

doi: 10.7690/bgzdh.2020.06.020

水悬浮包覆造粒下含能黏结剂在 PBX 炸药中的应用

余咸早¹, 丁涛¹, 阎鹏¹, 余推波²

- (1. 甘肃银光化学工业集团有限公司含能材料分公司, 甘肃 白银 730900;
2. 甘肃银光化学工业集团有限公司聚银公司, 甘肃 白银 730900)

摘要: 为获得更高能量的压装混合炸药, 采用含能黏结剂在水悬浮造粒方法下包覆 HMX 制备 PBX 炸药, 对制备出 PBX 炸药的能量与机械感度性能进行研究。结果表明, 同等配比情况下, 使用含能黏结剂比使用惰性黏结剂制备的 PBX 炸药能量明显提高。与以聚氨酯热塑性弹性体(Estane)制备的 LX-14II 相比, 以 GAP 基 ETPE 制备的 JO-13 爆速增加 109 m/s、爆热增加 226 kJ/kg(提高 4.2%); 以 BAMO/AMMO 基 ETPE 制备的 JO-X 爆速增加 182 m/s、爆热增加 318 kJ/kg(提高 5.9%), 在能量提高的同时, 机械感度有所增大。

关键词: 物理化学; HMX; PBX; 含能黏结剂; 爆速; 爆热; 机械感度

中图分类号: TJ55 **文献标志码:** A

Application of Energetic Adhesive in PBX Explosive Under Water Suspension Coating Granulation

Yu Xianhan¹, Ding Tao¹, Yan Peng¹, Yu Tuibo²

- (1. Energetic Materials Branch, Gansu Yinguang Chemical Industries Group Co., Ltd., Baiyin 730900, China;
2. Juyin Company, Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

Abstract: In order to obtain a higher energy of the pressure packed composite explosive, the PBX explosive was prepared by coating HMX with energetic adhesive in the water suspension granulation method. The energy and mechanical sensitivity properties of the PBX explosive were studied. The results show that the energy of PBX explosive is significantly higher when using energetic binder than inert binder. Compared with LX-14II prepared by polyurethane thermoplastic elastomer (Estane), JO-13 prepared by gap based ETPE increased the detonation speed by 109 m/s and the detonation heat by 226 kJ/kg (increased by 4.2%); JO-X prepared by BAMO/AMMO based ETPE increased the detonation speed by 182 m/s and the detonation heat by 318 kJ/kg (increased by 5.9%), At the same time, the mechanical sensitivity increases with the increase of energy.

Keywords: physical chemistry; HMX; PBX; energetic adhesive; detonation velocity; detonation heat; mechanic sensitivity

0 引言

现代武器弹药的发展对火炸药提出了更高的要求, 促进了火炸药科技的发展, 而性能优良的新型火炸药又会促进现代武器性能的提高。高能单质炸药(TNT 除外)机械感度高、熔点高, 难以压制成型, 给使用带来困难。为改善单质炸药的成型性能和感度, 通常制成混合炸药, 即加入黏结剂制成型粉, 然后压制不同形状的药柱来应用。该方法改善了炸药的成型性能和机械感度, 但炸药的能量也随之降低。为尽量减少能量损失, 科研人员对含能黏结剂及其在炸药上的应用展开研究。采用含能聚合物作黏结剂成为目前火炸药发展的趋势, 受到了世界各国的广泛重视^[1-2]。

作为混合炸药配方中关键原材料之一, 黏结剂

在提高混合炸药成型性能、能量释放等方面起着关键作用。许多国家都在积极努力尝试在黏结剂、增塑剂中加入含能基团, 以提高能量, 主要方法是将含能基团引入惰性黏结剂或增塑剂分子上, 形成新的含能黏结剂或含能增塑剂。研究较多的是将硝基(—NO₂)、硝酸酯基(—ONO₂)、硝胺基(—NNO₂)、叠氮基(—N₃)、二氟氨基(—NF₂)等含能基团引入到聚醚预聚体中, 其中叠氮基(—N₃)最受青睐。N₃能量高, 每摩尔 N₃ 分子能提供约 341~398 kJ 的正生成热^[3-4]。聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、3,3-双(叠氮甲基)氧丁环与 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环共聚物(BAMO/AMMO)便是这类含能有机叠氮化合物(用作含能增塑剂), 而以其为基合成的热塑性弹性体, 即相应的是以 GAP 为基的热塑性弹性体

收稿日期: 2020-01-16; 修回日期: 2020-02-20

作者简介: 余咸早(1961—), 男, 江西人, 学士, 研究员级高级工程师, 从事炸药制造工艺研究。E-mail: yxh79321@163.com。

(GAP-ETPE)、以 BAMO/AMMO 为基的热塑性弹性体(BAMO/AMMO-ETPE)含能黏结剂^[5]。

笔者通过在水悬浮溶液造粒法下制备以不同黏结剂包覆 HMX 得到的 PBX 炸药,如惰性黏结剂聚氨酯热塑性弹性体(Estane)包覆 HMX 而得的 LX-14 II,含能黏结剂 GAP-ETPE 包覆 HMX 而得的 JO-13 及含能黏结剂 BAMO/AMMO-ETPE 包覆 HMX 而得的 JO-X 炸药。采用炸药爆炸性能测试方法测试所制备不同 PBX 炸药的爆速、爆热及机械敏感度,研究不同含能黏结剂对 PBX 炸药能量和机械敏感度影响规律,为开发高毁伤效应的炸药提供可选方法与途径。

1 实验

1.1 原料与仪器

原料: HMX, 粒度 1 类、2 类, 甘肃银光化学工业集团有限公司; GAP(聚叠氮缩水甘油醚), 数均分子量 4 000 g/mol, 羟值 28.90 mgKOH/g, 黎明化工研究院; GAP-ETPE(GAP 基热塑性弹性体), 含量 70%, 数均分子量, 31 492 g/mol, 北京理工大学; BAMO/AMMO-ETPE, 分子量 13 200 g/mol, 密度 1.12 g/cm³, 北京理工大学。

仪器: 不定时序爆速仪, 型号 MP, 江西东华计量研究所; 爆热量热计, 四川省科学城海天实业总公司; 撞击感度立式落锤仪, 型号 WL-II B, 西安物理化学研究所; 摩擦感度仪, 型号 MGY-I, 西安物理化学研究所。

1.2 炸药制备

采用水悬浮溶液造粒法制造 HMX 为主体的 PBX 炸药产品, 按每次 200 g 投料量及表 1 的配料比例, 准确称量 HMX、黏结剂(混有一定量的增塑剂)及石墨(G)。

表 1 实验品基本配方组成 %

序号	实验品	HMX	Estane	GAP-ETPE	BAMO/AMMO-ETPE	G
1	LX-14 II	95.5	4.0			00.5
2	JO-13	95.5		4.0		00.5
3	JO-X	95.5			4.0	00.5

1.2.1 黏结剂溶液配制

先将黏结剂破碎成小块, 称量后倒入烧杯, 再将增塑剂称量后倒入烧杯。按黏结剂:溶剂=1:(8~10)质量比的比例称量溶剂加入烧杯, 将烧杯置于 50 °C 左右的水浴中, 在搅拌状态下溶解即得粘结液。

1.2.2 造粒

按水药比(2~3):1 的比例称取水和 HMX, 分别加入容器内; 将容器置于水浴锅固定安装搅拌装置和温度计; 开动搅拌, 打开水浴电源开关升温; 当物料升温到 55~60 °C 时, 加入少量分散剂, 滴加粘结液, 调整搅拌速度进行造粒; 成粒后, 调低搅拌速度保温 20 min 后再次升温驱赶溶剂; 物料温度升至 70~75 °C 再次保温 20 min 后降温; 降温至 40 °C 以下后出料、过滤, 干燥后包覆石墨, 即得到成品^[6]。

1.3 性能测试

撞击感度按照 GJB772A—1997《601.1 爆炸概率法测试》, 药量 50 mg, 落高 25 cm, 落锤质量 10 kg。

摩擦感度按照 GJB772A—1997《602.1 爆炸概率法测试》, 药量 30 mg, 表压 3.92 MPa, 摆角 90°。

爆速按照 GJB772A—1997《702.1 电测法测试》, 药柱尺寸 $\Phi 20$ mm×20 mm。

爆热按照 GJB772A—1997《701.1 热容标定及炸药爆热测试》, 药柱尺寸 $\Phi 25$ mm×300 mm。

2 结果与讨论

2.1 不同黏结剂对 PBX 炸药爆速和爆热的影响

分别用惰性黏结剂 Estane(聚氨酯热塑性弹性体)、含能黏结剂 GAP 基 ETPE、含能黏结剂 BAMO/AMMO 基 ETPE, 对 HMX 进行包覆造粒制备 HMX 的 PBX 炸药, 爆速和爆热测试结果见表 2。

表 2 HMX 的 PBX 炸药爆炸性能检测数据

序号	实验品	爆速/(m/s)	爆热/(kJ/kg)	撞击感度/%	摩擦感度/%
1	LX-14 II	8 501	5 366	16	12
2	JO-13	8 610	5 592	20	12
3	JO-X	8 683	5 684	66	22

由表可看出: PBX 炸药在其他组分及其含量不变的情况下, 仅改变黏结剂品种, 其能量输出变化显著。以惰性黏结剂 Estane 的 LX-14 II 为基准, 其爆速与爆热相对较低。与 LX-14 II 相比, 以含能黏结剂 GAP 基 ETPE 的 JO-13: 爆速增加 109 m/s(提高 1.3%), 爆热增加 226 kJ/kg(提高 4.2%); 以含能黏结剂 BAMO-AMMO 基 ETPE 的 JO-X 其能量最高, 爆速增加 182 m/s(提高 2.1%), 爆热增加 318 kJ/kg(提高 5.9%)。

GAP 是一种侧链含有叠氮基团, 主链为聚醚结构的含能预聚物。N₃ 能量高, 每摩尔 N₃ 分子能提

供 341~398 kJ 的正生成热, 因而该预聚体能量水平高^[7]。本实验用 GAP 的生成热是 142.8 J/g, GAP 基 ETPE 的生成热是 159.83 J/g, 用 AMMO 改性 BAMO 得到的共聚物 BAMO/AMMO 性能优良, 用 BAMO/AMMO 基 ETPE 的生成热是 284.2 J/g。提供生成热多的含能黏结剂, 对其相应的 PBX 炸药能量贡献多; 因此, 相比较炸药能量大小排列顺序是 JO-X>JO-13>LX-14 II。

2.2 不同黏结剂对 HMX 的 PBX 炸药感度的影响

从表 2 可看出, HMX 的 PBX 炸药因黏结剂品种的变化, 相应的撞击感度和摩擦感度也有变化。HMX 的 PBX 炸药的机械感度与黏结剂提供能量大小值成正比, 即含能黏结剂包覆造粒的 HMX 的 PBX 炸药机械感度大于惰性黏结剂包覆造粒的 HMX 的 PBX 炸药的机械感度, 在含能黏结剂中 BAMO/AMMO 基 ETPE 大于 GAP 基 ETPE 包覆造

粒的 HMX 的 PBX 炸药机械感度。

含能材料的感度是含能材料分子结构活性的外在表现。分子结构活性大容易受外界作用而激发, 因而感度高。根据含能材料分子结构活性指数的计算公式^[8], 计算得到黏结剂分子的活性大小顺序是 BAMO/AMMO 基 ETPE、GAP 基 ETPE、Estane; 因此, 相应黏结剂制备的炸药机械感度的大小排序是 JO-X>JO-13>LX-14 II。

2.3 匹配使用含能增塑剂对 PBX 的影响

此外, 对含能黏结剂配以一定量的同系小分子材料作为增塑剂进行实验, 其相应的 PBX 炸药机械感度和成型性有所差异。

表 3 为 JO-13 炸药在含能黏结剂中有无使用增塑剂 GAP 时的机械感度和成型性能对比情况。压药工艺条件如下: 成型比压为 477.7 MPa, 温度为 21 °C, 保压时间为 10 min。

表 3 JO-13 炸药黏结剂有无配增塑剂状态下的机械感度与成型性能比较

实验品	黏结剂配比/%		机械感度/%		成型性能		
	GAP-ETPE	GAP	撞击感度	摩擦感度	平均压药密度/(g·cm ⁻³)	理论密度/(g·cm ⁻³)	相对密度/%
JO-13	4.0	0	36	22	1.804	1.840	98.0
	3.0	1.0	20	12	1.818	1.838	98.9

结果表明: 以含能黏结剂 GAP-ETPE (未添加增塑剂) 包覆 HMX (外混石墨) 的 JO-13 炸药其撞击感度为 36%、摩擦感度为 22%, 冷压成型的密度能够达到理论密度的 98%。如果含能黏结剂 GAP-ETPE 配以 1/3 的含能增塑剂 GAP, 则该 JO-13 炸药因黏结剂可塑性的改善, 其机械感度降低 (撞击感度为 20%、摩擦感度为 12%), 成型性能更佳 (冷压成型的密度能够达到理论密度的 98.9%)。

3 结论

1) 以黏结剂 Estane、GAP 基 ETPE、BAMO/AMMO 基 ETPE, 分别在水悬浮造粒方法下对 HMX 进行包覆造粒, 制备了 HMX 的 PBX 类混合炸药, 同等配比情况下使用含能黏结剂比使用惰性黏结剂的 PBX 炸药能量明显提高。与以 Estane 制备的 LX-14 II 相比, 以 GAP 基 ETPE 制备的 JO-13 爆速增加了 109 m/s, 爆热增加了 226 kJ/kg (提高 4.2%); 以 BAMO/AMMO 基 ETPE 制备的 JO-X 爆速增加了 182 m/s, 爆热增加了 318 kJ/kg (提高 5.9%)。但在能量得到提高的同时, 机械感度有所增大。

2) 在含能黏结剂 (如 GAP 基 ETPE) 中配以含能增塑剂 (如 GAP) 时, 其 HMX 的 PBX 炸药的机械感度有所降低、成型性能也更好。当成型比压为 477.7 MPa 时, 压制密度达 98.9%TMD。

3) 以 BAMO/AMMO 基 ETPE 制备的 HMX 的 PBX 炸药的机械感度偏高, 有待深入研究。

参考文献:

- [1] 何利明, 肖忠良, 张续柱, 等. 国外火药含能粘结剂研究动态[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 99-102.
- [2] 罗运军, 王晓青, 葛震. 含能聚合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 258-262.
- [3] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.
- [4] 沙恒, 杨红梅, 李一苇. 含能材料研究的新进展[J]. 华北工学院学报, 1997, 189(2): 243-246.
- [5] 罗运军, 庞思平, 李国平, 等. 新型含能材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015: 133-135.
- [6] 余成早, 丁涛, 孙宽德, 等. 一种含能粘结剂型聚奥炸药及其制造方法: ZL201518010399.7[P]. 2019-06-28.
- [7] ELLIAHAD. Direct conversing of epichlorohydrin to glycidyl azide polymer: 4891438[P]. 1990.
- [8] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014: 66-67.