

文章编号: 1006-9941(2009)03-0274-04

不同键合剂与 RDX 表界面作用

李江存^{1,2}, 焦清介², 任 慧², 胡晓春¹, 李恩重²

(1. 防化指挥工程学院, 北京 102205;

2. 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:研究了多羟基醇类(LBA-22、LBA-201)、海因/三嗪类(CBA)、中性聚合物类(NPBA)和取代酰胺类(LTAIC)键合剂与RDX的表界面作用,并在RDX-CMDB推进剂中考察了这些键合剂的作用效果。采用接触角法和Wilhelmy吊板法测定键合剂与RDX的表界面特性参数,利用调和平均方程计算粘附功。结果表明CBA与RDX间的接触角为 35.2° ,粘附功为 135.01 mN/m 。红外光谱中RDX($-\text{NO}_2$)基团的吸收峰红移 22 cm^{-1} 至 1510 cm^{-1} ,且吸收带展宽。RDX经键合剂表面改性后,推进剂高温最大抗张强度从空白样的 1.02 MPa 提高到 2.01 MPa ,低温延伸率提高140%。各键合剂与RDX间的表界面性能数据与推进剂力学性能改善情况基本一致。

关键词:军事化学与烟火技术;表界面;键合剂;黑索今;复合改性双基推进剂

中图分类号: TJ55; O631; V512.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.006

1 引 言

黑索今(RDX)是复合改性双基(CMDB)推进剂主要的高能固体填料,含量最高达50%以上,对RDX进行表面改性改善其与粘合剂之间的界面接触,是提高固体推进剂力学性能的有效途径之一^[1]。在Oberth^[2]提出的“脱湿”理论基础上,继Lampert^[3]用硅氧烷对RDX包覆之后,为提高NEPE推进剂的力学性能, Kim^[4-6]发明了中性聚合物键合剂(NPBA),并得到较好应用。王北海^[7]研究了NPBA的分子设计与合成。吴文辉等^[8]的研究结果表明, NPBA能在硝胺颗粒周围形成一层高模量中间相,提高了推进剂的拉伸性能。Dehm^[9]用多元醇和异氰酸酯处理硝胺填料,减少了浇铸硝胺CMDB推进剂粘合剂-填料界面的撕裂。Adolph^[10]以一种胺类与3-硝基氮杂戊烷二异氰酸酯作用形成的中性聚脲类作为硝胺的包覆材料,提高了CMDB推进剂的力学性能。Consaga^[11]在推进剂中加入海因类键合剂后,明显改善了工艺性能。陈洛亮^[12]等的研究表明, HMX与海因间存在氢键等次价键力,加入推进剂后,推进剂的抗张强度及拉伸破坏功提高。但适用于CMDB体系的键合剂至今还没有确定。键合剂与RDX之间的表界面作用研究,不仅直接关系到键合剂能否真正发挥作用,还为键合剂的筛选及进一步研制提供理论及实验依据。

大多数与RDX形成溶剂化物的化合物分子中均含有羟基、酰胺基、胺基、腈基等极性基团^[13]。本实验选择多羟基醇类(LBA-22、LBA-201)、海因/三嗪类(CBA)、中性聚合物类(NPBA)和取代酰胺类(LTAIC)键合剂,采用接触角法和Wilhelmy吊板法^[14]测定键合剂与RDX的表界面特性参数,利用调和平均方程计算粘附功。与红外光谱相结合,对不同键合剂与RDX表界面作用进行了评价,并在推进剂中考察了这些键合剂的作用效果。

2 实验部分

2.1 表界面性能实验

选用的键合剂,常温下一部分为液体如LBA-22、CBA和LTAIC,浸润性能数据可以直接测定。另外一些键合剂如LBA-201和NPBA,常温下为粘稠液体,其表面张力无法直接测定。选用两种已知表面张力和色散分量的参照液,与键合剂作用,测得其接触角后,根据调和平均方程算出键合剂与固体填料之间的界面张力及粘附功。

主要仪器: DCA-312型动态接触角测量仪; DCA-315型全自动表/界面张力仪; Vertex70型红外光谱分析仪。

2.2 推进剂样品制备与力学性能测试

采用无溶剂螺旋压伸工艺制备推进剂样品,配方中RDX含量为50%,粘合剂体系(NC+NG)为40%,铝粉、催化剂及其它组分为10%,键合剂2%~5%外加。

推进剂力学性能主要测试高温(50°C),低温(-40°C)最大抗张强度(σ_m),延伸率(ε_m),断裂延

收稿日期: 2008-12-04; 修回日期: 2009-02-26

作者简介: 李江存(1980-),女,讲师,主要从事材料化学研究。

e-mail: jiangcunli@163.com

伸率(ε_b)。采用 Autograph DCS 型材料试验机,依据 GJB770A-97 方法 413.1 进行实验。

3 结果分析与讨论

3.1 液态键合剂与 RDX 的相互作用

接触角用 DCA-312 型动态接触角测量仪测定。将粉末状的 RDX 通过压片机压制成 $\Phi 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的均匀薄片,将键合剂通过探针滴到 RDX 的压片表面,每个样品测 5 次,取其平均值。采用 Wilhelmy 吊板法测液体键合剂的表面张力。每个样品平行做 5 次,取其平均值。实验温度为 $23 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 65% 。实验测得接触角和键合剂的表面张力后,对粘附功进行计算,结果见表 1。

表 1 液态键合剂与 RDX 的浸润性能数据

Table 1 Interface parameters of liquid bonding agents with RDX

bonding agents	$\theta/(\text{ }^\circ)$	$\gamma_l/(\text{mN/m})$	$W_a/(\text{mN/m})$
LBA-22	58.5	52.8	80.38
CBA	35.2	74.3	135.01
LTAIC	69.6	58.5	78.89

Note: θ is contact angle, γ_l is surface tension, W_a is adhesive work.

根据浸润理论,粘附功 $W_a = \gamma_l(1 + \cos\theta)$ 越大,表示异质分子间的吸引力越大,要想破坏这种界面,外界所做的功也就越大,固液浸润性越好^[14]。从表 1 可知,LBA-22 和 LTAIC 与 RDX 间的接触角都大于 CBA,结合表面张力的测试结果得到的粘附功也都小于 CBA。相比较而言,三种键合剂中 CBA 与 RDX 的浸润性最好。

3.2 粘稠状键合剂与 RDX 的相互作用

键合剂 LBA-201 和 NPBA 常温下是粘稠状液体,其表面张力和与 RDX 的接触角无法直接测出,本研究利用调和平均方程对其进行计算^[15],计算公式如下:

$$W_a = 2(\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p)^{1/2}(\gamma_l^p)^{1/2} \quad (1)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d\gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p\gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (2)$$

式中,s,l 分别表示 RDX 与键合剂的属性。

实验时取 $8 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的载玻片若干,在铬酸洗液中浸泡 2 h 后用蒸馏水冲洗干净,置于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内干燥 1 h 后放于干燥器内备用。将待测键合剂分别溶于易挥发的溶剂中,制成稀溶液。取少许溶液滴于洁净的载玻片上使其均匀铺展开,待溶剂完全挥发后剩下一层键合剂薄膜备用。本论文采用蒸馏水和甲酰胺^[16]为参照液,参照液蒸馏水和甲酰胺的表面张力极性分量 γ^p 和色散分量 γ^d 以及 RDX 的表面张力通过

查阅文献获得^[17],如表 2 所示。参照液在各样品表面的接触角测试结果及通过公式(1)和(2)计算出的键合剂与 RDX 间的界面张力和粘附功的值见表 3。

表 2 参照液和 RDX 的表面张力数据

Table 2 Surface tension of standard sample and RDX

	$\gamma/(\text{mN/m})$	$\gamma^p/(\text{mN/m})$	$\gamma^d/(\text{mN/m})$
distilled water	72.8	51.0	21.8
formamide	58.2	18.7	39.5
RDX	45.5	18.7	34.4

表 3 粘稠状键合剂与 RDX 的浸润性能数据

Table 3 Interface parameters of stiff bonding agents with RDX

bonding agents	distilled water	formamide	γ_{BA}^d	γ_{BA}^p	γ_{BA}	γ_{sl}	W_a
	θ_1	θ_2	$/(\text{mN/m})$	$/(\text{mN/m})$	$/(\text{mN/m})$	$/(\text{mN/m})$	$/(\text{mN/m})$
LBA-201	65.9	42.8	26.58	18.65	45.32	3.07	87.8
NPBA	80.2	47.5	33.01	9.73	42.73	0.22	78.0

根据 γ_{sl} 和 W_a 的值可以分析键合剂与 RDX 间的相互作用强弱, W_a 值越大,键合剂与 RDX 的粘结性越好,粘结的越牢固; γ_{sl} 值越小,键合剂与 RDX 间的亲和力越强,浸润性越好;若 W_a 和 γ_{sl} 值都较大,则说明这种键合剂与 RDX 间的粘结性较强,浸润性较差。在用此键合剂对 RDX 进行表面改性时,要选择合适的改性工艺或加入助剂,以避免因分散困难带来的推进剂流变性能的恶化。

由表 3 可知,NPBA 与 RDX 间的界面张力小于 LBA-201,说明中性聚合物类键合剂与 RDX 间的润浸性优于多羟基醇类键合剂,但因其粘结性不如 LBA-201,在推进剂的加工过程中可能从 RDX 的表面脱落。综合液态键合剂和粘稠状键合剂的实验测试结果,可以得出:键合剂与 RDX 的粘附功大小顺序为:CBA > LBA-201 > LBA-22 > LTAIC > NPBA,其中 CBA 与 RDX 的浸润性较好。据此可制定键合剂对 RDX 的表面改性方案,也可对改性效果作出预估。

3.3 FTIR 分析

适宜的表面改性工艺对 RDX 改性后^[18],应用 FTIR 技术,采用衰减全反射法(ATR)研究了键合剂与 RDX 的界面作用,RDX 表面改性前后的红外谱图如图 1 所示。

对比改性前后样品的红外光谱,可以明显地看出 RDX 晶体中($-\text{NO}_2$)基团的非对称伸缩振动的吸收峰 $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ 发生红移,谱峰从 1532 cm^{-1} 漂移至 1510 cm^{-1} ,化学位移达 22 cm^{-1} ,而且此吸收带略有展宽。RDX 骨架环的伸展振动峰(920 cm^{-1})及硝胺 N—N 键有关的谱峰(1266 cm^{-1})没有出现化学位移,由此可以推断键合剂分

子与 RDX 分子的($-\text{NO}_2$)基团发生了氢键作用。

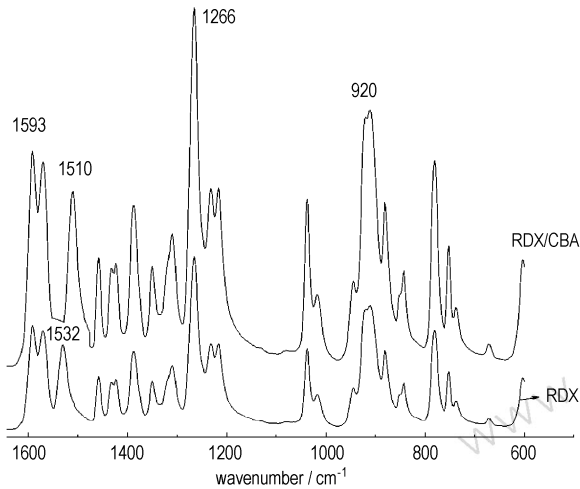


图1 样品的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of the samples

对于谱峰出现的化学位移,可以从电子效应、氢键效应和空间效应得到解释。在 RDX 分子中供形成氢键的活性点只有($-\text{NO}_2$)基团,键合剂分子上的羟基($-\text{OH}$)或胺基($-\text{NH}_2$)等与 RDX 上的($-\text{NO}_2$)基团发生氢键作用,即在 RDX 分子表面产生($-\text{N}-\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}(\text{N})$)键合作用。键合剂分子上的($-\text{CN}$)基团则与($-\text{NO}_2$)基团发生诱导作用,由于($-\text{CN}$)上的 π 电子离域增大,从而减少了($\text{N}-\text{O}$)键的键级,导致了它的振动频率向低波数方向移动。同时, ($-\text{NO}_2$)基团上的 O 原子又表现出吸电子的诱导效应,原因是($-\text{CN}$)基团上 N 的电负性不及硝基上 O 原子的电负性大,这时的硝基表现出电子受体的性质,使得硝基的红外吸收峰向低波数的方向移动。另外,氢键的形成使原有化学键的力常数降低^[19],也导致了($-\text{NO}_2$)基团吸收频率向低频移动。形成氢键后($-\text{NO}_2$)基团非对称伸缩振动时偶极距变化增大,因此吸收强度增大,吸收带展宽。

3.4 推进剂力学性能测试结果

将五种键合剂分别以适宜的工艺对 RDX 进行表面改性,用于推进剂中,实验测得的推进剂的高低温度力学性能结果见表4。

RDX 经键合剂表面改性后,推进剂力学性能得到明显改善。五种键合剂中,CBA 改善推进剂力学性能的效果最好。高温最大抗张强度从空白样的 1.02 MPa 提高到 2.01 MPa,低温最大抗张强度和延伸率也分别比空白样提高 22% 和 140%。这与表界面作用的测试结果基本一致。但对于 CMDB/NPBA, CMDB/LTAIC 两个体系,低温抗张强度略有降低。

表4 RDX 改性后推进剂的力学性能

Table 4 Mechanical properties of CMDB propellants with different bonding agents

No.	50 °C			-40 °C		
	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\varepsilon_b/\varepsilon_m$	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	$\varepsilon_b/\varepsilon_m$
CMDB (blank)	1.02	16.6	1.34	21.35	1.35	1.72
CMDB/CBA	2.01	27.0	1.04	25.88	3.24	1.20
CMDB/LBA-201	1.88	22.3	1.09	24.60	3.05	1.32
CMDB/LBA-22	1.85	21.6	1.12	23.35	2.83	1.36
CMDB/LTAIC	1.86	28.0	1.07	21.06	2.53	1.33
CMDB/NPBA	1.71	24.8	1.06	20.14	2.62	1.32

键合剂分子中含有多种不同的活性基团,一种基团与 RDX 发生化学的或物理的作用,另一种基团与粘合剂中的羟基发生化学反应。键合剂在 RDX 颗粒周围形成高模量、硬而韧的壳层,阻止初始空隙向界面的增长,并使壳层模量从粘合剂到固体颗粒表面逐渐增大,这样通过键合剂使固体颗粒与粘合剂间桥接起来,防止了“脱湿”现象,使推进剂的力学性能得以提高。

加入键合剂后, $\varepsilon_b/\varepsilon_m$ 值均向 1 靠近,说明 RDX 与基体间的粘结状况得到改善。其中加入 CBA 键合剂时高温 $\varepsilon_b/\varepsilon_m$ 值达到了 1.04,推进剂的“脱湿”现象得到有效控制。

4 结论

在 LBA-22, LBA-201, CBA, NPBA 和 LTAIC 几种键合剂中,CBA 与 RDX 的浸润性最好; FTIR 光谱分析的结果证实,键合剂与 RDX 间形成了氢键; RDX 经键合剂表面改性后,推进剂力学性能得到明显改善;其中 CBA 对 RDX 的改性效果最好,高温 50 °C 时 $\varepsilon_b/\varepsilon_m$ 值达到了 1.04,推进剂脱湿现象得到了有效控制。键合剂与 RDX 间的浸润性数据基本能够表征其与 RDX 间的相互作用,可用于推进剂中键合剂的快速筛选。

参考文献:

- [1] 张晓宏,赵凤起,谭惠民. 用键合剂改善硝酸 CMDB 推进剂的力学性能[J]. 火炸药学报,2005,28(2): 1-5.
ZHANG Xiao-hong, ZHAO Feng-qi, TAN Hui-min. Improving mechanical property of CMDB propellant containing nitramine with bonding agent[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(2): 1-5.
- [2] Oberth A E. Principle of strength reinforcement in filled rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1967, 40(5): 1337-1363.
- [3] Lampert B B. Siloxane-coatings for solid propellant ingredients: USP: 3984264[P]. 1965.
- [4] Kim C S. Filler reinforcement of polyurethane binder using a neutral polymeric bonding agent: USP 4915755[P]. 1990.
- [5] Kim C S. The mechanism of filler reinforcement from addition of neu-

- tral polymeric bonding agents to energetic polar propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 51-58.
- [6] Kim C S. Development of neutral polymeric bonding agent for propellants with polar composites filled with organic nitramine crystals[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 38-42.
- [7] 王北海. NEPE推进剂用中性聚合物键合剂的分子设计[J]. 固体火箭技术, 1994(3): 47-53.
WANG Bei-hai. Molecular design of neutral polymeric bonding agent for NEPE propellants[J]. *Journal of Rocket Technology*, 1994(3): 47-53.
- [8] 吴文辉,黎玉钦,张聪,等. 中性聚合物键合剂对硝酸推进剂相界面的作用[J]. 推进技术, 2001, 22(4): 337-340.
WU Wen-hui, LI Yu-qin, ZHANG Cong, et al. Interfacial reinforcement of neutral polymeric bonding agents (NPBA) in nitramine propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(4): 337-340.
- [9] Dehm H C. Composite modified double base propellant with filler bonding agent: US 4038115[P]. 1977.
- [10] Adolph E O. Coatings for solid propellants: USP 5600088[P]. 1997.
- [11] Consaga J P. Bonding agent for composite propellant: USP 4944815[P]. 1990.
- [12] 陈洛亮,吕国会,侯玉清,等. 5,5-二甲基海因的合成及应用[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 18-22.
CHEN Luo-liang, LU Guo-hui, HOU Yu-qing, et al. Synthesis and application of 5,5-dimethylhydantoin[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 18-22.
- [13] 刘学. 复合固体推进剂用键合剂的种类及其作用机理[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 135-140.
LIU Xue. Kinds of bonding agents and their acting mechanism for composite solid propellants[J]. *Energetic Materials*, 2000, 8(3): 135-140.
- [14] 姚维尚,吴文辉,贾展宁,等. 硝酸推进剂的界面键合作用[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 74-78.
YAO Wei-shang, WU Wen-hui, JIA Zhan-ning, et al. Investigation on interfacial bonding in HMX-containing model propellant composite[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 74-78.
- [15] 王丽霞. 键合剂对黑索今表面改性及其性能研究[D]. 北京:北京理工大学, 2007.
WANG Li-xia. Study on RDX surface modified with bonding agents and its property[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2007.
- [16] KrevelenVDW. Properties of polymers-their estimation and correlation with chemical structure[M]. Beijing: Science Publishing Company, 1981: 124-129.
- [17] 潘碧峰,张磊,罗运军,等. 树形键合剂包覆RDX及其相互作用研究[J]. 推进技术, 2003, 24(5): 471-473.
PAN Bi-feng, ZHANG Lei, LUO Yun-jun et al. Study on interaction between RDX and dendritic bonding agent[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(5): 471-473.
- [18] 李江存,焦清介,任慧,等. 海因/三嗪类复合键合剂包覆黑索今的研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 56-59.
LI Jiang-cun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. Study on RDX coated with hyantoin/triazines composite bonding agent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 56-59.
- [19] 苏克曼,潘铁英,张玉兰. 波谱解析法[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2002.
SU Ke-man, PAN Tie-ying, ZHANG Yu-lan. Method of analysing spectra[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002.

Interfacial Bonding between RDX and Bonding Agents

LI Jiang-cun^{1,2}, JIAO Qing-jie², REN Hui², HU Xiao-chun¹, LI En-zhong²

(1. Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China;

2. National Key Laboratory of Explosive Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The interfacial bonding between a series of bonding agents (including polyhydroxy alcohols bonding agents (LBA-22, LBA-201), hyantoin/triazines composite bonding agents (CBA), neutral polymeric bonding agents (NPBA) and substituted amides (LTAIC)) and RDX were studied. Meanwhile, all of the bonding agents were used to prepare RDX-CMDB propellants. The surface and interface parameters were measured by the contact angle method and Wilhelmy plat method, and adhesive work was calculated based on the harmonic-mean equation. Results show that the value of contact angle (θ) between CBA and RDX is 35.2° , and the value of adhesive work (W_a) is 135.01 mN/m. In FTIR spectra, ($-\text{NO}_2$) group absorption peak has a 22 cm^{-1} red shift to 1510 cm^{-1} and the absorption band becomes wide. The mechanical properties of CMDB propellant with coated RDX are significantly improved. The value of σ_m is increased from 1.02 MPa to 2.01 MPa at high temperature ($50\text{ }^\circ\text{C}$) and the value of ε_m is increased by 140% at low temperature ($-40\text{ }^\circ\text{C}$). The surface and interface parameters of different bonding agents basically correspond with the mechanical properties improvement of CMDB propellants.

Key words: military chemistry and pyrotechnics; surface and interface; bonding agent; RDX; CMDB propellant