

文章编号: 1003-1480 (2006) 03-0023-04

不同包覆材料对 RDX 表面改性的对比研究

张娟, 焦清介, 李江存, 任慧

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京, 100081)

摘要: 为防止改性双基推进剂在低温状态下出现“脱湿”现象, 分别选用3种键合剂对黑索今进行表面包覆。应用光电子能谱分析仪(XPS)检测了包覆产物的元素含量, 通过扫描电子显微镜(SEM)观察了包覆前后粒子的表观形貌。实验数据表明: 键合剂可以成功包覆于黑索今颗粒表面; 同时, 对包覆样品的撞击感和摩擦感分别作了测试, 结果发现包覆后 RDX 的撞击感度降低, 对摩擦刺激的反应没有明显变化。

关键词: 黑索今; 键合剂; 包覆

中图分类号: TQ564

文献标识码: A

Study on Properties of the Coated RDX with Different Material

ZHANG Juan, JIAO Qing-jie, LI Jiang-cun, REN Hui

(National Key Laboratory of Explosive Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

Abstract: In order to prevent the problems of “dewetting” in CMDDB at low temperature, the coating effects on RDX particles by 3 different bonding agents were studied. The element content of coating particles was characterized by XPS, SEM was used to observe the changes between uncoated particles and coated particles. The testing data indicated that the bonding agent could coat in RDX. The impact sensitivity and friction sensitivity were tested also. The results showed that impact sensitivity of coated RDX was decreased and friction sensitivity of that didn't have obvious change.

Key words: RDX; Bonding agent; Coating

改性双基推进剂中含有较大比例的固体填料 RDX, 高含量 RDX 的推进剂具有较高的比冲或火药力, 燃烧温度低, 且能够实现无烟化。但是 RDX 属于非补强性填料, 与粘合剂结合效果较差。当推进剂受到载荷作用时, 粘合剂与固体填料间的界面结合容易被破坏, 粘附失效而导致粘合剂从固体颗粒表面脱离, 即出现“脱湿”^[1]现象。随着“脱湿”现象的发生, 固体颗粒和粘合剂之间的作用降低, 削弱了整个体系内应力的传递, 填料的增强作用很快降低, 最终导致推进剂的力学性能下降^[2-3]。

Oberth 和 Bruenner^[4-5]首先提出对 RDX 等氧化剂颗粒进行表面包覆。通过在颗粒周围形成一层硬而韧的界面层, 防止“脱湿”, 以改善其与周围组分间的绝缘, 增加与周围组分间的结合力, 改变与周围其他组分接触的表面积, 改善推进剂的贮存性能, 提高产品的稳定性。这样不仅可改善改性双基推进剂的力学性能, 而且对燃烧性能和机械感度等也将产生很大的影响^[6]。

改性双基推进剂中键合剂的选择必须具备两个条件^[7]: 一是键合的双方都是极性物质, 其亲合性能

收稿日期: 2006-03-14

作者简介: 张娟(1980-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事含能药剂与材料化学研究。

相近；二是键合剂分子中需含氮原子，其具碱性，但又要求分子总体呈中性。

有文献^[9]用树形键合剂(DBA)成功包覆在 RDX 晶体表面，提高了复合改性双基推进剂的力学性能。北京理工大学^[9]用水性聚氨酯溶液包覆 RDX，降低了 RDX 的感度。本文针对改性双基推进剂的性能特点，选择三乙醇胺和中性高分子键合剂作为 RDX 的包覆材料。系统研究了醇胺类键合剂和中性高分子键合剂对 RDX 的包覆作用，比较了不同键合剂的包覆效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

三乙醇胺，分析纯，北京化工厂；中性高分子键合剂(LBA-201 及 LBA-603)，洛阳黎明化工研究院；RDX，工业用 E 级，757 厂。

XPS 能谱仪：美国 PE 公司生产的 Perkin Elmer 5 300 型能谱仪，系统配有灵敏检测器(PSD)，使用 MgK α 靶(1 253.6eV)，功率为 250W(12.5kV 20Ma)。以曲线拟合所得到的碳污染峰(C1s=285.0eV)作为定标标准，扣除荷电效应的影响，结合能数据误差 $\pm 0.2\text{eV}$ ；SEM 电子显微镜：德国产 CSM-950 型，二次电子图像分辨率 50nm 加速电压 490V~30kV；WM-1 型摩擦感度仪；WL-1 型落锤仪。

1.2 实验步骤

在 500mL 广口瓶中加入 20gRDX 及 76mL 蒸馏水。控制反应温度在 25 附近(± 2)，搅拌 30min，然后加入 4.0g 三乙醇胺键合剂，继续搅拌 70min。过滤，用蒸馏水多次洗涤样品，在 60 水烘箱中干燥至恒重。样品号记为 1[#]。

实验步骤不变，将包覆材料换成中性高分子材料 LBA-201 和 LBA-603，样品号分别为 2[#]和 3[#]。

2 结果分析与讨论

采用光电子能谱仪(XPS)对 RDX 的包覆效果进行表征，并用 SEM 电子扫描仪对比研究了 RDX 包覆前后的显微形貌。添加包覆剂势必对 RDX 感度造成

一定影响，为进一步说明这个问题，本文参照国家军用标准对包覆 RDX 的摩擦感度和撞击感度进行了检测。

2.1 XPS 测试结果分析

根据文献^[10]，对样品进行 XPS 测试后，对谱图进行处理，可得各样品表面部分元素的原子质量分数。由样品表面的 N 原子质量分数进而计算包覆度。系统专用微机 Apollo 备有数据采集及处理软件(平滑，归一化，曲线拟合)。

$$\text{定义包覆度为: } R = (N_0 - N_x) / N_0 \quad (1)$$

(1)式中： R 为包覆度； N_0 为未包覆样品表面 N 原子质量百分数； N_x 为包覆后样品表面 N 原子质量百分数。包覆 RDX 的 XPS 测试结果及包覆度(R) 计算结果见表 1。

表 1 键合剂包覆 RDX 测试结果

Tab.1 The testing result of coated RDX with bonding agent

样品号	表面元素(或基团)			$R/\%$
	C1s	O1s	N1s	
RDX	56.00	28.68	15.32	0
1 [#]	62.58	26.59	10.83	29.3
2 [#]	78.05	17.40	4.55	70.3
3 [#]	72.06	22.89	5.05	67.0

注：表面原子质量分数以 C, N, O 3 种元素的总量为 100% 计算。RDX 为空白样。

包覆度 R 反映了不同条件下样品表面 N 原子质量百分数变化情况，可表征包覆物质在 RDX 表面上的覆盖程度。其值越大则说明包覆效果越好，RDX 颗粒被包覆得越完全。

由表 1 可以看出，包覆度大小的顺序为 2[#]>3[#]>1[#]。其中 2[#] 的包覆度能够达到 70.3%，其包覆材料为 LBA-201。这有可能是由于其对 RDX 表面的浸润性良好所致。中性高分子键合剂中能够和 RDX 发生作用的基团有羟基和氰基，羟基和硝铵基团中极性的氧原子能够结合成氢键，形成良好的化学粘结；同时 RDX 中的 -NO₂ 是一个很强的吸电子基团，能够吸引氰基上的孤对电子，形成酸碱作用，因此，键合剂中羟基和氰基的含量应该较多为好。笔者所选择的 LBA-201 和 LBA-603 中，LBA-201 的羟值和含氮量

都高于 LBA-603,故前者的包覆效果好于后者。而三乙醇胺中只含有羟基,只能和 RDX 形成氢键作用,故其包覆效果在 3 种包覆材料中是最差的。

图 1~4 所示为 RDX 及用不同包覆材料处理后的 RDX 样品的 XPS 能谱图。

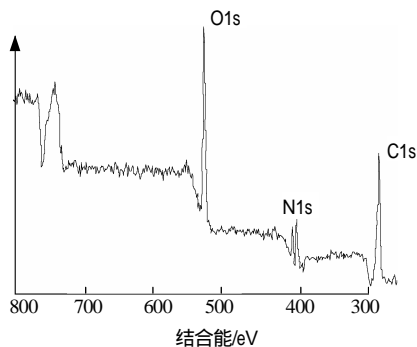


图 1 RDX 的 XPS 能谱图

Fig.1 XPS spectra of RDX

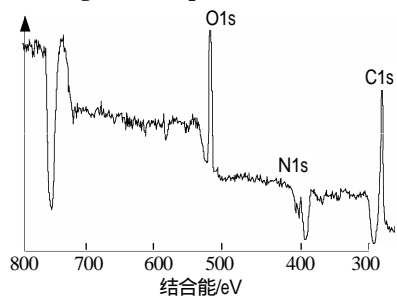


图 2 三乙醇胺包覆 RDX 的 XPS 能谱图

Fig.2 XPS spectra of RDX/triethanolamine

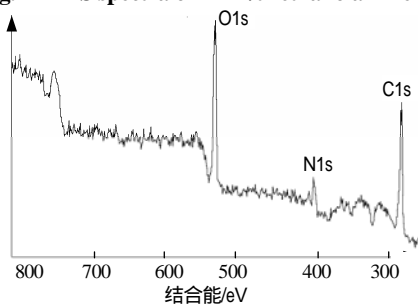


图 3 LBA-201 包覆 RDX 的 XPS 能谱图

Fig.3 XPS spectra of RDX/LBA-201

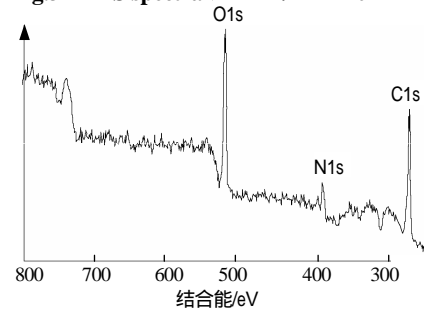


图 4 LBA-603 包覆 RDX 的 XPS 能谱图

Fig.4 XPS spectra of RDX/LBA-603

2.2 SEM 的测试结果

通过扫描电子显微镜观察放大 3 000 倍后 RDX 包覆前后表面状态的变化,见图 5~8。

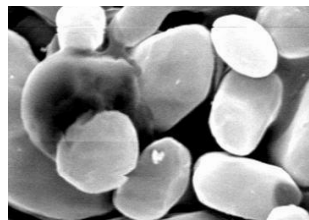


图 5 RDX 的 SEM 图片($\times 3\ 000$)

Fig.5 SEM photo of RDX ($\times 3\ 000$)

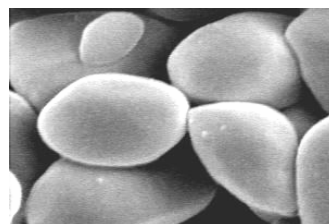


图 6 LBA-201 包覆 RDX 的 SEM 图片($\times 3\ 000$)

Fig.6 SEM photo of RDX/LBA-201 ($\times 3\ 000$)

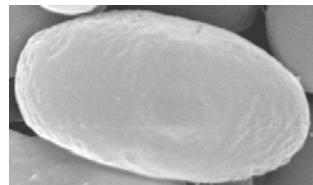


图 7 三乙醇胺包覆 RDX 的 SEM 图片($\times 6\ 000$)

Fig.7 SEM photo of RDX/ triethanolamine ($\times 6\ 000$)

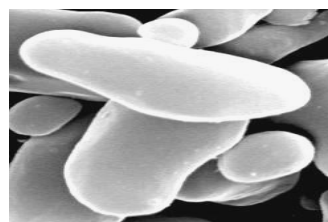


图 8 LBA-603 包覆 RDX 的 SEM 图片($\times 3\ 000$)

Fig.8 SEM photo of RDX/ LBA-603 ($\times 3\ 000$)

从没有包覆的 RDX 的显微照片(图 5)可以看出,颗粒的表面颜色灰暗,没有光泽,貌似岩石状。与图 5 相比,用中性键合剂包覆后的 RDX 表面有光泽,而且边缘更圆滑,已经不存在图 5 中那种有棱有角的岩石状了。这是由于表面吸附了一层中性高分子键合剂的原因,由于中性高分子键合剂是粘稠状液体,所以吸附后的 RDX 表面就显得圆滑并且有光泽。从图 6、8 上看,吸附层有些吸附微区域稍微厚些,有些吸附微区域呈液滴状,这表明键合剂在 RDX 表面的吸附并不是十分均匀的。图 6、图 7 和图 8 相比,发现

样品 RDX/LBA-201 的表面是最光滑和有光泽的，这也直观地证明了 LBA-201 对 RDX 的吸附能力强于其他两种包覆材料。这个结果与 XPS 能谱分析所计算得到的包覆度 LBA-201 最大相一致，在 RDX 表面吸附的键合剂越多，包覆度也就越大。

2.3 感度的测试结果及分析

撞击感度试验采用 WL-1 型 H3.5-10W 落锤式撞击感度仪 根据 GJB 772A-97 标准中 601.2 试验方法，测定 RDX 的特性落高(H_{50}) 即炸药爆炸百分数为 50% 时相对应的落高。每发试样称取(35 ± 1)mg 炸药，每组试样 25 发。试验结果见表 2。

摩擦感度试验采用 WM-1 型摩擦感度仪。根据 GJB 772A-97 标准中 602.1 试验方法，感度仪摆体质量为($2\ 700 \pm 27$)g，摆锤质量为($1\ 500 \pm 10$)g。每个样品做两组，每组 25 发，每发药量是(30 ± 1)mg，用爆炸百分率来表示炸药的摩擦感度。最后结果取平均值。试验结果见表 2。

表 2 感度试验测试结果

样品号	撞击感度 H_{50}/cm	摩擦感度 /%
RDX	24.3	32
1 [#]	30.2	32
2 [#]	28.8	32
3 [#]	26.1	32

包覆后 RDX 的撞击感度有所下降，而摩擦感度没有变化。键合剂在 RDX 颗粒周围形成了一层薄膜，由于这层薄膜相对分子质量大，不易溶解破坏；同时熔点低，膜薄，燃烧时容易破坏，不影响颗粒性质。

3 结论

(1) 由 XPS 能谱的分析表明：在 3 种包覆材料中，中性高分子键合剂 LBA-201 对 RDX 的包覆效果

最好。主要是因为中性高分子键合剂能够与 RDX 形成较多的化学活性点。

(2) 键合剂包覆 RDX 后，撞击感度有所下降，摩擦感度影响不明显。键合剂对撞击感度的影响和包覆效果的好坏没有线性关系，这有可能是包覆不够均匀造成的。

参考文献：

- [1] Allen H C.Composite solid propellant with additive to improve the mechanical properties thereof [P].UP 3 745 074,1973.
- [2] Consaga J P.Bonding agent for composite propellants[P] .UP 4 944 815,1990.
- [3] Kincaid J F.Bonding agent for HMX[P].UP 4 350 542,1982.
- [4] Oberth A E.Principle of strength reinforcement in filled rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1967, 40(5) :1 337~1 358.
- [5] Oberth A E,Bruenner R S.Binder filler interaction and propellant mechanical properties[J].Transacation of Society of Theology,1965, (9):165~171.
- [6] 陆铭. 包覆方法对 PBX-RDX 撞击感度的影响[J]. 含能材料, 2004, (6) : 333~336.
- [7] 杨春盛. 双基推进剂硝酸脱湿及其键合剂分子设计[J]. 火炸药,1997, (3) :25~28.
- [8] 潘碧峰,张磊,罗运军. 树形键合剂包覆 RDX 及其相互作用研究[J]. 推进技术,2003,24(5):277~282.
- [9] 陆铭,孙杰,陈煌. 包覆方法对 PBX-RDX 撞击感度的影响[J]. 含能材料,2004,12(6):333~338.
- [10] 刘云飞. 包覆固体填料改善复合固体推进剂燃烧和力学性能的研究[D]. 北京:北京理工大学,1998.