

文章编号: 1006-9941(2011)02-0138-04

聚氨酯原位结晶包覆 HMX 的研究

曾贵玉, 聂福德, 刘兰, 陈瑾, 黄辉

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为有效降低 HMX 的机械感度, 采用聚氨酯与 HMX 原位结晶的方法对 HMX 进行包覆改性处理。借助扫描电镜 (SEM)、激光粒度仪、X-射线衍射、机械感度测试等方法表征改性前后 HMX 的粒子形态、粒径、晶型、撞击感度和摩擦感度。结果表明, 原位结晶包覆处理后的 HMX 晶体质量得到明显改善, 晶体形貌更规整, 颗粒表面缺陷显著减少, β -晶型没有改变, 改性处理后 HMX 的撞击感度和摩擦感度分别从 90% 和 70% 降低到 12% 和 36%。原位结晶包覆法是一种能有效降低炸药机械感度的方法。

关键词: 物理化学; 含能材料; 降感; HMX; 原位结晶包覆

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.004

1 引言

目前, 大多数国家都要求武器采购要遵从钝感弹药 (IM) 的相关协议, 含能组分的安全性能无疑是满足 IM 要求的关键要素, 研制高能但低感的含能材料自然引起了大家的极大兴趣^[1-8]。对特定的含能材料, 其安全性能和能量水平本质上取决于分子结构, 但颗粒形貌、粒度及分布、缺陷等结构参数也会对感度和能量产生不同程度的影响, 因此, 设计和改进产品制造过程、提高含能材料晶体质量, 使产品满足安全性能和能量的要求对研制 IM 极为重要^[2-4]。

环四亚甲基四硝铵 (HMX) 是军事应用中使用最广泛的猛炸药之一, 它具有较高的爆速和爆压, 从而使相应弹药具有较高的能量性能。但 HMX 的机械感度较高, 不能满足 IM 的要求, 影响了其应用领域, 需采取适宜方法降低其机械感度。研究表明, 利用重结晶原理, 通过控制含能晶体的成核和生长过程动力学行为, 可改善含能晶体质量、降低机械感度或冲击波感度。如 Duverneuil 等人^[7]研究了 HMX 在 DMSO 和环己酮中的结晶过程, 认为以环己酮为溶剂时, HMX 晶体的生长受到扩散过程的制约, 得到的晶体多数是球形, 且有孪晶产生; 以 DMSO 作溶剂时, 晶体生长则取决于生长单元转变为晶体结构的过程。Kröber 等人^[4]采用冷却结

晶方式使 HMX 从不同溶剂中重结晶, 通过改变结晶参数, 如搅拌器类型和速率、开始成核时的冷却速率和过饱和度, 改进了产品质量, 得到了晶体密度较高的 HMX 产品, 其冲击波起爆压力从 4 GPa 增加到 6 GPa, 冲击波感度得到明显改善。也可采用其它方法对 HMX 降感, 如孙杰等人^[5]采用声化学合成方法, 使 HMX 颗粒表面原位生成 TATB, 以降低复合物机械感度, 当超细 TATB 含量为 5% 时, 复合物撞击感度降到 60%。徐瑞娟等人^[6]通过表面改性处理得到了球形化 HMX 颗粒, 但机械感度和静电感度未得到明显改变。本研究将原位结晶与包覆技术相结合, 在控制 HMX 晶体质量的同时使少量聚合物包覆在 HMX 颗粒的表面, 使 HMX 的撞击感度和摩擦感度显著降低。

2 实验部分

2.1 原料

HMX, 工业品, 平均粒度 25.6 μm ; 聚丙二醇, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 1,4-丁二醇, 分析纯, 天津科密欧化学试剂开发中心; 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 化学纯, 南京中安化工有限公司; 二甲基亚砜 (DMSO), 分析纯, 成都联合化工试剂研究所。

2.2 样品制备

将 HMX、DMSO、聚丙二醇和 1,4-丁二醇按一定比例混合, 加热至 90 $^{\circ}\text{C}$ 全溶并在真空条件下脱除体系中的水分, 然后加入 MDI, 于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下聚合反应 4 h; 再通过降温、加稀释剂等措施使 HMX 结晶析出, 通过控制晶体成核和生长速率, 得到聚氨酯薄层包覆的、具有一定粒径

收稿日期: 2010-06-28; 修回日期: 2010-10-04

基金项目: 中国工程物理研究院重大基金 (2009A0302017)

作者简介: 曾贵玉 (1969-), 男, 博士, 主要从事含能材料配方研制及含能材料微纳化技术与性能研究。e-mail: guiyuzeng@126.com

和形貌的 HMX 晶体。过滤、水洗 3 次后于 80 °C 下真空干燥,得到改性 HMX 产品 DSHMX-0811 和 DSHMX-0902,两个改性样品是在不同结晶条件下得到的。

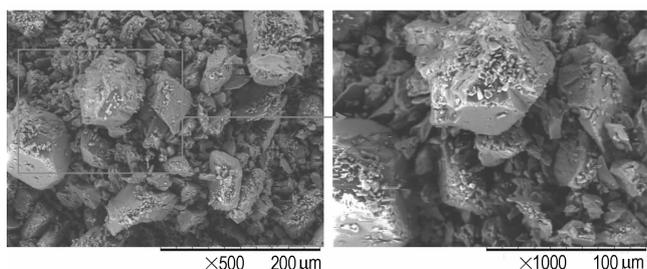
2.3 表征方法

样品形貌及颗粒大小采用 TM-1000 型扫描电镜 (SEM) 观察; 样品颗粒体积粒径及分布用激光粒度仪测试; HMX 晶型采用 XRD 表征; 撞击感度按 GJB772A - 1997 方法 601.1 撞击感度 爆炸概率法之规定进行测试, 落锤质量 (10 ± 0.01) kg、高度 (250 ± 1) mm、样品质量 (50 ± 1) mg, 置信水平 95%; 摩擦感度按标准 GJB772A - 1997 方法 602.1 摩擦感度爆炸概率法进行测试, 摆锤质量 (1.5 ± 0.01) kg、摆角 (90 ± 1)°、药量 (20 ± 1) mg。

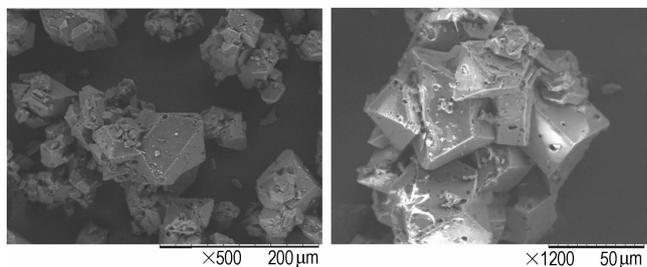
3 结果与讨论

3.1 改性 HMX 的颗粒形貌

改性处理前后 HMX 颗粒的 SEM 照片如图 1 所示。

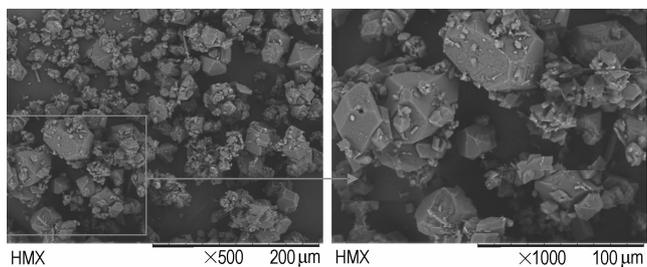


a. original HMX (left: 500 times, right: 1000 times)



b. DSHMX-0811

(crystallization slowly, left: 500 times, right: 1000 times)



c. DSHMX-0902

(crystallization quickly, left: 500 times, right: 1000 times)

图 1 改性处理前后 HMX 颗粒的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of HMX particles before and after modified

从图 1 可以看出,原始 HMX 粒子大小不均匀,颗粒形状不规则,晶体品质差,颗粒表面不平整,存在大量凹坑;改性 HMX 样品粒子大小较原始样品均匀,结晶较完整、晶体特征明显,晶体表面较光滑,仅存在少量孔洞,这有利于减少热点的生长、降低机械感度;两个改性样品的颗粒特征也存在差异,与 DSHMX-0811 样品相比,DSHMX-0902 颗粒的晶体品质较差,晶体形貌不规则,颗粒大小分布更宽,且大粒子表面粘附着较多的小粒子,这使样品在受到外界摩擦刺激时会产生较多的起爆热点。

3.2 改性 HMX 的粒度

三种 HMX 样品的粒度见表 1。从表 1 可知,原始样品 HMX-0800 的平均粒径为 25.59 µm,90% 粒子分布在 50 µm 以下;原位结晶处理后,两个改性 HMX 样品的平均粒径分别增大到 34.41 µm 和 37.13 µm, D90 分别增至 67.69 µm 和 66.26 µm;与 DSHMX-0902 相比,DSHMX-0811 的粒径分布更窄一些,这与 SEM 观测结果相一致。

表 1 三种 HMX 样品的粒度

Table 1 Particle size of three HMX samples

samples	mean size/µm	D ₁₀ /µm	D ₅₀ /µm	D ₉₀ /µm
HMX-0800	25.59	6.42	22.26	49.17
DSHMX-0811	37.13	11.96	34.04	66.26
DSHMX-0902	34.41	7.89	29.32	67.69

3.3 改性 HMX 的晶体结构

改性处理前后 HMX 的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 可见,HMX 的改性处理过程并未引起 HMX 的晶型发生转变,处理后 HMX 样品的晶型仍为 β 型。

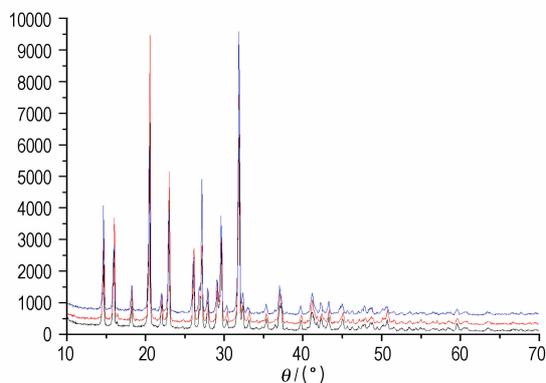


图 2 三种 HMX 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD curve of three HMX samples

3.4 改性 HMX 的机械感度

对改性处理前后 HMX 的机械感度进行测试, 结果见表 2。为比较原位结晶包覆 (DSHMX-0811 和 DSHMX-0902) 对 HMX 机械感度的影响, 表中同时给出了溶剂挥发包覆 (HMX-0804) 和结晶包覆 (DSHMX-0904) 样品的机械感度。溶剂挥发包覆是指将聚氨酯与 HMX 在一定溶剂体系中充分混合均匀, 再通过加热和抽真空, 使溶剂挥发, 聚氨酯析出包覆在 HMX 颗粒表面; 结晶包覆是指将聚氨酯与 HMX 一起溶于 DMSO, 再降温、滴加非溶剂, 使聚氨酯和 HMX 析出, 实现改性目的。

表 2 改性处理前后 HMX 的机械感度

Table 2 The mechanical sensitivity of HMX samples

sample	preparation method	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
HMX-0800	original HMX	90	70
DSHMX-0811	in-situ crystallization coating sample	12	36
DSHMX-0902	in-situ crystallization coating sample	12	64
HMX-0804	solvent volatilization coating sample	88	80
DSHMX-0904	crystallization coating sample	80	52

机械感度测试结果表明, 原位结晶包覆处理后 HMX (DSHMX-0811, DSHMX-0902) 的机械感度显著降低, 特别是撞击感度从 90% 降低到了 12%, 摩擦感度降低程度不如撞击感度明显, 但也可降低到 36%。在相同比例下, 溶剂挥发包覆法 (HMX-0804) 和结晶包覆法 (DSHMX-0904) 未能使 HMX 的机械感度明显降低。外界机械作用对 HMX 样品感度的影响可分析如下: (1) 撞击感度: 撞击感度很大程度上取决于样品中微气泡的大小和数量。从 SEM 图片可知, 原始 HMX 样品粒子存在大量凹坑等缺陷, 这些区域包含了大量的微气泡, 它们在外界作用下会发生绝热压缩, 形成大量热点, 因此机械感度较高。原位结晶包覆 HMX 样品的晶体质量得到显著提高, 晶型完整, 样品中包含的气泡较少, 外界撞击作用下产生的热点数量较少, 撞击感度降低。(2) 摩擦感度: 摩擦作用下, HMX 粒子不仅会发生晶粒间的相对运动, 而且晶粒会沿着弱晶面产生裂纹和错动, 晶粒间运动和晶粒内部错动都会导致摩擦生热, 摩擦感度很大程度上依赖于样品中可引起摩擦生热的结构因素。原始 HMX 颗粒缺陷多、

晶粒内部弱晶面多, 外界作用下晶粒内部弱晶面处容易发生裂纹和塑性错动, 产生的热量多, 形成的热点多, 摩擦感度高。原位结晶改性 HMX 晶体完整、规则, 晶粒内部弱晶面少, 外界机械作用下不易发生弱晶面处的裂纹和塑性错动, 产生的热点数量少, 摩擦感度降低, 因此 DSHMX-0811 具有比 DSHMX-0902 更低的摩擦感度。

4 结论

(1) 采用原位结晶包覆法对 HMX 进行改性处理, 可使 HMX 的晶体质量得到明显改善, 结晶完整、晶体规则、晶面较光滑, 颗粒表面缺陷显著减少, 粒径增大, 同时改性处理过程并不影响 HMX 的晶型;

(2) 原位结晶改性处理得到的 HMX 撞击感度和摩擦感度大幅度下降, 原位结晶包覆法是一种能有效降低炸药机械感度的有效途径, 有望实现高能炸药的高效降感。

参考文献:

- [1] Lochert Ian J, Franson Mark D, Hamshire Brian L. Reduced Sensitivity RDX (RS-RDX) Part I: Literature Review and DSTO Evaluation[R]. DSTO-TR-1447, 2003.
- [2] AEDM Vander Heijden. Crystallization and characterization of energetic materials[C] // Trends in Chemical Engineering, Research Trends, Poojopura, India, 1998.
- [3] Meulenbrugge J J, Van der Steen AC, Van der Heijden AEDM. Crystallization of energetic materials: the effect on stability, sensitivity and processing properties[C] // Proc of the Int. Sym. on Energetic Materials, Technol, Phoenix, 1995.
- [4] Hartmut Kröber, Ulrich Teipel. Crystallization of insensitive HMX particles[C] // Proc 38th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2007, P144.
- [5] 孙杰, 黄辉, 张勇, 等. TATB 原位包覆 HMX 的研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 330-332.
SUN Jie, HUANG Hui, ZHANG Yong, ZHENG Ming-xia, LIU Jun-ling. In-situ Coating of TATB on HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 330-332.
- [6] 徐瑞娟, 康彬, 黄辉, 等. 球形化 HMX 颗粒的晶体品质与性能[J]. 含能材料, 2008, 16(02): 149-152.
XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, et al. Crystal quality and properties of spherical HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(02): 149-152.
- [7] Duverneuil P, Hiquily N, Laguerie C, et al. A comparison of the effects of some solvents on the growth of HMX (octogene) crystals from solutions. *Proc Tech Proc* 6, 525-528, 1989.
- [8] 黄亨建, 杨攀, 黄辉, 等. 原位聚合包覆 HMX 的研究[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 40-43.
HUANG Heng-jian, YANG Pan, HUANG Hui, et al. Study on HMX Coated by In-Situ Polymerization[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 40-43.

In-situ Crystallization Coating HMX by Polyurethane

ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Lan, CHEN Jin, HUANG Hui

(Institute of chemical materials, China Academy Engineering Physics, Mianyang, Sichuan, 621900)

Abstract: In order to reduce the mechanical sensitivity of HMX efficiently, polyurethane in-situ crystallization coating method was used to modify HMX. The particle morphology, particle size, crystal type, impact sensitivity and friction sensitivity of original HMX and modified HMX were characterized by scan electric microscopy (SEM), laser light scattering sizer, X-ray diffraction (XRD) and mechanical sensitivity test. The results show that the crystal quality of modified HMX has been improved significantly, crystal shape is more orbicular and particle surface has less defects compared with the original HMX sample. The crystal type of modified HMX is β which is the same as that of original HMX. The impact sensitivity and friction sensitivity of modified HMX reduce from 90% and 70% of original HMX to 12% and 36% respectively which indicates in-situ crystallization coating method is an efficient means of decreasing the mechanical sensitivity of HMX.

Key words: physical chemistry; energetic materials; decreasing sensitivity; HMX; in-situ crystallization coating

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.004



中国化学会第五届全国化学推进剂学术交流会通知

由中国化学会主办的中国化学会第五届全国化学推进剂学术交流会将于 2011 年 9 月上旬在大连举行。本届会议由中国科学院大连化学物理研究所承办。

本届会议的主题是：**高能燃料科学与技术**。

征文范围：

- 1、化学推进剂的研究进展与发展前景；
- 2、推进剂配方研制技术,包括绿色化学推进剂、凝胶/膏体推进剂、高能/吸热型/高密度碳氢燃料、氟胺类推进剂、高氮材料、高能富燃料推进剂、高能量密度物质,等等；
- 3、推进剂的分析测试、发动机推进技术及催化剂技术、理论计算；
- 4、推进剂安全防护、毒理及病理研究、污染控制与三废处理等。

征文要求：

- 1、论文观点明确,数据真实,文字精练、流畅,图表清晰,未在国内外公开刊物和全国性学术会议上发表过；
- 2、文责自负,论文应不涉密；
- 3、论文模板及编排规则可在会议网站下载；
- 4、论文通过会议网站在线投稿,根据在线投稿的说明,选择稿件主题与投稿类别；
- 5、征文截止时间为 2011 年 6 月 30 日。

会议主席：李俊贤

副主席：张涛、方智

会务组联系方式：秘书长：王晓东、丛昱 地址：大连市中山路 457 号 邮编：116023

电话/传真：0411-84379680-9676/84685940 E-mail: nccp5@dicp.ac.cn

http://www.5nccp.dicp.ac.cn