

文章编号: 1006-9941(2000)01-0013-05

偶联剂在 HMX 基浇注固化炸药中的作用

黄辉, 王晓川

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 在以奥克托今(HMX)为基的浇注固化炸药(ECX)体系中, 界面存在“脱粘”现象, 加入少量偶联剂可有效地改善 HMX 晶体的表面状态, 增强晶体与粘接剂之间的界面作用, 提高粘结强度。实验表明: 分子中同时含有羟基和胺基的酰胺类化合物是 ECX 合适的偶联剂。

关键词: 奥克托今(HMX); 浇注固化炸药(ECX); 偶联剂

中图分类号: TQ564

文献标识码: A

1 引言

浇注固化炸药(ECX)是一类以高聚物粘结剂为连续相, 以高能单质炸药为分散相的含能高分子复合材料。高聚物在炸药颗粒表面经浸润、铺展, 形成惰性包覆层, 其包覆效果及粘结强度主要取决于高聚物的性质及其与炸药界面分子间的相互作用^[1-3]。

ECX 研究的关键是使高聚物与炸药的表面性能相匹配。由于常用单质炸药晶体的表面自由能较低(如 HMX 的 $\gamma_s = 4.7 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$), 而大多数适用于 ECX 的高聚物极性较低, 与炸药颗粒表面的亲合性较差, 其界面作用较弱, 粘附功较小, 因此常常出现界面“脱粘”现象, 严重影响其粘结强度和包覆效果。

解决界面“脱粘”的有效方法是采用偶联技术, 即加入偶联剂改善材料的表面状态和性质, 增强复合体系中两相材料的界面作用, 提高粘结强度。在研究以 HMX 为主体炸药的 ECX 时发现, 虽然普通偶联剂(如有机硅烷和钛酸酯类化合物)的偶联效果不理想, 但同时含有胺基和羟基的酰胺类化合物与 HMX 晶体表面却具有较强的作用, 可明显提高其粘结强度和力学性能, 同时炸药的感度也有所降低^[4], 这可能是解决界面的“脱粘”后, 减小了炸药颗粒与粘结剂间的微间隙, 提高包覆效果的缘故。我们采用高分辨率的付立叶变换红

外光谱仪(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM), 对炸药晶体表面及其与偶联剂的界面作用进行了分析和讨论。

2 实验

2.1 原材料与试剂

单质炸药: β -HMX, 熔点 278 °C, 粒径 50 ~ 300 μm ; 粘结剂: 端羟基聚丁二烯(HTPB)、端羟基聚醚(PEG); 固化剂: 甲苯二异氰酸酯(TDI); 偶联剂: 有机硅烷类(R_3SiOR)、钛酸酯类[$\text{RTi}(\text{OR})_3$], 烷醇胺类(AEB)、酰胺类(HDG)、复合型 LY; 溶剂: 丙酮、无水乙醇、乙酸乙酯、氯仿, 均为分析纯。

2.2 炸药晶体的表面处理

称取上述几种偶联剂, 分别溶解在溶剂中, 配成 0.1% 浓度的偶联剂溶液, 再分别加入少量炸药晶体颗粒, 经适当搅拌后, 在室温下浸泡 10 h, 然后分成两组: 一组是将溶液倒出后, 直接在 50 °C 下干燥 24 h, 得到经过浸渍处理的炸药样品; 另一组是将溶液倒出, 再用能溶解该偶联剂的溶剂对浸泡后的炸药颗粒洗涤 5 ~ 7 遍, 然后在 50 °C 下干燥 24 h, 得到经过浸渍、洗涤处理后的炸药样品。

2.3 ECX 试样的制备

2.3.1 炸药药浆的制备

按 ECX 配方称取主体炸药(HMX)和液体粘结剂。配方的固相含量为 85% ~ 90%, 总药量 2 ~ 3 kg。偶联剂用量为总药量的 0.04% ~ 0.10%, 直接加入炸药配方中。采用 5 L 立式捏合机进行真空混合, 温度 50 ~ 60 °C, 时间 1.5 h, 得到流变性良好的可浇注药浆。

收稿日期: 1998-12-07 修回日期: 1999-11-25

基金项目: 中国工程物理研究院科学基金资助项目(980565)

作者简介: 黄辉(1961-), 男, 研究员, 发表论文 20 余篇, 合作编写专著一部, 获国防发明专利 2 项。

2.3.2 ECX 的浇注和成型

将混合好的药浆置于真空浇注器内,在 50 ~ 60 °C 下,经过真空处理,除去药浆内所夹带的气泡和其它低分子挥发物,然后真空浇注到事先准备好的样品模具(哑铃形拉伸试件模具)中。将已浇注药浆的模具放入 50 ~ 60 °C 的烘箱中,经 72 h 使样品固化,自然冷却后开模。再经过一周的室温熟化处理、外观检查和修饰,得到拉伸试件。

3 实验结果与讨论

3.1 炸药晶体表面的显微红外谱图

采用 FT-IR 和显微镜联机对经过偶联剂处理的炸药颗粒样品与未经偶联剂处理的炸药样品进行表面微区分析,其结果见图 1 ~ 7。

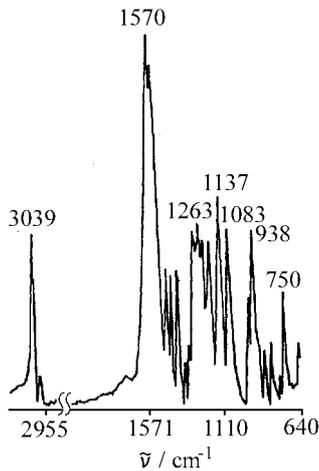


图 1 未经处理 HMX 的表面红外谱图
Fig. 1 IR spectrum of bare HMX crystal

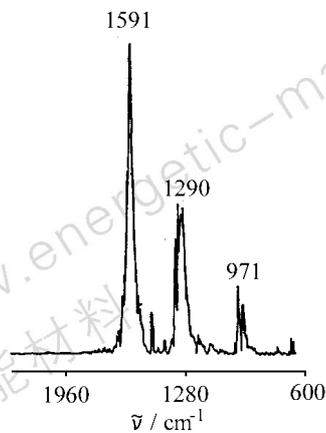


图 2 用硅烷浸渍后 HMX 的表面红外谱图
Fig. 2 IR spectrum of HMX crystal wetted by silicone

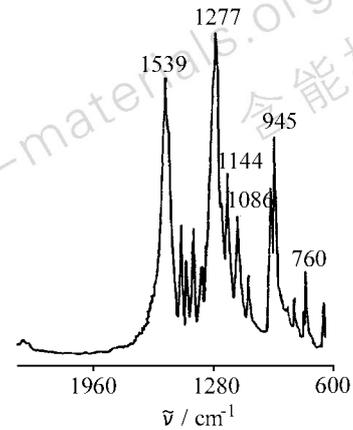


图 3 用硅烷浸渍、洗涤后 HMX 的表面红外谱图
Fig. 3 IR spectrum of HMX crystal wetted by silicone and washed

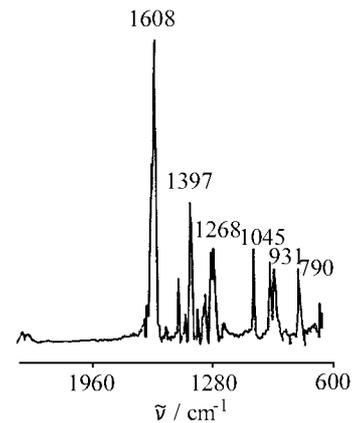


图 4 用 HDG 浸渍后 HMX 的表面红外谱图
Fig. 4 IR spectrum of HMX crystal wetted by HDG

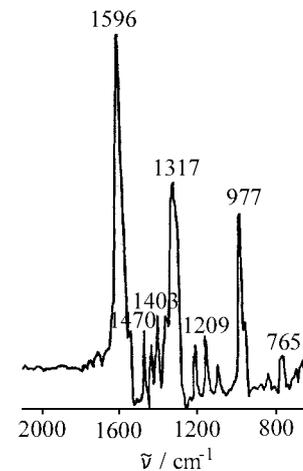


图 5 HDG 浸渍、洗涤后的 HMX 谱图
Fig. 5 Spectrum of HMX crystal wetted by HDG and washed

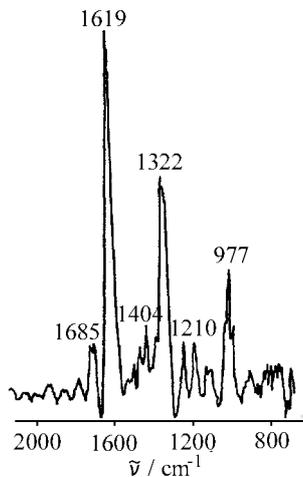


图 6 LY 浸渍后的 HMX 谱图

Fig. 6 Spectrum of HMX crystal wetted by LY

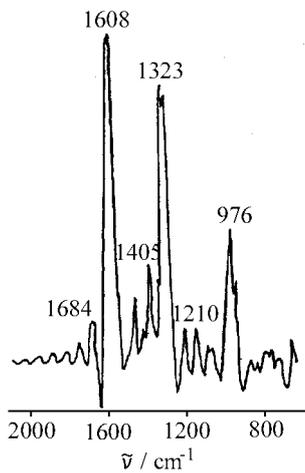


图 7 LY 浸渍后、洗涤后的 HMX 谱图

Fig. 7 Spectrum of HMX crystal wetted by LY and washed

比较图 1 和图 2、图 3 可知, HMX 经偶联剂处理前后的样品谱图差异不大, 主要体现 HMX 的特征吸收, 表明大多数偶联剂在炸药晶体表面主要是物理吸附, 因而可被溶剂洗涤掉。将图 4、5 及图 6、7 与图 1 比较可知, HMX 经偶联剂 HDG 或 LY 处理后, 经洗涤与未经洗涤样品的谱图几乎完全相同, 而与未经处理的样品谱图差异很大, HMX 分子许多特征峰被掩盖, C-H 键的特征峰几乎消失, 1263 cm^{-1} 一组峰和 1570 cm^{-1} 处硝基的对称和反对称振动明显减弱, 主要体现了偶联剂中酰胺基的强吸收, 且化学位移发生变化。表明 LY 或 HDG 等偶联剂分子在炸药晶体表面主要是化学吸附, 其与 HMX 分子间可能存在较强的氢键和酸碱配位作用。

由于分子结构不同, 不同的偶联剂在炸药晶体表

面的物理吸附和化学吸附比例和程度也不同, 反映在红外谱图中的谱峰形状和化学位移有所不同。HMX 分子中 $-\text{NO}_2$ 是活泼基团, 可与偶联剂发生作用, 其振转因子产生一定变化, 从而引起红外振动吸收峰的位移和峰形改变。峰形和化学位移变化越大, 分子间相互作用力就越强, 偶联效果越好。将图 5 和图 7 与图 1 比较, 可看出 LY 的偶联效果比 HDG 好。

3.2 偶联剂对以 HMX 为基的 ECX 力学性能的影响

按照国军标 GJB772 · 105 所规定的方法测试 ECX。拉伸速度为 10 mm/min , 温度为 $22\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$, 结果见表 1。

表 1 偶联剂对 ECX 力学性能的影响

Table 1 Influence of coupling agent on HMX-based ECX

序号	偶联剂	拉伸强度/MPa	延伸率/%	断面脱粘状况
1	无	0.73	1.8	严重、掉粒
2	硅烷	1.02	2.2	较严重
3	钛酸酯	1.10	2.2	较严重
4	AEB	0.95	4.9	一般
5	HDG	0.85	11.4	未发现
6	LY	1.16	13.9	未发现
7	AEB/HDG	1.65	4.5	未发现

从表 1 可看出, 偶联剂的加入使 ECX 的力学性能均有不同程度的改善和提高, 尤其是断裂延伸率, 有的提高 6~7 倍, 其中酰胺类偶联剂 HDG 和复合型偶联剂 LY 的偶联剂效果较好, 拉伸强度和延伸率大幅度提高, 这与 3.1 中红外谱图的变化情况是吻合的, 谱峰形状和化学位移变化越大, 力学性能改善越明显。观察试件断口发现: 未加偶联剂的试件断口处裸露的炸药晶体能被轻轻地剥下来, 脱离周围的粘结剂, 即存在严重的“掉粒”现象, 说明界面“脱粘”严重, 因而其力学性能较差, 而加入偶联剂后“掉粒”大大减少, 说明界面粘附力增强、力学性能提高。

3.3 HMX 为基的 ECX 炸药与高聚物的界面分析

采用 SEM 对拉伸试件断口形貌及炸药与高聚物界面剖面形态进行观察 (图 8、9) 发现: 在加入偶联剂 (如 HDG、LY 等) 的试件断口处, 裸露的 HMX 晶体表面显得很粗糙, 完全不同于纯 HMX 晶体的光滑表面 (估计是粘附层), 且与周围的粘结剂紧紧相连, 两相界面十分模糊, 没有发现微间隙 (即界面“脱粘”), 拉伸断裂破坏主要发生在高聚物基体内部 (即内聚破坏) 而不在基体与炸药颗粒的界面处, 因而炸药颗粒表面还粘附着一层高聚物 (含偶联剂) 包覆层。未加

偶联剂的试件断口处,裸露的 HMX 晶体表面十分光滑,与粘结剂的界面分明,并且观察到界面处存在约 $1\ \mu\text{m}$ 的微间隙(图 10),这是由于拉伸断裂时产生粘附破坏而出现的“脱粘”现象。有些加偶联剂的试样(如钛酸酯)界面粘附情况则介于上述两者之间,如图 11 所示,界面存在部分“脱粘”,炸药表面一部分很光滑,另一部分则保留粘附层,界面粘附不理想。

采用 FT-IR 和显微镜联机对拉伸试件断口裸露的炸药晶体表面进行微区分析。加 HDG 偶联剂的试件断口裸露炸药晶体表面的显微红外光谱(图 12)表明, $-\text{NO}_2$ 峰几乎消失,谱图呈现粘结剂和偶联剂特征。这说明上述的推测是合理的:当界面粘结强度大于粘

结剂本身(基体)的强度时,拉伸断裂为基体内聚破坏,因而炸药颗粒表面存在粘结剂包覆层;偶联剂 HDG 对炸药表面具有很好的亲合性。由于并未预先用偶联剂对炸药表面进行处理,而是直接加入到炸药配方体系中,并且加入量非常小(仅为总量的 0.08%),分散到整个 ECX 体系中的偶联剂分子要发挥其界面偶联作用,必须能自动向炸药颗粒表面迁移,这就要求偶联剂分子在结构上与炸药有较强的亲合性,且表面张力相匹配,但与粘结剂互溶性不能太好,以便从粘结剂中向炸药表面扩散,最终被吸附在炸药表面上。因此断口处炸药晶体表面的红外谱图既有偶联剂分子特征,也有粘结剂分子特征。

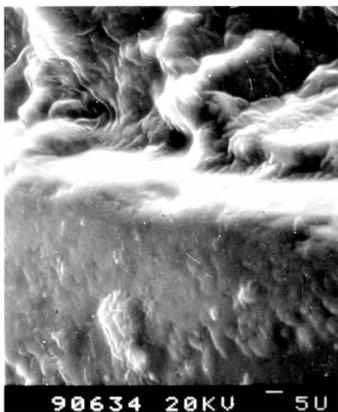


图 8 加 HDG 的药柱断口界面的 SEM 照片(3 000 倍,下部为 HMX 颗粒,上部为粘结剂)

Fig. 8 SEM on the section of PBX charge containing HDG (3 000 times enlarged photo, upper—HMX, below—binder)

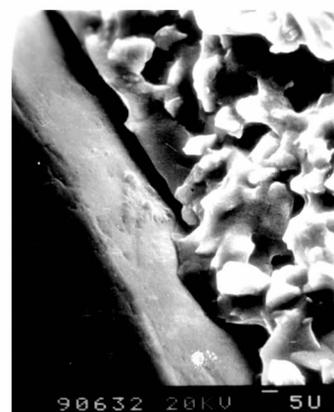


图 10 未加偶联剂的 HMX 断口界面的 SEM 照片(2 000 倍,左下方为 HMX 晶体,右上方为粘结剂)

Fig. 10 SEM on the section of PBX charge without coupling agent (2 000 times enlarged photo, left corner—HMX, right corner—binder)

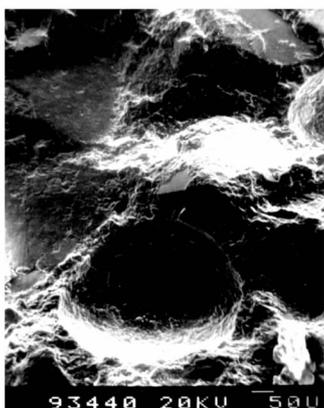


图 9 加 LY 药柱断口界面的 SEM 照片(150 倍,圆球形状的为 HMX)

Fig. 9 SEM on the section of PBX charge containing LY (150 times enlarged photo, spherical HMX particle)

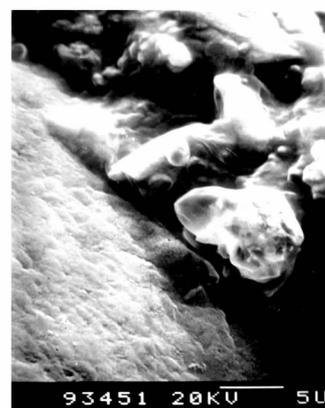


图 11 加钛酸酯药柱断口界面的 SEM 照片(2 500 倍,左下方为 HMX 晶体,右上方为粘结剂)

Fig. 11 SEM on the section of PBX charge containing titanate ester (2 500 times enlarged photo, left corner—HMX, right corner—binder)

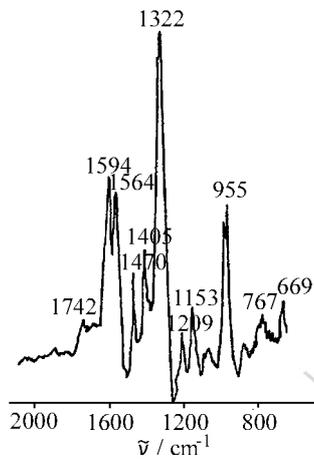


图 12 加 HDG 药柱断面表面处的红外谱图

Fig. 12 IR spectrum on the section of PBX charge containing HDG

4 结 论

分子中同时含有羟基和胺基的酰胺类偶联剂与 HMX 晶体表面有较强的亲合作用, 同时又能参加粘结剂交联反应, 可有效解决 ECX 界面“脱粘”问题, 明显改善 ECX 的力学性能。

致谢: 在此对马丽莲高级实验师及三二室三组的全体人员表示感谢。

参考文献:

- [1] Martin E C, Yee R Y. AD A146368.
- [2] Yee R Y. Present at 17th JANNAF combustion meeting, 1980, 2.
- [3] 松全才. PBX 力学性质对撞击感度的影响[J]. 爆炸与冲击, 1993, 10(3).
- [4] 黄辉. 新型钝感高能炸药探索[R]. 中物院科学基金报告, 1993.

Behavior of Coupling Agent in HMX-based Extrudable Cast Explosive

HUANG Hui, WANG Xiao-chuan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang, 621900, China)

Abstract: Similar to other polymer-bonded explosives (PBX), “debonding” appears in HMX-based extrudable cast explosive (ECX). In order to solve this problem, a small quantity of coupling agent could be added to improve the surface state of HMX crystal so as to strengthen its affinity to the binder. To evaluate the behavior of different coupling agents in HMX-based ECX, the charges were tensile tested and the section of tested samples were observed by using scanning electronic microscope (SEM) combined with FT-IR spectrum. The experimental results indicate that the interaction of the interface between HMX and hydroxy-terminated polymer is very weak, showing apparent debonding. Among the coupling agents tested, the amide containing both hydroxy- and amino-group shows a satisfied effect because of its high affinity to HMX crystal and taking part in the cross-link reaction of binder ingredients.

Key words: HMX; ECX; coupling agent