

文章编号:1006-9941(2022)06-0550-07

高聚物黏结剂对 HMX 相变行为的影响

石婧^{1,4},李岚^{1,4},刘佳辉²,白亮飞³,李新喜³,段晓惠¹,田强¹

(1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 3. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621999; 4. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 为了探究高聚物黏结剂对奥克托今(HMX)相变行为的影响,使用压装成型工艺制备了含聚酯型聚氨酯(HMX-Estane)、氟橡胶(HMX-F₂₃₁₄)、硝化纤维素(HMX-F₂₃₁₄-NC)的HMX基高聚物黏结炸药以及纯HMX药柱,利用原位变温X射线广角散射(WAXS)技术和差示扫描量热法,研究了热刺激下样品中HMX的相变行为和机制。WAXS结果表明,HMX-Estane(95:5)、HMX药柱、HMX-F₂₃₁₄(95:5)、HMX-F₂₃₁₄-NC(95:3:2)的相变起始温度(T_i)分别为186℃、188℃、192℃、198℃。相比于HMX药柱,黏结剂中加入少量的NC(2%), T_i 可提升10℃。真空条件下,4种样品从高温 δ 相降温至100℃保温,只有HMX-Estane发生了 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变且在3.5 h内 δ 相全部转变为 β 相,而其他样品均未发生相变,仍为 δ 相。 β -HMX在HMX-Estane界面位置的溶解(升温过程)和析出(降温过程)可能是促进HMX-Estane发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变,及其逆相变的主要因素。

关键词: 黏结剂;奥克托今(HMX);相变;高聚物黏结炸药;X射线广角散射(WAXS)

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021151

1 引言

奥克托今(HMX)的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变或 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变过程,会导致HMX炸药内部产生显著的损伤(孔洞、微裂纹、界面脱粘)^[1-3],最终影响炸药的宏观性能,如力学性能下降、感度增加和燃烧速率改变等^[4-6]。相变温度是衡量奥克托今(HMX)基炸药稳定性的重要参数之一。深入理解HMX的相变过程和机制,揭示影响HMX相变的关键因素,对研制高安全性HMX基炸药具有十分重要的工程意义。

晶粒尺寸、晶体品质以及黏结剂等多种因素均会影响HMX的相变行为^[7-17]。通过优化晶体品质或降

低晶粒尺寸,可有效提升HMX的相变温度。石婧等^[11]报道,相比于20 μm (平均粒径)的HMX晶体颗粒,5 μm HMX的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变温度(194℃)提高了8℃。黏结剂(含增塑剂、稳定剂)对HMX的相变具有更加复杂的作用。Yeager等^[13-14]发现,包覆有硝化纤维素(NC)的HMX晶体颗粒的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变温度随NC含量增加可升高5~15℃;而如果在NC中添加磷酸三氯乙酯增塑剂,HMX的相变温度又会显著下降。Willey等^[15]报道LX-10(95% HMX,5%氟橡胶)和PBX-9501(95% HMX,2.5%聚氨酯,2.5%硝化增塑剂)的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变温区分别为175~200℃和150~175℃。Gong等^[16-17]发现聚多巴胺包覆HMX后,样品的相变温度升高约28℃,理论计算表明聚多巴胺阻碍了HMX晶体表面 δ 相的成核速率。由此可见,黏结剂分子与HMX表面存在复杂的相互作用^[9],既可抑制也可促进HMX的相变。目前,关于黏结剂作用下HMX相变行为和机制的认识还不够深入和系统,主要是因为黏结剂的分子结构、化学配比种类繁多,与HMX界面的物理化学作用差别迥异,且在已有研究中,样品的制备工艺和热历史不一致,难以建立规律性的认识。

为探究黏结剂对HMX相变的影响,制备了含聚

收稿日期: 2021-06-10; 修回日期: 2021-08-17

网络出版日期: 2022-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(11775195,U1730244,22075230),西南科技大学博士基金(18zx7108)

作者简介: 石婧(1996-),女,硕士研究生,主要从事炸药的损伤研究。e-mail: shijing8523@163.com

通信联系人: 田强(1980-),男,副研究员,主要从事小角散射技术、软物质物理研究。e-mail: tqsuperego@163.com

刘佳辉(1987-),男,高级工程师,主要从事混合炸药的设计与应用研究。e-mail: huihuihui@163.com

引用本文: 石婧,李岚,刘佳辉,等. 高聚物黏结剂对HMX相变行为的影响[J]. 含能材料,2022,30(6):550-556.

SHI Jing, LI Lan, LIU Jia-hui, et al. Effects of Binders on the Phase Transition Behavior of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6):550-556.

氨基、氟橡胶和 NC 三种典型黏结剂的高聚物黏结炸药以及不含黏结剂的纯 HMX 药柱,重点使用原位变温广角 X 射线散射(WAXS)技术,研究了真空条件下升温 and 降温过程黏结剂对 HMX 相变行为的影响。相比于多晶 X 射线衍射(反射式)、拉曼、红外等测试技术^[18-20],应用 WAXS 技术(透射式)研究 HMX 相变的优势在于入射 X 射线在样品上的照射位置不发生变化,样品的结构和温度不均匀性对测试结果干扰较小,并且实验结果统计性好,直接反映压装成型样品的物相结构演化。本工作进一步结合黏结剂与 HMX 的热相容现象和界面相互作用,对样品的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变和逆相变机制进行了对比分析与讨论。

2 实验部分

2.1 原料与仪器

重结晶 HMX 晶体颗粒,密度为 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,平均粒径为 $20 \mu\text{m}$,具有类宝石状晶体形貌^[11],中国工程物理研究院化工材料研究所;聚酯型聚氨酯 Estane 5703(简称为 Estane),路博润特种化工(深圳)有限公司;氟橡胶 F_{2314} ,中昊晨光化工研究院有限公司;NC 溶液(4%~8%),阿拉丁试剂(上海)有限公司。

利用奥地利 Anton Paar 公司的 SAXSpace 散射仪测试样品的 WAXS 数据,工作电压和电流分别为 40 kV 和 50 mA, X 射线波长(λ)为 0.154 nm,样品与探测器的距离为 121 mm。使用分辨率为 $50 \mu\text{m}$ 的 Mythen2 R 1K 探测器(瑞士,Dectris 公司的)记录透过样品的 X 射线散射强度(I)和位置,通过散射几何和 λ 计算出 I 与散射矢量 $q(q=4\pi\sin\theta/\lambda$,其中 θ 等于二分之一散射角)的关系。所探测的 q 值范围为 $0.45 \sim 18.5 \text{ nm}^{-1}$ (对应 2θ 为 $0.6^\circ \sim 26.2^\circ$)。使用 Anton Paar 公司的 TCS300 原位热台,为样品提供原位温度环境。所有 WAXS 测试均在真空条件下进行(约 10 Pa)。德国耐驰公司的 DSC214 Polyma 型差示扫描量热仪。

2.2 样品制备

采用水悬浮工艺制备 HMX 的模压成型造型粉:首先将 HMX 晶体颗粒投入 60°C 的去离子水中,然后搅拌,再缓慢滴加高聚物黏结剂溶液,随着有机溶剂的挥发,并在黏结剂的黏附及搅拌离心力作用下,HMX 晶体颗粒逐步团聚成粒^[12]。将干燥后的造型粉在 15 kN(191 MPa)、室温下模压成型,制备出黏结剂质量含量为 5% 的 HMX-Estane(95:5)、HMX- F_{2314} (95:5) 和 HMX- F_{2314} -NC(95:3:2)高聚物黏结炸药,以及不含

黏结剂的 HMX 药柱(HMX-disc)作为参比样品。4 种样品的直径均为 1 cm,厚度均为 0.2 cm。

2.3 实验

对所有样品设置相同的控温程序,升降温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,到达设定的温度点后保温 1 min,之后恒温并进行 WAXS 数据采集,曝光时间为 5 min。升温过程,当温度低于 160°C 时,样品的物相结构十分稳定^[11],因此设定的测试温度点较少,分别为 30°C 、 50°C 、 100°C 、 150°C ;在 $160 \sim 210^\circ\text{C}$ 之间,每隔 2°C 设定一个数据采集温度点,平均升温速率约为 $0.2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。降温过程,设定的温度点分别为 180°C 、 150°C 、 100°C 、 50°C 、 30°C 。作为对比,样品从设备取出后,在常温下放置 2 d 后,再进行 WAXS 测试。为了进一步探讨降温过程样品的逆相变行为,设置相同的升降温程序,但在 100°C 保温,从 0.5 h 开始,每小时采集一次 WAXS 数据,连续采集 12 h。使用商用 SAXSquant 软件(4.1.0.7505 版本)对实测数据进行处理,具体包括透过束强度归一、扣除本底散射以及消除线光源的模糊效应。在 DSC 测试中,升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

为了验证 Estane 和 F_{2314} 与 HMX 的热相容性,另设计了三组对比验证实验。取两份 Estane 固体样品(尺寸约为 $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$)分别作为第一组和第二组,取一份 F_{2314} 固体样品作为第三组。三组样品均加热到 100°C ,然后,分别在其表面撒少许平均粒径为 $5 \mu\text{m}$ 的 HMX 晶体颗粒。第一组样品继续在 100°C 保温 4 h,第二组和第三组样品则加热到 180°C 并保温 1 h。

3 结果与讨论

3.1 升温过程

4 种样品的原位变温 WAXS 实验结果如图 1 所示。随着温度的增加,样品均由 β 相转变为 δ 相,但相变温区不同。以 HMX-disc 为例,在 186°C 以下,WAXS 曲线只存在 β 相的衍射峰;温度升高到 188°C 时,在 $q=9.05 \text{ nm}^{-1}$ 出现一个 δ 相的衍射峰;进一步升高温度, δ 相的衍射峰逐渐增强, β 相的衍射峰逐渐消失(图 1a)。以 9.05 nm^{-1} ($2\theta=12.7^\circ$)位置 δ 相衍射峰的出现作为 HMX 开始发生 $\beta \rightarrow \delta$ 相变的依据^[11],相变起始温度(T_i)从小到大依次为: HMX-Estane(186°C) < HMX-disc(188°C) < HMX- F_{2314} (192°C) < HMX- F_{2314} -NC(198°C)。4 种样品的 DSC 结果如图 2 所示,由于 HMX 在 $\beta \rightarrow \delta$ 相变时吸热,通过 DSC 数据中的吸热峰值温度,得出

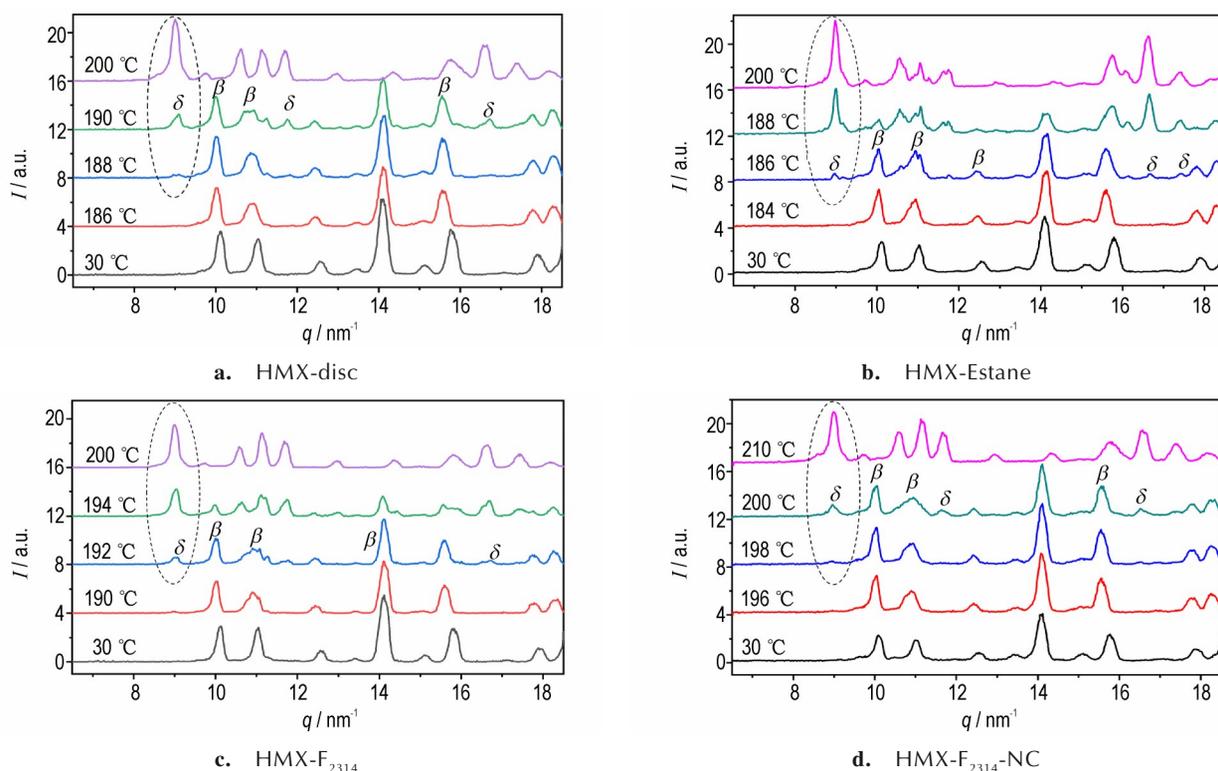


图1 升温过程4种样品的WAXS曲线图

Fig.1 WAXS curves of the four samples during heating

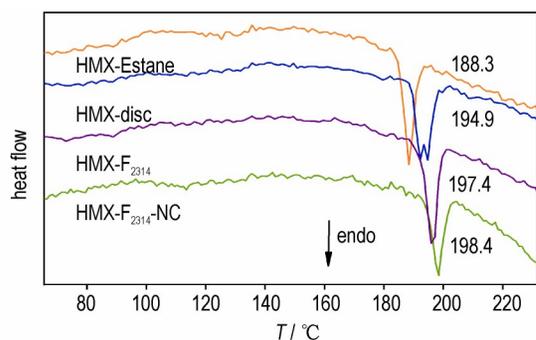


图2 4种样品的DSC曲线图

Fig.2 DSC curves of the four samples

HMX-Estane、HMX-disc、HMX-F₂₃₁₄、HMX-F₂₃₁₄-NC的相变温度分别为188.3、194.9、197.4、198.4 °C。WAXS与DSC测试结果均表明,Estane会导致HMX的相变温度降低,而F₂₃₁₄和F₂₃₁₄-NC均会抑制HMX的相变。相比于HMX-disc,在黏结剂中加入少量的NC(2%),样品的 T_i 即可提升10 °C。这一现象与包覆有NC的HMX晶体颗粒的相变行为一致^[13]。

已有理论计算表明,NC、F₂₃₁₄、Estane与HMX晶体的结合能分别为699、372、357 kJ·mol⁻¹^[21-24]。由于NC与HMX晶体表面结合能大、相互作用强,从而会阻碍HMX的高温相变^[16-17]。相比于F₂₃₁₄和Estane的

分子结构,NC的分子链含有大量羟基和硝基官能团,前者易与HMX表面的硝基形成氢键,后者使得NC与HMX表面具有良好的亲水性,二者均有利于增加NC与HMX的结合能,进而有效“锚定”HMX晶体表面的分子,抑制HMX晶体表面 δ 相的成核和生长。因此,在4种样品中,HMX-F₂₃₁₄-NC具有最高的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变温度(图1d、图2)。

HMX与Estane和F₂₃₁₄的热相容实验结果如图3所示。在100 °C,Estane已发生黏性流动(图3a和图3b),而F₂₃₁₄仍为固体(图3c)。第一组样品在100 °C保温4 h后,Estane略微变黄,HMX晶体没有明显的溶解于Estane(图3d);第二组样品在180 °C保温后,Estane变黄,HMX晶体颗粒已完全消失,溶解于Estane(图3e);第三组样品在180 °C保温后,F₂₃₁₄始终为固态(图3f),呈现出良好的耐高温特性。已有研究表明,HMX晶体的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变优先发生在表界面缺陷含量高的区域^[25-26]。据此可知,HMX-Estane相变温度的下降与HMX晶体表面缺陷增加有关,即在高温下,Estane黏结剂呈熔融态,HMX会被Estane浸蚀,导致HMX晶体表面缺陷增加,有利于促进 δ 相在HMX表面位置成核。因此,在4种样品中,HMX-Estane具有最低的相变温度。(图1b、图2)。

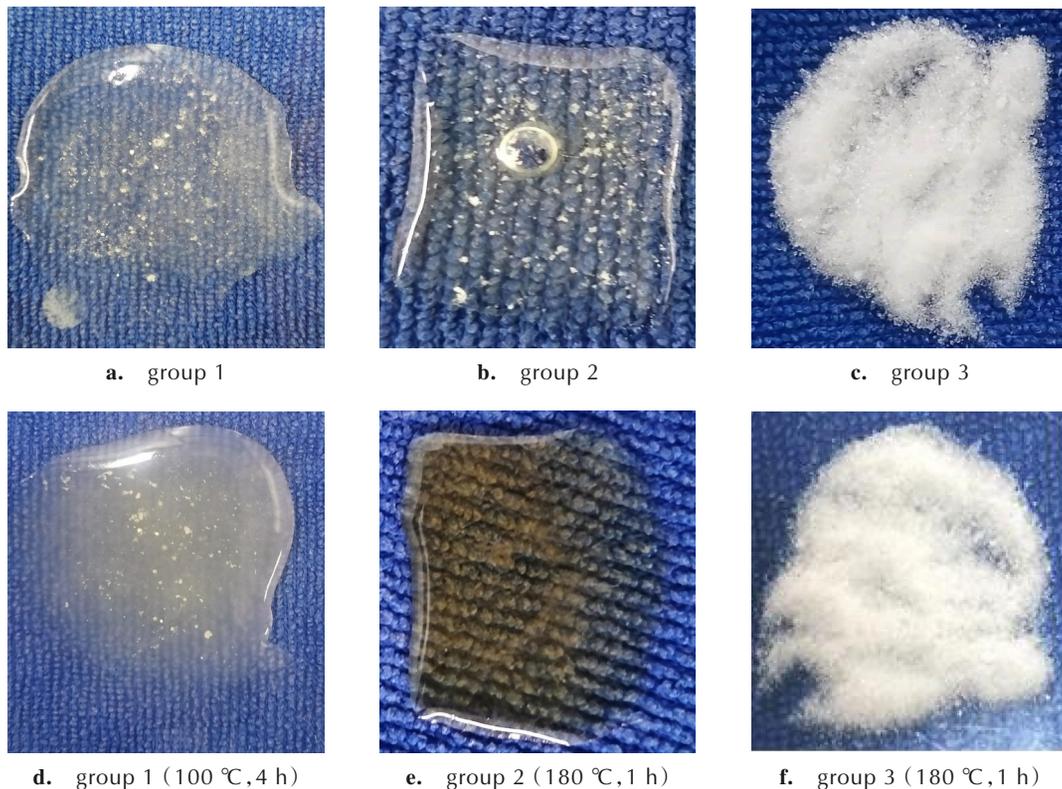


图3 HMX粉末与Estane(第一组、第二组)和 F_{2314} (第三组)的热相容实验光学照片

Fig.3 Optical photos of thermal compatibility experiments of HMX powders with Estane (groups 1 and 2) and F_{2314} (group 3)

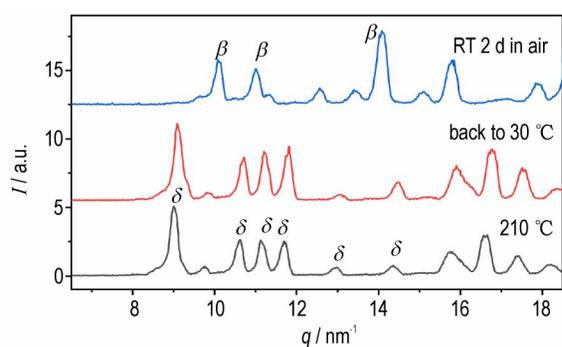
3.2 降温过程

4种样品从高温(δ 相)降至室温后的WAXS实验结果如图4所示。降温过程中,没有出现 β -HMX的衍射峰,说明没有发生 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变。室温真空保存HMX-Estane和HMX- F_{2314} 12 h后,HMX-Estane的WAXS曲线中出现了少量 β -HMX的衍射峰,此时 δ 和 β 相共存(图4b),而HMX- F_{2314} 的WAXS曲线中仅存在 δ -HMX的衍射峰(图4c)。为了进一步研究真空环境下 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变的速率,在100 °C保温已转变为 δ 相的4种样品,并采集不同保温时间的WAXS数据,实验结果如图5、图6所示。只有HMX-Estane在保温过程发生了 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变(图5)。保温0.5 h后,HMX-Estane的散射数据中开始出现 β -HMX衍射峰,3.5 h后, δ -HMX几乎完全转化为 β -HMX(图6)。

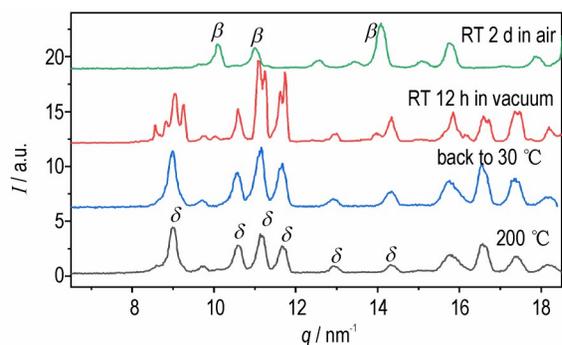
4种样品在相对湿度大于75%的空气环境中放置2 d后,其WAXS曲线中均只有 β -HMX的衍射峰,说明 δ -HMX已完全转变为 β -HMX(图4)。这一现象与课题组前期针对同一批次HMX晶体颗粒开展的原位变温WAXS研究结果吻合^[11]。这是因为极性水分子与极性 δ -HMX存在强烈的相互作用,水分子降低了 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变的势垒^[2-3]。少量黏结剂(5%)的加入,并不会

阻碍水分子与 δ -HMX的相互作用。目前,关于Estane诱导HMX发生逆相变的微观机制尚无定论。已有研究认为Estane和硝化增塑剂共同促进了HMX的逆相变^[7],也有学者认为仅是硝化增塑剂促进了HMX的逆相变^[27-29]。本研究证实,仅在Estane黏结剂的作用下(不需要水分子和增塑剂的作用),HMX-Estane就可以发生 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变。

结合图3实验现象,我们推测HMX在HMX-Estane界面位置的溶解(升温过程)和析出(降温过程)是诱导HMX发生逆相变的主要因素。在180 °C,HMX在Estane中具有良好的溶解性(图3e),而在100 °C,HMX在Estane中的溶解性较差(图3d)。据此可以推测,当样品降温至100 °C时,溶解在Estane中的HMX分子会析出,在HMX-Estane界面位置生成低温 β 相晶核,进而促进 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变(图6)。在室温下,溶解在Estane中的HMX也会析出为 β 相,但此时温度较低,HMX分子受到Estane分子空间位阻的约束, β 相析出速度较慢,因此 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变的动力学过程较慢(图4b)。三种黏结剂中(Estane、 F_{2314} 、 F_{2314} -NC),只有Estane既可促进HMX的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变,又可促进其逆相变。



a. HMX-disc



b. HMX-Estane

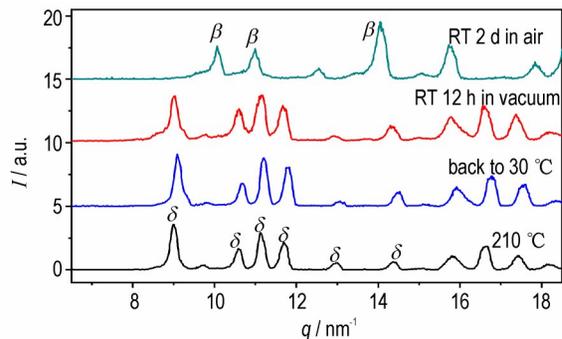
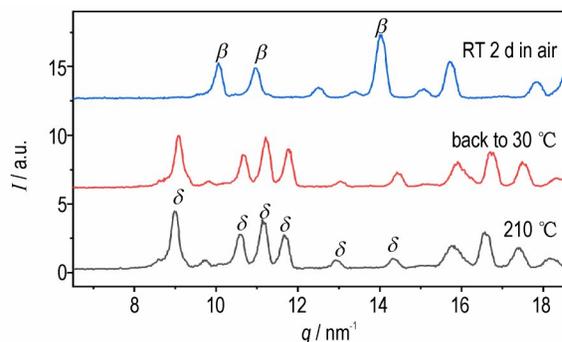
c. HMX-F₂₃₁₄d. HMX-F₂₃₁₄-NC

图4 4种样品从210 °C(δ 相)降至室温后的WAXS曲线图
 Fig.4 WAXS curves of the four samples after cooling from 210 °C (δ phase) to room temperature

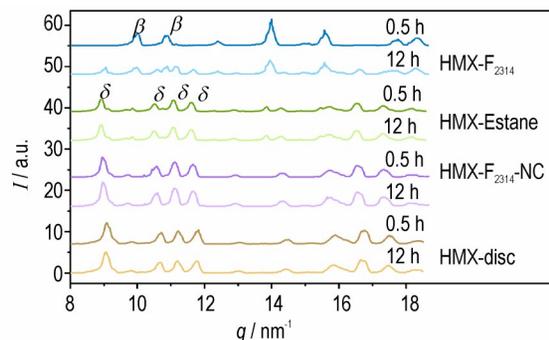


图5 4种样品从210 °C(δ 相)降至100 °C保温的WAXS曲线图
 Fig.5 WAXS curves of the four samples at 100 °C after cooling from 210 °C (δ phase)

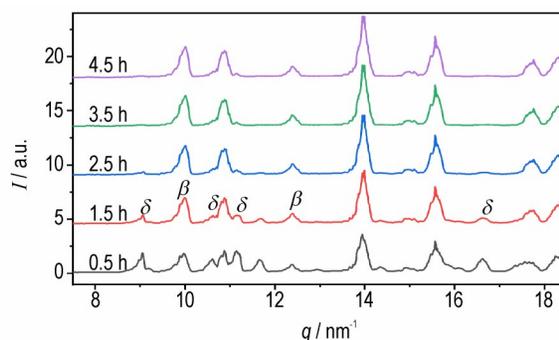


图6 HMX-Estane从210 °C(δ 相)降至100 °C保温的WAXS曲线图
 Fig.6 WAXS curves of HMX-Estane at 100 °C after cooling from 210 °C (δ phase)

4 结论

(1)原位变温WAXS结果表明,4种样品的 T_i 由大到小依次为:HMX-F₂₃₁₄-NC(198 °C)>HMX-F₂₃₁₄(192 °C)>HMX-disc(188 °C)>HMX-Estane(186 °C)。

(2)在黏结剂中加入2%质量比的NC,即可显著抑制HMX的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变(T_i 提升10 °C);在真空环境中,从高温(δ -HMX相)降温至100 °C,只有HMX-Estane发生了 $\delta \rightarrow \beta$ 逆相变,3.5 h内所有 δ 相转变为 β 相。

(3)Estane既可促进HMX的 $\beta \rightarrow \delta$ 相变,又可促进其逆相变,这可能源于升降温度过程 β -HMX在HMX-Estane界面位置的溶解、析出特性。

参考文献:

- [1] 陈鹏万, 黄风雷. 含能材料损伤理论及应用[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 1-98.
CHEN Peng-wan, HUANG Feng-lei. The damage theory of energetic materials and its applications[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 1-98.
- [2] YAN G, TIAN Q, LIU J, et al. The microstructural evolution in HMX Based plastic bonded explosive during heating and

- cooling process: an in situ small angle scattering study[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(4): 916–926.
- [3] YAN G, FAN Z, HUANG S, et al. Phase retransformation and void evolution of previously heated HMX-based plastic bonded explosive in wet air[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(37): 20426–20432.
- [4] LECUME S, BOUTRY C, SPYCKERELLE C. Structure of nitramines crystal defects relation with shock sensitivity[C]//35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2004, V2.
- [5] XUE H J, WU Y Q, YANG K, et al. Microcrack- and microvoid-related impact damage and ignition responses for HMX-based polymer-bonded explosives at high temperature[J]. *Defence Technol*, <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.07.006>.
- [6] HSU P C, HAVEN M D, MCCLELLAND M, et al. Characterization of damaged materials[C]//13th International Detonation Symposium, Norfolk, VA, 2006.
- [7] SAW C K, TARVER C M. Binder/HMX interaction in PBX9501 at elevated temperatures[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2004, 706: 1029–1032.
- [8] WANG Y, SONG X, SONG D, et al. Synthesis, thermolysis, and sensitivities of HMX/NC energetic nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312: 73–83.
- [9] 田强, 刘佳辉. 软物质物理视角探究 PBX 的结构稳定性[J]. 含能材料, 2021, 29(1): 2–6.
TIAN Qiang, LIU Jia-hui. The stability of PBX structure from a soft matter physics viewpoint[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(1): 2–6.
- [10] SAW C K. Kinetics of HMX and phase transitions: effects of grain size at elevated temperature[C]//12th International Detonation Symposium, San Diego, California, 2002.
- [11] 石婧, 刘佳辉, 白亮飞, 等. HMX 晶体颗粒的原位变温 SAXS 研究[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 848–853.
SHI Jing, LIU Jia-hui, BAI Liang-fei, et al. Study of HMX crystal particles by in situ variable temperature SAXS[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 848–853.
- [12] 白亮飞, 田强, 屠小青, 等. 冷压成型压力对 HMX 基 PBX 微结构影响的 SANS 研究[J]. 含能材料, 2019, 27(10): 853–860.
BAI Liang-fei, TIAN Qiang, TU Xiao-qing, et al. The SANS study on the influence of cold forming pressure on the microstructure of HMX-Based PBX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(10): 853–860.
- [13] YEAGER J D, WATKINS E B, Higginbotham Duque A L, et al. The thermal and microstructural effect of plasticizing HMX-nitrocellulose composites[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 36(1): 13–28.
- [14] YEAGER J D, RAMOS K J, HOOKS D E, et al. Formulation-Derived interface characteristics contributing to failure in plastic-bonded explosive materials[C]//15th International Detonation Symposium, San Francisco, California, United States, 2014: 24860.
- [15] WILLEY T M, LAUDERBACH L, GAGLIARDI F, et al. Mesoscale evolution of voids and microstructural changes in HMX based explosives during heating through the β - δ phase transition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(5): 055901.
- [16] GONG F, ZHANG J, DING L, et al. Mussel-inspired coating of energetic crystals: A compact core-shell structure with highly enhanced thermal stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 140–150.
- [17] GONG F, YANG Z, QIAN W, et al. Kinetics for inhibited polymorphic transition of HMX crystal after strong surface confinement[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(17): 11011–11019.
- [18] XUE C, SUN J, KANG B, et al. The β - δ -phase transition and thermal expansion of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-Tetrazocine[J]. *Propellants Explosive Pyrotech*. 2010, 35: 333–338.
- [19] PETERSON P D, LEE K Y, MOORE D S, et al. The evolution of sensitivity in HMX-based explosives during the reversion from delta to beta phase[J]. *Shock Compression of Condensed Matter*, 2007: 987–990.
- [20] PRAMOD S, SARKAR C, TEWARI R. HMX polymorphs: gamma to beta phase transformation[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29: 261–279.
- [21] XIAO J J, HUANG H, LI J S, et al. Computation of interface interactions and mechanical properties of HMX-based PBX with Estane 5703 from atomic simulation[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43: 5685–5696.
- [22] 马秀芳. 高聚物粘结炸药结构与性能的计算模拟研究[D]. 南京: 南京理工大学: 2006.
MA Xiu-fang. Computational simulation study on the structure and properties of polymer bonded explosive[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [23] 宋华杰, 董海山, 郝莹. TATB、HMX 与氟聚合物的表面能研究[J]. 含能材料, 2000, 8(9): 104–107.
SONG Hua-jie, DONG Hai-shang, HAO Ying. Study on surface energy of TATB, HMX and fluoropolymers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(9): 104–107.
- [24] YAO L, LIU Y, NIE F, et al. The force-field derivation and atomistic simulation of HMX-fluoropolymer mixture explosives[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290: 1855–1866.
- [25] 关羽翔. 热刺激下奥克托金 β - δ 相变的缺陷演化规律研究[D]. 长沙: 中北大学, 2018.
GUAN Yu-xiang. A study on the defect evolution of the β - δ phase transformation of octogen under heat stimulation[D]. Cchangsha: North University of China, 2018.
- [26] BERGHOUT H L, SON S F, SKIDMORE C B, et al. Combustion of damaged PBX 9501 explosive[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1–2): 261–277.
- [27] SMILOWITZ L, HENSON B F, ASAY B W, et al. The β - δ phase transition in the energetic nitramine-octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine: Kinetics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(8): 3789–3797.
- [28] HENSON B F, SMILOWITZ L, ASAY B W, et al. The β - δ phase transition in the energetic nitramine-octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine: Thermodynamics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(8): 3780–3788.
- [29] SMILOWITZ L, HENSON B F, GREENFIELD M, et al. On the nucleation mechanism of the β - δ phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(11): 5550–5552.

Effects of Binders on the Phase Transition Behavior of HMX

SHI Jing^{1,4}, LI Lan^{1,4}, LIU Jia-hui², BAI Liang-fei³, LI Xin-xi³, DUAN Xiao-hui¹, TIAN Qiang¹

(1. State Key Laboratory of Environment-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China;

3. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China;

4. School of Materials Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The phase transition behavior of HMX-based polymer-bonded explosives (PBX) and pure HMX pellet, prepared by compression molding, was studied by variable temperature wide-angle X-ray scattering (WAXS) and differential scanning calorimetry (DSC). The HMX-based PBX contained polyester polyurethane (HMX-Estane), fluororubber (HMX-F₂₃₁₄), as well as nitrocellulose (HMX-F₂₃₁₄-NC). The initial $\beta \rightarrow \delta$ phase transition temperatures (T_i), as determined by WAXS, were found to be 186 °C for HMX-Estane(95:5), 188 °C for HMX pellet, 192 °C for HMX-F₂₃₁₄(95:5), and 198 °C for HMX-F₂₃₁₄-NC(95:3:2). The addition of the small amount of nitrocellulose (2%) to the binder increased the T_i by about 10 °C, compared with HMX pellet. All samples retained the δ -phase when cooled from the high temperature phase to 100 °C and kept in vacuum for 12 h, except HMX-Estane which went through a reversible phase transition and changed β phase completely after kept at 100 °C for 3.5 h. Among the three types of binders only Estane promoted the $\beta \rightarrow \delta$ phase transition and the reversed $\delta \rightarrow \beta$ transition of HMX. This result was attributed to the dissolution (on heating) and the precipitation (on cooling) of β -HMX at the HMX-Estane interface.

Key words: binder; octogen (HMX); phase transition; polymer-bonded explosive; wide-angle X-ray scattering (WAXS)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021151

(责编: 高毅)