高能发射药表面钝感技术研究

摘要：为了改进叠氮硝胺发射药的钝感技术，合成了2,4,6-三(2-丁炔-1-氧基)-1,3,5-三嗪（TPYT）和三乙炔基苯（TEB）作为钝感剂前驱体，采用差示扫描量热法（DSC）和傅立叶红外光谱法（FIR）研究前驱体与叠氮基的反应活性以确定钝感条件，用干法钝感工艺钝感叠氮硝胺发射药，用密闭爆发器实验测试钝感发射药的燃烧性能。结果表明，两种端炔基化合物与叠氮基反应的活性都较强，能在60℃下与叠氮基反应，适合用于钝感叠氮硝胺发射药。两种钝感剂前驱体钝感叠氮硝胺发射药都能使其获得燃烧渐增性，其中三乙炔基苯合成原料环保、钝感效果优良，是良好的钝感剂前驱体。

关键词：材料科学；端炔基化合物；表面钝感；叠氮硝胺发射药；燃烧性能

引言：高增塑剂含量发射药的表面钝感一直都是个难以解决的问题，传统小分子钝感剂易迁移而导致发射药性能不稳定，而大分子钝感剂有难以渗透进发射药内部导致钝感效果不理想。近年来国内研究者们利用端炔基化合物与叠氮基的1，3-偶极环加成反应，提出了用端炔基化合物作为钝感剂前驱体，与DA发射药中的叠氮基反应生成成大分子钝感剂的钝感技术，并合成了多做端炔基钝感剂前驱体。但这些前驱体都是以剧毒物质丙炔醇作为合成原料，环境污染大，难以规模化生成，阻碍了该钝感工艺的应用。本实验为了解决上述问题，采用丁炔醇和甲基丁炔醇为原料，分别合成了TPYT和TEB并测试其与叠氮基的反应活性和钝感发射药的燃烧性能，为端炔基钝感剂前驱体的应用奠定了基础。

1.实验

1.1材料和仪器

三聚氯氰、3-丁炔-1-醇、碳酸钾、四氢呋喃、三乙胺、三溴苯、碘化铜、

1.2钝感剂前驱体的制备

1.2.1 2,4,6-三(2-丁炔-1-氧基)-1,3,5-三嗪（TPYT）的制备

在三口烧瓶中加入15ml四氢呋喃，加5gKCO3作催化剂，再加2.21g三聚氯氰，最后用恒压分液漏洞缓慢滴加10ml3-丁炔-1-醇。将温度升至70℃磁力搅拌下反应12h。过滤，将滤液减压蒸馏浓缩，然后将浓缩液放在-20℃下冷却结晶，过滤得淡黄色固体，将该固体在酒精中重结晶数次得白色晶体。

1.2.2 三乙炔基苯（TEB）的制备

将6.3g三溴苯加入到三口烧瓶，再加入38.4mg碘化亚铜，0.2g三苯基磷，38.2mg二（氰基苯）二氯化钯作为催化基，加入50ml三乙胺，20ml四氢呋喃作为溶剂，通入高纯氮气除氧，80℃下搅拌反应10h，停止反应，冷却至室温，将所得混合液过滤，用无水乙醚清洗滤饼三次，将所得的滤液减压蒸馏，得淡黄色粉末，将该粉末用二氯甲烷重结晶，得白色固体中间产物。将该中间产物放入三口烧瓶中，加入4g氢氧化钾，加60 ml的甲苯做溶剂。在100℃下搅拌1h，过滤，将滤液蒸馏得橙色浓缩液，将该浓缩也加入到乙酸乙酯：石油醚=1：2的溶剂中，会有沉淀析出，过滤，将滤液减压蒸馏得橙色块状固体，将该固体升华得针状产物。

1.3与叠氮基的反应活性研究

按照端炔基和叠氮基摩尔比1：1称量TPYT和TEB放入聚缩水甘油醚（GAP）中，用玻璃棒搅拌均匀，将该样品分为两份，一份立刻用DSC进行测试，测试条件为温度范围50-450℃，升温速率10℃/min，氮气气氛。另一份放入60℃的烘箱中恒温反应，每隔一段时间取出部分样品用傅立叶红外光谱仪测试官能团的红外吸收峰强度。

1.4钝感工艺

用300ml丙酮300ml无水乙醇溶解15g TPYT，用300ml乙酸乙酯，300ml无水乙醇溶解15g TEB制成钝感液，并在上述钝感液中溶入3g DA吸收药片。利用上述钝感液对DAG发射药进行喷涂，喷涂条件为：温度50℃，喷嘴直径0.5mm，喷液压力0.4MPa，转鼓转速45rpm，喷液周期，隔7s喷2s。喷涂结束后，将所得样品放入60℃烘箱烘24h挥发掉溶剂。

1.5燃烧性能测试

将钝感后的样品用密闭爆发器测试其燃烧性能，把未作钝感处理的发射药与钝感发射药做对比，观察钝感对发射药燃烧渐增性的影响。

密闭爆发器实验条件为：装填密度(0.1903±0.0002)g/cm3，实验温度20±2℃，点火药为C级硝化棉0.5g。

2.结果与讨论

2.1钝感剂前驱体与叠氮基交联反应活性

TPYT和TEB与GAP反应的DSC结果如图 ，从图中可看出GPA只有在226℃下有一个分解放热峰，而GAP和TEB混合样在146和376处分别多了一个放热峰，146处是GAP和TPYT反应的放热峰，而376处是GAP和TEB反应生成物分解的放热峰，而GAP和TPYT的混合物和前面的类似，相比于纯的GAP，多了两个峰，分别为132处的反应放热峰和384处的反应生成物分解放热峰。

TPYT和TEB与GAP混合物分别在60℃和50℃下反应，图 是其反应程度的红外追踪图。图中3290处为炔基的吸收峰，随着反应时间的增加，该峰逐渐减弱，表明了端炔基钝感剂前驱体的不断减少，而TEB炔基峰减弱的迅速，所需温度低，表面TEB和GAP的反应活性优于TPYT，为了使钝感剂前驱体与发射药组分充分反应，把反应条件设置为60℃，24小时较为合理。

2.2 钝感发射药的燃烧性能

根据密闭爆发器所测得的燃烧过程中的压力数据，计算出动态燃烧活度L和相对压力B，可研究发射药的燃烧性能，L与B的计算公式为：





图 为不同钝感剂钝感的DA发射药和未钝感DA发射药的L-B曲线，从图中可看出，对比于未钝感的发射药，经钝感处理的发射药均有获得一定的燃烧渐增性。其中，DAG-DG-2的燃烧渐增性最好，DAG-DG-0和DAG-DG-2的燃烧渐增性相近，DAG-DG-0略好于DAG-DG-1。其原因为TEB的分子量最小，并且所有的原子都在同一平面上，所以该前驱体能渗入发射药更深的内部，并且其端炔基的活性高，可以保证渗入的前驱体与叠氮基充分反应，所以钝感性能要好于另外两个。而TPTM和TPYT由于TPTM与叠氮基的反应活性要好于TPYT所以其钝感效果要略好于TPYT。

