

文章编号: 1006-9941(2011)03-0295-04

## ETPE 黏结剂对 RDX-Al 体系的包覆研究

董 军, 赵省向, 韩 涛, 甘孝贤, 周文静, 郑 林, 封雪松, 王彩玲

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 为了研究以 3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)与 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷(AMMO)为基合成的含能热塑性弹性体(ETPE,数均分子量在 20000 左右)作黏结剂对黑索今(RDX)-铝粉(Al)体系炸药造型粉感度的影响,对 ETPE,RDX 和 Al 粉三者的接触角进行了测定,由接触角结果计算出 ETPE 与 RDX 和 Al 粉之间的黏附功和铺展系数,采用扫描电镜分析了三种不同黏结-钝感体系炸药造型粉的形貌,并测试了其相应的机械感度。结果表明,在 RDX-Al 体系中 ETPE 能够较好地包覆在 RDX 颗粒表面,但是随 ETPE 用量的增加(从 2% 增加到 5%),炸药体系的粘度增大,在撞击作用下容易产生热点,炸药造型粉的撞击感度也从 0% 增加到 40%。因此,采用数均分子量为 20000 左右的 ETPE 在压装 RDX-Al 体系炸药中使用时,应控制 ETPE 用量不大于配方总量的 5%。

**关键词:** 材料科学; 炸药造型粉; 含能黏结剂; 接触角; 包覆; 机械感度

**中图分类号:** TJ55; O62; TB34

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.012

### 1 引 言

目前,含能黏结剂已广泛应用于固体推进剂和发射药中<sup>[1-4]</sup>,并且研究表明在配方中添加含能黏结剂能够有效提高火药的能量水平及其它技术性能。对混合炸药来说,将含能黏结剂应用在炸药配方中也是实现其高能与不敏感和谐统一的有效措施之一。研究表明以 3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)与 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷(AMMO)为基的含能热塑性弹性体(ETPE)与常规含能材料具有良好的相容性<sup>[5]</sup>,尤其是 ETPE 与环三亚甲基三硝胺(RDX)和铝粉(Al)的相容性。实验表明,将 ETPE 与 RDX 或 Al 混合加热后,彼此之间不发生化学反应,能够稳定共存。由于 ETPE 具有不敏感且与环境兼容等优良性能,使其在混合炸药中具有很大的应用潜力。加拿大的 Sonia Thiboutot 等人<sup>[6]</sup>研究了将 ETPE 加入到以三硝基甲苯(TNT)为载体的高能炸药中,从而有效改善了混合炸药的不敏感性。Emmanuela Diaz<sup>[7]</sup>将纳米级铝粉加入 ETPE 中进行改性,发现改性后的 ETPE 应用到熔铸炸药中可进一步降低混合炸药的感度。而对感度要求较高的压装混合炸药,用含能黏结剂取代惰性黏结剂后往往增加混合炸药感度,因此,目前未见

ETPE 在压装混合炸药中应用的相关研究报道。要将 ETPE 应用在压装混合炸药中,首先要解决含能黏结剂在压装炸药体系中的感度问题。为此,本实验研究了 ETPE 在 RDX 和铝粉体系的压装炸药中包覆钝感效果,为今后 ETPE 在压装混合炸药中的应用奠定了基础。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验原料

环三亚甲基三硝胺(黑索今,RDX),甘肃银光化工集团有限公司;石蜡(W),熔点为 68 °C;球状铝粉,粒径范围 4.5 ~ 5.5 μm;以 BAMO/AMMO 为基的 ETPE,数均相对分子质量为  $2 \times 10^4$ ,西安近代化学研究所。除 ETPE 为实验室合成外,其它均为工业品。表 1 列出了所用 ETPE 的部分性能。

表 1 以 BAMO/AMMO 为基 ETPE 的性能<sup>[8]</sup>

Table 1 Properties of ETPE based on BAMO/AMMO

test	ETPE	test	ETPE
dissolve property	acetone, acetic ester	$M_n$	20000
$T_m / ^\circ\text{C}$	90 - 110	nitrogen content / %	35
$T_g / ^\circ\text{C}$	-30	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.29
$T_p$ (DSC) / $^\circ\text{C}$	259.38	$H_{50}$ / cm	70
compression strength / MPa	5	friction sensitivity / %	0
$\varepsilon$ / %	400	shore hardness	52

Note:  $\varepsilon$  is strain.

收稿日期: 2010-07-21; 修回日期: 2010-10-07

作者简介: 董军(1982-),男,工程师,硕士,从事混合炸药技术研究。  
e-mail: dyks - @sohu.com

## 2.2 ETPE 与 RDX 和 Al 粉接触角的测定

采用 DCAT21 动态接触角测量仪测试, ETPE 的接触角采用 Wilhelmy 吊片法测试, 步进速率  $0.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , 浸入深度  $8 \text{ mm}$ ; RDX 和 Al 粉末的接触角采用 Modified washburn 法测试, 步进速率  $0.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 温度  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2.3 含 ETPE 黏结剂的炸药造型粉形貌测定

采用 JSM-5800 型扫描电镜对含 ETPE 黏结剂的炸药造型粉的形貌进行扫描测定。

## 2.4 含 ETPE 黏结剂的炸药造型粉的撞击与摩擦感度测定

撞击感度, 按照 GJB772A-97 方法 601.1 撞击感度爆炸概率法测试, 采用 WL21 落锤仪<sup>[9]</sup>, 落锤质量为  $10 \text{ kg}$ , 落高为  $250 \text{ mm}$ , 每发试样的药量为  $50 \text{ mg}$ , 试验 4 组, 每组 25 发(两次)。摩擦感度, 按照 GJB772A-97 方法 602.1 摩擦感度爆炸概率法测试, 采用 VM21 型摩擦感度仪<sup>[7]</sup>, 摆锤质量为  $1.5 \text{ kg}$ , 摆锤摆角为  $90^\circ$ , 每发试样的药量为  $30 \text{ mg}$ , 表压为  $(3.92 \pm 0.07) \text{ MPa}$ , 试验 4 组, 每组 25 发(两次)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 ETPE 与 RDX 和 Al 粉接触角的测定及黏附功的计算

目前除液相、液-液相表面张力可通过界面张力仪直接测量外, 表征固相、液固相表面张力或表面能都是通过测量液体在固体表面上接触角  $\theta$  计算得到的。表 2 为测得的 ETPE、RDX 和 Al 粉在不同液体中的接触角。

表 3 ETPE 与 RDX、Al 粉的界面张力和黏附功

Table 3 Interfacial tension and adhesion work of RDX-ETPE and Al-ETPE

interface	$\gamma_1^d$ /mN · m <sup>-1</sup>	$\gamma_s^d$ /mN · m <sup>-1</sup>	$\gamma_1^p$ /mN · m <sup>-1</sup>	$\gamma_s^p$ /mN · m <sup>-1</sup>	$\gamma_l$ /mN · m <sup>-1</sup>	$\gamma_s$ /mN · m <sup>-1</sup>	$\gamma_{s-l}$ /mN · m <sup>-1</sup>	$W_{s-l}$ /mJ · m <sup>-2</sup>
RDX-ETPE	5.25	2.6	5.31	44.69	10.56	47.29	19.65	38.20
Al-ETPE	5.25	25.9	5.31	0.08	10.56	25.98	11.91	24.63

在液-固接触体系中, 界面受到两边分子力的作用而存在吸附作用, 分离两相吸附作用所需的功称为黏附功  $W$ 。接触体系的黏附功越大, 对形成有效和高性能的黏结结构越有利。由表 3 计算的黏附功结果可以看到, ETPE 与 RDX、Al 粉的黏附功均大于 0, 表明 ETPE 能够与 RDX 和 Al 粉相互吸附并形成有效粘结。比较两者的黏附功可以发现, ETPE 与 RDX 的黏附功大于 ETPE 与 Al 粉的黏附功, 这是因为 ETPE 在与 RDX 混合均匀后, 两者之间存在着范德华作用力, 从

表 2 ETPE、RDX 和 Al 粉在不同液体中的接触角

Table 2 Contact angles of ETPE, RDX and Al powders in different liquids (°)

sample	methylamide	ethanol	acetic ester	water	glycerol
ETPE	-	-	-	106.47	103.47
RDX	64.95	0.00	48.92	-	-
Al	85.28	0.00	18.07	-	-

由表 2 测得的 ETPE、RDX 和 Al 粉在不同液体中的接触角数据, 根据公式 (1) ~ (4) 可以计算 RDX-ETPE 与 Al 粉-ETPE 之间的界面张力和黏附功。计算结果见表 3。

根据杨氏方程<sup>[8]</sup>:

$$\gamma_l \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{s-l} \quad (1)$$

Girifalco 和 Good 的固液相界面张力关系式<sup>[10]</sup>:

$$\gamma_{s-l} = \gamma_s + \gamma_l - 2\gamma_s \gamma_l \quad (2)$$

Owens 的界面张力关系式:

$$1 + \cos \theta \approx 2 \left[ \frac{(\gamma_s^d)^{1/2} (\gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_l} + \frac{(\gamma_s^p)^{1/2} (\gamma_l^p)^{1/2}}{\gamma_l} \right] \quad (3)$$

两物质表面附着过程的黏附功计算式<sup>[10]</sup>:

$$W = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{s-l} \quad (4)$$

式中,  $\gamma_l$  为液体物质表面张力,  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma_s$  为固体物质表面张力,  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma_{s-l}$  为固液间界面张力,  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\theta$  为接触角,  $^\circ$ ; 上标 d 和 p 分别表示非极性和极性力的分量。

而增大了 ETPE 与 RDX 分子之间的相互作用力。

### 3.2 ETPE 与 RDX 和 Al 粉铺展系数的计算与分析

ETPE 溶液与固体炸药颗粒接触时, ETPE 对炸药颗粒起黏结作用的必要条件是 ETPE 溶液必须对炸药颗粒表面润湿, 在溶剂挥发后, ETPE 便粘附在单质炸药表面, 带有 ETPE 黏结剂的炸药小颗粒又相互黏结成为较大的炸药颗粒。当黏结体系对炸药颗粒表面的润湿性不良时, 会使单质炸药和高聚物黏结剂不能充分靠拢到范德华力的作用范围, 导致两者之间不能有

效地黏结在一起。因此,采用公式(5)来计算 ETPE 溶液在 RDX 和 Al 粉上的铺展系数,结果见表 4。

两物质表面附着过程的铺展系数计算式:

$$S = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_{s-l} \quad (5)$$

表 4 ETPE 与 RDX、Al 粉的界面张力与铺展系数

Table 4 Interfacial intension and spread modulus of RDX-ETPE and Al-ETPE

interface	$\gamma_l$	$\gamma_s$	$\gamma_{s-l}$	$S_{s-l}$
RDX-ETPE	10.56	47.29	19.65	17.08
Al-ETPE	10.56	25.98	11.91	3.51

由表 4 可知,ETPE 溶液在 RDX 与 Al 粉上的铺展系数都大于 0,说明这两者都能被 ETPE 溶液润湿,比较铺展系数的大小可知 RDX 比 Al 粉更容易被润湿。并且由于 ETPE 与 RDX 颗粒之间的形成的黏附功较 Al 粉大,因此,炸药体系中的 ETPE 黏结剂会更多地包覆在 RDX 颗粒表面。

### 3.3 含 ETPE 黏结剂的炸药造型粉的形貌分析

本研究选用 RDX 和 Al 为固体组分,在保证炸药造型粉配比和黏结-钝感体系总量不变的情况下,改变 ETPE 与 W 的比例,设计了三种不同质量比的黏结-钝感体系,采用溶剂直接挥发法工艺制备炸药造型粉并通过扫描电镜来观察炸药造型粉的形貌(图 1)。

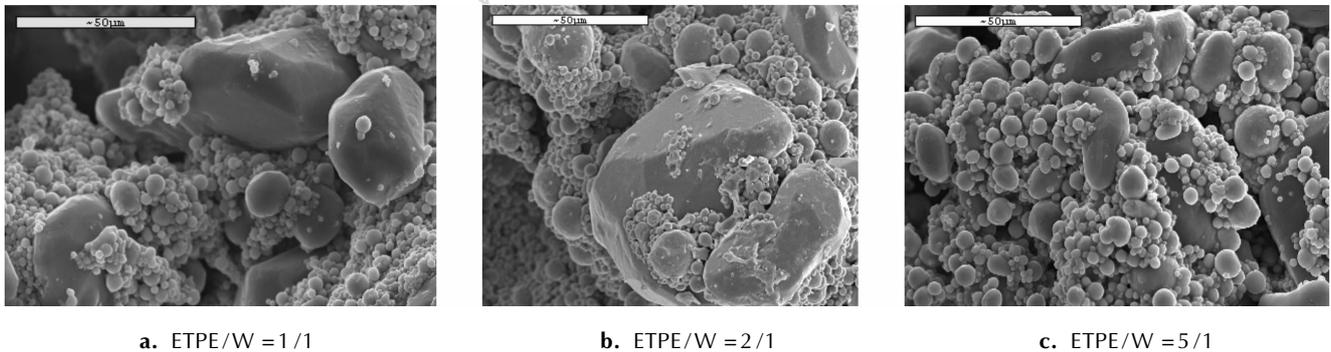


图 1 ETPE 与 W 在不同质量比下的炸药造型粉扫描电镜图( $\times 800$ )

Fig. 1 SEM photographs of explosive moulding powders with different mass ratios of ETPE and W

由图 1 可以看出,ETPE 与 W 黏结 RDX 颗粒(电镜图片中体积较大的不规则颗粒),同时也使铝粉与 RDX 颗粒黏附在一起。裸露的 RDX 颗粒表面不断减小,当 ETPE 与 W 的质量比为 5:1 时,RDX 颗粒表面几乎被黏结剂与铝粉覆盖,这也与 ETPE 接触角的测试结果一致。

### 3.4 含 ETPE 黏结剂的炸药造型粉的感度结果

对三种不同黏结-钝感体系的炸药造型粉的撞击感度和摩擦感度进行了测试,结果见表 5。

表 5 三种不同黏结-钝感体系的炸药造型粉的机械感度

Table 5 Mechanical sensitivities of explosive moulding powders with different mass ratios of ETPE and W

ETPE/W (mass ratio)	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
1/1	0	0
2/1	24	0
5/1	40	0

由表 5 可见,随着 ETPE 用量的增加,炸药造型粉的撞击感度增加。这是因为随着配方中 ETPE 含量的增加,炸药体系的粘度增大(高分子量的 ETPE 粘度远

大于低分子量的石蜡),使得炸药造型粉在撞击作用下发生相对运动的内摩擦阻力增加,包覆在 ETPE 内部的炸药颗粒容易产生“热点”,加之 ETPE 具有绝热作用,因此,发生炸药爆炸几率增加。此外,ETPE 自身带有大量含能基团(主要是叠氮基团),在一定外界刺激的作用下也会发生爆炸,这些都是造成 ETPE 在配方中含量增加而导致炸药造型粉机械感度增大的主要原因。

## 4 结 论

(1) 在 RDX 与 Al 粉组成的炸药体系中,ETPE(数均分子量为 20000 左右)能有效黏结 RDX 和 Al 粉,由扫描电镜测试不同 ETPE 含量的炸药造型粉发现,随 ETPE 含量增加(ETPE/W=5/1),炸药颗粒包覆效果越佳。

(2) 在 RDX,Al 粉组成的炸药体系中,黏结-钝感体系总量不变条件下,随 ETPE(数均分子量为 20000 左右)含量的增加,炸药体系的粘度增加,内摩擦阻力增大,使得炸药造型粉易于产生“热点”,因此,应控制 ETPE 在压装混合炸药中的用量不大于配方总量的 5%。

(3) ETPE 在压装混合炸药中具有很强的实用性。

## 参考文献:

- [1] 张君启, 张炜, 朱慧, 等. 固体推进剂用含能黏合剂体系研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(3): 6-9.  
ZHANG Jun-qi, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Research progresses of energetic binder system used in solid propellants [J]. *Chemical Propellant & Polymeric Materials*, 2006, 4(3): 6-9.
- [2] 何利明, 肖忠良, 张续柱, 等. 国外火药含能粘结剂研究动态[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 99-102.  
HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, ZHANG Xu-zhu, et al. The research and development on energetic binders for propellants abroad [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 99-102.
- [3] 王立敏, 吴晓青, 萧忠良, 等. 含能耐热粘结剂 PNP 合成中的绿色技术[J]. 四川省兵工学报, 2005(4): 28-29.
- [4] 王平, 郁卫飞, 刘春. 支化聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯的制备[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 395-397.  
WANG Ping, YU Wei-fei, LIU Chun. Preparation of branched glycidyl azide polymer nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 395-397.
- [5] 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 等. BAMO-AMMO 的热行为及其与含能组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 75-78.  
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning, et al. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(3): 75-78.
- [6] Sonia Thiboutot, Patrick Brousseau, Guy Amplenian. Potential use of CL-20 in TNT/ETPE-based melt cast formulations [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 103-108.
- [7] Emmanuela Diaz, Patrick Brousseau, Guy Ampleman, et al. Polymer nanocomposites from energetic thermoplastic elastomers and alex [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 8(4): 210-215.
- [8] 甘孝贤, 李娜, 卢先明, 等. BAMO/AMMO 基 ETPE 的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 81-85.  
GAN Xiao-xian, LI Na, LU Xian-ming, et al. Synthesis and properties of ETPE based on BAMO/AMMO [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 81-85.
- [9] 中国兵器工业集团第二〇四研究所. 火炸药手册 [M]. 西安: 204 研究所, 1981: 221-224.
- [10] 范克雷维伦 D W. 聚合物的性质—性质的估算及其与化学结构的关系 [M]. 许元泽, 赵得禄, 吴大诚, 译. 北京: 科学出版社, 1981: 128.

## RDX-Al system Coated with ETPE Binder

DONG Jun, ZHAO Sheng-xiang, HAN Tao, GAN Xiao-xian, ZHOU Wen-jing, ZHENG Lin, FENG Xue-song, WANG Cai-ling  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** In order to investigate the effect of the energetic thermoplastic polyurethane elastomer (ETPE) with number average molecular weight of about 20000 as binder synthesized by 3,3-bisazidemethyl oxetane (BAMO) and 3-azidemethyl-3-methyl oxetan (AMMO) on the sensitivity of RDX-Al moulding powder, the contact angle of ETPE with RDX and Al powder was measured. The adhesion work and spread modulus between ETPE and RDX as well as ETPE with Al powder were calculated by the contact angle data. The scanning electron microscopy (SEM) photography and mechanical sensitivity of the explosive moulding powders with different contents of ETPE were observed and measured. The results show that in RDX-Al system, ETPE is easily coated on the surface of RDX particle. With increasing the dosage of ETPE from 2% to 5% in the RDX/Al system, the viscosity of the explosive system increases, the hot-spots are easy to form under the impact condition and the mechanical sensitivity of the explosive moulding powder increases from 0% to 40%, considering that when the ETPE with number average molecular weight about 20000 is used in pressed RDX-Al system explosives, the dosage of ETPE should be controlled within 5%.

**Key words:** materials science; explosive moulding powder; energetic binder; contact angle; coating; mechanical sensitivity

**CLC number:** TJ55; O62; TB34

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.012