

文章编号: 1006-9941(2006)03-0171-03

CL-20 炸药的包覆钝感研究

陈鲁英, 赵省向, 杨培进, 衡淑云, 李 巍, 黄小梧

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 通过 CL-20 炸药和常用高聚物的溶解性实验, 选择了合适的溶剂和高聚物粘结剂, 用溶液水悬浮法对 CL-20 炸药进行了包覆并测试了感度。结果表明, 用高聚物粘结剂 Estane 和石墨 G 组成的“Estane-G”复合钝感剂包覆 CL-20 炸药后, 可明显降低 CL-20 的机械感度; 5 s 爆发点试验表明, 包覆不影响 CL-20 的热感度; 用 20% 的粒径小于 1 μm 的 TATB 也可显著降低 CL-20 的机械感度。

关键词: 应用化学; CL-20; 溶解性; 钝感

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)是一种高能量密度材料, 自 1987 年问世以来, 就以高爆炸能量的显著特点, 受到世界各国的普遍重视。据报道^[1-7], CL-20 的爆炸能量比 HMX 高 8% ~ 14%, 在高能混合炸药配方中用 CL-20 代替 HMX, 爆速可提高 5% ~ 10%。圆筒试验及钽板加速试验中, 加速金属的动能输出提高 14%。但感度测试表明, CL-20 机械感度明显高于 HMX, 因此, 必须采用一定钝感方法降低 CL-20 炸药机械感度以提高炸药的安全性。本实验在测试 CL-20 炸药机械感度和热感度的基础上, 结合水悬浮法包覆钝感工艺特点, 选择高聚物与钝感剂组成的非含能材料复合体系对 CL-20 炸药进行包覆, 有效降低了 CL-20 炸药的感度。同时也研究了不敏感含能材料 TATB 对 CL-20 炸药的钝感作用。

2 CL-20 包覆钝感研究

2.1 水悬浮包覆工艺

采用溶液水悬浮蒸发法进行样品制备。

在装有搅拌、加热和蒸馏装置的混合容器中, 加入水和单质高能炸药, 搅拌形成水浆液并加热, 将配制好的粘结剂、钝感剂(复合体系)溶液按一定流速, 滴加到搅拌着的适宜温度的水浆中, 边加入溶液, 边蒸发溶剂。当全部溶液滴加完后, 再升温并减压, 以便去掉残余溶剂。将悬浮液冷却, 进行洗涤、过滤、干燥和筛选,

即可得到包覆好的样品。

按照水悬浮包覆工艺, 所选用的粘结剂必须能够溶解在溶剂中制成溶液, 而且溶剂不能与水互溶, 不溶解被包覆的 CL-20 炸药, 所以在工艺研究中必须先进行 CL-20 的溶剂和粘结剂的选择实验。

2.2 CL-20 溶剂的选择性实验

CL-20 易溶于含羰基(C=O)的溶剂(如酯、酮、酰胺), 故开展了丙酮、乙酸乙酯、正丁醛等十余种溶剂对 CL-20 炸药的溶解性实验, 结果列入表 1。1 g CL-20 样品, 10 ml 溶剂, 实验在试管中进行。

表 1 的结果表明, CL-20 在丙酮、氯丁烷、三氯甲烷、乙酸乙酯及正丁醛中溶解度较大, 在其余的溶剂中溶解度较小。从溶剂的偶极矩看, 丙酮与正丁醛的偶极矩较大, 溶剂的极性较强, 对 CL-20 的溶解度也较大; 而乙酸乙酯和 1,2-二氯乙烷的偶极矩相近, 但对 CL-20 溶解度却相差较大。溶剂的偶极矩特性与其对溶质的溶解度没有表现出必然的规律性联系。溶解度的大小主要由溶剂和溶质的化学组成和官能团性质决定, 同一溶剂的溶解作用会随溶质不同而有明显差别, 在常温下 CL-20 溶解于乙酸乙酯、三氯甲烷、苯、正丁醛, 而 RDX、HMX 不溶于这些溶剂。根据水悬浮法的工艺特点, 选择 1,2-二氯乙烷、石油醚等作为粘结剂的溶剂较为合适。

因为包覆过程是在水中通过溶剂的蒸发完成的, 因此选择溶剂时要考虑溶剂的沸点, 综合考虑认为, 沸点范围最好为 60 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 。表 2 列出了一些溶剂的沸点, 从表 1 和表 2 综合看, 对 CL-20 溶解性小的 1,2-二氯乙烷、石油醚、航空汽油及异丙醚的沸点都适合于 CL-20 的包覆工艺。

收稿日期: 2005-09-07; 修回日期: 2006-02-20

基金项目: 兵器集团装备预先研究项目(404060204)

作者简介: 陈鲁英(1953-), 女, 高级工程师, 主要从事混合炸药技术及工艺研究。

表1 CL-20在常用溶剂中的溶解性(常温)

Table 1 The solubility of CL-20 in common solvents (at room temperature)

solvent	dipolenoment solubility /Debye	solubility /%	solvent	dipolenoment solubility /Debye	solubility /%
acetone	2.69	>5	isopropyl ether	1.22	0.28
normal aldehyde	2.45	>5	trichloromethane	1.15	2.82
chlorobutane	1.90	0.49	ariation gasoline	1	0
ethyl acetate	1.88	>5	benzene	0	0.89
1,2-dichloroethane	1.86	0.10	petroleum ether	/	0.10

表2 溶剂的沸点

Table 2 Boiling point of solvents

solvents	boiling point / °C	solvents	boiling point / °C
acetone	56	cyclohexane	81
trichloromethane	61	formic acid	81
isopropyl ether	68	cydohexene	83
normal aldehyde	75	1,2-dichloroethane	84
carbon tetrachloride	77	ariation gasoline	90 ~ 100
chlorobutane	78	nitrotoluane	101
ethylacetate	78	peterleum ether	60 ~ 90
benzene	80		

2.3 粘结剂的选择

在高聚物粘结炸药的研制中,使用性能优良的粘结剂对提高炸药的综合性能起着重要作用,例如国内在炸药中使用的BA共聚物、氟橡胶等;美国在炸药中使用的Kel-F, Estane, KratonG等高聚物,使炸药保持有较高的爆炸能量,同时具有优良的安全性,因此得到广泛应用。在对CL-20炸药进行包覆研究时,也首选这些高聚物为粘结剂。表3列出了常用高聚物在溶剂中的溶解性试验结果。结果表明,对CL-20溶解度较小的1,2-二氯乙烷可作为Estane、BA、PIB和PBD等常用高聚物的溶剂,也能够适应工艺需要。根据表3的结果,本实验选用BA和Estane高聚物为粘结剂。

3 结果及讨论

3.1 高聚物与钝感剂复合体系的钝感结果

以BA和Estane高聚物为粘结剂,以石墨为钝感剂,对RDX、HMX、CL-20进行包覆得到几种不同配方的高聚物粘结炸药,并对其感度进行测试,结果见表4。撞击感度(10 kg, 25 cm)和摩擦感度(3.92 MPa, 90°)测试分别按GJB772A-97 601.1和602.1方法进行。

从表4可以看出,“BA-G”复合体系对RDX具有明显的钝感效果,但对CL-20的钝感效果并不十分明显。试验还表明,单独使用Estane粘结HMX或CL-20时,其感度依然很高;但当采用“Estane-G”复合体系

粘结钝感时,HMX或CL-20感度降低十分明显,钝感效果显著。5 s爆发点试验表明,CL-20包覆后热感度变化不大,所以包覆钝感仅仅是对机械感度的钝感,基本不影响热感度。

表3 高聚物的溶解性试验结果

Table 3 The solubility test of polymer binders

solvents	BA	FB	PIB	TEP	EP35	Estane	PBD
ethylacetate	+	+	×	×	×	+	×
peterleum ether	×	×	*	*	*	×	×
1,2-dichloroethane	+	×	+	×	×	+	+
trichloromethane	+	×	+	×	×		×
isopropyl ether	×	×	+	×	×	×	×
ariation gasoline	×	×	+	*	*	×	+

Note: + soluble, × insoluble, * soluble in heating and agitating.

表4 不同炸药配方的感度试验结果

Table 4 The impact sensitivity test results of explosive formulas

formulas	impact sensitivity / %	friction sensitivity / %	temperature of explosion in 5 s / °C
RDX/BA/G	96.5/3.0/0.5	24	20
CL-20/BA/G	96.5/3.0/0.5	100	100
HMX/Estane	96.5/3.5	72	96
HMX/Estane/G	95.5/3.5/1.0	0	0
CL-20/Estane	95.8/4.2	100	96
CL-20/Estane/G	94.8/4.2/1.0	8	24
CL-20		100	100

3.2 包覆工艺对钝感效果的影响

CL-20炸药的晶体形态是直接影响其机械感度的重要因素,它的特性落高(H_{50})值随着晶形的不同而变化^[8],变化范围为8.1~26.9 cm,变化的幅度较大,当晶型类似平行四边形、颗粒均匀碎晶少时,其感度较低;反之晶形为细针状、颗粒细小时,感度偏高。本文所采用的CL-20样品的晶型类似平行四边形,颗粒较均匀,图1、图2分别为未包覆和经Estane-G包覆的CL-20的颗粒扫描电镜照片。表5给出了不同包覆工艺条件下制备的样品的感度测试结果。特性落高的测试采用GJB772A-97 601.2方法(5 kg, 50 mg)。

比较图1和图2可以发现,用Estane-G作粘结剂包覆质量好,颗粒较光滑,结晶上的尖锐棱角在粘结剂的良好包覆下隐没,加上石墨在炸药受到外力作用下的润滑效果,使得炸药的感度显著降低。

由表5可见,两种工艺条件所制备包覆样品的钝感效果差别较大。这两种工艺的区别主要是包覆造粒时加入“Estane-G”的顺序不同。由此可见,造粒工艺影响包覆质量,进而影响配方的安全性。因此,优良的钝感材料必须采用合理的工艺过程,才能充分发挥包

覆钝感功能,提高炸药的安全性。

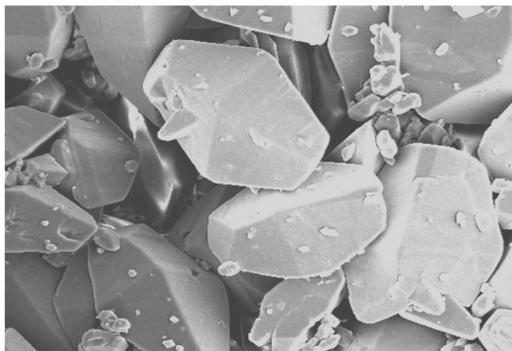


图 1 未包覆的 CL-20 晶体 500x

Fig. 1 Crystal of CL-20 uncoated, 500x

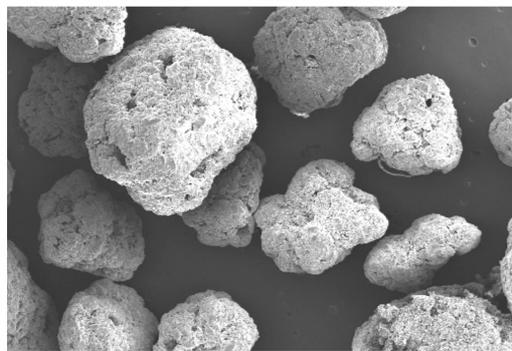


图 2 包覆后的 CL-20 颗粒 30x

Fig. 2 Crystal of CL-20 coated, 30x

表 5 包覆工艺对感度的影响

Table 5 The effect of coating methods on impact sensitivity

formulas	coating technology	H_{50} /cm	standard deviation
CL-20	-	18.6	0.19
CL-20/Estane/G 97/2/1	Technology A	63.1	0.37
CL-20/Estane/G 97/2/1	Technology B	38.0	0.14

3.3 TATB 的钝感结果

单质炸药 TATB 是一种典型的不敏感含能材料,在混合炸药中常用作钝感剂^[9]。为了与粘结剂包覆效果比较,采用 TATB 对 CL-20 进行了钝感研究。通过改变 TATB 的含量及颗粒度,对其配方的机械感度进行了测试,结果见表 6。从表中数据可见,TATB 颗粒度的大小对高聚物粘结炸药钝感作用影响较大,当 TATB 颗粒度较大时,钝感作用并不明显;当 TATB 颗粒度小于 1 μm 时,其钝感作用较为显著,但其用量较大,也会降低配方的爆炸能量。

4 结 论

采用“Estane-G”复合体系,能显著降低 CL-20 炸

药的机械感度,但不影响热感度,在采用同样复合体系时,优化造型粉包覆工艺条件,可更有效降低 CL-20 配方感度。单质炸药的钝感作用对高聚物、钝感剂以及它们的混合体系具有选择性,TATB 颗粒度小于 1 μm 、含量为 20% 时能够降低 CL-20 炸药的机械感度。

表 6 TATB 对 CL-20 的钝感试验结果

Table 6 The desensitization test of CL-20 with TATB

CL-20/TATB	CL-20 particle size/ μm	TATB particle size/ μm	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
100/0	-	-	100	100
80/20	10	18	100	100
80/20	43	12.9	100	52
80/20	136	18	80	100
80/20	136	0.7	24	12

参考文献:

- [1] Golfier M, Graindorge H, Longevialle Y, et al. New energetic molecules and their applications in energetic materials [A]. Proceedings of 29th International Conference of ICT [C], Karlsruhe, 1998. V3 - 1 ~ 3 - 18.
- [2] Pavla Vavra. Procedure for selection of molecular structures of explosives having performance [A]. Proceedings of 30th International Conference of ICT [C], Karlsruhe, 1999. P49 - 1 ~ 49 - 4.
- [3] Bircher H R, Mader P, Mathiee J. Properties of CL-20 based high explosives [A]. Proceedings of 29th International Conference of ICT [C], Karlsruhe, 1998. P 94 - 1 ~ 94 - 14.
- [4] Braithwaite P C, Hatch R L, Lee K, et al. Development of high performance CL-20 explosives formulation [A]. Proceeding of 29th International Conference of ICT [C], Karlsruhe, 1998. V4 - 1 ~ 4 - 7.
- [5] 陈鲁英, 杨培进, 张林军, 等. CL-20 炸药性能研究 [J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 65 - 67.
CHEN Lu-ying, YNAG Pei-jin, ZHANG Lin-jun, et al. Study of the performance explosive CL-20 [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2003, 26(3): 65 - 67.
- [6] Mark J Mezger, Steve M Nicolich, Donald A Jr Geiss, et al. Performance and hazard characterization of CL-20 of formulations [A]. Proceeding of 29th International Conference of ICT [C], Karlsruhe, 1999. V4 - 1 ~ 4 - 14.
- [7] Simpson R L, Urtiew P A, Omellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 1997, 22: 249 - 255.
- [8] 金韶华, 于昭兴, 刘进全, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的机械撞击感度 [J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 17 - 19.
JIN Shao-hua, YU Zhao-xing, LIU Jin-quan, et al. Impact sensitivity hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2004, 27(2): 17 - 19.
- [9] 徐容, 田野, 刘春. TATB 对 CL-20 的钝感研究 [A]. 2002 年火炸药技术及钝感弹药学术研讨会论文集 [C], 珠海, 2002. 11.
XU Rong, TIAN Ye, LIU Chun, et al. Study on insensitive technology on CL-20 [A]. Proceedings of Symposium on Propellants, Explosives and Insensitive Munitions [C], Zhuhai, 2002. 11. (下转 199 页)

Numerical Simulation of Detonation in Condensed Explosives by Using an Improved Eulerian Method

ZHANG Bo¹, YU Ming²

(1. Branch No. 25 of Group 96411, Baoji 721006, China;

2. Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract: An improved Eulerian method is constructed to numerically simulate the detonation course in the condensed explosives. The ignition and growth model by Lee-Tarver is used in the chemistry reaction law of explosives. The model has the following assumptions that the mixing materials are composed of the unreacted explosives and reacted products in the chemistry reaction zone, 1) have the addition of the volumes; 2) arrive at the equilibrium state about dynamics and 3) arrive at the nonequilibrium state about thermodynamics. On the basis of three assumptions, first of all, Euler equations are adopted to describe the flow motion of the mixing materials, and then the physical parameters of each material constituent, such as fraction mass, fraction volume and fraction total energy, are described through an additional set of equations. Moreover, the pressure equation about the mixing materials is coupled to the above equations, and the obtained equations of fluid flow are discretized and solved by a finite volume algorithm with high resolution and high precision. From some representative examples about unsteady detonation, the key characteristics of initiation and propagation of detonation course, such as Von Neumann spike pressure and reaction zone width can be correctly predicted by this method. The results show that the method to numerically simulate the detonation course in the condensed explosives is reasonable.

Key words: explosion mechanics; condensed explosive; detonation; ignition and growth model; energy equation of material constituent; Euler equation

(上接 173 页)

The Coating and Desensitization of CL-20

CHEN Lu-ying, ZHAO Sheng-xiang, YANG Pei-jin, HENG Shu-yun, LI Wei, HUANG Xiao-wu

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The solubility of CL-20 and a number of polymer binders were investigated, and suitable solvents and polymer binders were selected for coating and desensitization of CL-20 with water-suspension coating method. The impact and friction sensitivity test results indicate that the "Estane-G" composite consisting of polymer Estane and graphite, and 20% TATB with small particle size (less than 1 μm) in the compositions is effective on coating and desensitization of CL-20, and the explosion temperature test results indicate that the coating do not affect the thermal sensitivity of CL-20.

Key words: applied chemistry; CL-20; solubility; desensitization



关于 2006 年《钝感弹药研究论文专辑》的征稿启事

高能钝(低)感弹药一直以来是含能材料领域研究重点之一,为促进高能钝(低)感弹药在火炸药、推进剂等领域的应用研究,本刊将于 2006 年 10 月(第 5 期)组织出版《钝感弹药研究论文专辑》。专辑内容涉及高能钝(低)感弹药的合成、配方、性能测试与表征、工艺与相关技术研究及其应用和发展方向。

欢迎科研工作者来稿,来稿请注明“钝感弹药研究论文专辑”。