

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.05.008

低分子量聚丙烯酸钾的合成及其应用^{*}

宋育芳 肖乐勤 管晓霞 周伟良
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘要] 采用水溶液聚合法制备了低分子量聚丙烯酸钾(PAAK),并作为新型消焰剂加入单基发射药中。通过火焰原子吸收光谱法测试了PAAK中钾的含量;用乌氏黏度计测定了特性黏度;采用DSC法研究不同pH值的PAAK与硝化棉(NC)的相容性;利用充氮氧弹法对添加PAAK、硝酸钾KNO₃、硫酸钾K₂SO₄的单基发射药的燃烧残渣进行了对比研究。结果表明,合成的PAAK中,钾的质量分数为15.21%,相对分子量在3 000左右,有利于和NC均匀混合,且在中性或微碱性(pH=7.0~7.5)的情况与NC相容性良好。与传统的KNO₃、K₂SO₄消焰剂相比,PAAK能够和NC均匀混合,制备均质透明的单基发射药;PAAK发射药的燃烧残渣最少,占发射药质量的0.18%。

[关键词] 消焰剂;有机钾盐;相容性;燃烧残渣

[分类号] TQ569

Synthesis of Potassium Polyacrylate with Low Molecular Weight and Its Application

SONG Yufang, XIAO Leqin, JIAN Xiaoxia, ZHOU Weiliang
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Potassium polyacrylate (PAAK) with the low molecular weight was synthesized by aqueous solution polymerization, and it was used as an organic flame suppressant to prepare single-based propellant. Potassium content in PAAK was tested by a flame atomic absorption spectrometry, and intrinsic viscosity was measured by a Ubbelohde viscometer. Compatibility of PAAK with nitrocellulose (NC) was investigated by DSC method, and combustion residues of single-based propellant containing PAAK, KNO₃ or K₂SO₄ were compared by nitrogen-bomb method. The results show that mass fraction of potassium in PAAK is 15.21%, and the molecular weight is about 3 000, which is beneficial to mix with NC uniformly. It has a good compatibility with NC in neutral or slightly alkaline (pH=7.0-7.5). Compared with single-based propellant containing KNO₃ or K₂SO₄, the single-based propellant containing PAAK is homogeneous and transparent due to PAAK being evenly mixed NC. Combustion residue of PAAK propellant is the least, accounting for 0.18% of the mass of propellant.

[KEYWORDS] flame suppressant; organic potassium salt; compatibility; combustion remains

引言

身管武器射击过程中,炮口处常伴有明亮的炮口焰,有时宽度可达5 m,长度能伸展到20 m甚至更远的距离,这对于隐蔽自己的作战阵地和射击者观察瞄准敌人目标都会造成严重影响^[1]。

炮口焰中的二次焰,是几种膛口焰中最剧烈、持续时间最长、范围最大的一种。二次焰的产生主要是发生了极快速的链分支反应,所以阻止链的引发

与分支、加速链的终止均能达到抑制的目的。添加消焰剂是一种简便而有效的方法,因为它用量少,作用可靠,便于实施。钾盐消焰剂对炮口焰有明显的消焰作用,其原因是钾离子的存在,可发生如下链终止反应^[2]:

$$\begin{aligned} \text{K} \cdot + \cdot \text{OH} &\longrightarrow \text{KOH}; \\ \text{K} \cdot + \cdot \text{O} \cdot &\longrightarrow \text{KO}; \\ \text{KO} + \text{H} \cdot &\longrightarrow \text{KOH}; \\ \text{KOH} + \text{H} \cdot &\longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{K} \cdot. \end{aligned}$$

由此可知,消焰剂的作用途径为:碰撞气相中

^{*} 收稿日期:2018-04-27
基金项目:陆装预研项目(301110104)
第一作者:宋育芳(1992-),女,博士研究生,主要从事含能材料的研究。E-mail: syfsong@yeah.net
通信作者:肖乐勤(1972-),女,副研究员,主要从事含能高分子材料的研究。E-mail: leqinxiao@163.com

的自由基,吸收其能量,使其衰变;多相催化作用,消焰剂晶体表面的原子基团,能吸附或黏附燃气中的自由基团,相互作用,使之达到稳定状态。

一种理想的消焰剂,需要能均匀分散在硝化棉(NC)基体中。消焰剂的作用程度取决于在反应系统中的分散状态和浓度,分散均匀,浓度增大,比表面越大,消焰作用就越明显^[3]。消焰剂配入火药后,不能损害火药的化学安定性和药粒的物理均一性,因为火药的强度和燃烧特性对于现代高压、高速火炮来说尤为重要。同时,消焰剂燃烧后不能产生大量残渣,否则容易增加炮口烟雾,影响制导武器的光电系统的探测、锁定和目标跟踪功能^[4-5]。

目前,发射药消焰剂的加入方式是加工成消焰药包,在弹药装配时,固定在发射药顶端与紧塞具之间或是放在装药底部,工艺比较复杂。而研究者^[6-8]认为,消除二次燃烧最直接、最方便的方法是在配方中添加钾盐消焰剂,这在推进剂中已被普遍采用^[9-10],并证实了钾盐的加入能大幅降低推进剂的火焰温度,抑制二次燃烧火焰;而发射药中的应用则鲜有报道。除了添加方式,钾盐的品种对火药的燃烧性能也具有明显的影响。目前,常用的钾盐均为无机盐,无机钾盐的消焰效果虽然较为可靠,但是无机钾盐配入火药后均以晶体形式分散其内,分散性受晶体粒径影响很大,影响药粒的胶体结构和物理均一性,这不但有损火药的化学安定性,而且显著地提高了火药的温度系数^[11]。

近年来,国外研究了几种有机消焰剂,据称效果良好。瑞典博福斯公司提出用含有碱金属的离子交换树脂作消焰剂,从性能看,这种含有碱金属的离子交换树脂应该属于聚丙烯酸钾类有机消焰剂;法国提出 3 种有机消焰剂:邻苯二甲酸钾、硬脂酸钾、山梨酸钾,这 3 种物质均不呈晶体,加入火药中,塑化良好,质地均匀^[12]。本文中,采用自行合成的低分子量聚丙烯酸钾(PAAK),和NC均匀混合制备单基发射药,并从分散均匀性和燃烧残渣量方面,与硝酸钾、硫酸钾进行了性能对比。

1 试验部分

1.1 主要原料及仪器

原料:去离子水,自制;丙烯酸,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;过硫酸铵,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;氢氧化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸钾,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;硝酸钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;钾标准储备液(100 mg/L)。

仪器设备:Shimadzu DSC-50 型差示扫描量热仪;SOLAAR 989 原子吸收分光光度计;钾空心阴极管;微机全自动量热仪;乌氏黏度计。

1.2 PAAK 的合成

丙烯酸类单体化学活性高,非常容易在热、辐射作用下引发聚合,不同的合成方法会导致产物的性质、分子量大小和应用方向产生差异^[13]。如果合成的 PAAK 分子量过大,则不容易与 NC 均匀混合,因此,合成过程中需要控制 PAAK 的分子量。采用水溶液聚合法,以过硫酸铵为引发剂,异丙醇为链转移剂,先中和、后聚合,合成较低分子量的 PAAK^[14],合成路线如图 1。

具体操作:在冷却条件下,氢氧化钾和丙烯酸进行中和反应,得到聚丙烯酸钾,然后在装有搅拌棒、回流冷凝管、滴液漏斗的四口烧瓶中,加入异丙醇水溶液。过硫酸铵质量为单体质量的 3%,异丙醇质量为单体质量的 1.5 倍。在 80 ℃氮气保护下,滴加聚丙烯酸钾和过硫酸铵。1 h 滴加完毕,恒温反应 2 h 后减压蒸馏,除去异丙醇,得到淡黄色的 PAAK 溶液,将其烘干后用超离心粉碎机进行粉碎,得到 PAAK 颗粒。

1.3 单基药的制备

将硝酸钾、硫酸钾、PAAK 研磨并过 70 目筛,用乙醇和丙酮的混合溶液为溶剂,与 NC 混合,在捏合机中进行捏合,消焰剂的质量分数为 1%,3 h 后出料,经压药、切药、烘干等工序制备单基发射药。

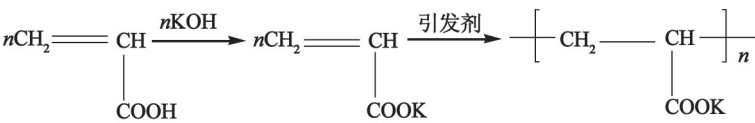


图 1 PAAK 的合成路线
Fig. 1 Synthetic route of PAAK

2 性能表征

2.1 钾含量测定

2.1.1 测试条件

利用火焰原子吸收光谱法测定钾的含量。检测波长:769.9 nm,空心阴极灯工作电流 6 mA,采用空气-乙炔火焰,燃气流量 1.2 L/min。

2.1.2 标准曲线

分别移取不同体积的钾的标准液于 10 mL 容量瓶中,以高纯水定容,配置成 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的标准溶液。在 0.1~1.0 mg/L 范围内,均符合比尔定律,其相关系数为 0.998 9,数据经线性回归处理,得浓度与吸光度方程为 $Y = 0.423\ 4\ x + 0.005\ 0$ 。

2.1.3 样品测定

称取 1 g PAAK 配成溶液,精密量取 1 mL PAAK 溶液于 25 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。测定水样,记录吸光度,在标准曲线上查出测试水样中钾元素的含量。

2.2 PAAK 特性黏度测定

用乌氏黏度计(毛细管 \varnothing 0.56 mm)在 30 ℃ 恒温水浴中测定 PAAK 的特性黏度。以 2.0 mol/L NaOH 水溶液为溶剂,将 PAAK 配制成 2×10^{-3} g/mL 的溶液进行测试。

2.3 相容性测试

为了保证合成的有机消焰剂在 NC 中的安全性,用 DSC 法^[15]对合成的 PAAK 和 NC 进行相容性测试。

测试条件:升温速率 10 K/min,氮气流速为 30 mL/min,铝坩埚加盖。

2.4 单基药外观形貌

观察制备的单基发射药,判断消焰剂在 NC 中的分散均匀性。

2.5 燃烧残渣^[16]测试

消焰剂的燃烧残渣会增加炮口烟雾,对武器性能造成不利影响^[17],因此,需要对 3 种消焰剂进行燃烧残渣测试。

通过测试 3 种发射药在氧弹内燃烧后的残渣质量,来评价其燃烧残渣。具体步骤:将待测单基药样品置于密闭金属壳体內的坩锅中,拧紧金属壳体,充入氮气,驱走空气,用镍络丝通电点火。发射药燃烧产生燃烧残渣,打开金属壳体放气阀门,释放气体压力,拆卸壳体组件,使用已预先烘干、定量的棉花蘸水,擦尽壳体及其组件内壁留下的残渣,在烘箱中烘

干。称量坩埚和镍络丝以及棉花试验前、后质量差,即为残渣质量。

3 结果与讨论

3.1 钾含量测定

采用火焰原子吸收光谱法测定 PAAK 中钾含量,测试 4 次 PAAK 水样,结果列于表 1 中。

表 1 PAAK 中钾的含量

Tab. 1 Potassium content in PAAK

编号	K ⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	w(K) /%
1 [#]	168.00	15.95
2 [#]	138.16	14.62
3 [#]	142.10	14.93
4 [#]	136.46	15.35

从表 1 可知,PAAK 中钾的平均质量分数为 15.21%,根据 PAAK 的链节单元计算,得样品中钾的质量分数的理论值为 35.45%;因此,制备的 PAAK 中钾含量低于理论值。可能原因是 PAAK 制备过程中,减压蒸馏过程有部分异丙醇残留,或者 PAAK 中水分没有完全烘干,造成 PAAK 中钾含量偏低,因此 PAAK 的合成工艺仍有待改进。

3.2 特性黏度

使用乌氏黏度计测定合成的 PAAK 溶液的流出时间,重复测量 3 次,测量值之间的误差不超过 0.2 s,利用式(1)计算特性黏度。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}。$$

(1)

PAAK 溶液的特性黏度和聚合物分子质量之间的关系用经验方程式(2)来表示^[18]。

$$M_{\eta} = \sqrt[0.48]{\frac{\eta}{0.003\ 38}}。$$

(2)

具体测量结果如表 2 所示。根据表 2 数据,可以看出制备的 PAAK 聚合物分子量均在 3 000 左右,分子量较低,有利于在 NC 基体中均匀分散。

表 2 PAAK 溶液的特性黏度

Tab. 2 Intrinsic viscosity of PAAK solution

样品	流出时间 t/s	$[\eta]$	M_{η}
1 [#]	134.90	0.163 5	323 2
2 [#]	134.86	0.159 0	305 0
3 [#]	134.85	0.157 9	300 6

3.3 PAAK 与 NC 的相容性

由于 pH 值会对 PAAK-NC 体系的相容性造成

较大影响,故合成了不同 pH 值的 PAAK,与 NC 进行相容性测试,结果如表 3、图 2、图 3。

表 3 PAAK-NC 体系相容性测试结果

Tab. 3 Test results of compatibility of PAAK-NC

组分	分解峰温/℃	$\Delta\theta_p$ /℃
NC	208.500	
PAAK (pH=6.5)-NC	194.000	14.500
PAAK (pH=7.0~7.5)-NC	207.776	0.724

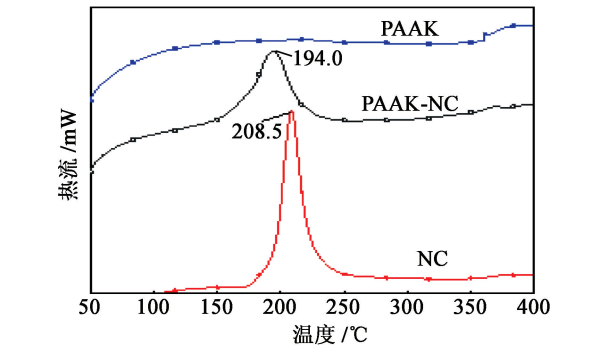


图 2 PAAK(pH=6.5)-NC 体系的 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of PAAK(pH=6.5)-NC

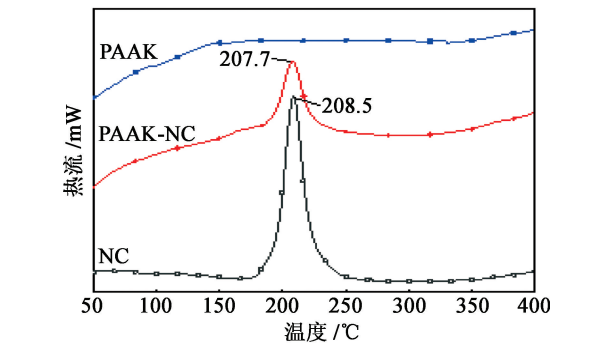


图 3 PAAK(pH=7.0~7.5)-NC 体系的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of PAAK(pH=7.0~7.5)-NC

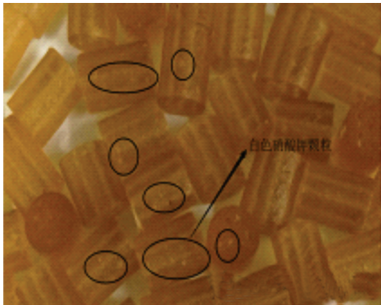
从图 2、图 3 中可以看出,NC 在加热过程中直接分解,而 PAAK 没有明显的吸热、放热过程。

采用 $\Delta\theta_p$ 来判定相容性(以峰温降低值计):
0~2℃混合体系相容;3~5℃混合体系轻微敏感,可短期使用;6~15℃混合体系敏感,最好不要使用;>15℃混合体系危险,禁止使用。

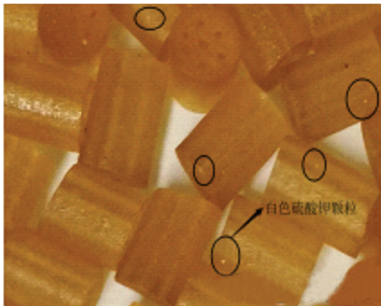
根据上述判据,结合表 1 中的数据可以看出,当 PAAK 为酸性时, $\Delta\theta_p=14.500\text{℃}$,此时 PAAK-NC 体系敏感,相容性差,不宜使用;调节 PAAK 的 pH 值为中性或微碱性时, $\Delta\theta_p=0.724\text{℃}$,PAAK-NC 体系相容性良好。

3.4 表面观察

制备的 3 种发射药如图 4 所示。消焰剂质量分数为 1% 时,硝酸钾发射药能观察到明显的白色颗



(a) 硝酸钾发射药



(b) 硫酸钾发射药



(c) PAAK 发射药

图 4 3 种消焰剂发射药的均一性对比
Fig. 4 Comparison of the homogeneity of three flame suppressants

粒,且数量较多,硫酸钾发射药中也能观察到少量的白色颗粒,而 PAAK 发射药均一透明,未发现明显颗粒物。由此可见,无机钾盐在 NC 中仍是以晶体形式分散,不能与 NC 均匀混合,影响药粒的均一性;本研究中合成的 PAAK,由于分子量较低,线性分子链段短,能较好地分散在 NC 基体内,实现分子水平的混合,大幅度提高消焰剂的分散度,增强消焰效果,示意图如图 5 所示。

3.5 燃烧残渣分析

用充氮氧弹法测试 3 种共混物的燃烧残渣。图 6 为燃烧前的实物图;燃烧残渣测定结果见表 4。

添加硝酸钾和硫酸钾无机钾盐的发射药燃烧后,坩埚和壳体内壁上有明显的白色颗粒,为无机钾盐燃烧后生成的残渣。而添加 PAAK 的发射药燃烧后,并未出现白色颗粒,壳体内残渣较少,可能原因

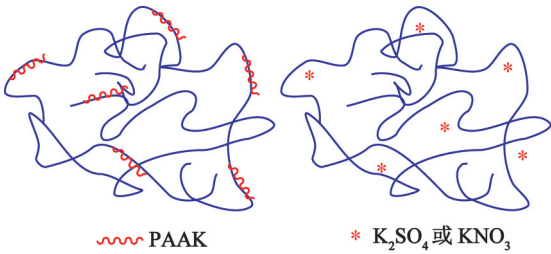


图 5 消焰剂在 NC 中分散示意图

Fig. 5 Flame suppressant dispersion in nitrocellulose



图 6 充氮氧弹法测燃烧残渣

Fig. 6 Measurement of combustion remains by nitrogen-bomb method

表 4 不同消焰剂残渣测定

Tab. 4 Combustion remains of different flame suppressants

样品	发射药 质量/g	残渣 质量/g	残渣与发射 药质量比/%
硝酸钾发射药	1.019	0.003	0.29
硫酸钾发射药	1.098	0.007	0.64
PAAK 发射药	1.104	0.002	0.18

是PAAK 在 NC 内分布比较均匀,没有出现聚集,因此,燃烧过程较为稳定,没有发生飞溅。从表 4 可以看出,相同消焰剂含量的情况下,PAAK 发射药的燃烧残渣含量明显低于无机消焰剂发射药,具有一定优势。

4 结论

1)采用火焰原子吸收法测定 PAAK 中钾的质量分数为 15.21%,较理论值偏低,可能是合成工艺中异丙醇或水分残留导致。

2)PAAK 的相对分子量约为 3 000,属于低分子线性聚合物,理论上可与 NC 的大分子链段形成分子间缠绕,提高在 NC 中的分散度。

3)合成的微酸性 PAAK 与 NC 相容性差,不宜使用;而中性或微碱性 PAAK 与 NC 相容性良好。

4)与硝酸钾和硫酸钾无机钾盐消焰剂相比,添加 PAAK 的单基药胶化良好,质地均一透明,无明显颗粒物。

5)添加同样含量的 3 种消焰剂,PAAK 发射药的燃烧残渣最少,占发射药质量的 0.18%;其次是硝酸钾发射药,占 0.29%;硫酸钾发射药残渣含量最多,占 0.64%。

参 考 文 献

[1] 吉丽坤. 火药用高分子消焰剂的制备研究[D]. 太原:中北大学, 2010.
JI L K. Study on preparation of polymer flame inhibitor for gunpowder [D]. Taiyuan:North University of China, 2010.

[2] 许厚谦. 膛口焰的形成及其抑制[J]. 华东工学院学报,1985(增刊):14-23.
XU H Q. Muzzle flash onset and suppression[J]. Journal of East China Institute of Technology, 1985 (Suppl.): 14-23.

[3] 万纯才. 工业炸药的配方原则及其在各国中的应用[J]. 化学通报, 1959(10):27-39.

[4] 李强,闫光虎,严文荣,等. 消焰剂对炮口烟焰的影响[J]. 四川兵工学报, 2013,34(7): 133-136.
LI Q, YAN G H, YAN W R, et al. Effect of flash reducing agent on the muzzle flash and smoke[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2013,34(7): 133-136.

[5] 韩冰,魏伦,王琼林,等. 发射药装药结构对炮口烟焰的影响[J]. 火炸药学报, 2016,39(1): 95-98.
HAN B, WEI L, WANG Q L, et al. Influences of gun propellant charge structures on the muzzle smoke and flash[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016,39(1): 95-98.

[6] 赵凤起,陈沛,李上文,等. 钾盐消焰剂与 TMETN 和燃烧催化剂相互作用的实验研究[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 100-103.
ZHAO F Q, CHEN P, LI S W, et al. Interaction of potassium salt flame suppressors with TMETN and burning catalysts during decomposition[J]. Energetic Materials, 2001,9(3): 100-103.

[7] 齐晓飞,李军强,张晓宏,等. 含能钾盐消焰剂对硝酸改性双基推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 2013,21(3): 334-338.

QI X F, LI J Q, ZHANG X H, et al. Influence of energetic potassium salt as eliminated-flame additive on performance of nitramine modified double base propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21 (3): 334-338.

[8] 赵凤起,陈沛,李上文,等. 钾盐消焰剂对推进剂催化剂热分解行为的影响[J]. 固体火箭技术, 2002, 25 (1): 26-28,32.

ZHAO F Q, CHEN P, LI S W, et al. Effect of potassium salt flame suppressors on the thermal decomposition behavior of the combustion catalysts used in solid propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(1): 26-28,32.

[9] 郑伟,李朝阳,朱佳佳,等. 消焰剂对改性双基推进剂羽流的影响[J]. 固体火箭技术, 2016,39(3): 369-372,377.

ZHENG W, LI Z Y, ZHU J J, et al. Influence of eliminated-flame additive on plume of nitramine modified double base propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2016,39(3): 369-372,377.

[10] 赵凤起,陈沛,杨栋,等. 含钾盐消焰剂的硝化棉基钝感推进剂燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2000(1): 10-13.

ZHAO F Q, CHEN P, YANG D, et al. Combustion properties of insensitive nitrocellulose based propellant containing potassium compounds as flash suppressors [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2000 (1): 10-13.

[11] BIRCHALL J D. On the mechanism of flame inhibition by alkali metal salts[J]. Combustion and Flame,1970, 14(1):85-95.

[12] 张瑞庆. 火药用原材料性能与制备[M]. 北京:国防工业出版社, 1995:198-200.

ZHANG R Q. Properties and preparation of raw materials for gunpowder[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1995:198-200.

[13] 何静,吴玉英,刘六军,等. 低分子量聚丙烯酸钠的合成及分散性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2002, 24(5/6):216-219.

HE J, WU Y Y, LIU L J, et al. Synthesis of low-molecular sodium polyacrylate (500-10 000) and capability of dispersing[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2002,24(5/6):216-219.

[14] 展运鹏. 低分子量聚丙烯酸钠的制备研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2014.

ZHAN Y P. Synthesis of low-molecular weight polyacrylate sodium [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2014.

[15] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008:194-195.

LIU Z R. Thermal analysis for energetic materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 194-195.

[16] 王琼林,刘少武,张远波,等. 枪用发射药燃烧残渣的测试方法[J]. 火炸药学报,2006,29(5): 57-59.

WANG Q L, LIU S W, ZHANG Y B, et al. Test method of combustion remains of gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29 (5): 57-59.

[17] 何昌辉,王琼林,刘少武,等. 发射药及装药燃烧残渣的研究进展[J]. 火炸药学报, 2017,40(2): 10-18.

HE C H, WANG Q L, LIU S W, et al. Research progress on gun propellant and charge combustion residue [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2017,40(2): 10-18.

[18] 慕朝,赵如松. 丙烯酸钠与丙烯酰胺共聚反应研究[J]. 石油化工, 2003,32(9):767-770.

MU Z, ZHAO R S. Study on copolymerization of sodium acrylate and acrylamide [J]. Petrochemical Technology, 2003,32(9):767-770.



(上接第 39 页)

ZHANG G F, LI X D, ZHOU L W, et al. Research on the explosion mass loss rate of pre-formed fragment warhead shell with symmetric groove[J]. Acta Armamentarii, 2018, 39(2): 254-260.

[8] 刘桂峰,张庆,沈晓军,等. 刻槽参数对破片形成的影响[J]. 弹道学报, 2014, 26(2): 63-66,85.

LIU G F, ZHANG Q, SHEN X J, et al. Effect of groove parameters on formation of fragments [J]. Journal of Ballistics, 2014, 26(2): 63-66,85.

[9] 赵海鸥. LS-DYNA 动力分析指南[M]. 北京:兵器工业出版社, 2003:155-171.