

文章编号: 1006-9941(2008)01-0056-04

海因/三嗪类复合键合剂包覆黑索今的研究

李江存, 焦清介, 任 慧, 王丽霞, 赵伟栋

(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: 采用水-溶液悬浮法, 对海因/三嗪类复合键合剂包覆 RDX 进行了实验研究。通过 $L_9(3^4)$ 正交实验研究了反应时间、反应温度、键合剂用量和搅拌速度对包覆度的影响规律, 并利用 X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热法(DSC)、感度实验等对包覆后的 RDX 进行表征。正交实验确定的最佳包覆条件: 10 g RDX, 反应时间 90 min, 反应温度 50 °C, 键合剂用量 0.3 g, 搅拌速度 700 $r \cdot \text{min}^{-1}$, 包覆度达 87%。包覆后 RDX 表面明亮有光泽, 包覆厚度约为 0.2 μm 。红外光谱中 NO_2 基团的吸收峰红移 22 cm^{-1} 至 1510 cm^{-1} , 且吸收带展宽。热分解峰温升高 0.4 °C, 撞击感度特性落高提高 4.5 cm。

关键词: 物理化学; 复合改性双基推进剂; 黑索今; 包覆; 复合键合剂

中图分类号: V512.3; TJ55; O64

文献标识码: A

1 引 言

黑索今(RDX)是复合改性双基推进剂(CMDB)主要的高能固体填料, 含量最高达 50% 以上, 其与粘合剂之间的界面接触情况, 显著影响 CMDB 推进剂的力学和燃烧性能。改善 RDX 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, 吴文辉等^[4] 采用乳液聚合法包覆 HMX, 潘碧峰等^[5] 用树脂键合剂包覆 RDX, 均使 NEPE 推进剂的力学性能得到不同程度的提高。

海因类化合物作为复合固体推进剂的键合剂适合于多种填料-粘合剂体系^[6]。Consaga^[7] 在推进剂中加入海因类键合剂后, 明显改善了工艺性能。陈洛亮等^[8] 的研究结果表明, 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。三嗪类化合物主链上的六元杂环与 RDX 结构比较相似, 两者作用可以降低内应力, 末端官能团又可与粘合剂体系中的极性氧原子之间形成氢键。但对上述两种化合物组成的复合键合剂的作用效果尚无报道。本实验针对 CMDB 体系的性能特点, 设计选择海因/三嗪类复合键合剂, 采用水-溶液悬浮法, 对 RDX 进行包覆。通过正交实验确定最优包覆工艺条件, 并对样品进行了 X 射线光电子能谱分析、红外光谱分

析、热分析和感度测试。

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

试剂: 海因/三嗪类复合键合剂: N 含量 8.4%, 羟值 477.48 mg KOH/g, 水分 0.12% pH 7.29; RDX, 工业 E 级, $D_{50} = 18.13 \mu\text{m}$ 。

仪器: 美国 PE 公司的 Perkin-Elmer Φ 5300 型能谱仪; 德国 OPTON 公司的 CSM-950 型扫描电子显微镜; 日本日立公司 H-700 型透射电子显微镜; 美国 BRUKER 公司 Vertex70 型红外光谱分析仪; 德国 NETZSCH 公司的 DSC204 型差示扫描量热仪; WL-1 型 H3.5-10 W 落锤式撞击感度仪。

2.2 包覆 RDX 实验步骤

将 10 g RDX 加入装有 80 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 恒温搅拌, 分散 30 min, 使之形成水浆液。加入一定量键合剂, 继续搅拌, 控制一定的温度, 反应一定时间。然后冷却至 25 °C, 继续搅拌 10 min。抽滤, 用蒸馏水多次洗涤样品。在 60 °C 水浴烘箱中干燥至恒重。

2.3 正交实验设计

每次实验固定 RDX 为 10 g, 选取反应时间、反应温度、键合剂用量、搅拌速度四个影响因素, 采用 4 因素 3 水平的 $L_9(3^4)$ 正交试验, 研究工艺参数对包覆状态和包覆度的影响规律, 确定优化的包覆工艺条件。表 1 给出了主要工艺参数和实验水平。

3 结果与讨论

3.1 最佳工艺条件的确定

采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术对各样品进

收稿日期: 2007-05-31; 修回日期: 2007-07-06

作者简介: 李江存(1980-), 女, 在读博士, 主要从事含能药剂与材料化学研究。e-mail: lj@bit.edu.cn

通讯联系人: 焦清介(1958-), 男, 教授, 研究方向为含能动力系统。

e-mail: jqj@bit.edu.cn

进行测试,处理谱图后可得样品表面部分元素的原子质量百分数,由样品表面的 N 原子质量百分数进而估算包覆度 R_c ,计算公式如下^[9]

$$N_{\text{RDX}}(1 - R_c) + N_{\text{CBA}}R_c = N_{\text{sam}} \quad (1)$$

式中, R_c 为包覆度; N_{RDX} 为 RDX 的表面 N 原子质量百分数; N_{CBA} 为复合键合剂中 N 原子质量百分数; N_{sam} 为复合键合剂包覆 RDX 后样品表面的 N 原子质量百分数。

表 1 包覆 RDX 的工艺参数和实验水平

Table 1 Processing parameters for coating RDX and their levels

levels	factors			
	reaction time/min	reaction temperature/°C	bonding agent mass/g	stirring speed/ $r \cdot \text{min}^{-1}$
	A	B	C	D
1	30	40	0.2	700
2	60	50	0.3	800
3	90	60	0.4	1000

表 2 给出了以包覆度 R_c 为实验指标的 $L_9(3^4)$ 正交实验。由表 2 数据可知,键合剂用量对包覆度的影响最为显著。键合剂用量 0.2 g 时,RDX 过量,键合剂不足在其表面形成均匀的包覆层,而 RDX 的表面 N 原子质量百分数远远高于键合剂分子的 N 原子质量百分数,致使包覆度较低。键合剂用量过大时,包覆后的样品又将发生不同程度的粘接,对推进剂的吸收工艺将产生不利影响。通过对极差值 R 的分析,各因素对包覆度的影响程度为 $C > A > D > B$,确定的最佳工艺条件为 $C_2A_3D_1B_2$,即键合剂用量 0.3 g,反应时间 90 min,搅拌速度 $700 r \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度 50°C 。

表 2 包覆 RDX 的正交实验

Table 2 Orthogonal experimental result of coating RDX

No.	A	B	C	D	coating degree(R_c)/%
1	1	1	1	1	36.7
2	1	2	2	2	67.0
3	1	3	3	3	60.9 (cohesion)
4	2	1	2	3	71.5
5	2	2	3	1	76.1 (slight cohesion)
6	2	3	1	2	38.5
7	3	1	3	2	65.9 (cohesion)
8	3	2	1	3	44.2
9	3	3	2	1	81.9
k_1	54.9	58.0	39.8	64.9	
k_2	62.0	62.4	73.5	57.1	
k_3	64	60.4	67.6	58.9	
R	9.1	4.4	33.7	7.8	

3.2 XPS 测试结果

包覆度 R_c 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。以上述最佳工艺条件进行 RDX 包覆实验,对包覆前后的样品进行 XPS 测试,结果见表 3。由表 3 可知,以最佳包覆工艺得到的样品包覆度可达 87%,表明键合剂在 RDX 表面形成了较均匀的薄膜层。比单独使用一种键合剂最优包覆度 70.3%^[10],提高了 23.75%。

表 3 复合键合剂包覆 RDX 的 XPS 测试结果

Table 3 XPS testing results of coating RDX with composite bonding agent

sample	C1s	O1s	N1s(NO_2)	R_c /%
RDX	43.99	27.93	28.08	0
RDX/CBA	61.96	27.09	10.95	87.0

3.3 显微形貌分析

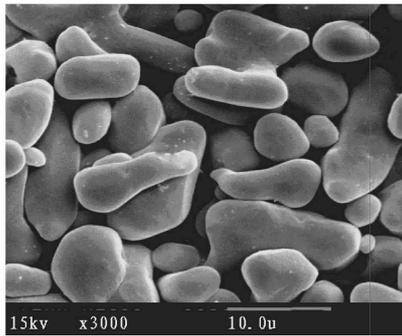
实验采用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 对样品的微观形貌进行观察,结果如图 1 所示。

从没有包覆的 RDX 的照片 (见图 1a) 可以看出,颗粒的表面光滑且颜色灰暗,凹凸不平。与包覆前相比,用复合键合剂包覆后的 RDX 表面明亮有光泽,部分微区域呈液滴状 (见图 1b),复合键合剂通过化学键和物理吸附作用在 RDX 颗粒周围。透射电镜照片中,RDX 晶体的周围有一层明显的较均匀的包覆层,包覆层厚度约为 $0.2 \mu\text{m}$ (见图 1c)。

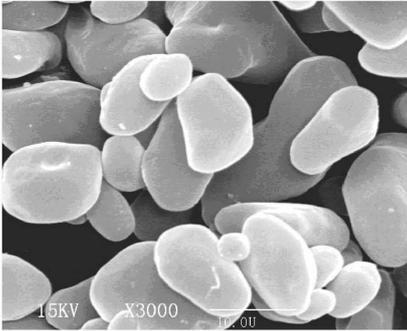
3.4 FTIR 分析

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 包覆前后的红外谱图如图 2 所示。

对比包覆前后样品的红外光谱,可以明显地看出 RDX 晶体中 NO_2 基团的非对称伸缩振动的吸收峰 ν_{as} (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 NO_2 基团发生了氢键作用。氢键的形成使原有化学键的力常数降低, NO_2 基团吸收频率向低频移动^[11]。形成氢键后 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。



a) RDX (SEM)



b) RDX/CBA (SEM)

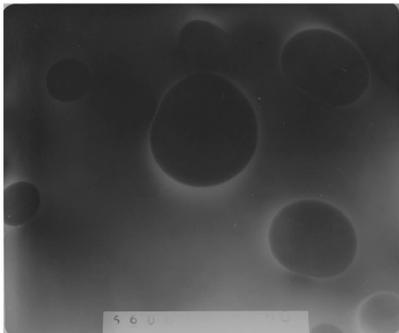
c) RDX/CBA (TEM) ($\times 5600$)

图1 样品的微观形貌

Fig.1 Microstructure of the samples

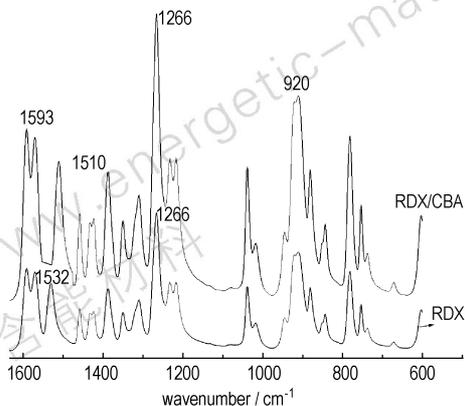


图2 样品的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of the samples

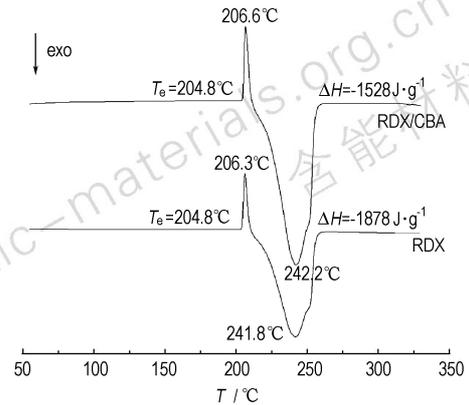


图3 样品的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of the samples

3.5 DSC 热分析

采用DSC对样品进行了热分析(见图3,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气流速 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。RDX热分解属液相分解,其分解过程分为两个阶段。反映在DSC曲线上,在 $206\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有一尖锐的融化吸收峰,紧接着就是一个很强的放热峰,其峰温在 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,在放热峰的后半峰有一肩峰,是由RDX一次分解产生的 NO_2 、 HCHO 、 CHN 等气体进一步分解所产生的放热峰^[12]。当RDX被键合剂包覆之后,分解起始温度升高 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,融化吸热峰温升高 $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,分解放热峰温升高 $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,分解热(ΔH)减少 $350\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。RDX包覆前后,肩峰的位置和形状基本没有变化,说明键合剂的加入并没有抑制RDX的热分解,对其热分解影响不大。

3.6 撞击感度

根据GJB772A-97标准中方法601.2,对包覆前后的RDX样品进行了撞击感度测试,实验用 5 kg 落锤,样品重 $(50\pm 2)\text{ mg}$ 。样品的撞击感度特性落高(H_{50})从包覆前的 26.2 cm 提高到包覆后的 30.7 cm ,提高了 4.5 cm 。表明海因/三嗪类复合键合剂包覆效果良好,能够在RDX表面形成均匀包覆层,改善其表面性能,钝化机械感度。

复合键合剂相对分子质量较大,具有多个官能团,可同时与RDX和粘合剂形成化学键,改善RDX与粘合剂网络体系的粘接。复合键合剂在RDX颗粒表面形成的包覆层薄,包覆后能量下降小,包覆能改善RDX表面性能,降低撞击感度。

4 结论

(1) 以包覆度 R_c 为评价指标,通过正交实验确定最佳包覆工艺条件是: 10 g RDX,反应时间 90 min ,反

应温度 50 ℃, 键合剂用量 0.3 g, 搅拌速度 700 r · min⁻¹。其中键合剂用量对包覆度的影响最为显著。以最佳包覆工艺得到的样品包覆度达 87%。

(2) 扫描电镜观察包覆结果, 表明包覆后的 RDX 表面明亮有光泽, 部分微区域呈液滴状。透射电镜照片中, RDX 晶体的周围有一层明显的较均匀的包覆层, 包覆层厚度约为 0.2 μm。

(3) 包覆后 RDX 的 NO₂ 基团的 ν_{as}(NO₂) 红移 22 cm⁻¹ 至 1510 cm⁻¹, 且吸收带略有展宽, 说明 RDX 与 CBA 间具有较强化学键作用。

(4) 分解放热峰温升高 0.4 ℃, 撞击感度特性落高提高 4.5 cm。实验证明: 采用水-溶液悬浮法包覆 RDX, 能够改善其表面性能, 钝化机械感度, 且对 RDX 的热分解影响不大。

参考文献:

- [1] 张晓宏, 赵凤起, 谭惠民. 用键合剂改善硝胺 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[P]. USP 3984264, 1965.
- [4] 吴文辉, 马凤国. 在硝胺填料 HMX 表面的乳液聚合-包覆[J]. 北京理工大学学报, 2000, 20(1): 118-121.
WU Wen-hui, MA Feng-guo. Emulsion polymerization and coating on nitramine HMX filler surfaces[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2000, 20(1): 118-121.
- [5] 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.
- [6] 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]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 135-140.
- [7] Consaga J P. Bonding agent for composite propellant[P]. USP 4944815, 1990.
- [8] 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, Lü 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.
- [9] 陆铭, 陈煜, 罗运军, 等. 水性聚氨酯乳液的制备及其包覆 RDX 的研究[J]. 推进技术, 2005, 26(1): 89-92.
LU Ming, CHEN Yu, LUO Yun-jun, et al. Preparation of waterborne polyurethane latex and study on its cladding of RDX[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2005, 26(1): 89-92.
- [10] 张娟, 焦清介, 李江存, 等. 不同包覆材料对 RDX 包覆性能对比研究[J]. 火工品, 2006, 3: 23-26.
ZHANG Juan, JIAO Qing-jie, LI Jiang-cun, et al. Study on properties of the coated RDX with different materials[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006, 3: 23-26.
- [11] 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.
- [12] 王伯羲, 冯增国, 杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
WANG Bo-xi, FENG Zeng-guo, YANG Rong-jie. Theory on Combustion of Explosives and Propellants[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.

RDX Coated with Hyantoin/Triazines Composite Bonding Agent

LI Jiang-cun, JIAO Qing-jie, REN Hui, WANG Li-xia, ZHAO Wei-dong

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

Abstract: RDX was coated with hyantoin/triazines composite bonding agent and the effects of the processing parameters, including reaction time, reaction temperature and bonding agent mass on the coating degree were studied by means of water-solution suspending method in the L₉(3⁴) orthogonal experiment. The coated RDX was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and impact sensitivity (H₅₀). The optimum conditions are as follows: 10.0 g RDX, reaction time 90 min, reaction temperature 50 ℃, 0.3 g composite bonding agent (CBA), and stirring speed 700 r · min⁻¹. Accordingly, coating degree is up to 87%. It is found that surface of the coated RDX is covered by clear film with a thickness of about 0.2 μm. In FTIR spectra, NO₂ group absorption peak has a 22 cm⁻¹ red shift to 1510 cm⁻¹ and the absorption band widened. Thermal decomposition peak temperature is enhanced 0.4 ℃. The characteristic height of impact sensitivity (H₅₀) is increased by 4.5 cm.

Key words: physical chemistry; composite modified double-base (CMDB) propellant; RDX; coating; composite bonding agent (CBA)