

文章编号:1006-9941(2019)01-0060-08

## Viton/PVA 粘结剂乳液的设计及其在炸药油墨中的应用

李千兵<sup>1</sup>,安崇伟<sup>1,2</sup>,徐传豪<sup>1</sup>,郭浩<sup>1</sup>,王爽<sup>1</sup>,刘斌<sup>1</sup>,叶宝云<sup>1</sup>,王晶禹<sup>2</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为进一步提高悬浮型炸药油墨的成型效果,以26型氟橡胶(Viton)的乙酸乙酯溶液为油相,聚乙烯醇(PVA)的水溶液为水相,吐温-80(Tween-80)和十二烷基硫酸钠(SDS)为复合乳化剂,设计了一种“O/W”(水包油)型粘结剂乳液。采用SPSS数据分析软件设计了 $L_{25}(5^6)$ 正交实验,对乳液制备中各组分的含量和配制工艺进行了优化,并对分析优化后的结果进行了实验验证,以乳液的静置稳定性为指标评价了乳液的稳定性。采用光学显微镜测试了乳液的微观结构。利用乳液作为粘结剂体系,六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)为主体炸药配制悬浮型炸药油墨,对炸药油墨进行了直写图案和晶型分析。结果表明,Tween-80/SDS质量比为1:2、乳化剂(占乳液总质量)的质量分数为2%、水相、油相的浓度比2:1,搅拌时间为30 min、乳化温度为20℃、搅拌速度为350 r·min<sup>-1</sup>,较有利于维持粘结剂乳液的稳定,通过优化实验条件制备的乳液粘合剂体系可以稳定约360 h。乳液分散相液滴的大小为20~120 μm,分布较均匀,无明显团聚现象。配制的炸药油墨书写流畅、不堵塞直写针头且CL-20基炸药油墨复合物的晶型未改变。

**关键词:** 炸药油墨;正交设计;Viton/PVA二元乳液型粘结体系;CL-20基炸药油墨复合物

**中图分类号:** TJ55

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2018154

### 1 引言

炸药油墨是一种由主体炸药、粘结剂和添加剂组成的可用于微机电系统(MEMS)火工器件中微型装药的混合物,可实现炸药装药微型化和自动化,近些年来引起了相关研究者的广泛关注<sup>[1-6]</sup>。氟橡胶是一种高密度且性能优异的粘结剂,被广泛地应用在含能材料领域。以氟橡胶制备的高聚物粘结炸药通常具有较高的能量密度、较低的机械感度、较好的热稳定性、良好的物理化学安定性、力学性能和机械加工成型性能<sup>[7-9]</sup>。2016年,姚艺龙<sup>[10]</sup>设计了两种以六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)/氟橡胶/乙酸乙酯/固化剂为主的全液型炸药油墨和悬浮型炸药油墨,其研究发现,

配制的悬浮型炸药油墨由于提高炸药含量,降低溶剂含量,氟橡胶溶于乙酸乙酯后,加入CL-20后导致氟橡胶从乙酸乙酯中析出,墨水分层。PVA是一种无色、无毒、无腐蚀性、可生物降解的水溶性有机高分子聚合物。其水溶液有很好的粘接性,平滑性,成膜性及皮膜柔韧性,在炸药油墨中有较早的应用。2005年,Brain Fuchs等<sup>[1]</sup>研制的一系列基于CL-20的EDF(Explosive Development Facility)配方,最终得到各项性能都符合要求的EDF-11(EC/PVA/H<sub>2</sub>O/CL-20)配方,该炸药油墨的爆速可达7150 m·s<sup>-1</sup>,半封闭条件下临界厚度约为86 μm,已被美国军方应用于传爆序列。2013年,朱自强等<sup>[2]</sup>选择PVA/H<sub>2</sub>O/乙基纤维素(EC)/异丙醇(IPA)的复合粘结剂体系,以CL-20为主体炸药,配制成炸药油墨复合物,测得其临界传爆尺寸为0.54 mm×0.36 mm。

综上所述,Viton和PVA都具有应用于炸药油墨的良好前景。但Viton常用的溶剂是乙酸乙酯和丙酮,前者与水不相混溶且两者对CL-20都有较大的溶解度。因此,将多种粘结剂机械混合的常规方法不再适用。另一方面,对于悬浮型炸药油墨,其粘结剂体系均采用

收稿日期:2018-06-10;修回日期:2018-07-19

网络出版日期:2018-11-07

基金项目:山西省优势学科攀升计划支持

作者简介:李千兵(1992-),男,硕士,主要从事微尺度传爆药研究。e-mail:598697685@qq.com

通信联系人:安崇伟(1980-)男,教授,主要从事新型传爆药技术研究。e-mail:anchongwei@yeah.net

引用本文:李千兵,安崇伟,徐传豪,等. Viton/PVA粘结剂乳液的设计及其在炸药油墨中的应用[J]. 含能材料,2019,27(1):60-67.

LI Qian-bing, AN Chong-wei, XU Chuan-hao, et al. Design of Viton/PVA Binder Emulsion and its Application in Explosives Ink[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(1):60-67.

多种互溶型粘结剂混合使用,在炸药油墨的配制过程中,若粘结剂之间没有均匀混合,炸药油墨固化成型时各部分的伸缩率不一致,很有可能导致炸药油墨成型后出现破裂甚至断裂的现象。因此,将炸药油墨的粘结剂体系设计成乳液型,能够有效地避免粘结剂体系混合不均匀的问题,从而提高炸药油墨的成型效果。先前的研究表明<sup>[11]</sup>,以 Viton/PVA 的乳液为粘结体系的 CL-20 基炸药油墨,当炸药固含量为 88% 时测得爆轰的临界厚度为  $1\text{ mm}\times 0.17\text{ mm}$ ,爆速为  $8079\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,且炸药油墨复合物固化成型后内部无明显空隙,但由于未对 Viton/PVA 二元乳液型粘结体系的配制进行较深入的研究,制备的乳液只能稳定存在约 60 h,对炸药油墨的配制造成一定的局限性。

为此,本研究设计了六因素五水平的  $L_{25}(5^6)$  正交试验,探究了影响乳液稳定存在的六个主要因素: Tween-80 / SDS 质量比 ( $R_{T/S}$ )、乳化剂含量、水相与油相的浓度比 ( $W_{\text{PVA}}:W_{\text{Viton}}$ )、搅拌时间、乳化温度、搅拌速度,对乳液稳定存在时间的影响。用黏度计测试了连续相和分散相中黏度随溶液浓度的变化关系,用光学显微镜观察乳液的内部形貌,并用所制备的乳液配制悬浮型炸药油墨,对其进行直写图案及晶型分析。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:聚乙烯醇(PVA),青岛优索化学科技有限公司;26型氟橡胶(Viton),中昊晨光化工研究院;乙酸乙酯,AR,天津市光复精细化工研究所;吐温-80(Tween-80),天津市大茂化学试剂厂;十二烷基硫酸钠(SDS),天津市光复精细化工研究所;CL-20原料,工业级,辽宁庆阳化学工业公司;蒸馏水,实验室自制。

仪器:电热恒温水浴锅(HHS-11-1),上海博讯实业有限公司;恒速电动搅拌器(S312),上海科升仪器有限公司;X射线衍射仪(DX-2700),丹东浩元仪器有限公司;台式高速冷冻离心机(TGL16M),湖南凯达科学仪器有限公司;气动微笔直写装置,中北大学自制;数码显微镜(VHX-2000C),深圳市森美睿科技有限公司;黏度计(LVDV-1),上海方瑞仪器有限公司。

### 2.2 乳液制备及多因素实验设计

采用 12% 的 PVA 水溶液作为连续相, Viton 的乙酸乙酯溶液作为分散相,离子型表面活性剂 SDS(主要的乳化剂)和非离子型表面活性剂 Tween-80(次要的稳定作用)作为体系的乳化剂。

乳液制备:首先称取 4.8 g 的 PVA,在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,搅拌速度为  $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的条件下将 PVA 缓慢地加入到 35.2 g 的蒸馏水中配制质量分数为 12% 的 PVA 水溶液。称取一定质量的 Viton(切成碎末),加入到乙酸乙酯中溶解 3~5 h,配成一定质量分数的 Viton 溶液,将配制好的溶液密封保存备用。然后取 40 g 12% 的 PVA 水溶液置于三口烧瓶中并加入乳化剂,搅拌 20 min 后取 20 g 一定质量分数的 Viton 溶液置于恒压分液漏斗中,滴加时间控制为 10~15 min,待滴加完成后继续搅拌一段时间后形成 O/W 型乳液,即 Viton 的乙酸乙酯溶液以小液滴的形式分散在 PVA 的水溶液中。乳液的制备装置及形成原理如图 1 所示。

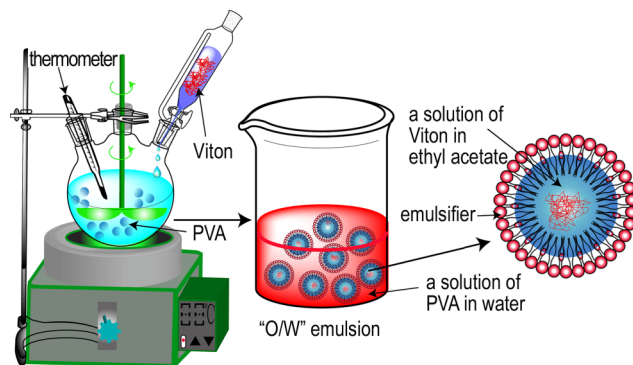


图 1 乳液的制备装置及形成原理图

Fig.1 Preparation device and formation principle of emulsion

参考文献<sup>[12-15]</sup>利用 SPSS 软件设计六因素五水平  $L_{25}(5^6)$  的正交试验表(表 1),探究因素:  $R_{T/S}$ (A)、乳化剂含量(B, %)、 $W_{\text{PVA}}:W_{\text{Viton}}$ (C)、搅拌时间(D, min)、乳化温度(E,  $^{\circ}\text{C}$ )、搅拌速度(F,  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ )对乳液静置稳定性的影响。以乳液的静置稳定性作为评价指标,评定方法为自乳液配制完成开始记录时间,每隔 2~3 h 记录一次乳液的状态,以乳液出现分层、底部出现少许悬浮物为判断乳液失稳的标准,正交实验及结果见表 2。

表 1 乳液制备的影响因素和水平表

Table 1 Influence factors and levels of emulsion preparation

levels	Influencing factors					
	A	B	C	D	E	F
1	1:1	0.5	1:1.3	20	25	350
2	2:1	1.5	1:1	30	35	450
3	1:2	2.5	2:1	40	45	550
4	3:1	3.5	3:1	50	55	650
5	1:3	4.5	4:1	60	65	750

Note: A is the Tween-80/SDS mass ratio. B is the emulsifier content. C is the concentration ratio of water phase and oil phase. D is the stirring time. E is the emulsifying temperature. F is the stirring speed.

表2  $L_{25}(5^6)$ 正交实验表及结果Table 2  $L_{25}(5^6)$  orthogonal experimental table and results

No.	A	B	C	D	E	F	time of emulsion stabilization / h
1	3:1	3.5	3:1	40	65	350	100
2	3:1	1.5	4:1	20	35	650	144
3	2:1	2.5	3:1	20	45	450	110
4	1:2	3.5	4:1	60	25	450	180
5	1:3	3.5	2:1	20	55	750	139
6	1:3	0.5	1:1	40	35	450	60
7	1:2	4.5	1:1	20	65	550	117
8	2:1	3.5	1:1.3	30	35	550	40
9	3:1	0.5	2:1	60	45	550	84
10	1:1	0.5	1:1.3	20	25	350	60
11	1:3	2.5	1:1.3	60	65	650	20
12	3:1	4.5	1:1.3	50	55	450	30
13	1:2	1.5	1:1.3	40	45	750	35
14	1:1	4.5	3:1	60	35	750	91
15	1:1	2.5	4:1	40	55	550	144
16	3:1	2.5	1:1	30	25	750	112
17	1:3	4.5	4:1	30	45	350	160
18	2:1	4.5	2:1	40	25	650	192
19	1:1	1.5	2:1	30	65	450	153
20	1:2	2.5	2:1	50	35	350	180
21	1:3	1.5	3:1	50	25	550	192
22	2:1	1.5	1:1	60	55	350	104
23	2:1	0.5	4:1	50	65	750	140
24	1:2	0.5	3:1	30	55	650	156
25	1:1	3.5	1:1	50	45	650	120

### 2.3 乳液的离心稳定性实验

用TGL16M型台式高速离心机对乳液进行离心稳定性实验,取20 g乳液置于离心管中并对称放置。室温下以最大离心力19200×g离心10 min,观察乳液的离心稳定性并结合常温下乳液静置稳定时间以验证正交实验分析结果的合理性。

### 2.4 乳液体系的微观表征

利用优化后的实验条件配制乳液,采用VHX-2000C型数码显微镜对乳液样品进行表征,观察乳液型粘结剂体系中乳胶粒子的分布状态及乳液的内部形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 正交试验结果的方差分析

利用SPSS软件Analyze菜单中的方差分析模块,对正交试验结果进行分析。在正交设计中,没有重复

实验和无空白项时,通常处理的方法是取其中一因素离均差平方和最小项作为误差估计。根据SPSS分析知,F因素与均值的离差的平方和是363.760,其值最小,可以将其作为误差估计,用以检验其他因素作用的显著性。这样重新进行统计操作,只是不把因素F添加参与到计算,即只选择因素A、B、C、D、E进入相应的处理框中,输出结果见表3。

表3中的 $R^2(0.997)$ 和调整的 $R^2(0.981)$ 反映的是多因素方差模型对观测变量数据的总体拟合程度,其值越大,表明该模型对数据的拟合程度越高,拟合效果越理想<sup>[16]</sup>,从另一个方面也说明了 $R_{T/S}$ 、乳化剂含量、 $W_{PVA}:W_{Viton}$ 、搅拌时间、乳化温度、搅拌速度这几个因素对维持乳液稳定存在起主要作用,其它因素对结果的影响较小。同时,从表3中的概率P值(Sig.)可以看出,各因素对乳液静置稳定性指标的影响强弱顺序为 $C>E>A>D>B>F$ 。

表3 正交设计实验的方差分析

Table 3 Variance analysis of orthogonal experimental design

source	sum of squares	df	mean square	F-statistic	sig.
corrected Model	114794.0 <sup>1)</sup>	20	5739.700	63.115	0.001
intercept	439834.2	1	439834.2	4836.5	0.000
A	9655.760	4	2413.940	26.544	0.004
B	5846.160	4	1461.540	16.071	0.010
C	80987.76	4	20246.94	222.64	0.000
D	6829.360	4	1707.340	18.774	0.007
E	11474.96	4	2868.740	31.545	0.003
error	363.760	4	90.940		
total	554992.0	25			
corrected total	115157.760	24			

Note: 1)  $R^2=0.997$  (adjusted  $R^2=0.981$ ).

### 3.2 各因素对乳液静置稳定性的影响

根据 SPSS 分析结果中的估算平均值,忽略各因素之间的相互作用,则各因素对乳液稳定存在时间的影响如图 2 所示。

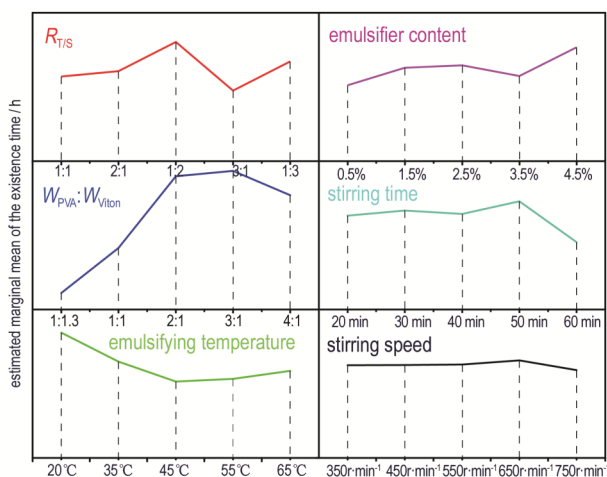


图2 各因素对乳液稳定存在时间的影响

Fig.2 Effects of various factors on the existence time of emulsion stability

### 3.3 各因素对乳液静置稳定性的影响

#### 3.3.1 Tween-80/SDS 质量比 ( $R_{T/S}$ )

分析图 2 可知,当因素 A 中  $R_{T/S}$  为 1:2 时,对维持乳液稳定存在的效果最为明显,而  $R_{T/S}$  为 3:1 时,维持乳液稳定效果最差。这也符合乳液稳定机理中 SDS 作为主要的乳化剂、Tween-80 提供次要的稳定作用,非离子表面活性剂(Tween-80)的极性部分将停留在离子表面活性剂(SDS)的正电荷基团之间,当  $R_{T/S}$  为

1:2 时更有利于形成一个有非常集中填充物的相界面而使界面更加稳定。因此,  $R_{T/S}$  为 1:2 时,维持乳液稳定的效果最为显著。

#### 3.3.2 乳化剂含量

从图 2 中可以看出,因素 B 中乳化剂含量增大时,乳液稳定存在时间的估算边际平均值先增大较快后趋于平缓然后减小,最后又开始急剧上升。原因为反应体系中乳化剂含量过低时,乳胶粒子表面不能完全被乳化剂所包覆,在乳液聚合过程中,随着乳化剂在乳胶粒子表面吸附解吸的进行,乳胶粒子之间很容易发生团聚现象,从而导致乳液体系不稳定,当继续加大乳化剂用量,过多的乳化剂会在水中形成反胶束,形成微乳液滴,乳胶粒表面覆盖的乳化剂增多,乳胶粒子之间的空间位阻和静电斥力大,乳液稳定性提高<sup>[17]</sup>。但乳化剂含量增大到一定值后对乳化效率的提高贡献不大,这是由于乳化剂分子在乳液液滴界面上的吸附达到了饱和状态,界面能降到最低的缘故。另一方面,随着乳液型粘结剂体系中乳化剂含量的增多,会导致配制的炸药油墨中主体炸药的固含量降低,从而影响炸药油墨的爆轰性能。由图 2 可知,乳化剂含量从 1.5% 增大到 2.5%,乳液的静置稳定性呈现缓慢上升的趋势。因此,乳化剂含量为 2% 时有利维持乳液的稳定。

#### 3.3.3 水相与油相的浓度比 ( $W_{PVA}:W_{Viton}$ )

为考察溶液中 PVA 和 Viton 的质量分数对粘度的影响,分别配制六种不同浓度的 PVA 水溶液和 Viton 的乙酸乙酯溶液,用黏度计分别测试样品的黏度,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着 PVA 和 Viton 质量分数的增加,PVA 水溶液和 Viton 的乙酸乙酯溶液的黏度也逐渐增加,当两者的浓度均低于 6% 时,溶液的黏度都小于 200 mPa·s。当浓度高于 8% 时,两种溶液的黏度随 PVA 和 Viton 质量分数的增大而增加较快,其中 Viton 的乙酸乙酯溶液的黏度较 PVA 水溶液的黏度增长较快。

由图 2 可知,当  $W_{PVA}:W_{Viton}$  的值逐渐增大时,乳液的静置稳定性也随着增大,增大到一定值后趋于平缓随后开始减小。这是因为水相黏度过高于油相时,影响乳液液滴表面乳化剂的分散,从而降低乳液的稳定性。当  $W_{PVA}:W_{Viton}$  为 1:1.3 和 1:1 时,乳液的稳定效果较差,结合图 3 可知,当  $W_{PVA}:W_{Viton}$  为 1:1.3 和 1:1 时,PVA 的水溶液浓度为 12%,而 Viton 的乙酸乙酯溶液浓度为 15.6% 和 12%,此时分散相的黏度远大于连续相,因而形成的乳液体系是不稳定的。当  $W_{PVA}:W_{Viton}$  为

2:1~3:1时,维持乳液稳定的效果最为明显。为了提高炸药油墨复合物的最大理论密度,选择 $W_{PVA}:W_{Viton}$ 为2:1时,既能够有利地提高炸药油墨用乳液型粘结剂体系中Viton的质量分数,又能较好地维持乳液的稳定性。

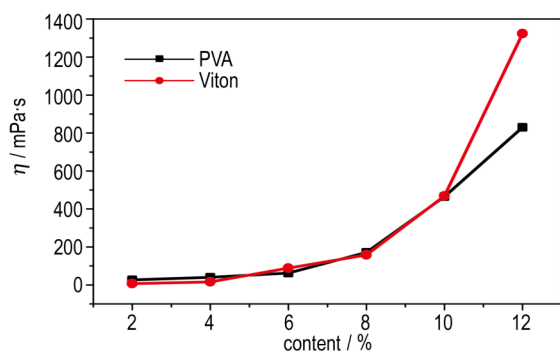


图3 PVA和Viton的质量分数对粘度的影响

Fig.3 Effect of mass fraction of PVA and Viton on viscosity

### 3.3.4 搅拌时间

由图2可知,搅拌时间为30~50 min时,有利于乳液的稳定存在。当搅拌时间继续增大时,乳液稳定存在的时间逐渐减少。这可能是因为搅拌时间为30 min时,Viton的乙酸乙酯溶液在乳化剂的作用下已形成微小的液滴分散在PVA的水溶液中,当时间增大到一定值后,继续搅拌会破坏已形成的乳液液滴,导致乳液的稳定性降低。因此,搅拌时间为30 min,即有利于维持乳液的稳定存在。

### 3.3.5 乳化温度

由图2可知,乳液的静置稳定性随着乳化温度的升高呈现先减小(降速较快)后增大(增速较慢)。这是因为油相粘结剂的溶剂乙酸乙酯为低沸点溶剂,随着温度的升高,乙酸乙酯的挥发加快,导致油相的黏度增大,乳液稳定性降低。而45℃后乳液的稳定性呈现缓慢的递增趋势,这可能是温度增大导致复配的乳化剂

的活性增大,有利于在一定程度上维持乳液的稳定。因此,最佳的乳化温度为20℃。

### 3.3.6 搅拌速度

由图2可知,搅拌速度对乳液稳定存在时间的影响效果最小,且随着搅拌速度的增大,维持乳液稳定存在的效果增加不明显。理论上,随着搅拌速度的增加,分散相的液滴越小,越有利于维持乳液的稳定性,但实际却是效果不显著,原因可能是随着搅拌速度的增加,液体的扰动程度也随着增加,低沸点的油相有机溶剂乙酸乙酯的挥发量也随着增多,导致油相黏度增大,从而不利于维持乳液的稳定性。因此,最佳的搅拌速度为350 r·min<sup>-1</sup>。

基于以上分析可知,炸药油墨用Viton/PVA粘结剂乳液的最佳配制条件为: $R_{T/S}$ 为1:2,乳化剂含量为2%, $W_{PVA}:W_{Viton}$ 为2:1,搅拌时间为30 min,乳化温度为20℃,搅拌速度为350 r·min<sup>-1</sup>。

### 3.4 验证实验

高速离心法是评价乳液体系是否稳定的一种常用方法,在较高的转速下离心一段时间观察乳液是否分层来判断乳液的稳定性。乳液的抗离心稳定性能取决于油相和水相粒子之间的密度差异,也取决于界面膜的强度<sup>[18]</sup>。因此,乳液的抗离心稳定性从另一方面也反映了乳状液体系的稳定性能。各组验证实验的离心稳定性测试结果见表4。

由表4可以看出,正交实验优化的结果能够有效地提高乳液的静置稳定性,且具有一定的抗离心稳定性能。从实验组1、2和3、4可以看出,乳化剂的增多,乳液的静置稳定时间差别不大。搅拌时间由30 min增加到50 min,搅拌速度由350 r·min<sup>-1</sup>增加到650 r·min<sup>-1</sup>,维持乳液的稳定效果不显著。验证实验组表明,上述正交实验的分析结果对制备稳定的乳液型粘结剂体系具有重要的指导作用。

表4 各因素优化后的验证实验组

Table 4 Validated experimental group after optimization of factors

No.	A	B	C	D	E	F	results
1	1:2	2	40 g 12%PVA 20 g 6%Viton	30	20	350	centrifugal stability stable existence for 360 h
2	1:2	4.5	40 g 12%PVA 20 g 6%Viton	30	20	350	centrifugal stability Stable existence for 300 h
3	1:2	2	40 g 12%PVA 20 g 4%Viton	30	20	350	centrifugal stability Stable existence for 350 h
4	1:2	4.5	40 g 12%PVA 20 g 6%Viton	50	20	650	centrifugal stability stable existence for 330 h

### 3.5 乳液体系的微观表征

以验证实验组 1 中的乳液为样品,其光学显微照片如图 4 所示。由图 4 可知,乳液体系中分散液滴的大小为 20~120  $\mu\text{m}$ ,在乳液中分布较均匀,无明显团聚现象,也没有观察到沉淀物。这一现象表明,在滴加乙酸乙酯溶液时,连续相中水的界面已存在一层表面活性剂分子,该表面活性剂分子一端的亲油基与乙酸乙酯溶液直接接触,从而避免了由于乙酸乙酯和水存在一定的互溶性而导致 Viton 和 PVA 析出产生沉淀。但由于分散液滴的粒径分布范围较宽,不利于维持乳液的稳定,这可能是导致该乳液体系能够稳定存在一定的时间而不能长期稳定存在的重要原因。

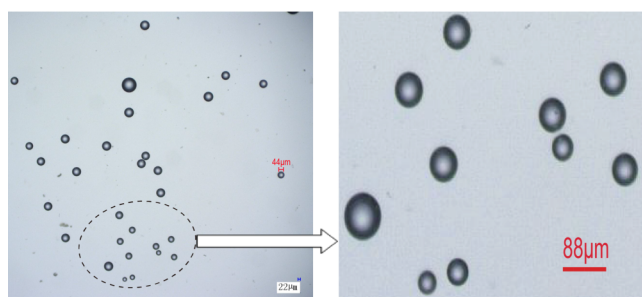


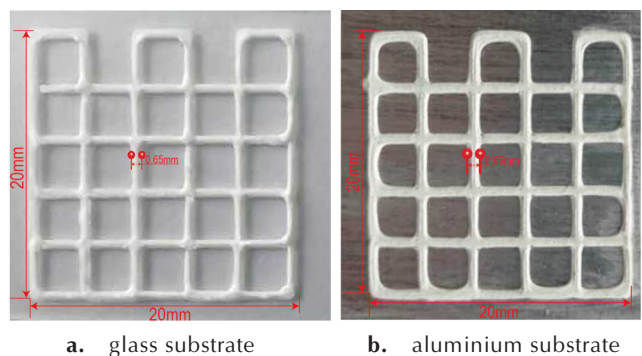
图 4 乳液(No.1)的光学显微照片

Fig.4 Optical micrographs of emulsion for No.1

### 3.6 Viton/PVA 粘结剂乳液在炸药油墨中的应用初探

#### 3.6.1 直写图案分析

根据文献[11]中炸药油墨的配制方法和直写工艺条件,以验证实验组 1 中的乳液为粘结剂,球磨细化的亚微米级 CL-20 为主体炸药,配制固含量为 90% 的炸药油墨,并对其进行炸药油墨的直写图案分析。利用气动微笔直写平台将炸药油墨直写沉积在玻璃基板和铝板上,直写图案的结果如图 5 所示。由图 5 可知,



a. glass substrate      b. aluminium substrate

图 5 炸药油墨直写图案的光学照片

Fig.5 Optical photographs of direct writing pattern of explosive ink

该炸药油墨能够在玻璃基板和铝板上进行流畅地书写实验,同时也可以清楚地看到图 5b(铝板)中炸药油墨线条表面存在着“塌陷”的现象比图 5a(玻璃基板)中严重,其原因可能是由于直写装置上加热平台的加热,铝板的传热效果较玻璃基板好,油墨线条内部的溶剂蒸发较快,从而使油墨线条由表面向内部塌陷并粘附在基板上,这一现象也很好解释了文献[11]中炸药油墨固化成型后表面存在细微的孔洞,而内部则观察不到明显的孔隙。另一方面,该炸药油墨的直写线宽约为 0.65 mm 且能够在 2 cm×2 cm 的小尺寸条件下流畅地书写出较复杂的图案,表明该炸药油墨具有应用于 MEMS 火工品的美好前景。

#### 3.6.2 晶型分析

为了鉴定 CL-20 基炸药油墨中 CL-20 的晶型是否发生变化,用 X 射线衍射仪对原料 CL-20、球磨细化 CL-20 及 CL-20 基炸药油墨进行 XRD 分析,分析结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出原料 CL-20、细化 CL-20 及 CL-20 炸药油墨的主要衍射峰的位置都为  $12.6^\circ$ 、 $13.8^\circ$  和  $30.3^\circ$ ,与标准 PDF 卡(00-050-2045)基本一致<sup>[3]</sup>。结果表明炸药油墨用乳液型粘结剂体系中作为分散相介质的溶剂乙酸乙酯溶液并没有与 CL-20 发生溶解与晶体析出的过程,从而保证了炸药油墨晶型的一致性。

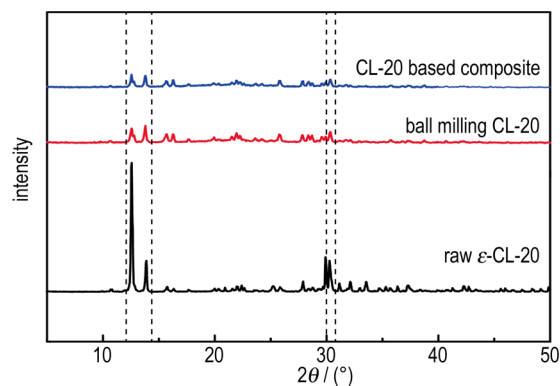


图 6 原料 CL-20、球磨细化 CL-20 及 CL-20 基复合材料的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns for raw CL-20, refining CL-20 by ball milling and CL-20 based composite

## 4 结论

(1)用正交设计的方法,分析优化了炸药油墨用 Viton/PVA 二元乳液型粘结体系的制备过程中各因素对乳液稳定存在时间的影响,得出最佳工艺条件为  $R_{T/S}$  为 1:2、乳化剂含量为 2%、 $W_{PVA}:W_{Viton}$  为 2:1,搅拌时间

为 30 min、搅拌温度为 20 °C、搅拌速度为 350 r·min<sup>-1</sup>，且乳液稳定存在约 360 h。

(2)以最佳工艺条件配制的 Viton/PVA 二元乳液体系中分散液滴的粒径大小为 20~120 μm,分布较均匀,无明显团聚现象,适合用作炸药油墨的粘结剂体系。

(3)该炸药油墨能够在玻璃基板和铝板上流畅地书写,线宽约为 0.65 mm,能够用于小尺寸下的微型装药的研究。

(4)将 PVA 的水溶液和 Viton 的乙酸乙酯溶液设计成 CL-20 基炸药油墨用乳液型粘结体系,能够有效地避免炸药油墨中主体炸药 CL-20 遇乙酸乙酯造成晶型转变的问题。

#### 参考文献:

- [1] Fuchs B, Petrock A, Samuels P, et al. Inkjet printing of nano-composite high-explosive materials[C]//54<sup>th</sup> Annual Fuze Conference Kansas, NV, 2010.
- [2] 朱自强,陈谨,谯自强,等.CL-20基直写炸药油墨的制备与表征[J].含能材料,2013,21(2):235-238.  
ZHU Zi-qiang, CHEN Jin, QIAO Zhi-qiang, et al. Preparation and characterization of direct write explosive ink based on CL-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 235-238.
- [3] Wang D, Zheng B, Guo C, et al. Formulation and performance of functional sub-micro CL-20 based energetic polymer composite ink for direct-write assembly [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(113): 112325-112331.
- [4] Wang J, Xu, C, An C, et al. Preparation and properties of CL-20 based composite by direct ink writing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(10): 1139-1142.
- [5] 刘毅,郑保辉,李显寅,等.CL-20基炸药墨水直写沉积规律[J].含能材料,2017,25(9):738-744.  
LIU Yi, ZHENG Bao-hui, LI Xian-yin, et al. Direct writing deposition rule of CL-20 based explosive ink [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 738-744.
- [6] 徐传豪,安崇伟,王晶禹,等.表面活性剂的HLB值对HMX/聚氨酯基炸药油墨流变性能的影响[J].含能材料,2017,25(9):745-749.  
XU Chuan-hao, AN Chong-wei, WANG Jing-yu, et al. Effect of HLB numbers of surfactants on the rheological property of HMX/polyurethane based explosive ink [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 745-749.
- [7] Yan Q L, Zeman S, Elbeih A. Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives(PBXs)[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537: 1-12.
- [8] Elbeih A, Zeman S, Jungová M, et al. Attractive nitramines and related PBXs [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35: 1-7.
- [9] Elbeih A, Jungová M, Zeman S, et al. Explosive Strength and Impact Sensitivity of Several PBXs Based on Attractive Cyclic Nitramines [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37: 329-334.
- [10] 姚艺龙.纳米CL-20含能墨水配方设计、直写规律及传爆性能研究[D].南京:南京理工大学,2016.  
YAO Yi-long. Formulation design, direct-writing regulation and explosion propagation performance of energetic nano CL-20 ink [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [11] Li Q, An C, Han X, et al. CL-20 based Explosive Ink of Emulsion Binder System for Direct Ink Writing [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(6): 533-537.
- [12] 刘瑞江,张业旺,闻崇炜,等.正交试验设计和分析方法研究[J].实验技术与管理,2010,27(9):52-55.  
LIU Rui-jiang, ZHANG Ye-wang, WEN Chong-wei, et al. Study on the design and analysis methods of orthogonal experiment [J]. *Experimental Technology and Management*, 2010, 27(9): 52-55.
- [13] 张玉军,莫志江.文献中正交试验的常见问题分析和解决方法[J].中国现代应用药学,2013,30(6):696-700.  
ZHANG Yu-jun, MO Zhi-jiang. Common mistakes made in some literatures when performing orthogonal experiments and solutions [J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2013, 30(6): 696-700.
- [14] Zhou C, Hu J, Ma H, et al. Antioxidant peptides from corn gluten meal: Orthogonal design evaluation [J]. *Food Chemistry*, 2015, 187: 270-278.
- [15] Wang J X, Li H, Sun Y, et al. Anodization of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays using orthogonal design and its wettability [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(1): 710-723.
- [16] 薛薇.SPSS统计分析方法及应用(第三版)[M].北京电子工业出版社,2013:110-140.  
XUE Wei. SPSS statistical analysis method and its application (Vol.3)[M]. Beijing Publishing House of Electronics Industry, 2013: 110-140.
- [17] 王玉标,刘国军,刘素花,等.乳化剂对丙烯酸酯微乳液聚合过程的影响[J].涂料工业,2011,41(9):13-17.  
WANG Yu-biao, LIU Guo-jun, LIU Su-hua, et al. Effect of emulsifier on polymerization process of acrylic microemulsion [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2011, 41(9): 13-17.
- [18] Roland I, Piel G, Delattre L, et al. Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design [J]. *Int J Pharm*, 2003, 263(1): 85-94.

## Design of Viton/PVA Binder Emulsion and its Application in Explosives Ink

LI Qian-bing<sup>1</sup>, AN Chong-wei<sup>1,2</sup>, XU Chuan-hao<sup>1</sup>, GUO Hao<sup>1</sup>, WANG Shuang<sup>1</sup>, LIU Bin<sup>1</sup>, YE Bao-yun<sup>1</sup>, WANG Jing-yu<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Shanxi Engineering Technology Research Center for Ultrafine Powder, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** To further improve the forming effect of suspended explosive ink, a kind of “O/W” type binder emulsion was designed by using ethyl acetate solution of type 26 fluoroelastomer (Viton) as oil phase, aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA) as water phase, Tween-80 and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactants. The orthogonal design of  $L_{25}(5^6)$  was designed by SPSS data analysis software. The content of each component and preparation process in emulsion were optimized. The analyzed and optimized results were verified by experiments, and the stability of emulsion was evaluated by the static stability of emulsion as index. The microstructure of emulsion was measured by optical microscope. The suspended explosive ink was prepared using emulsion as binder system, hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) as the body explosive. The direct writing pattern and crystal type of the explosive ink were analyzed. The results show that the mass ratio of Tween-80/SDS is 1:2, The mass fraction of an emulsifier (the total mass of the emulsion) is 2%, the concentration ratio of water phase to oil phase is 2:1, the stirring time is 30 min, the emulsifying temperature is 20 °C and the stirring speed is 350 rpm, are more conducive to maintaining the stability of binder emulsion. The emulsion binder system prepared by optimized experimental conditions can be stable about 360 h. The size of dispersed phase droplet in the emulsion is 20–120  $\mu\text{m}$ , the distribution is uniform and there is no obvious agglomeration phenomenon. The prepared explosive ink writes smoothly without blocking the direct writing needle and the crystal type of CL-20 in explosive ink composite has no change.

**Key words:** explosive ink; orthogonal design; Viton/PVA binary emulsion binder system; hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) based explosive ink composite

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018154



### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部