

文章编号: 1006-9941(2012)03-0302-04

# 环氧树脂和石墨对高氯酸钾类烟火药撞击感度的影响

郝清伟, 霸书红, 孙振兴, 张喆

(沈阳理工大学装备工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 为了揭示高氯酸钾类烟火药的安全性, 制备了本工作称为样品 1<sup>#</sup>~7<sup>#</sup> 的 7 种 50/50/*m/n*-KClO<sub>4</sub>/Al/环氧树脂/石墨混合体系 (*m=n=0*; *m=3, n=0*; *m=5, n=0*; *m=5, n=1*; *m=5, n=2*; *m=5, n=3*; *m=5, n=4*)。用 GJB772A-1997-601.1, 热重-差热分析 (TG-DTA) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了环氧树脂和石墨对高氯酸钾类烟火药撞击感度的影响。结果表明: 样品 1<sup>#</sup>~7<sup>#</sup> 的撞击感度爆炸百分数分别为 0, 60, 76, 40, 12, 2 和 0。与样品 1<sup>#</sup> 比较, 样品 1<sup>#</sup> 中加入环氧树脂使样品 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 的撞击感度爆炸百分数升高, 且随样品 1<sup>#</sup> 中环氧树脂含量的增加, 撞击感度爆炸百分数升高。与样品 3<sup>#</sup> 比较, 样品 3<sup>#</sup> 中加入石墨使样品 4<sup>#</sup>~7<sup>#</sup> 的撞击感度爆炸百分数降低, 且随样品 3<sup>#</sup> 中石墨含量的增加, 撞击感度爆炸百分数以 4<sup>#</sup>>5<sup>#</sup>>6<sup>#</sup>>7<sup>#</sup> 次序降低。探讨了环氧树脂对 KClO<sub>4</sub>/Al 二元体系起增感作用和石墨起减感作用的原因。

**关键词:** 物理化学; 烟火药; 粘合剂; 石墨; 撞击感度; 热重-差热分析

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.008

## 1 引言

含高氯酸钾的烟火药在烟花和爆竹中应用极其广泛, 为使烟火药制品具有足够的机械强度、减缓其燃烧速度、改善其安定性, 使用时常需要造粒<sup>[1]</sup>。烟火药在生产、贮存、运输和使用过程中, 不可避免地要受到热、摩擦、撞击、静电火花和冲击波等作用, 容易发生燃烧和爆炸, 每年都要发生数次爆炸事故。目前对于烟火药感度的研究, 仅限于利用感度测试仪进行测定与简单分析<sup>[2-4]</sup>, 至于机理方面的研究报道较少。本研究在测定含高氯酸钾类烟火药撞击感度的基础上, 结合热重-差热分析 (TG-DTA) 测试结果探讨了粘合剂和石墨对撞击感度的影响, 为深入研究烟火制品的安全性提供新思路。

## 2 实验部分

### 2.1 原材料

工业级高氯酸钾, 熔点 610 °C, 大连拓维国际经

收稿日期: 2011-09-21; 修回日期: 2011-11-30

作者简介: 郝清伟 (1963-), 男, 工程师, 从事烟火特种效应测试系统的研发。

通讯联系人: 霸书红 (1970-), 男, 副教授, 从事特种效应弹药及其新材料、新技术研究。e-mail: shuhongba@163.com

贸有限公司; 球形铝粉,  $d_{50} = (24 \pm 3) \mu\text{m}$ , 活化铝含量  $\geq 98\%$ , 营口恒大实业有限公司; 环氧树脂, 密度  $1.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 相对分子量 340~700, 软化点  $> 135 \text{ }^\circ\text{C}$ , 沈阳树脂有限公司; 石墨,  $d_{50} = 75 \mu\text{m}$ , 青岛华泰润滑密封科技有限责任公司; 丙酮, 分析纯, 山东临沂永丰化工有限公司。

### 2.2 试件的制备

按表 1 所示配方称取各组分, 分别制备样品 1<sup>#</sup>~7<sup>#</sup> 各 20 g。制备过程为: (1) 将高氯酸钾在  $(60 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中烘干、用研钵研细、过 325 目筛, 与铝粉干混均匀; (2) 在第 (1) 步基础上, 外加 100 mL 一定含量的环氧树脂丙酮溶液作粘合剂, 湿混均匀、过 10 目筛进行手工造粒、室温干燥; (3) 在第 (2) 步基础上, 再外加一定量的石墨粉, 干混均匀。

表 1 1<sup>#</sup>~7<sup>#</sup>样品的组成

Table 1 Composition of samples 1<sup>#</sup>-7<sup>#</sup>

No.	formulation composition	mass ratio
1 <sup>#</sup>	KClO <sub>4</sub> /Al	50 : 50
2 <sup>#</sup>	KClO <sub>4</sub> /Al/epoxy resin	50 : 50 : 3
3 <sup>#</sup>	KClO <sub>4</sub> /Al/epoxy resin	50 : 50 : 5
4 <sup>#</sup>	KClO <sub>4</sub> /Al/epoxy resin/graphite	50 : 50 : 5 : 1
5 <sup>#</sup>	KClO <sub>4</sub> /Al/epoxy resin/graphite	50 : 50 : 5 : 2
6 <sup>#</sup>	KClO <sub>4</sub> /Al/epoxy resin/graphite	50 : 50 : 5 : 3
7 <sup>#</sup>	KClO <sub>4</sub> /Al/epoxy resin/graphite	50 : 50 : 5 : 4

## 2.3 测试方法

### (1) 撞击感度的测试

按 GJB772A-1997 方法 601.1, 利用 CGY-1 型撞击感度仪进行感度测试, 每组实验的测试条件为: 落高 22 cm, 落锤重 1.2 kg, 室温 16.5 °C, 相对湿度 63%, 平行测定 25 次, 其测定结果用爆炸百分数表示。

### (2) 热分析测试

采用日本岛津制造的 DTG-60H 型热分析仪对不同烟火药样品进行 TG-DTA 分析。测试条件: 在静态空气气氛中进行, 参比物为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 铝样品池, 升温范围为室温 ~ 800 °C, 升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>, 采样时间 1 s。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同样品的撞击感度

撞击感度测试结果见表 2, 测定结果为 6 组平行实验的平均值。

表 2 1<sup>#</sup>~7<sup>#</sup>样品的撞击感度测试结果

Table 2 Impact sensitivity of samples 1<sup>#</sup> - 7<sup>#</sup>

No.	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>
explosion percent/%	0	60	76	40	12	2	0

由表 2 可见, 样品的感度先升高后降低, 说明利用环氧树脂造粒后, 配方(2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>)的撞击感度大大提高; 而加入钝感剂石墨后, 配方(4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>)撞击感度明显降低, 而且随着石墨加入量的增加, 降低的趋势增加。

### 3.2 热分析曲线

为研究烟火药中不同组分对撞击感度的影响, 选择 1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>样品进行了热分析, 结果见图 1~2。

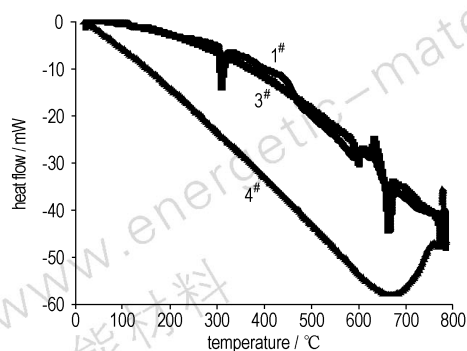


图 1 1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>样品的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curves of samples 1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> and 4<sup>#</sup>

由图 1~2 得出: (1) 1<sup>#</sup>配方 DTA 曲线, 308 °C 处

吸热峰为高氯酸钾的晶形转变, 597 °C 吸热峰为高氯酸钾的熔化过程, 629 °C 处明显放热峰为高氯酸钾的分解放热反应, 这与 TG 曲线上 1<sup>#</sup> 在 597 ~ 635 °C 范围有一明显的失重过程一致, 660 °C 吸热峰为铝粉的晶形转变。(2) 3<sup>#</sup> 配方 DAT 曲线, 307 °C 处吸热峰为高氯酸钾的晶形转变, 584 °C 吸热峰为高氯酸钾的熔化过程, 623 °C 处明显放热峰为高氯酸钾的分解反应, 这与 TG 曲线上 3<sup>#</sup> 在 596 ~ 631 °C 处有一明显失重过程一致, 660 °C 吸热峰为铝粉的晶形转变。(3) 4<sup>#</sup> 配方 DTA 曲线, 在 660 °C 以前没有出现明显的吸热和放热峰, 而 TG 曲线 4<sup>#</sup> 在 104 ~ 154 °C 有一明显的失重过程, 这是环氧树脂的分解放热反应, 540 ~ 610 °C 的失重过程为高氯酸钾的分解放热反应, 该体系两次分解反应的放热量与高氯酸钾的晶形转变和熔化过程的吸热量维持了平衡。超过 660 °C 后, 出现明显的放热过程, 这是四元体系开始发生激烈化学反应的结果。

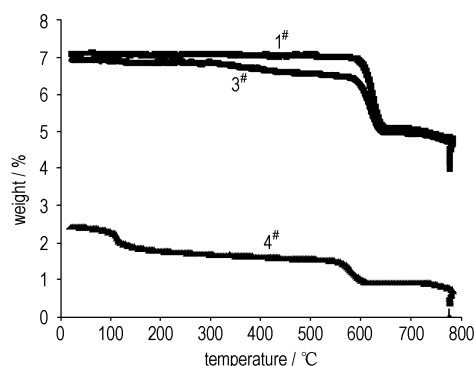


图 2 1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>样品的 TG 曲线

Fig.2 TG curves of samples 1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> and 4<sup>#</sup>

### 3.3 粘合剂对撞击感度的影响

为研究粘合剂对撞击感度的影响, 利用 CSM950 型扫描电子显微镜对 1<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 样品进行了扫描电镜分析, 结果见图 3、图 4。图 3 表明, 1<sup>#</sup> 配方是高氯酸钾和铝粉的机械混合物, 二者各自保持着自己的粒径和形状。铝粉表面光滑, 具有良好的延展性和耐冲击性, 铝粉与高氯酸钾颗粒之间摩擦力也小, 当受外力作用时, 一方面铝粉能够承受较强的冲击, 另一方面铝粉可使产生的热量及时向周围传递, 热量不易集中, 反应难以诱发, 因此该混合物的撞击感度为 0。图 4 表明, 用环氧树脂将机械混匀的铝粉和高氯酸钾造粒后, 形成了极不规则的微胶囊状结构, 固化后的微胶囊表面覆盖一层高分子聚合物, 其热固性、薄膜脆性和硬度均较大, 遇热不易熔融, 同时颗粒粒径增大, 外形极不规则, 流动性差, 所以受力作用较为集中, 摩擦力大, 从而使

3<sup>#</sup>配方撞击感度升高。另外,该微胶囊内部空隙较多,较易形成热点<sup>[5]</sup>,也可能是撞击感度升高的原因。图4进一步表明,微胶囊表面存在大量缺陷,如裂纹、空洞、包覆不完全、疵病等,当受外力作用时,这些边缘缺陷更易得到较多能量,形成热点,产生边缘效应,也会导致3<sup>#</sup>配方撞击感度提高。比较1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>的DTA曲线可发现,环氧树脂的加入使高氯酸钾的熔化吸热峰和分解放热峰均有所提前,可见环氧树脂的存在使高氯酸钾的熔化过程和分解反应得到催化,致使3<sup>#</sup>配方的撞击感度增大。比较3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>配方的TG曲线也会发现,3<sup>#</sup>配方中未出现环氧树脂的明显放热区域。这是因为微胶囊表面包覆的环氧树脂导热性较差,使得热量不能迅速遍及整个系统,环氧树脂只能逐次部分分解,所以造成环氧树脂的热分解放热曲线平缓下降。4<sup>#</sup>配方中,石墨的强导热性使得热量迅速遍及整个反应系统,所以环氧树脂发生明显的分解放热反应,进而导致高氯酸钾的热分解温度从596℃提前到540℃,由于石墨不能催化高氯酸钾的热分解<sup>[6]</sup>,这也证明了环氧树脂对体系的催化性。

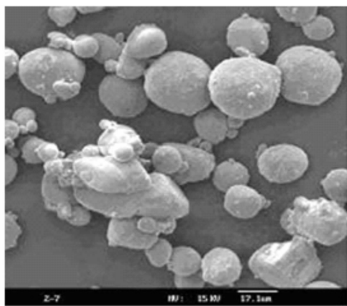


图3 1<sup>#</sup>样品的SEM图

Fig.3 SEM image of sample 1<sup>#</sup>

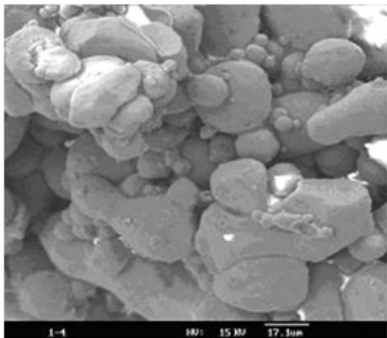


图4 3<sup>#</sup>样品的SEM图

Fig.4 SEM image of sample 3<sup>#</sup>

### 3.4 石墨粉对撞击感度的影响

常温下石墨是较脆而弱的材料,在高温下强度并不低。石墨是与金属可以媲美的优良热导体,作为润

滑剂使用时不会影响滑动面的散热。石墨的热膨胀系数低,为 $15 \times 10^{-7} \sim 25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ,弹性模量也小,为 $105 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,故用于高温材料时能抵抗热撞击。石墨作为润滑剂,其使用温度范围为 $-270 \sim 2500 ^\circ\text{C}$ ,在氧化环境气氛中可在更高温度下使用。石墨的强润滑性是由于其层间弱结合力容易剪切所致<sup>[7]</sup>。由于石墨具有强润滑性和良好的导热性,吸附在烟火药微胶囊表面的石墨,一方面在撞击作用下,它很容易填充到烟火药破碎颗粒间,降低颗粒间的摩擦力,致使边缘效应不易发生;另一方面,由于烟火药粒边缘效应的存在,局部热点易在药粒缺陷处产生且分布在药粒表面,石墨的加入可把热点的热量迅速转移到药剂其它颗粒上抑制热点传播,相应降低了烟火药的撞击感度,随着石墨用量越多,感度降低程度越大。

上述结论与TG-DTA曲线反映出的结果基本一致。由图1和图2可见,与1<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方相比,4<sup>#</sup>配方的TG-DTA曲线发生了较大变化,这说明石墨的加入使环氧树脂的分解放热变得更加集中、快速,也说明了石墨使4<sup>#</sup>配方的热传导性得到很大改善,尽管体系中有大量铝粉存在,但铝粉被粘合剂包覆起来,其强热传导能力受到限制,可见是石墨的加入改变了4<sup>#</sup>配方的吸热、放热过程。所以,当烟火药剂的微胶囊结构受强撞击作用时,所产生的热量能够被石墨较迅速地向四周传递,使整个体系热量得到快速平衡,不易产生热点。另外,高氯酸钾熔化吸热峰和分解放热峰的消失也说明石墨能使体系的热量得到较好平衡,起到降感目的,至于详细机理尚需进一步深入研究。

## 4 结 论

(1) 以高氯酸钾和铝粉为基础配方,用环氧树脂为粘合剂造粒,可使高氯酸钾/铝粉/环氧树脂三元配方的撞击感度大大提高。当环氧树脂的用量分别为3%和5%时,三元配方的感度分别为60%和76%。TG-DTA的结果表明,环氧树脂可催化高氯酸钾的热分解。

(2) 石墨的加入可改变高氯酸钾/铝粉/环氧树脂/石墨四元配方的吸热、放热过程,使体系的热量得到较好平衡,还可大大减小药粒间的摩擦力,有效抑制药粒的边缘效应,致使热点不易产生,降感效果明显。

### 参考文献:

- [1] 潘功配,杨硕. 烟火学[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997.  
PAN Gong-pei, YANG Shuo. Theory of Pyrotechnics[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [2] JIAO Qing-jie, BA Shu-hong, MA Shao-hua. Experimental study

- on sensitivity of pyrotechnics containing  $\text{KClO}_4$  and Al and macromolecule polymer [C] // *Progress in Safety Science and Technology*, 2004, 4 (B): 3014 - 3018.
- [3] 钱新明, 王鹏飞. 含改性氯酸钾烟火药剂的安全性研究 [J]. 含能材料, 2008, 16 (3): 298 - 300.  
QIAN Xin-ming, WANG Peng-fei. Safety of pyrotechnics with modified potassium chlorate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16 (3): 298 - 300.
- [4] 王华. HEAE 气溶胶灭火剂的配方设计、性能及工艺研究 [D]. 南京: 南京理工大学学位论文, 2004.  
WANG Hua. Formula design, performance and technique of HEAE aerosol extinguishing agent [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.
- [5] 蔡瑞娇. 火工品设计原理 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1999.  
CAI Rui-jiao. The Design Principle of Explosive Initiator [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1999.
- [6] 霸书红. 耐过载闪光烟火药及装药研究 [D]. 北京: 北京理工大学学位论文, 2007.  
BA Shu-hong. Study on overload-resist flash pyrotechnics composite and its charge [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2007.
- [7] 王汝霖. 润滑剂摩擦化学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1994.  
WANG Ru-lin. Lubricant Tribochemistry [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1994.

## Effects of Epoxy Resin and Graphite on Impact Sensitivity of $\text{KClO}_4$ -type Pyrotechnics Composite

HAO Qing-wei, BA Shu-hong, SUN Zhen-xing, ZHANG Zhe

(School of Equipment Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:** To expose the safety of  $\text{KClO}_4$ -type pyrotechnics composite, seven 50/50/ $m/n$ - $\text{KClO}_4$ /Al/epoxy resin/graphite mixture systems ( $m = n = 0$ ;  $m = 3, n = 0$ ;  $m = 5, n = 0$ ;  $m = 5, n = 1$ ;  $m = 5, n = 2$ ;  $m = 5, n = 3$ ;  $m = 5, n = 4$ ) known as samples 1<sup>#</sup> - 7<sup>#</sup> in this work were prepared, respectively. The effects of epoxy resin and graphite on the impact sensitivity of  $\text{KClO}_4$ -type pyrotechnics composite were studied by standard method GJB772A - 1997 - 601.1, TG-DTA and SEM. The results show that the explosion percent of impact sensitivity for samples 1<sup>#</sup> - 7<sup>#</sup> is 0, 60, 76, 40, 12, 2 and 0, respectively. In comparison with sample 1<sup>#</sup>, adding epoxy resin in samples 1<sup>#</sup> makes the explosion percent of impact sensitivity of samples 2<sup>#</sup> and 3<sup>#</sup> enhance and with increasing the amount of epoxy resin in samples 3<sup>#</sup>, the explosion percent of impact sensitivity increases. In comparison with sample 3<sup>#</sup>, the addition of graphite into samples 4<sup>#</sup> makes the explosion percent of impact sensitivity of samples 4<sup>#</sup> - 7<sup>#</sup> decreases and with increasing the amount of graphite in samples 3<sup>#</sup>, the explosion percent of impact sensitivity decreases in the order 4<sup>#</sup> > 5<sup>#</sup> > 6<sup>#</sup> > 7<sup>#</sup>. The reasons of sensitization of epoxy resin and desensitization of graphite to the  $\text{KClO}_4$ -Al binary system are discussed.

**Key words:** physical chemistry; pyrotechnics composite; adhesive; graphite; impact sensitivity; TG-DTA

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.008



### 特别策划——《高效毁伤技术研究》专栏征稿启事

高效毁伤技术研究受到国内外科研工作者的广泛关注。为此,《含能材料》将于2012年12月第6期组织出版“特别策划——《高效毁伤技术研究专栏》”。内容涉及先进炸药技术、先进引信技术、高效毁伤战斗部技术。以原创性的研究论文为主,少量的研究综述及研究快报。

稿件截稿日期为2012年8月31日。

来稿时请在“拟投栏目”中选择“高效毁伤技术研究专栏”。

《含能材料》编辑部