

文章编号: 1006-9941(2015)06-0527-05

# 高级脂肪酸酯类化合物包覆 RDX 的研究

王娟, 孙笑, 周新利

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了解高级脂肪酸酯类化合物对黑索今(RDX)性能的影响,以 RDX 为主体,分别添加质量分数为 3% 和 5% 的 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四月桂酸酯(BHDBTL)、2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硬脂酸酯(BHDBTS)和 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四(12-羟基硬脂酸酯)(BHDBTHS)包覆 RDX,制备了 6 个钝感 RDX 配方。用红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)、激光粒径分析、差示扫描量热分析(DSC)表征了包覆前后 RDX 的结构和性能,并依据 GJB772-1997 测试了其机械感度。结果表明,被 5% BHDBTL、BHDBTS、BHDBTHS 包覆的 RDX 比表面积分别由  $0.0374 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  增大至  $0.173 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.344 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.328 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ; 包覆后 RDX 的分解热提高,当包覆剂为 5% BHDBTHS 时,RDX 的分解热由  $1479.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  提高至  $1912.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 当包覆剂为 5% 的 BHDBTL、BHDBTS 和 BHDBTHS 时,包覆后 RDX 的撞击感度分别为 28%、48%、52%,摩擦感度分别为 20%、60%、48%。

**关键词:** 高级脂肪酸酯; 黑索今(RDX); 包覆; 热性能; 感度

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.004

## 1 引言

黑索今(RDX)具有爆轰稳定、爆速高等优点,广泛用于弹药装药,也可作为发射药和火箭推进剂的重要组成部分。其爆炸气态产物生成量较高,具有很高的做功能力和能量水平<sup>[1-2]</sup>,但感度较高,限制了 RDX 的应用。目前,降低 RDX 感度的方法之一是在合成的过程中控制其晶体生长过程,减少颗粒中的晶体缺陷、提高晶体质量<sup>[3]</sup>;二是用某类材料对其进行表面包覆;三是对 RDX 进行细化<sup>[4]</sup>。其中,第二种方法已成为其降感的一个主要手段,原因是可采用的包覆材料较多,并且可根据材料特性和应用需求采用不同工艺,从而达到不同的应用目的。

包覆 RDX 的材料可分为含能材料和非含能材料,含能材料主要有三硝基甲苯(TNT)<sup>[5]</sup>和四氧化二氮(NTO)<sup>[6]</sup>等;非含能材料主要包括键合剂类<sup>[7-8]</sup>、惰性聚氨酯类<sup>[9]</sup>,钝感材料(主要有硬脂酸、石墨等)<sup>[10-11]</sup>和间苯二酚甲醛树脂、氟橡胶等其他高分子

材料<sup>[12-13]</sup>,还可采用  $\text{SiO}_2$  等无机材料<sup>[14]</sup>。

本研究以含有 2 个硝基的 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇高级脂肪酸酯类化合物包覆 RDX,这种分子中含硝基的新型高级脂肪酸酯不仅可对 RDX 进行降感,还有望保持其能量特性,同时还研究了包覆前后 RDX 的晶型变化、微观形貌、粒径和粒径分布、热性能以及感度性能变化,以探索其对 RDX 性能的影响,拓展了 RDX 的应用。

## 2 实验部分

### 2.1 材料与样品制备

**材料:** 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四月桂酸酯(BHDBTL)、2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硬脂酸酯(BHDBTS)、2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四(12-羟基硬脂酸酯)(BHDBTHS),实验室合成<sup>[15]</sup>,为本研究的包覆剂;RDX 为工业品;丙酮为分析纯,均为市售。

表 1 为 6 个钝感 RDX 样品配方。

**制备方法:** 将 5 g RDX 加入 40 mL 丙酮中,按表 1 配方再加入相应的包覆剂,加热至  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,搅拌 0.5 h,用保温试管在搅拌下缓慢滴加至 4000 mL 水中,过滤后干燥至恒重得到样品。

收稿日期: 2014-05-23; 修回日期: 2014-09-15

作者简介: 王娟(1983-),女,主要从事含能材料研究。

e-mail: wangjuan830508@163.com

通信联系人: 周新利(1973-),男,副研究员,主要从事含能材料研究。

e-mail: xinlizhou@aliyun.com

表 1 6 个钝感 RDX 配方

Table 1 Six formulas of insensitive RDX

sample	mass of additive/g	appearance
RDX-3% 1 <sup>#</sup>	BHDBTL, 0.15	white powder
RDX-3% 2 <sup>#</sup>	BHDBTS, 0.15	dark yellow
RDX-3% 3 <sup>#</sup>	BHDBTHS, 0.15	white powder
RDX-5% 1 <sup>#</sup>	BHDBTL, 0.25	white powder
RDX-5% 2 <sup>#</sup>	BHDBTS, 0.25	dark yellow
RDX-5% 3 <sup>#</sup>	BHDBTHS, 0.25	white powder

## 2.2 仪器与实验条件

仪器: 瑞士 METTLER TOLEDO DSC823<sup>e</sup> 差示扫描量热仪, 日本 JEOLJSM-6380LV 型扫描电子显微镜; 英国 Malvern 公司 MASTERSIZER2000 激光粒度测试仪; 德国 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪。

实验条件:

热性能测试: 试样量约为 0.5 mg, 升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  流速为  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 样品池为铝坩埚; 摩擦感度: 按照 GJB772-1997 方法 602.1 测定样品的摩擦感度, 摆角  $90^{\circ}$ , 表压为 3.92 MPa, 药量  $(20\pm 1)\text{ mg}$ , 测试结果为两组平行试验的平均值; 撞击感度: 按照 GJB772-1997 方法 601.1 测定样品的撞击感度, 落锤 10 kg, 落高为 250 mm, 药量  $(50\pm 2)\text{ mg}$ , 测试结果为两组平行试验的平均值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外分析

为了确定包覆样品中是否存在 BHDBTL、BHDBTS、BHDBTHS, 分别对包覆剂和添加量为 3% 的包覆前后的 RDX 进行了红外光谱分析, 见图 1 和图 2。

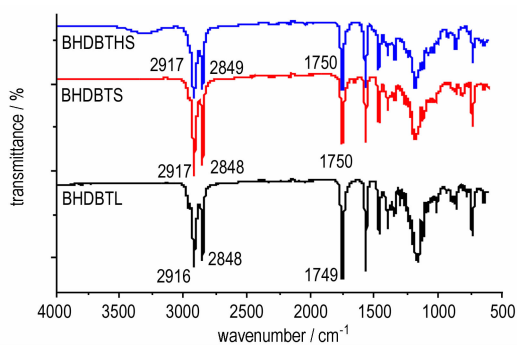


图 1 包覆剂的 IR 图谱

Fig. 1 IR spectra of coating agent

由图 1 和图 2 可知, 包覆剂 BHDBTL、BHDBTS、BHDBTHS 的分子中含有较多的  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ , 使  $2849\text{ cm}^{-1}$  和  $2917\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰明显增强, 包覆

后的样品在  $1750\text{ cm}^{-1}$  附近出现了明显的吸收峰, 这与包覆剂 BHDBTL、BHDBTS 和 BHDBTHS 中酯基 ( $-\text{OOC}$ ) 的吸收峰相对应。这说明 RDX 表面存在 BHDBTL、BHDBTS 和 BHDBTHS 分子。

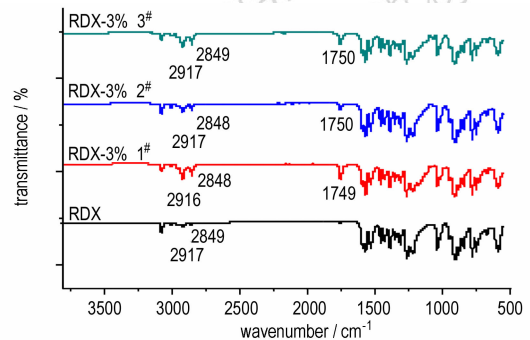


图 2 包覆前后 RDX 样品的 IR 图谱

Fig. 2 IR spectra of coated and uncoated RDX

### 3.2 热性能分析

包覆前后 RDX 样品的差示扫描量热 (DSC) 曲线见图 3, 分解峰温和分解热见表 2。

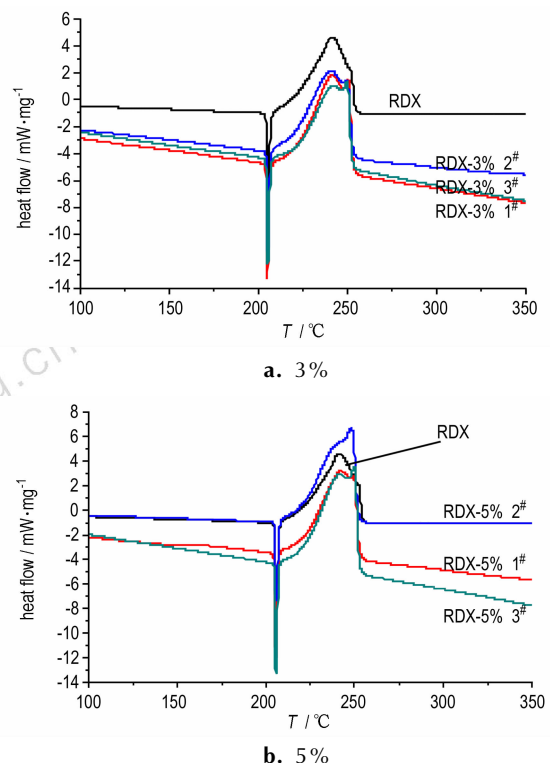


图 3 包覆前后 RDX 样品的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of coated and uncoated RDX samples with different amount of additive

由图 3 和表 2 可知, 包覆前后 RDX 的热分解特征主要分为两个过程, 均相熔融吸热过程和分解放热过

程,包覆前的 RDX 的放热分解过程出现了明显的肩峰,峰温约为 241.83 °C,当温度达到 250 °C 左右时,RDX 基本分解完全。包覆后的 RDX 均出现两个分解放热峰。样品 RDX-3% 1<sup>#</sup>、RDX-3% 2<sup>#</sup>和 RDX-5% 3<sup>#</sup>的第一个分解放热峰峰温略低于未包覆的 RDX 样品,而第二个分解放热峰峰温均比未包覆的 RDX 样品高,且分解热均显著高于未包覆的 RDX 样品;样品 RDX-3% 3<sup>#</sup>、RDX-5% 1<sup>#</sup>和 RDX-5% 2<sup>#</sup>的两个分解放热峰峰温和分解热均比未包覆的 RDX 样品高。且当包覆剂为 5% BHDBTHS 时,分解热提高的最为显著,这可能是由于 BHDBTHS 分子结构中的羟基与 RDX 的硝基形成氢键所致。

表 2 包覆前后 RDX 样品的 DSC 数据分析

Table 2 DSC data of coated and uncoated RDX samples

sample	$T_1 / ^\circ\text{C}$	$T_2 / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
RDX	241.83	-	1479.17
RDX-3% 1 <sup>#</sup>	241.66	250.67	1775.19
RDX-3% 2 <sup>#</sup>	241.00	249.83	1772.76
RDX-3% 3 <sup>#</sup>	242.83	250.17	1487.40
RDX-5% 1 <sup>#</sup>	242.16	249.16	1650.52
RDX-5% 2 <sup>#</sup>	242.16	247.83	1528.38
RDX-5% 3 <sup>#</sup>	241.16	249.83	1912.54

Note:  $T_1$ ,  $T_2$  is peak temperature of decomposition peak;  $\Delta H$  is decomposition enthalpy.

### 3.3 XRD 分析

将包覆前后的 RDX 样品进行 X 射线衍射 (XRD) 测试,观察它们晶型的变化,结果见图 4。

从图 4 可以看出,包覆前后样品的主要峰位置大致相同,只是峰相对强度有变化,说明包覆前后样品的晶型一致。与未包覆的样品相比,包覆样品新增加了一些小的衍射峰,这主要由包覆剂引起。

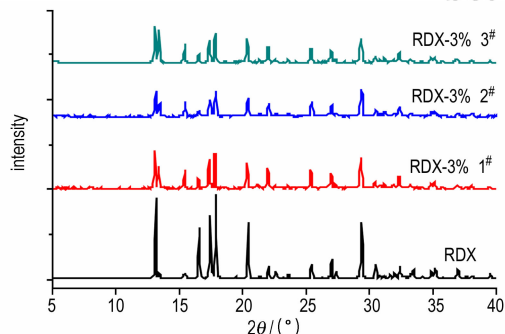


图 4 包覆前后 RDX 样品的 XRD 图谱

Fig. 4 X-Ray diffraction spectra of coated and uncoated RDX samples

### 3.4 形貌分析

用扫描电镜 (SEM) 观察了未包覆样品和包覆剂的添加量为 5% 样品的微观形貌,见图 5。

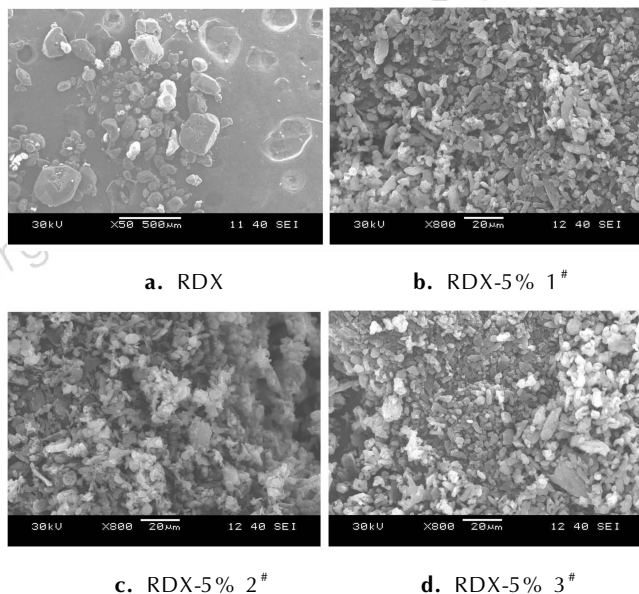


图 5 包覆前后 RDX 样品的 SEM 照片

Fig. 5 Scanning electron microscope (SEM) photographs of coated and uncoated RDX samples

从图 5 可以看出,未包覆样品颗粒大小分布不均匀,颗粒表面有明显凹坑等缺陷;包覆后颗粒形态接近一致,粒径明显变小。

### 3.5 粒径与粒径分布分析

RDX 的晶体密度为  $1.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,折射率为 1.592<sup>[16]</sup>,采取以上参数、用激光粒度仪分别对未包覆样品和包覆剂的添加量为 5% 样品进行粒径分析,结果如图 6 所示,粒径相关参数见表 3。

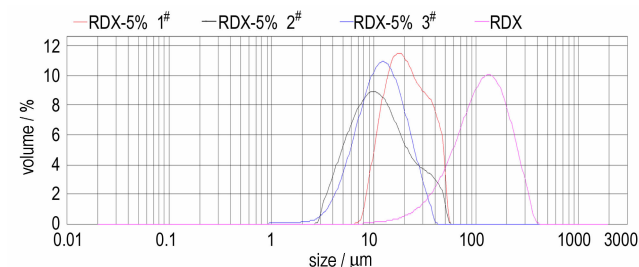


图 6 包覆前后 RDX 样品的粒径分布

Fig. 6 Particle size distribution of coated and uncoated RDX samples

从图 6 可以看出,包覆后的 RDX 的粒径较未包覆 RDX 样品明显变小,样品 RDX-5% 3<sup>#</sup>的粒径分布曲线呈正态分布,说明包覆的均匀度较好。在粒度测试过

程中发现,样品 RDX-5% 3<sup>#</sup>在水中的分散性最好,这可能与 BHDBTHS 分子结构中羟基的亲水性有关。由表 3 可知,包覆后的 RDX 样品的粒径显著变小、比表面积显著增大。

表 3 包覆前后 RDX 样品的粒径参数

Table 3 Particle size parameters of coated and uncoated RDX samples

sample	$D_{v,0.1}$ / $\mu\text{m}$	$D_{v,0.5}$ / $\mu\text{m}$	$D_{v,0.9}$ / $\mu\text{m}$	$D_{4,3}$ / $\mu\text{m}$	$S$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
RDX	47.624	117.716	233.921	130.623	0.0374
RDX-5% 1 <sup>#</sup>	11.547	20.761	40.180	23.469	0.173
RDX-5% 2 <sup>#</sup>	5.050	11.169	30.368	14.566	0.344
RDX-5% 3 <sup>#</sup>	5.785	12.012	23.473	13.475	0.328

Note:  $D_{v,0.1}$ , particles smaller than size account for 10% of all;  $D_{v,0.5}$ , particles smaller than size account for 50% of all;  $D_{v,0.9}$ , particles smaller than this size account for 90% of all;  $D_{4,3}$ , the volume mean diameter;  $S$ , specific surface area.

## 2.6 机械感度测试

对包覆后的 RDX 进行摩擦感度和撞击感度测试,其测试结果见表 4。

表 4 包覆后 RDX 样品的机械感度

Table 4 Mechanical sensitivity of coated RDX samples %

sample	impact sensitivity	friction sensitivity
RDX <sup>[17]</sup>	84	72
RDX-5% 1 <sup>#</sup>	28	20
RDX-5% 2 <sup>#</sup>	48	60
RDX-5% 3 <sup>#</sup>	52	48

由表 4 可知,包覆后的 RDX 撞击感度均显著低于未包覆 RDX 样品,样品 RDX-5% 1<sup>#</sup>和 RDX-5% 3<sup>#</sup>的摩擦感度显著低于未包覆 RDX 样品,样品 RDX-5% 2<sup>#</sup>的摩擦感度较未包覆 RDX 样品略有降低。这可能因为,包覆剂分散在 RDX 颗粒之间,在撞击和摩擦作用下,减少了感度较高的 RDX 颗粒间相互接触的机会,在外力作用下减少了热点形成的几率,表现为感度降低<sup>[18]</sup>;同时,酯类化合物包覆炸药,在炸药表面形成致密、有弹性的薄膜对撞击等机械作用起到了缓冲作用,不利于热点的形成,导致包覆 RDX 样品的感度降低;此外,RDX 颗粒粒径的显著减少也不利于热点的形成。三方面因素综合作用结果,导致包覆样品撞击感度的显著降低。

## 4 结论

(1) 包覆后 RDX 的分解热均有不同程度的提高,当

RDX 包覆有 5% BHDBTHS 时,分解热由  $1479.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  提高至  $1912.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 包覆后的 RDX 的比表面积均显著增大,粒径显著变小。

(3) 当 RDX 包覆有 5% BHDBTL、BHDBTS 和 BHDBTHS 时,撞击和摩擦感度均有不同程度的降低。且样品 RDX-5% 1<sup>#</sup>的撞击和摩擦感度降低的最为显著,分别为 28% 和 20%。

## 参考文献:

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.  
OU Yu-xiang. The science of explosive[M]. Beijing: Beijing Institute of Press, 2006.
- [2] 孙荣康,任特生,高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(上册)[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982.  
SUN Rong-kang, REN Te-sheng, GAO Huai-lin. The chemistry and technology of high explosive (anterior volume) [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1982.
- [3] 黄明,李洪珍,徐容,等. 高品质 RDX 的晶体特性及冲击波起爆特性[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 621-626.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen, XU Rong, et al. Evaluation of crystal properties and initiation characteristics of decreased sensitivity RDX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2011, 19(6): 621-626.
- [4] 蒋皎皎. 超细黑索今的制备研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.  
JIANG Jiao-jiao. Study of preparation of ultrafine RDX[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2012.
- [5] 陆明,周新利. RDX 的 TNT 包覆钝感研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 16-18.  
LU Ming, ZHOU Xin-li. Research on insensitivity of RDX coated with TNT[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(6): 16-18.
- [6] Kim K J, Kim H S. Coating of energetic materials using crystallization[J]. Chemical Engineer Technology, 2005, 28: 946-951.
- [7] 张娟,焦清介,李江存,等. 不同包覆材料对 RDX 表面改性的对比研究[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 material[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2006, (3): 23-26.
- [8] Kim C S, Noble P N, Youn C H, et al. The mechanism of filler reinforcement from addition of neutral polymeric bonding agents to energetic polar propellants[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17(2): 51-58.
- [9] 周彩元,吴晓青,梁飞,等. 水性聚氨酯包覆 RDX 的影响因素研究[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(1): 24-30.  
ZHOU Cai-yuan, WU Xiao-qing, LIANG Fei, et al. Study on the influence factors of waterborne polyurethane coated RDX [J]. Polyurethane Industry, 2010, 25(1): 24-30.
- [10] 李丹,王晶禹,姜夏冰,等. 硬脂酸包覆超细 RDX 及其撞击感度[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 40-43.  
LI Dan, WANG Jing-yu, JANG Xia-bing, et al. Ultra-fine RDX coated with stearic acid and its impact sensitivity [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2009, 32(1): 40-43.

- [11] Manning T G, Strauss B. Reduction of energetic filler sensitivity in propellants through coating[P]. US: 6524706, 2003.
- [12] 郭秋霞, 聂福德, 杨光成, 等. 溶胶凝胶法制备 RDX/RF 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 268-271.  
GUO Qiu-xia, NIE Fu-de, YANG Guang-cheng, et al. Preparation of RDX/RF nano-composite energetic materials by Sol-Gel method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 268-271.
- [13] Mattos E C, Moreira E D, Diniz M F, et al. Characterization of polymer-coated RDX and HMX particles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 44-50.
- [14] 池钰, 黄辉, 李金山, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX/SiO<sub>2</sub> 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 16-18.  
CHI Yu, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. Preparation of RDX/SiO<sub>2</sub> nano-composite energetic materials by Sol-Gel method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 16-18.
- [15] Panayiotis V I, Maria A L, Gerasimos M T. Preparation and properties of fully esterified erythritol[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2011, 113: 1357-1362.
- [16] Isbell R A, Brewster M Q. Optical properties of energetic materials: RDX, HMX, AP, NC/NG, and HTPB[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 218-224.
- [17] 何志伟, 刘祖亮, 王爱玲. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物对 RDX 性能的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 11-15.  
HE Zhi-wei, LIU Zu-liang, WANG Ai-ling. Influence of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide on properties of RDX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(1): 11-15.
- [18] 胡庆贤. 塑料粘结炸药的感度测试方法及钝感机理的讨论[J]. 火炸药学报. 2002, (1): 57-59.  
HU Qing-xian. Plastic bonded explosive sensitivity test method and insensitive mechanism discussed[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, (1): 57-59.

## Properties of RDX Coated by Higher Aliphatic Ester Compounds

WANG Juan, SUN Xiao, ZHOU Xin-li

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** In order to study the effect of higher aliphatic ester compounds on the properties of RDX, six insensitive samples (RDX coated by 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol tetralaurate (BHDBTL), 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol tetrastearate (BHDBTS), 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol tetra(12-hydroxyl stearate) (BHDBTHS) with mass fraction of 3% or 5%, respectively) were prepared. All RDX samples were characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscope (SEM), laser particle size analyzer, differential scanning calorimetry (DSC), and their mechanical sensitivity were tested by GJB772-1997. Results show that the particle size of coated RDX decreases signally, and the specific surface area of RDX coated by 5% BHDBTL, BHDBTS, BHDBTHS increase from  $0.0374 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  to  $0.173 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $0.344 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and  $0.328 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. The decomposition heat of coated RDX increased, for addition of 5% BHDBTHS, the decomposition heat increases from  $1479.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  to  $1912.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . The impact sensitivity of RDX coated by 5% BHDBTL, BHDBTS and BHDBTHS are 28%, 48%, 52% and the friction sensitivity were 20%, 60%, 48%, respectively.

**Key words:** higher aliphatic ester; RDX; coating; thermal properties; sensitivity

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.004