

文章编号: 1006-9941(2004)05-0264-05

## 乳化剂对 B 炸药中蜡的分散与乳化研究

王丽琼<sup>1</sup>, 曾庆国<sup>1</sup>, 王晓宁<sup>1</sup>, 黄辉<sup>2</sup>, 黄勇<sup>2</sup>, 胡润芝<sup>3</sup>

(1. 北京理工大学爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081;

2. 中国工程物理研究院化工与材料研究所, 四川 绵阳 621000;

3. 航天科技集团公司四院 42 所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 采用乳化及稳定性实验方法和正交偏光显微镜手段, 分析对比了聚乙烯吡咯烷酮类、卵磷脂类两种乳化剂对 B 炸药中蜡的分散效果, 认为带有较大烷基支链的聚乙烯吡咯烷酮类乳化剂可有效降低蜡的表面张力, 使蜡以均匀小蜡滴形式分散在熔融 B 炸药中; 卵磷脂与 NC 组成的复合乳化剂能够较好地分散 B 炸药中的蜡, 且不发生变色现象。

**关键词:** 物理化学; 聚乙烯吡咯烷酮; 卵磷脂; 分散乳化; 蜡; 微观结构; B 炸药

**中图分类号:** TQ564; O648.2

**文献标识码:** A

### 1 引言

在二战期间 B 炸药已广泛地用于大、中口径炮弹、榴弹、破甲弹、低凹弹的装药<sup>[1]</sup>。但在长期使用中, 人们发现 B 炸药存在渗油、性脆、易裂、不可逆长大和感度较高等缺点。近年来国内外学者在改性 B 炸药方面进行了一些研究和探索, 现已取得了显著的进展<sup>[2-6]</sup>。在混合炸药中, 蜡作为钝感剂使用, 其在 B 炸药中的分散均匀性直接影响到 B 炸药的机械感度及爆轰稳定性。

由于 B 炸药中 RDX 始终以固态晶体颗粒形式存在, 因此本研究拟以 B 炸药简化体系(仅由 TNT、蜡两种组分构成)为研究对象, 在体系中加入乳化剂和添加剂, 使体系中的蜡乳化和均匀分散, 以达到改善 B 炸药的目的。本实验通过观测加入乳化剂后熔融状态

下体系微观结构的变化, 探索了乳化剂种类及结构对 B 炸药简化体系中蜡分散乳化效果的影响。

### 2 乳化及稳定性实验

本研究进行了两类不同乳化剂的添加实验, 观察简化体系中蜡的分散乳化情况, 通过乳状液稳定时间及蜡析出量定性分析和评价了两种乳化剂对熔融 B 炸药简化体系中蜡的分散与乳化效果。

#### 2.1 聚乙烯吡咯烷酮类乳化剂的乳化及稳定性实验

实验选取了 5 种聚乙烯吡咯烷酮类(PVP)作为乳化剂, TNT、蜡和乳化剂用量分别为 10 g、0.5 g 和 0.2 g。实验采用超级恒温水浴提供 90 °C 恒温, 熔融时间为 1 h; 搅拌 10 min, 然后记录乳状液稳定时间、蜡析出量及颜色变化情况。几种 PVP 系乳化剂的性能参数列于表 1 中。

表 1 不同聚乙烯吡咯烷酮性能参数

Table 1 Parameters of different types in the polyvinylpyrrolidone resins family

name	molecular weight	content of nitrogen/%	carbon number with side chain	alkyl number	HLB
PVP 1	8000				
PVP 2	30000				
PVP 3	5000	2.0 ~ 3.0	30	1	6
PVP 4	8600	2.9 ~ 3.6	20	1	8
PVP 5	7300	2.0 ~ 3.0	16	2	10

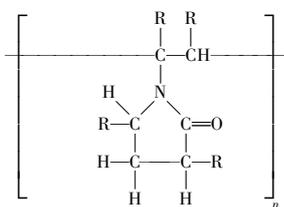
收稿日期: 2004-04-01; 修回日期: 2004-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(10276006)和爆炸灾害预防、控制国家重点实验室开放基金(KFJJ2001)资助

作者简介: 王丽琼(1959-), 女, 副教授, 主要从事军事化学与烟火技术研究和教学。e-mail: nkles@bit.edu.cn

实验所用 5 种乳化剂具有相似的结构和相同的主链结构单元, 其中 PVP 1 和 PVP 2 没有支链, 分子量分别为 8 000 和 30 000。PVP 3、PVP 4 和 PVP 5 每个结

构单元分别带有 30、20 和 16 个碳原子的烷基支链, 分子量各为 5 000、8 600 和 7 300。其结构通式为



其中 R 表示烷基或氢。

表 2 为加入不同乳化剂、蜡为 2 ml (0.5 g) 时所得实验结果, 配方号 1~5 依次表示简化体系加入的乳化剂分别为 PVP 1~PVP 5。

表 2 聚乙烯吡咯烷酮类乳化剂对蜡的分散作用

Table 2 Effect of different polyvinylpyrrolidone emulsifiers on dispersion of wax

No.	stable time /min	content of wax separating out/ml	phenomenon
1	0	1.0	nauve
2	0	1.0	dark nauve
3	8	0.4	dark yellow
4	4	0.6	dark yellow
5	4	0.6	dark yellow

实验发现, 加入 PVP 1、PVP 2 的样品在搅拌停止后很快有蜡析出, 并且整个混合物颜色不同程度加深。添加分子量小于 10 000 并带有侧链的 PVP 3、PVP 4 和 PVP 5 乳化剂后则形成了乳状液, 稳定时间分别为 8 min、4 min 和 4 min, 其蜡的析出量很少, 颜色没有明显变化。由此可知, 含有支链的 PVP 类乳化剂较不含支链的具有更好的乳化分散效果, 得到的乳状液能保持较长时间的稳定性, 蜡的析出量较少。说明支链的存在有利于蜡在体系中的分散乳化和乳状液的稳定, 这可能是由于长的烷基支链增强了乳化剂对分散相的吸附作用, 并且形成立体屏蔽作用, 因此对分散相能起到优良的分散、稳定作用。

## 2.2 卵磷脂类乳化剂的乳化及稳定性实验

实验设备、条件与 2.1 相同, TNT、蜡和卵磷脂用量分别为 10 g、0.25 g 和 0.05 g。6 种卵磷脂的组成如表 3 所示。

实验中发现, 单一卵磷脂作为乳化剂加入 B 炸药简化体系中, 难以形成乳状液或形成的乳状液很快破裂, 除 Lecithin 2 和 Lecithin 5 外, 其他 4 种卵磷脂加入后体系均发生不同程度的变色。因此, 实验中尝试加入含氮量为 12% 的硝化棉 (NC) 0.25 g 与卵磷脂乳化剂混合使用并观察复合乳化剂对 B 炸药简化体系中

蜡的分散乳化效果。实验结果如表 4 所示, 其中由 Lecithin 2 和 Lecithin 5 与 NC 构成的复合乳化剂形成乳状液的稳定时间分别为 5 min 和 3 min, 而其它卵磷脂与 NC 构成的复合乳化剂仍不能形成乳状液。

表 3 不同卵磷脂类乳化剂的组成

Table 3 Constitutes of different lecithin emulsifiers

emulsifier	constitute
Lecithin 1	Soya bean lecithin
Lecithin 2	stearin/behenyl/palmitic acid/stearic acid/lecithin/lauryl alcohol/myrislyl alcohol/mixture of cetanol
Lecithin 3	Soya bean lecithin
Lecithin 4	Soya bean lecithin/ethoxylate diglyceride/mixture of propylenyl glycol
Lecithin 5	lecithin (self-emulsifying liquid crystals) phosphatidylcholine/phosphacellubitol/
Lecithin 6	unsaturated fatty acid/vitamin/mineral (from Soya bean lecithin)

表 4 卵磷脂类乳化剂对蜡的分散乳化作用

Table 4 Effect of different lecithin emulsifiers on dispersion of wax

complex emulsifier	stable time /min	phenomenon
Lecithin1 + NC	0	dark yellow, brown grain
Lecithin 2 + NC	5	dark yellow
Lecithin 3 + NC	0	dark nauve
Lecithin 4 + NC	0	flat brown
Lecithin 5 + NC	3	dark yellow
Lecithin 6 + NC	0	dark yellow, brown grain

## 3 简化体系中乳状液的微观结构

由乳化和稳定性实验可知, 对于 PVP 类乳化剂, 以 PVP 3 对蜡的分散效果为最好。本实验利用显微照相系统观察含有乳化剂 PVP 3 的 B 炸药简化体系乳状液的微观结构, 同时考察了乳化剂用量对体系微观结构的影响。实验中固定 TNT 与蜡的比例为 10 g : 0.5 g, 图 1~3 为加入不同量 PVP 3 的乳状液微观结构显微放大图。为作对比, 图 4 给出了不含乳化剂时蜡在 TNT 中分布的微观结构。

由图 1~3 可知, 随着 PVP 3 加入量的增加, 蜡的分散均匀性增加。加入 0.25 g PVP 3 时, 乳状液中单位面积蜡滴个数增多, 粒度较小且分布均匀, 乳化效果较好; 结构中个别没有分散的大蜡滴可能是由于搅拌不够充分、部分 PVP 3 在体系中分布不均匀的缘故, 从

而导致蜡滴聚积。

对比含乳化剂与不含乳化剂的微观结构图(图1~3、图4)可知,乳化剂 PVP 3 的加入改善了蜡在 TNT 中的分散乳化效果,蜡滴较小、分布较均匀,但 PVP 3 的加入量存在一个最佳值。

实验中还针对加入 Lecithin 2、Lecithin 5 单一乳化剂和外加 NC 的复合乳化添加剂形成的乳状液的微观结构进行了观测和对比,其中 TNT 与蜡的含量分别为 10 g 和 0.25 g,复合乳化剂中含 NC 0.25 g。

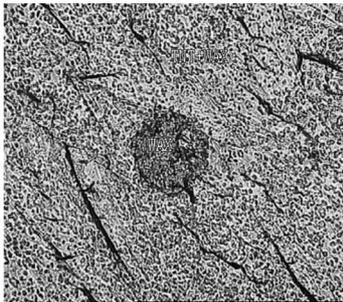


图1 含 0.25 g PVP 3 时乳状液微观结构(800×)

Fig.1 Microstructure of emulsion containing 0.25 g PVP 3 (800×)



图2 含 0.125 g PVP 3 时乳状液微观结构(800×)

Fig.2 Microstructure of emulsion containing 0.125 g PVP 3 (800×)

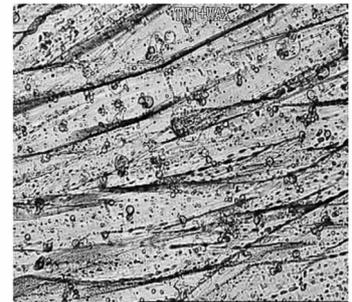


图3 含 0.083 g PVP 3 时乳状液微观结构(800×)

Fig.3 Microstructure of emulsion containing 0.083 g PVP 3 (800×)

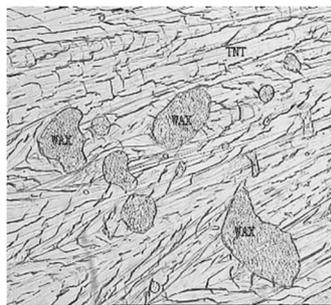
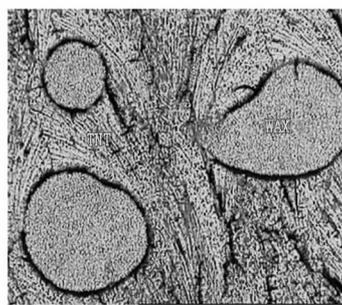
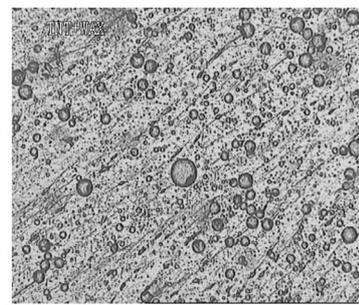


图4 蜡在 TNT 中的分布(120×)

Fig.4 Dispersion of wax in TNT(120×)



a—单一乳化剂



b—复合乳化剂

图5 含 Lecithin 2 乳状液的微观结构(120×)

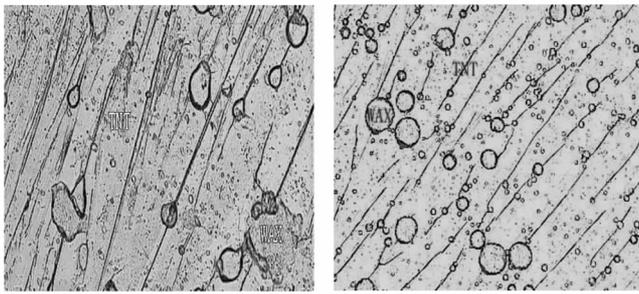
Fig.5 Microstructure of emulsion with Lecithin 2(120×)

#### 4 B 炸药体系的实验验证

为验证复合乳化剂在 B 炸药体系中的分散作用,本实验以 TNT : RDX : 蜡 = 40 : 60 : 1 为基础配方,考察了乳化剂加入前后真实炸药体系中蜡的分散与乳化情况。图 7(a)、(b)分别为不含 PVP 3 和含 PVP 3 乳化剂的真实 B 炸药微观结构。从图 7(a)和图 7(b)的对比中可以看出,在真实 B 炸药体系中,同样可以得到简化体系中的结论,即加入乳化剂 PVP3 后,体

系中蜡的分散优于不加乳化剂的分散情况,蜡滴体积较小,有大量细小的蜡滴附着在 RDX 颗粒上并分布于 TNT 中。

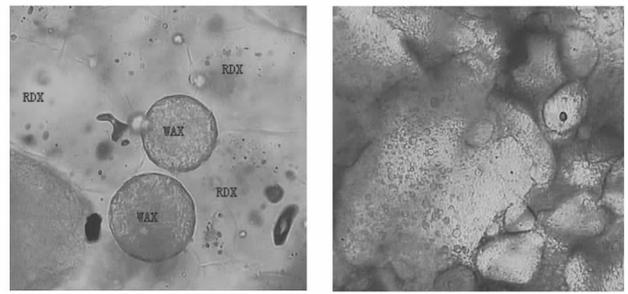
同样,本实验对卵磷脂类乳化剂与 NC 的混合物在 B 炸药体系中的乳化分散效果也进行了验证。验证实验中 TNT、RDX、蜡及复合乳化剂比例列于表 5 中。为对比,表 5 中还列出了未加乳化剂的配方,微观结构图见图 8 和图 9。



a—单一乳化剂                      b—复合乳化剂

图 6 含 Lecithin 5 乳状液的微观结构(120 ×)

Fig. 6 Microstructure of emulsion with Lecithin 5(120 ×)



a—不含 PVP                      b—含 0.167g PVP 3

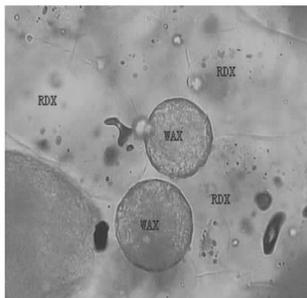
图 7 PVP 3 对炸药微观结构的影响

Fig. 7 Effect of PVP 3 on microstructure of composition B

表 5 B 炸药各组分加入量

Table 5 Formula of composition B

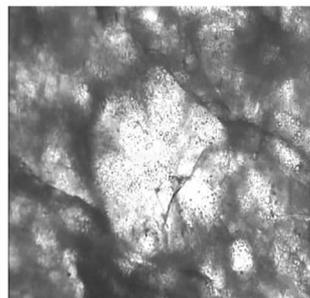
formula	TNT/g	RDX/g	wax/g	Lecithin 2/g	Lecithin 5/g	NC/g
composition B basic formula	20	30	1	0	0	0
containing Lecithin 2 + NC	20	30	1	0.1	0	0.3
containing Lecithin 5 + NC	20	30	1	0	0.1	0.3



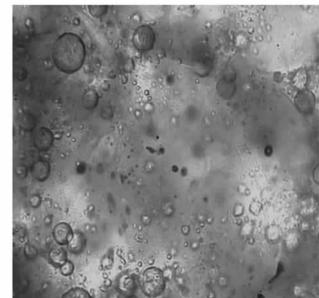
8 B 炸药基础配方的微观结构(120 ×)

Fig. 8 Microstructure of composition B

with no Lecithin(120 ×)



a—Lecithin 2 + NC



b—Lecithin 5 + NC

图 9 含复合乳化剂的 B 炸药微观结构(120 ×)

Fig. 9 Microstructure of composition B with Lecithin(120 ×)

由图 8 和图 9 可以看出,含复合乳化剂的 B 炸药蜡滴粒度明显变小,分散程度大大提高,其中以 Lecithin 2 + NC 复合乳化剂的分散效果更好,蜡滴体积更小,分布相对更均匀。

### 5 结论

通过乳化及稳定性实验和微观结构观察等手段,分析对比了 PVP 和 Lecithin 系列乳化剂对蜡的分散效果,得到了带有较大烷基支链的聚乙烯吡咯烷酮类添加剂可有效降低蜡的表面张力,蜡以均匀小蜡滴形式分散在熔融 B 炸药中;同时,得到了卵磷脂与 NC 复合乳化剂比单一使用卵磷脂作为乳化剂对蜡的分散乳

化效果更好,这可能是由于粘结剂 NC 与 RDX 的氧原子形成了氢键,增加了乳状液的稳定性,阻止了蜡的析出。在卵磷脂系列中,以 Lecithin 2 与 NC 构成的复合乳化剂分散效果较好,这一系列乳化剂的另一特点是它的加入不会导致 B 炸药颜色发生改变,初步说明这种复合乳化剂与 B 炸药具有较好的相容性。

### 参考文献:

[1] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混和炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995. 192 - 193.  
 [2] 黄亨建,董海山,张明. B 炸药的改性研究及其进展[J]. 含能材料,2001,9(4): 183 - 186.  
 HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Ming.

- Problems and developments in composition B modification research[J]. *Hanneng Cailiao*, 2001, 9(4): 183 - 186.
- [3] Arthur Provatas. Energetic polymers and plasticisers for explosive formulations; A review of recent advances[R]. ADA 377866, 2000.
- [4] LEE, Kenneth E. Reformulation of composition C-4 explosive[R]. WO 02/076911 A2, 2002.
- [5] 何得昌, 徐军培, 柴皓, 等. 添加剂对 TNT 成型性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2000, 23(3): 41 - 42.
- HE De-chang, XU Jun-pei, CHAI Hao, et al. The effect of additives on the forming properties of TNT[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(3): 41 - 42.
- [6] 徐瑞娟, 罗宏, 王新峰, 等. 改性 B 炸药中添加剂的作用机理[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(2): 5 - 7.
- XU Rui-juan, LUO Hong, WANG Xin-feng, et al. Effect of additives on the modified composition B[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(2): 5 - 7.

## Research on Dispersion and Emulsification of Wax Caused by Emulsifier in Composition B

WANG Li-qiong<sup>1</sup>, ZENG Qing-guo<sup>1</sup>, WANG Xiao-ning<sup>1</sup>,  
HUANG Hui<sup>2</sup>, HUANG Yong<sup>2</sup>, HU Run-Zhi<sup>3</sup>

(1. National Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters,  
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China

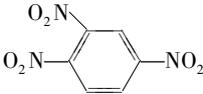
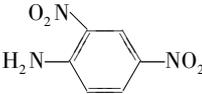
3. Spaceflight Technology Corporation, the 42th Graduate School of 4th Academe, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** By experiments of emulsification stability and observation of microscope photographs, effects of two kinds of emulsifier polyvinylpyrrolidone and lecithin on dispersion of wax in composition B were studied. It is concluded that polyvinylpyrrolidone can decrease surface tension of wax effectively and disperse wax in melting composition B in small wax drop, but make color of the system darken. While adding lecithin in the system, change of the color isn't obvious, but stability time of the system is shorter. However, the mixture composed of lecithin and NC is a good complex emulsifier for dispersing wax in composition B and doesn't result in color change of the system. The differences between microstructures without emulsifier, with single emulsifier and with complex emulsifier are given in this paper.

**Key words:** physical-chemistry; polyvinylpyrrolidone; lecithin; dispersion and emulsion; wax; microstructure; composition B

读者·作者·编者

### 更正

本刊 2004 年第 4 期第 210 页中编号为 25 的分子结构式  应为  , 特此更正。