一定的粘结力。当然,并非炸药能吸附所有物质,吸附效果的好坏,除与炸药和高聚物间的分子间力有关外,还与两者之间的酸碱配位作用有关。

1.2 采用酸碱配位理论简析

根据广义的路易斯(Lewis)酸碱概念,凡是能给与电子的物质(电子给与体)叫 Lewis 碱;凡是能分享外来电子对的物质(电子接受体)叫 Lewis 酸。炸药和高聚物都可以看做是 Lewis 酸或碱,当炸药和高聚物界面接触时,由于炸药与高聚物界面分子间的酸碱性不同而引起的配位作用称酸碱配位作用。热塑型 PBX,高聚物与炸药之间,除分子间色散力作用外,还存在着酸碱配位作用。

当高聚物包覆单质炸药后,如果炸药和高聚物之间存在着酸碱配位作用,该系统就发生电荷转移,电子由碱性相转移到酸性相,电荷的转移引起静电作用,这是酸碱界面粘附作用的主要因素之一。

高聚物与单质炸药两界面之间的物理作用是影响界面粘附性质的主要因素。两界面间粘附作用的强弱可用粘附功表示。粘附功是指劈裂粘附层单位界面所做的功。两界面间的粘附功通常由两部分组成:

$$W_{1,2} = W_{1,2}^d + W_{1,2}^a$$

式中: $W_{1,2}$ 指两相界面之间总粘附功, $W_{1,2}^d$ 指二者分子间色散力对 $W_{1,2}$ 贡献, $W_{1,2}^a$ 指二者分子间酸碱配位作用对 $W_{1,2}$ 贡献。

由上式看出:粘附功包含着两种作用,一是分子间色散力作用对它的贡献,一是相异分子间酸碱配位作用对它的贡献^[2]。由于任何极性物质和非极性物质间都存在着色散力作用,所以,它是构成粘附功的普遍因素。当炸药与高聚物间不存在酸碱配位作用时, $W_{1,2}^a = 0$,二者之间的粘附功主要来自分子间色散力;当二者之间存在着酸碱配位时,粘附功则由上述两项组成。在研究 PBX 选择高聚物时,应选择与单质炸药能产生酸碱配位作用的高聚物。一般说来,粘附功越大,高聚物在单质炸药晶体表面的包覆度就越大。下表列出了几种 PBX 的粘附功及包覆度数据。其中,粘附功是根据热力学公式计算出来的,包覆度是用 XPS 技术测定出来的^[2]。

表 1 几种 PBX 的粘附功及包覆度
Table 1 Adhesion work and coating degree of some PBX

	PBX 配方 (质量比)	$W_{1,2}^a$ (mJ/m ²)	$W_{1,2}^{ab}$ (mJ/m ²)	$W_{1,2}$ (mJ/m ²)	包覆度 (%)
1	RDX/F _{146B} = 98/2	53.88	74.25	128.13	90.5
2	RDX/F ₂₃₁₁ = 98/2	61.73	48.78	110.51	79.9
3	RDX/尼龙 = 98/2	69.00	25.08	94.08	35.1
4	RDX/AS = 98/2	67.23	25.26	92.79	47.1

注: F_{146B} 为氟橡胶(牌号 246B), F₂₃₁₁ 为氟橡胶(牌号 2311),
AS 为苯乙烯-丙烯腈共聚物。

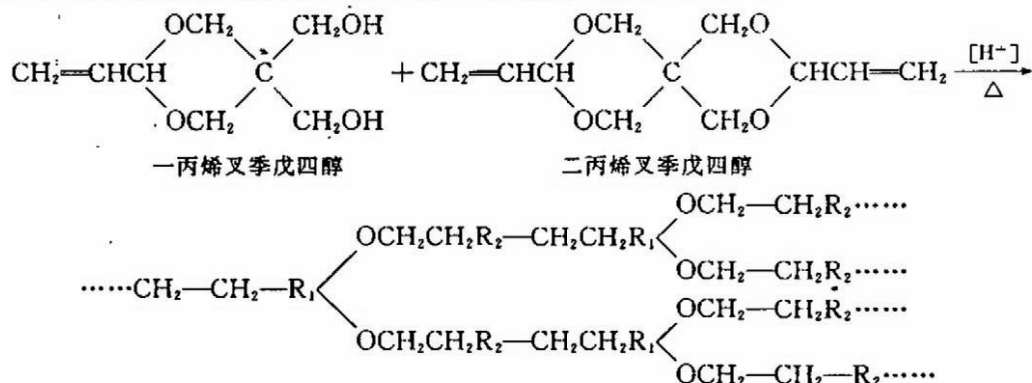
由表 1 看出: 对于 PBX 常用的 RDX 来说, 高聚物与它具酸碱配位作用的强弱直接影响着高聚物和 RDX 晶体之间的粘附功, 从而影响了高聚物在 RDX 表面的包覆度。试验表明: 包覆度越大, PBX 的撞击感度越低, 这正是所需要的。

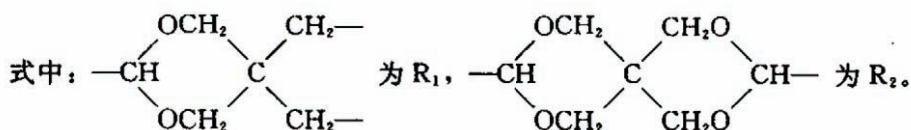
2 化学粘结过程

在 PBX 中, 还有一类炸药, 在制备过程中伴有化学反应发生。但反应只在高聚物与相应的配合剂之间进行, 单质炸药并不参加反应, 这类炸药属热固型, 如美国的 PBX-N-101、PBXC-105 等, 国内的如“热固-1”炸药、“橡皮”炸药等。这类炸药的制备过程是: 将已溶好的高聚物溶液或液体预聚体与单质炸药混合, 再加入交联剂, 经不同的工艺成型, 然后固化即可。热固型 PBX 和热塑型 PBX 的粘结机理不同之处是: 前者是高聚物包覆单质炸药之后高聚物与交联剂间发生了不可逆的交联反应, 而后者则无。交联剂也可称固化剂、硫化剂。线型高聚物通过相应的固化剂, 使高聚物分子彼此交联、搭桥, 从而形成网状或体型大分子结构, 这种反应称为交联(或固化、硫化)反应。由于固化后分子很大, 各支链分子的链段运动受到各方面的牵制, 所以成型后炸药整体性稳固, 且粘结强度颇高。这类炸药具不溶不熔之特点, 适于做此类炸药的高聚物有环氧树脂、不饱和聚酯等。下面以“热固-1”炸药为例说明这类炸药的固化机理。

“热固-1”炸药的组成: 主体炸药为 RDX, 粘结剂为 123 树脂, 引发剂为硫酸二乙酯。

123 树脂是一丙烯叉季戊四醇和二丙烯叉季戊四醇组成的预聚体, 该树脂在酸性介质中羟基与烯基的双键发生反应, 生成带支链的醚-氧桥大分子^[37]。





常用的引发剂为对甲苯磺酸，硫酸二乙酯，它只提供酸性介质，引发双键打开，并不参与反应，实际上只起催化剂作用。RDX 分子只填充于网状大分子的空隙中，增加了固化后大分子的致密性。“热固-1”炸药固化前呈腻子状，有可塑性；而固化后坚硬，密度很大（1.65 g/cm³），抗压强度很高（72MPa），致密性好，整体性能好，可用机械加工的方法车、铣成不同形状。

橡皮炸药的硫化与“热固-1”炸药的固化相同之处是都发生了交联反应，所不同的是橡皮炸药在硫化过程中，硫化剂——硫黄(S)本身参加了反应，硫化后，硫成为硫化橡胶分子中的一原子。在硫化过程中，硫原子在各个橡胶分子之间起了“搭桥”作用。未硫化的橡皮炸药呈生面团状，柔软，无法测试机械强度。硫化后的橡皮炸药拉伸强度可达 1.4 MPa，伸长率高达 357%。和“热固-1”炸药一样，RDX 也不参与反应。

3 小 结

3.1 从粘结过程上讲，一类 PBX 只是一个物理的包覆过程，物理包覆的主要依据是分子间色散力作用和酸碱配位作用，高聚物包覆炸药后，高聚物和炸药的分子结构及化学性质都未发生变化；另一类 PBX 在制备过程中发生了化学粘结，化学粘结的主要依据是高聚物与相应的添加剂之间发生了交联反应，反应后，线型分子高聚物变成网状或体状大分子结构。

3.2 从炸药成品的属性上讲，一类 PBX 属热塑型，此类炸药可反复溶解、分离；另一类 PBX 属热固型，具有不溶不熔之特点。

3.3 单质炸药和高聚物界面间的酸碱配位作用可增强二者之间的粘附功，从而使粘结效果大大增强。在研究新 PBX 时，应选择与单质炸药有酸碱配位作用的高聚物作粘结剂。

参 考 文 献

- 1 刘云浦. 物理化学. 高等教育出版社, 1965.
- 2 李圣英. 高聚物粘结炸药中的界面作用(待发表). 1990.
- 3 郑世宗. “热固-1”炸药研究报告(待发表). 1990.

ADHESION AND ITS MECHANISM OF POLYMER BONDED EXPLOSIVE

Xu Qinglan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute)

ABSTRACT This paper relates to the adhesion of polymer bonded explosive, which is chemically and physically considered as two processes. The physical process of adhesion is discussed with adsorption theory and acid-base coordination theory, and the chemical process of adhesion is discussed with the mechanism of cure and cross-linkage.

KEY WORDS polymer bonded explosive, adhesion mechanism, physical process, chemical process.

简 讯

付里叶变换红外联机系统简介

本付里叶变换红外联机系统包括：

- ☆ 高档次的付里叶变换红外光谱仪(FT-IR)；
- ☆ 付里叶变换激光拉曼光谱仪((FT-Raman)；
- ☆ 付里叶变换红外与热失重的联机技术(FTIR-TG)；
- ☆ 付里叶变换红外与气相色谱的联机技术(FTIR-GC)。

本系统并配有谱库检索及多组分定量分析应用软件。

本系统可用于分子结构鉴定、多组分混合物的分析、化合物的热分解及其机理研究、微量样品分析及样品的微区分析。通过解析系统提供的高质量的红红外图谱、拉曼图谱、热失重曲线、重建图等，从中得出所需的信息以解决生产、科研中的问题。

此联机系统集光谱技术、实验技术、计算机处理技术为一体，在国内同行业中处于领先地位，广泛应于材料、石油化工、化学、医学、环境、生物、食品、公安等领域。

本系统现已对外开放，并已开始配合一些课题开展研究工作。

(成都 513 信箱 105 分箱 李金山 供稿)