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。

Abstract: In order to make the deterring technology of azidonitramine gun

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以叠氮硝胺发射药为研究对象，利用端炔基与叠氮基的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的新型钝感技术，该技术将端炔化合物渗入发射药表层与其中的1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷（DIANP）发生反应生成大分子钝感剂，从而防止钝感剂在发射药中的迁移。该钝感技术很好地解决了叠氮硝胺发射药的钝感问题，但其也存在着前驱体的合成工艺复杂，毒性大等缺点，不利用该技术的推广和应用。为解决上述问题，采用3-丁炔-1-醇和2-甲基-3-丁炔-2-醇为原料，分别合成了更经济环保的钝感剂前驱体，并在探索出的合适的条件下用其钝感叠氮硝胺发射药，获得了良好的钝感效果，为叠氮硝胺发射药新型钝感技术的应用提供研究基础。

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)-1,3,5-三嗪的合成

将15ml四氢呋喃、 5gKCO3作催化剂、2.21g三聚氯氰加入到三口烧瓶中，用磁力搅拌均匀，再用恒压分液漏斗缓慢滴加10ml 3-丁炔-1-醇，十分钟左右滴完。用油浴将温度升至70℃，加热搅拌反应12h。停止反应后冷却至室温，过滤，将滤液减压蒸馏浓缩得淡黄色浓缩液，然后将浓缩液在室温下冷却结晶，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2.47g 产率72.2%。

1.2.2 三乙炔基苯的合成

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，加入50ml三乙胺，20ml四氢呋喃作为溶剂，通入高纯氮气除氧，在氮气保护下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，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。将该中间产物加到三口烧瓶中，加入4g氢氧化钾，60 ml的甲苯。在110℃下搅拌回流1h，过滤，将滤液减压蒸馏得橙色浓缩液，将该浓缩液加入到乙酸乙酯：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，将该固体升华得白色针状产物1.96g，产率65.3%。

1.3与叠氮基的反应活性研究

用含叠氮基的高分子聚缩水甘油醚（GAP）与钝感前驱体反应，根据该反应的活性确定合适的钝感条件，实验步骤为：按照端炔基和叠氮基摩尔比1：1分别称取适量的TPYT和TEB加入到GAP中，用玻璃棒搅并用超声震荡十分钟使其混合均匀制成样品分别标记为GAP-TPYT和GAP-TEB，将该样品分为两份，一份立刻进行DSC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其红外吸收以追踪反应进度。

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，并分别溶入3g DA吸收药片制成钝感液。利用上述钝感液对发射药300g DAG115-7/7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，喷涂时间为70±10min。喷涂结束后，将所得样品放入60℃烘箱烘24h挥发掉溶剂并使钝感剂前驱体与DIANP完全反应。根据文献的方案用TPTM钝感DAG115-7/7，将TPTM、TPYT、TEB钝感的发射药分别标记为DAG-DG-0、DAG-DO-1、DAG-DG-2。

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

图2分别为GAP-TPYT、GAP-TEB和GAP的DSC对比图，从图中可看出GPA只有在253℃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。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。从中我们可得出TPYT和TEB均能与GAP中的叠氮基反应，可以用于叠氮硝胺发射药的钝感。



将GAP-TPYT和GAP-TEB分别放入60℃的烘箱后，GAP-TEB在6h左右就能变成固体状态，而GAP-TPYT在20h左右才能变为固体，说明TEB与GAP的反应活性远大于TPYT，根据该结论，选择合适的时间点取出少量的混合样，用红外追踪反应进度，图1是两个样品反应程度的红外追踪图。图1a中3277处和图1b中3275的峰分别为TPYT和TEB中的端炔基吸收峰，从图中可看出，随着反应时间的推移炔基峰的强度在不断减弱，证明 ，而图1b中3275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炔基峰减弱速度大于TPYT的炔基峰，也说明了TEB的反应活性大于TPYT。

 

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 3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。



结论

合成了两种新的钝感剂前驱体，相较于以往的前驱体合成过程更加环保。

通过前驱体与GAP的反应分析，证明了TPYT和TEB可用于叠氮硝铵发射药钝感，并且确定了合适的钝感条件。

通过钝感DAG115-7/7并通过密闭爆发器测试其燃烧性能，得出两种前驱体均能使发射药获得良好的燃烧渐增性，并且TEB有很好的钝感效果。