文章编号：1003-1480（2023）01-0058-05

NC/F_{2602}/RDX复合微球悬浮组装成型及其性能研究

朱玉宇，霍宏彪，王杰超，刘淳睿，都吉航，安崇伟

（中北大学 环境与安全工程学院，山西 太原，030051）

摘 要：为了提升 RDX 基 PBX 造型粉的包覆效果和质量一致性，采用膜乳化技术制备出乳滴直径均一的水包油型粘结剂（NC/F_{2602}）乳液，将超细 RDX 颗粒悬浮于乳液体系中，通过驱除乳滴中的溶剂，实现 NC/F_{2602}/RDX 含能微球的悬浮组装成型。对样品形貌、粒度分布、晶型和热分解性能进行表征，并对不同样品的撞击感度进行测试。结果表明：NC/F_{2602}/RDX 复合物呈球状，包覆致密且粒度分布较窄，晶型未发生改变。相比超细 RDX，NC/F_{2602}/RDX 复合微球的表观活化能由 162.25kJ·mol^{-1}升至 165.98kJ·mol^{-1}，热爆炸临界温度仅降低了 0.01℃；复合微球的撞击安全性显著改善，特性落高 H_{50} 由 47.3cm 升至 62.5cm。

关键词：黑索今；膜乳化；复合微球；悬浮组装；撞击感度

中图分类号：TJ55；TQ564 **文献标识码：**A **DOI：**10.3969/j.issn.1003-1480.2023.01.012

The Suspension Assembly and Properties of NC/F_{2602}/RDX Composite Microspheres

ZHU Yu-yu，HUO Hong-biao，WANG Jie-chao，LIU Chun-rui，DU Ji-hang，AN Chong-wei

(School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract： In order to improve the coating effect and quality consistency of RDX-based PBX molding powder, an oil-in-water emulsion with uniform droplet diameter dissolved with binder (NC/F_{2602}) was prepared by membrane emulsification technology, and then ultrafine RDX particles were suspended in the emulsion system. By expelling the solvent in the droplets, the suspension assembly molding of NC/F_{2602}/RDX energetic microspheres was realized. The morphology, particle size distribution, crystal form and thermal decomposition properties of RDX samples were characterized, furthermore,the impact sensitivity of different samples was also tested. The results show that the NC/F_{2602}/RDX composite is spherical, with compact coating and narrow particle size distribution, and the crystal form remains unchanged.Compared with ultrafine RDX, the apparent activation energy of the thermal decomposition of NC/F_{2602}/RDX composite microspheres is increased from 162.25kJ·mol^{-1} to 165.98kJ·mol^{-1}, the critical temperature of thermal explosion is decreased by only 0.01℃. The safety performance of composite microspheres under impact is significantly improved, and the character drop height is increased from 47.3cm to 62.5cm.

Key words：RDX；Membrane emulsification；Composite microspheres；Suspension assembly；Impact sensitivity

黑索今（RDX，1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷）是一种广泛应用于航天、武器、民爆等领域的高能硝胺炸药，具有原料来源广泛、制备方法简单、爆轰性能优异等优点[1]。但由于 RDX 晶体机械感度较高，使得其在军事方面的应用范围受限。因此，在实际应用前需要对 RDX 进行降感处理[2]。常用的降感方法包括溶胶-凝胶法[3]、液相沉淀法[4]、喷雾干燥法[5]、微胶囊化法[6]，分子自组装法[7]和水悬浮-蒸发法[8]等。其中，水悬浮-蒸发法具有工艺简便、设备依赖程度低、产品包覆效率高等优点，已经成为一种混合炸药

收稿日期：2022-04-14
作者简介：朱玉宇（2000-），女，在读本科生，从事含能材料改性技术研究。
通讯作者：安崇伟（1980-），男，教授，从事含能材料改性及新型传爆药技术研究。
基金项目：山西省高等学校大学生创新创业训练计划项目基金（No.2020328）;山西省高等学校创新人才支持计划项目（No.2019031）。

造型粉的常用制造方法。然而由于普通水悬浮-蒸发工艺中粘结剂溶液分散液滴大小不一，使得由此方法制成的造型粉颗粒仍存在粒度分布宽、球形度不高、性能一致性差等问题。膜乳化技术是一种新型微球制备工艺，可制备出乳滴均一的粘结体系乳液。本课题组采用膜乳化-水悬浮组装相结合的方法已制备了 CL-20/ CAB、HMX/GAP/NC 和 RDX/GAP/NC 含能复合微球[9]，验证了该技术的可行性。

为了进一步考察膜乳化-水悬浮组装相结合方法的普适性，本文以 NC 和 F_{2602} 为粘结剂、RDX 为主体炸药，采用该方法制备窄粒度分布的 RDX 基复合微球，并对包覆前后的形貌、晶型、粒径分布、热稳定性以及撞击感度进行了测试和表征。

1　实验

1.1　原材料

黑索今（RDX），甘肃银光化学工业集团有限公司；氟橡胶（F_{2602}），佛山俊源化工有限责任公司；硝化棉（NC），四川北方硝化棉股份有限公司；乙酸乙酯（AR），天津市光复精细化工研究所；吐温-80（Tween-80），天津市大茂化学试剂厂；聚乙烯醇（PVA），青岛优索化学科技有限公司；蒸馏水，实验室自制。

1.2　仪器与表征

采用场发射扫描电子显微镜（TESCAN MIRA3 LMH，捷克泰思肯公司）对样品的形貌、尺寸、微观结构进行表征；采用 X 射线粉末衍射仪（DX-2700，丹东浩元仪器公司，辽宁）分析样品晶型，实验选用 30mA、40kV 的 Cu Kα辐射，测试角度为 5 ~ 55°，步进角度为 0.05°；采用差示扫描量热仪（DSC1，梅特勒托利多公司）测试样品的热分解性能，取样品质量为 1mg，加热速率分别为 5，10，15，20 K·min^{-1}，设定温度范围为 100 ~ 350 ℃；采用激光粒度分析仪（Bettersize 2000E，丹东百特仪器有限公司，辽宁）对样品的尺寸大小和粒度分布进行分析，测试时，需保证遮光率高于 5%；根据 GJB 772A-1997 方法 601.3 测试样品的撞击感度，落锤重量为（2.5±0.002）kg，样品质量为（35±1）mg，实验室温度为 10 ~ 35 ℃，相对湿度不大于 80%。

1.3　实验过程

首先，采用机械球磨法对原料 RDX 进行细化处理。将质量比为 1∶10∶20 的 RDX 原料、水和二氧化锆磨球放入研磨罐内，密封后，将研磨罐固定在球磨机相应位置，在转速为 350r·min^{-1} 的条件下研磨 3h。待研磨结束后，对物料进行过滤、干燥，得到细化的 RDX 粉体。其次，通过快速膜乳化制备乳滴均一分散的 O/W 乳液，制备过程如图 1 所示。

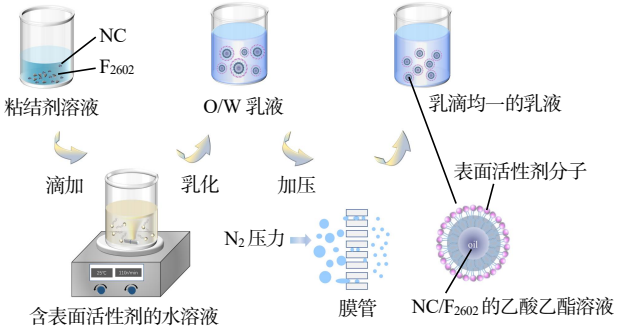


图 1　快速膜乳化制备乳液的过程示意图

Fig.1　The schematic diagram of the process of preparing emulsion by rapid membrane emulsification

将质量比为 2∶3 的 NC 和 F_{2602} 溶于乙酸乙酯溶液中，待完全溶解后，与含有表面活性剂的水溶液按照 1∶3 的体积比混合制成水包油乳液，其中表面活性剂由浓度为 5%的 Tween-80 和浓度为 3%的助表面活性剂 PVA 组成。将所制乳液倒入膜乳化器的储料室中，并在 0.05MPa 的 N_2 压力下，从孔径为 50μm 的膜管中挤出，形成乳滴直径均一的 O/W 乳液体系。

最后，进行 RDX 基复合微球的悬浮组装成型，实施过程如图 2 所示。

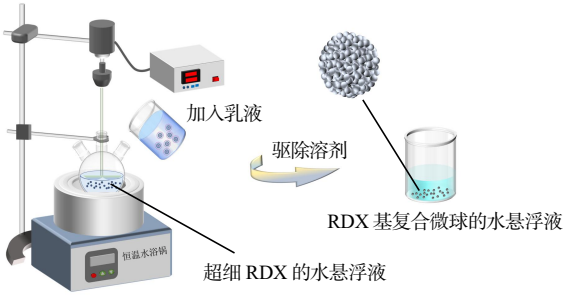


图 2　含能微球的悬浮组装示意图

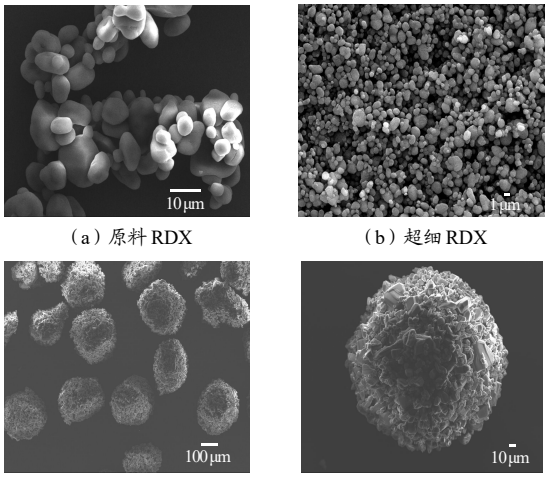
Fig.2　The schematic diagram of suspension assembly of energetic microspheres

将一定量超细 RDX 颗粒和 10mL 水加入到三口烧瓶中，在超声波作用下使 RDX 颗粒均匀分散在水中，将其放置于恒温水浴锅中，在恒速电动搅拌器的搅拌下，将 O/W 乳液加入三口烧瓶中，在水浴温度 40℃、搅拌转速 110r·min^{-1} 的条件下驱溶 12h，经抽滤干燥后，得到 w_{NC}：w_{F2602}：w_{RDX}=2：3：95 的复合微球。

2　结果与讨论

2.1　形貌和粒径分析

通过扫描电子显微镜对原料 RDX、超细 RDX 及 NC/F_{2602}/RDX 复合微球的表观形貌和结构进行表征，结果如图 3 所示。



（a）原料 RDX　（b）超细 RDX

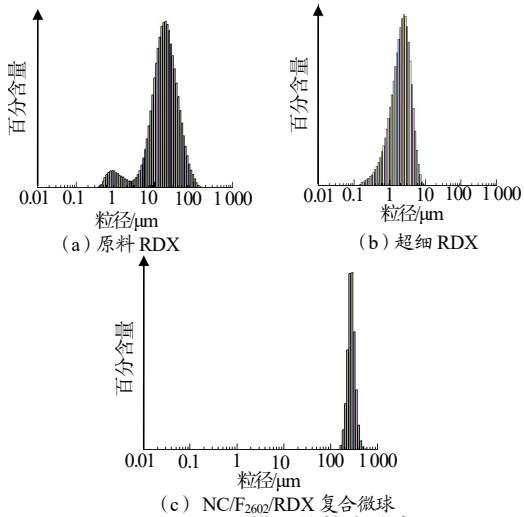
（c）NC/F_{2602}/RDX 复合微球（低倍镜）　（d）NC/F_{2602}/RDX 复合微球（高倍镜）

图 3　不同样品的 SEM 图

Fig.3　SEM images of different samples

由图 3（a）~（b）可知，原料 RDX 形状不规则且大小不一，颗粒粒径在 5 ~ 50μm；机械球磨细化后的超细 RDX 颗粒形貌为球形，表面光滑圆润，粒径明显变小，约为 0.5 ~ 2.0μm。由图 3（c）可知，经过膜乳化-水悬浮组装的 RDX 颗粒和粘结剂体系进行了有效粘结和组装，复合颗粒的球形度较高，微球粒径约为 200 ~ 300μm，颗粒之间无粘连，具有较好的分散性。由图 3（d）可知，微球表面有明显颗粒感，进一步证明了含能微球是超细 RDX 颗粒被 F_{2602} 和 NC 粘结在一起的组合体。

通过激光粒度分析仪对原料 RDX、超细 RDX 及 NC/F_{2602}/RDX 复合微球的粒度进行分析，粒径分布见图 4，累计粒度分布数所对应的粒径见表 1。



（a）原料 RDX　（b）超细 RDX

（c）NC/F_{2602}/RDX 复合微球

图 4　不同样品的粒度分布图

Fig.4　Particle size distribution of different samples

表 1　不同样品的粒度对比情况

Tab.1　The particle size comparison of different samples

名称	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm	δ
原料 RDX	5.022	16.78	43.28	2.28
超细 RDX	0.708	1.978	3.992	1.66
NC/F_{2602}/RDX	206.9	259.1	325.8	0.46

表 1 中粒度分布跨度（SPAN）δ[10]定义为：

$$\delta = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \qquad (1)$$

式（1）中：D_i（i = 10、50、90）表示累计粒度分布百分数达到 i%时所对应的颗粒粒径，δ值越小，粒度分布越窄。由图 4 和表 1 可知，原料 RDX 粒度分布较宽，且有 2 个峰，对应的δ值为 2.28。通过机械球磨细化，RDX 的粒径低至 1μm 左右，粒度分布较窄，δ值为 1.66。经过膜乳化-悬浮组装处理后，NC/F_{2602}/ RDX 基含能微球的粒度显著增大，但粒度分布很窄，δ值仅为 0.46，具有窄粒度分布的特点。

2.2　晶型（XRD）分析

原料 RDX、超细 RDX 及 NC/F_{2602}/RDX 基复合微球的 X 射线衍射图如图 5 所示。由图 5 可知，原料 RDX、超细 RDX 及 NC/F_{2602}/RDX 复合物的衍射角度（13.15°，17.9°，29.35°）基本相同，说明在细化和包覆的过程中，RDX 的晶体结构均未发生变化。此外，与原料 RDX 相比，细化后的 RDX 衍射峰强度变弱且峰形变宽，这是晶体粒度变小的缘故[11]。而 NC/F_{2602}/RDX 复合微球衍射峰强度进一步降低，这是由于 NC 和 F_{2602} 非晶态高分子材料包覆在炸药颗粒表面而导致的。

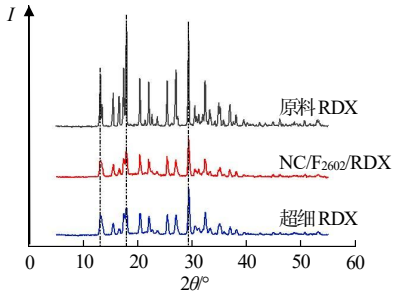
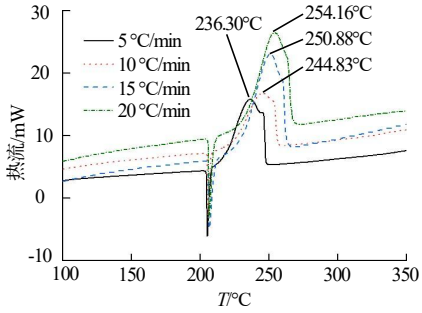


图 5　不同样品的 XRD 图

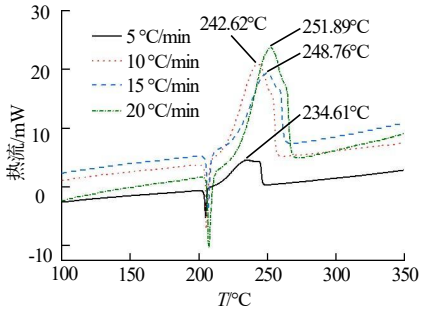
Fig.5　The XRD patterns of different samples

2.3　热分解性能分析

采用 DSC 法对超细 RDX 和 RDX 基复合微球的热分解性能进行测试，结果如图 6 所示。



（a）超细 RDX



（b）NC/F2602/RDX 复合微球

图 6　不同样品的 DSC 曲线

Fig.6　DSC curves of different samples

由图 6 可知，所有 DSC 曲线均在 205 ~ 207 ℃间出现了吸热峰，对应于 RDX 的相变，说明了细化、包覆并未使得 RDX 的熔点发生改变。同时，随着温度逐渐升高，出现了 1 个明显的放热峰，说明样品开始发生剧烈的热分解反应。随着升温速率的提升，样品的热分解放热峰峰温有一定程度的提高。此外，在 5，10，15，20 K·min^{-1} 的升温速率下，RDX 基含能微球的分解峰温相较超细 RDX 分别提前了 1.69，2.21，2.12，2.27 ℃，表明复合微球的热分解峰温略低于超细 RDX 颗粒，其原因可能是 NC（热分解温度为 209℃[12]）在热作用下提前分解放热，对 RDX 的热分解过程产生了一定影响。

根据 Kissinger 公式[13]，计算超细 RDX 和 RDX 基复合微球的活化能 E 和指前因子 A。

$$\ln\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}=\ln\frac{\mathrm{R}\cdot A}{E}-\frac{E}{\mathrm{R}}\cdot\frac{1}{T_{pi}} \qquad (2)$$

式（2）中：β_i 为升温速率，K·min^{-1}；T_{pi} 为升温速率 β_i 所对应的放热峰温，K；E 为表观活性能，J·mol^{-1}；A 为指前因子；R 为气体常数，8.314 J· K^{-1}· mol^{-1}。由式（2）可知，ln（β_i/T_{pi}^2）和（$1/T_{pi}$）呈线性关系，用不同升温速率下的分解峰温计算出相应数值并进行线性拟合，即可得到一条直线。根据拟合直线的斜率和截距，可分别求得各样品的活化能和指前因子，结果见表 2。

表 2　不同样品的热分解动力学参数

Tab.2　The thermal decomposition kinetic parameters of different samples

名称	E/（kJ·mol^{-1}）	A	T_e/℃	T_b/℃
超细 RDX	162.25	1.64×10^{16}	225.58	239.01
NC/F2602/RDX	165.98	4.67×10^{16}	225.87	239.00

由表 2 可知，超细 RDX 和 NC/F2602/RDX 复合微球的活化能分别为 162.25，165.98 kJ·mol^{-1}，说明粘结剂 NC、F2602 的加入对活化能影响不大。

利用活化能 E 和式（3）[14]、式（4）[15]计算各样品的热爆炸临界温度 T_b，结果见表 2。

$$T_e=T_{pi}+\mathrm{b}\beta_i+\mathrm{c}\beta_i^2 \qquad (3)$$

$$T_b=\frac{E-\sqrt{E^2-4\mathrm{R}ET_e}}{2\mathrm{R}} \qquad (4)$$

式（3）~（4）中：b 和 c 为常数；T_e 为升温速率趋于 0 时的分解峰温，K；T_b 为热爆炸临界温度，K。由表 2 可知，超细 RDX 和 RDX 基复合微球的热爆炸临界温度仅相差 0.01℃，表明 NC 和 F2602 的加入并未对超细 RDX 的热安定性产生明显影响。

2.4　撞击感度分析

分别对原料 RDX、超细 RDX 及 NC/F2602/RDX 复合物进行撞击感度测试，测试结果如表 3 所示。

表 3　不同样品的特性落高（H_{50}）

Tab.3　The character drop height (H_{50}) of different samples

名称	质量比例	特性落高 H_{50}/cm
原料 RDX	0	39.5
超细 RDX	0	47.3
NC/F2602/RDX	2:3:95	62.5

由表 3 可知，在 5 kg 落锤的撞击下，超细 RDX 的特性落高相比原料 RDX 升高了 7.8 cm，对超细

RDX 进行包覆后，特性落高又上升了 15.2 cm，说明原料 RDX 经细化后，撞击感度明显降低，同时，NC 和 F_{2602} 的包覆也进一步降低了 RDX 的感度。

炸药在机械作用下广为接受的起爆机理是热点学说，热点机制受到颗粒比表面积和炸药内部空穴大小的影响[16]。细化后的 RDX 呈球状，无明显棱角且比表面积增大，导致颗粒间的孔隙减小，使得颗粒间的摩擦和碰撞减少；此外，RDX 经细化后，其内部单个空穴变小，降低了“热点”形成几率，从而使得细化 RDX 比原料 RDX 感度更低。当 NC/F_{2602}/ RDX 复合物受到机械作用刺激时，粘结剂 NC 和 F_{2602} 具有一定的缓冲作用，同时，复合粒子球形化减少了颗粒间的摩擦，在一定程度上减少了“热点”的形成。综上所述，NC/F_{2602}/RDX 复合物安全性能的大幅提高是细化、粘结剂包覆、球形化共同作用的结果。

3 结论

本文以 RDX 为主体炸药，以 NC、F_{2602} 为粘结剂，采用膜乳化-悬浮组装相结合的方法制备出窄粒度分布、球形度较高的含能复合微球，并对样品的热分解性能和撞击感度进行了测试，主要结论如下：

（1）NC/F_{2602}/RDX 复合粒子包覆层致密、球形度较高、颗粒间无粘结现象，粒度分布较窄，δ值仅为 0.46，粒径为 200～300μm，且晶体结构未发生改变。

（2）与超细 RDX 相比，NC/F_{2602}/RDX 复合微球的分解峰温提前约 2℃，活化能增加 3.73kJ·mol^{-1}，热爆炸临界温度仅降低 0.01℃，说明粘结剂 NC 和 F_{2602} 的加入并未对超细 RDX 的活化能以及热安定性产生明显影响。

（3）经机械球磨细化，RDX 的撞击感度特性落高 H_{50} 由 39.5cm 上升至 47.3cm，经过 NC/F_{2602} 复合物进一步包覆后，H_{50} 又提高了 15.2cm，表明 RDX 基含能微球具有较高的撞击安全性能。

参考文献：

[1] 胡永胜, 张幺玄, 周述文,等. 黑索今连续干燥试验及其动力学研究[J]. 推进技术, 2015, 36(7): 1 110-1 115.

[2] 刘波,刘少武,张远波,等. RDX 降感技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(1): 67-70.

[3] 张娟,杨光成,聂福德. RDX/RF 纳米复合含能微球的乳液溶胶-凝胶制备[J].含能材料, 2010, 18(6): 643-647.

[4] 李宁,肖乐勤,菅晓霞,等. GAP 基含能聚氨酯弹性体包覆 RDX 的研究[J].固体火箭技术,2012, 35(2): 212-215.

[5] 石晓峰,王晶禹,李小东,等. RDX 基复合含能微球的制备及表征[J].含能材料,2015, 23(5): 428-432.

[6] Jia X, Cao Q, Guo W, et al. Synthesis, thermolysis, and solid spherical of RDX/PMMA energetic composite materials[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(22): 20 166-20 173.

[7] Liu S, Wu B, Xie J, et al. Insensitive energetic microspheres DAAF/RDX fabricated by facile molecular self-assembly[J]. Defence Technology, 2021, 17(5): 1 775-1 781.

[8] 钟华杰.不同材料对 RDX 表面包覆的研究[D].南京: 南京理工大学,2013.

[9] Wang J, An C, Ye B, et al. CL-20/CAB energetic composite microspheres prepared by premix membrane emulsification[J]. AIP Advances, 2020, 10(12): 125 005.

[10] 李凤生.超细粉体技术[M].北京:国防工业出版社, 2000.

[11] 石晓峰,李小东,王晶禹,等.RDX 基超细球形包覆粒子的制备及热性能表征[J].固体火箭技术, 2015(3): 383-386.

[12] Zhao N, Li J, Gong H, et al. Effects of α-Fe_2O_3 nanoparticles on the thermal behavior and non-isothermal decomposition kinetics of nitrocellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016(120): 165-173.

[13] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1 702-1 706.

[14] Sovizi M R, Hajimirsadeghi S S, Naderizadeh B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose[J]. J Hazard Mater, 2009, 168(2-3): 1 134-1 139.

[15] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J].Thermochim Acta,1994(244): 171-176.

[16] 刘玉存,王建华,安崇伟,等. RDX 粒度对机械感度的影响[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 7-9.