毕业论文草稿：

提纲：

引言部分

武器性能要求提高弹丸初速度

从发射药出发提高弹丸初速度的方法：

增加装药和提高发射药的火药力、调控燃烧性能

提高火药力：叠氮硝胺发射药

缺点促进燃速增加，产生压力波

通过钝感调控燃烧性能，在抑制压力波的同时又能增加炮口初速

钝感剂的要求

钝感剂的分类及发展状况

新型钝感的研究状况

端炔基化合物的合成状况及合成分析

钝感工艺的研究状况

钝感效果的表征情况

本文的研究内容

实验部分：

钝感剂的合成与表征

钝感剂与叠氮基反应活性表征

钝感工艺

燃烧性能

钝感剂的迁移

引言：

在现代战争中武器的威力是武器的一项重要指标，也是各国军工行业人员研究的重点。弹丸的炮口初速度是决定武器威力的一个重要因素，增加弹丸的初速度可以从弹丸和枪炮的结构以及发射药的性能等方面考虑。仅从发射药的角度考虑增加弹丸的初速度的方法有1：通过增加发射药的装药量或其火药了来增加装药的总能量2：通过调节发射药的燃烧性能，改善其能量释放规律，使得在同等装药下能量更多地传递给弹丸以提高弹丸的初速度。

叠氮硝胺发射药是一种高能低烧蚀反射药，它具有较高的火药力，能显著地提高弹丸初速度。但是由于其中的叠氮硝胺会促进发射药中的硝化棉的分解，使得初始燃速迅速增大，产生大量的气体和热而产生压力波，引起膛内压力反常增高，不利于武器的稳定。要解决该问题，需调控其燃烧性能，减缓初始燃气生成速率。

发射药燃烧性能的调控是发射药改性的重点研究内容，调控的目标是使发射药实现渐增性燃烧，从而即可降低初始燃气生成速率而防止压力波的产生，又可通过燃气的释放规律使发射药获得更大的初速度。燃烧性能调控的方法主要有在物理方面通过对发射药几何形状的设计，使发射药获得渐增的燃面，从而实现渐增性燃烧。在化学方面，可通过对发射药进行包覆或表面钝感使其获得渐增性燃烧。表面钝感技术由于调控效果优良，被广泛地应用于发射药改性中。发射药的表面钝感是将生成热为负值的物质渗入发射药表层，从火药的表层到内部，这些物质的浓度由大到小，燃速由小到大，从而实现燃烧渐增性。

渗入发射药起阻燃作用的物质被称为钝感剂，钝感剂是表面钝感技术的核心，它需要满足下列条件：火药组分要与钝感剂长期相容2.钝感剂是能降低燃速的物质，同时要尽量减少发射药能量的损失。3.良好渗透性和物理稳定性，既能渗入发射药内部，有需要在长期储存条件下保持分布的稳定。4.不对发射药的点火性能等其它性能产生较大的影响。根据上述要求许多物质都被作为钝感剂用于发射药的表面钝感，它们主要分为两类：

1.小分子钝感剂

顾名思义，小分子钝感剂是分子量较小的钝感剂，包括樟脑、苯二甲酸二丁酯、二硝基甲苯、苯二甲酸酯、磷酸三苯酯、长链脂肪酸盐等。该种类的钝感剂研究较早，广泛应用于单基发射药的表面钝感，并以此为基础建立了许多表面钝感机理。

2.高分子钝感剂

高分子钝感剂

以上两种钝感剂对于增塑剂含量高的双基要和三基药的钝感效果都不理想，主要是存在钝感剂的渗透深度和分布稳定性方面，分子量小的钝感剂渗透深度大但在长储过程中不稳定，影响发射药的储存寿命，分子量大的钝感剂不易渗透进发射药内部，导致钝感效果不理想。为解决这一矛盾，研究者们提出一个思路，把小分子物质作为钝感剂前驱体渗入发射药内部，然后使其在内部发生反应，生成大分子物质以防止钝感完成后迁移。

堵平等将引发剂过氧化苯甲酰（BPO）和单体二甲基丙烯酸乙二醇酯（EDMA）配成BPO含量为0.3%的溶液，然后将该溶液喷涂到发射药的表面，在70℃下聚合3-4个小时，得到钝感发射药，该钝感发射药表面覆盖着一层聚合度较大的PEDMA，而内层的PEDMA聚合度较小，且与硝化棉大分子形成相互穿透的网状结构，而最内部是没有钝感剂是醇的发射药成分。该方法利用单体和引发剂分子量较小的特定使其渗入发射药内部，然后使其在内部交联成大分子，很好得解决了上述矛盾，但该方法很难保证单体和引发剂的完全反应，所以剩下未反应的小分子物质的迁移会影响发射药的性能。

另一个思路是先渗入小分子钝感剂前驱体，然后使钝感剂前驱体和发射药中的组分发生反应。根据对叠氮硝胺发射药组分的研究发现其中含有大量的叠氮基，可考虑利用前驱体与叠氮基反应来生成大分子的钝感剂，以达到钝感效果。1963年Huisgen就提出了有机叠氮化合物和端炔基之间的1,3-偶极Huisgen环加成反应[17]，但该反应需要较高的温度和压力以及较长的反应时间，所以应用受到很大的限制。2002年Meldal和Sharpless提出了端炔基化合物与叠氮基的1,3-偶极Huisgen环加成反应[18]，反应条件更为温和，根据该反应可实现利用发射药中的叠氮基固定钝感剂前驱体的目的[19]，且根据DIANP的结构，如果选用端炔基数量大于或等于三的化合物作为钝感剂前驱体，则能够与DIANP发生交联反应形成网状结构，降低表面钝感发射药在长储过程中钝感剂的迁移。

经过多年的努力，研究者已经制备出了多种端炔基化合物钝感剂前驱体。力小安制备出了己二酸二炔丙酯(DPAP)和均苯三甲酸三炔丙酯(TPTM)，并用制备出的钝感剂前驱体钝感DA药，对表面钝感处理的DA药进行燃烧性能的测试，结果表明：用TPTM钝感的叠氮硝胺发射药（以下简称DA发射药）具有很好的燃烧渐增性；并且根据加速老化实验，采用TPTM钝感的DA发射药具有很好的抗迁移性能[20]。但还存在着TPTM合成工艺不完善、钝感工艺不成熟等问题。陈余谦在其基础上改进了TPTM的合成工艺，使其产率能达到95%，纯度能达到98%，并且合成了端炔基三乙醇胺(ATTEA)，用其作为钝感剂前驱体也取得了良好的钝感效果[21]。范建芳合成了多异氰酸丙炔醇酯(NPA)，用其作为钝感剂前驱体，以DA药作为钝感对象取得了良好的钝感效果。并针对新型钝感剂研究钝感工艺，探索出适合新型钝感剂的钝感工艺[22]。侯果文合成了三炔丙基间苯三酚醚（TPPG）、三炔丙基异氰尿酸酯（TPIC）、均苯三甲酸三炔丁酯（TBTM）三种钝感剂前驱体，研究了它们与聚叠氮缩水甘油醚（GAP）的交联反应活性和交联反应动力学。并研究了它们的钝感效果，认为TBTM是钝感效果最好的钝感剂前驱体。从上述研究可看出，以端炔基化合物作为DA药的钝感剂前驱体具有很好的效果，有广阔的应用前景，并且已经取得了一定的研究进展[23]。但还存在着很多问题：上述端炔基化合物的制备工艺复杂，原料毒性太大等原因难以大规模的生产，所以此类钝感剂的应用还存在着一定的限制，需要寻找一种制备工艺相对简单的端炔基钝感剂前驱体。

端炔化合物的制备：

端炔化合物由于其端位炔基的特殊性质，是许多物质合成过程中的重要中间物质，特别是在药物合成和高分子化合物的制备中。端炔基化合物的合成方法主要有以下几种：

1. 将羧酸酰氯化后与炔醇反应生成端炔基化合物
2. 用氯代物与炔醇反应生成端炔基化合物
3. 利用含羟基的物质与卤炔醇反应生成端炔基化合物

Jae Wook Lee等将间苯三酚和3溴丙炔在冠醚和碳酸钾的催化下，以乙氰为溶剂回流16个小时制得三炔丙基间苯三酚醚

上述方法常用的提供炔基的原料有丙炔醇，溴丙炔等，这两种物质都是剧毒物质，不利于大规模的生成和应用。对于丙炔醇可考虑以毒性较小的丁炔醇来替代，或者寻找其它物质替代提供炔基。

目前国内外常用的炔醇类化合物有丙炔醇、甲基丁炔醇、甲基戊炔醇、己炔醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、乙基辛炔醇等[25]。其中，丙炔醇的毒性高，而其它大多少炔醇都是固体不利于反应的进行，只有甲基丁炔醇和甲基戊炔醇在常温下为液体，并且甲基丁炔醇的价格便宜，毒性相对较小，污染小，是工业化制备炔基化合物的理想原料。

但是甲基丁炔醇由于其羟基附近有两个甲基，较大的空间位阻使得羟基的反应活性很低，用其合成端炔基化合物的合成步骤和条件都需要进行探索优化。

丁炔醇可以通过Sonogashira偶联加成和卤代烃反应，使得炔基上的C原子和卤代烃的C原子相连，然后可在碱性条件下脱去丙酮分子生成端炔基化合物。

Sonogashira交叉偶联反应于1975年被Heck和Cassar首先提出，同年，Sonogashira利用亚铜盐有效地提高了该反应的产率而得以命名，其实质是一个末端炔基与芳基卤化物发生碳交叉偶联反应，是在芳烃中引入炔基的重要方法。该反应以亚铜和钯双金属体系作为催化剂，在碱性条件下反应，产率高，反应条件温和，是一个比较优秀的合成芳基端炔基化合物的方法。并且原始的合成方法由于在有机相中进行，环境污染大，今年来，已经有许多针对该反应的环保绿色化的改进，并取得了较为理想的成果，相信在将来，该方法会成为工业化制备芳基端炔基化合物的重要方法。

钝感工艺：

主要的钝感工艺有干法钝感工艺和湿法钝感工艺

2.1 干法钝感工艺

干法钝感工艺流程大致为：将发射药药粒放入转鼓中转动，向转鼓中的发射药喷入钝感剂前驱体溶液，用热风蒸发部分的溶剂，取出发射药放入烘箱中把溶剂驱除，就能得到经表面钝感处理的发射药。

王琼林等[26]研发了一种适用于高分子量钝感剂的干法钝感工艺，制得的钝感发射药具有燃烧渐增性强、点火性能好、能量高、装药示压效率高等特点。

黄振亚等[27] 通过干法钝感工艺用小分子量端炔基化合物表面钝感DA药。具体步骤为：先将TPTM溶解于250 mL乙酸乙酯中，再加入250 mL乙醇混合均匀，配制成钝感溶液；将发射药置于转鼓中，在设定转速下使药粒翻滚，采用自动控制喷枪向发射药表面喷洒钝感溶液。然后将处理过的发射药放入烘箱中60℃下恒温24 h，此过程既可除去溶剂又可完成TPTM与DIANP的反应。对钝感发射药的性能表征后发现其钝感效果良好，满足长储稳定性要求。

干法钝感工艺由于将钝感剂直接喷涂在发射药表面，容易造成发射药粒之间的团聚，不适用于钝感剂溶液粘度较大和小颗粒球形发射药的表面钝感处理。

2.2 湿法钝感工艺

湿法钝感工艺的流程可描述为：将钝感剂分散成悬浮液或乳液，然后加入待钝感的发射药，通过机械搅拌使钝感剂吸附渗透，取出钝感药烘干。这类工艺适合于对不同药型尺寸药粒的表面钝感处理。该工艺设备简单、条件容易控制、钝感均匀以及成本低等优点，但是药粒浸渍在溶液中，会发生增塑剂等含能组分析出现象，使药粒能量损失严重。

胡章斌[29]以聚己二酸丁二醇酯为钝感剂，采用搅拌釜工艺对小品号DA药进行钝感处理研究，制备出具有良好流散性的钝感药粒。他还研究了不同工艺条件对钝感效果的影响，如钝感剂用量、钝感温度、钝感时间、搅拌速度和钝感剂的分子量等，并指出各个因素对钝感效果的影响趋势，王琼林等[30]在水相中加入一定量的聚酯钝感剂，在带有搅拌和温度控制装置的反应釜中钝感处理发射药，制备到钝感发射药。

钝感剂迁移问题研究

钝感剂迁移研究主要包括一下内容：钝感剂分布，钝感发射药长储过程模拟。

要研究钝感剂在长储过程中的迁移，首先就要表征钝感剂在钝感剂在发射药中的分布，由于钝感剂对发射药的渗透深度较浅，所以导致在如此小的跨度上表征钝感剂的分布比较困难。到目前为止测量钝感剂在发射药表面分布的方法有下列几种：

（1）燃烧性能法

在缺乏有效检测手段的情况下，常采用间接检测方法，如密闭爆发器法和内弹道试验法。

陈明华等[35] 研究了某发射药钝感后在特定环境条件下存储5年后的燃烧性能，通过密闭爆发器实验得到*p*-*t*曲线和d*p*/d*t*-*t*曲线，计算发射药余容与火药力，通过一系列的发射药燃烧参数得出钝感药常温放置5年后仍满足使用要求。

但间接发不能很准确地描述钝感剂在发射药中的迁移情况，目前可以使用的直接测定钝感剂浓度分布的方法有染色法、同位素法、显微红外光谱法和拉曼光谱法等。

（2）染色法

这是测定钝感剂深度最早使用的方法[36]，采用特殊染色剂对发射药剖面进行染色，通过染色程度差异判断钝感剂分布厚度情况。该方法可以给出钝感剂扩散深度的一些信息。但是不能直接测量出钝感剂的浓度分布并且由于该方法仅适用于能与染色剂发生颜色变化的钝感剂的测定，因此这种方法的适用范围十分有限。

（3）同位素法

该法[37]是将14C加入钝感剂中，钝感剂带着14C向发射药内部渗透，然后用β闪烁计测定钝感剂浓度曲线。由于要使用14C同位素和β闪烁计，对人身体有一定危害，因此该方法的应用受到限制。

（4）萃取法

该方法是用溶剂将钝感剂从发射药中逐层提取出来从而得出钝感剂浓度分布，也是国内研究人员用得最多的方法[38-39]。

叶静等[40]在超声波清洗器中，将单樟11A-8/1发射药试样按规定的不同萃取时间在20℃时用二氯甲烷溶剂萃取，用气相色谱测定每次萃取后萃取液中钝感剂浓度，并计算不同时间段参与萃取的发射药体积，换算成萃取深度，绘制出了发射药深度和樟脑浓度关系曲线。

曹宏安等[41]采用与叶静相似的方法得到某发射药中樟脑浓度分布。重复实验发现，对同一发射药样品，在确定的浸取条件下，浸取曲线重复性一致，浸取曲线仅由发射药中樟脑的浓度分布来确定。当樟脑浓度发生变化时，浸取曲线也发生变化。

李理等[42]在得到萃取时间及所萃取樟脑含量数据后，作了一些假设，建立了钝感剂在发射药中的含量分布模型。发现钝感剂(樟脑)在该发射药中的分布呈二次曲线关系，并且外层含量明显高于内层含量。

萃取法对发射药中钝感剂浓度分布的测定具有一定的参考意义，但该方法也存在诸多问题如：钝感剂层与层之间可能有渗透；测试结果受药型尺寸、外界条件影响很大；很难保证萃取完全。因而这个方法存在较大的误差，不能获得可靠的量化结果。

（5）红外光谱法和拉曼光谱

目前，国外主要采用红外光谱[43]和拉曼光谱测定[44]钝感剂的浓度梯度分布。该方法首先借助显微切片将发射药沿轴向或径向切成薄膜(约6-8μm)，再借助红外光谱或拉曼光谱来测定特定基团对应的峰强度，通过外标法或内标法计算出不同位置的钝感剂的浓度，从而得到钝感剂的浓度梯度分布。

王琼林等[45]采用ATR-FTIR方法定量测试了小尺寸钝感枪药表面高分子钝感剂浓度分布曲线，发现钝感双基球扁药表面高分子钝感剂浓度呈指数规律分布，与Fick扩散定律是一致的。

潘清等[46-50]采用红外光谱显微技术测量发射药中钝感剂的浓度分布状态。即采用显微切片机将发射药切成6-8μm的薄片，选择显微镜透射模式，聚焦并调节可变光栏确定样品的检测微区。由边缘向中心，以连续移动的微区扫描方式进行数据采集，获得一系列药柱横截面不同区域的红外光谱图，直到谱图中钝感剂的特征吸收峰消失为止。利用内标法，得到不同深度聚酯的浓度。为消除小药柱颗粒之间的差异，使测试具有统计规律，每批样品选择了多个试样进行切片与检测。

Beat等[51]采用傅里叶转换红外显微光谱仪研究了长储过程中不同种类钝感剂在单基和双基发射药中的扩散。应用第二费克（Fick）定理扩散方程可以很好地解释观察到的扩散现象。同时发现，在同一种发射药中高聚物钝感剂的扩散速率要比小分子钝感剂小一个数量级。

Steve等[52]采用共聚焦显微拉曼光谱研究了对硝基甲苯在某小型武器发射药中的扩散。发现该扩散不满足费克第二定律，同时，他们也发现了发射药孔径与扩散之间的一些关联。

该方法不需要破坏发射药内部各点的原始状态，结果的准确性大大提高，在发射药不均匀体系的微区定量分析中显示了独特的优势。但是，当发射药药粒很小时，显微切片过程中药粒可能会严重变形，而影响测定结果，并且该是通过基团对光的吸收来间接的测定钝感剂的含量，薄片的厚度和均匀性都对实验结果会有一定的影响。

长储过程模拟：

为了应付突发战争中大量的发射药需求，要求在和平时期储存大量的发射药，所以发射药的储存寿命和长时间储存中性能的稳定性是发射药的重要性能指标。由于钝感发射药中加入钝感剂，钝感剂对发射药长储过程中的性能影响是钝感技术好坏的一项重要指标。要表征钝感剂对发射药长储性能的影响，就需要让发射药经历长储过程，由于实际的长储时间太长，不利于研究，现在较为通常的做法是通过热加速老化实验模拟长储过程。

热加速老化实验

热加速老化实验是比较常用的模拟发射药长储过程的方法，其原理为，利用加热手段，加快发射药中物质的物理化学反应过程，从而模仿在长时间储存过程中发射药内部的物理化学变化，该方法常用于预测发射药的储存寿命。