

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2014.06.005

包覆改性 RDX 及其在 CMDB 推进剂中的应用*

杨雪芹^{①②} 常双君^① 赵芦奎^② 刘爱传^② 高玉猛^②

①中北大学(山西太原,030008)

②山西北方兴安化学工业有限公司(山西太原,030008)

[摘 要] 选用键合剂 LBA-1 和热塑性弹性体(TPE)对 RDX 进行表面包覆改性,并应用于 CMDB 推进剂中。采用扫描电子显微镜(SEM)表征了 RDX 包覆前后颗粒表面的变化情况,同时,分别测试了 RDX 包覆前后和制备的 CMDB 推进剂的摩擦感和撞击感度,并且对含包覆 RDX 的 CMDB 推进剂的力学性能和燃烧性能进行了表征。结果表明,经包覆改性后降感效果均明显,其中键合剂包覆的 RDX,摩擦感度降低了 68%,对应的 CMDB 推进剂,摩擦感度降低了 37.5%。两种材料包覆改性 RDX 对推进剂的力学性能均有明显的改善,其中经热塑性弹性体包覆改性后,RDX-CMDB 推进剂的抗拉强度提高了 4.72 MPa,延伸率提高了 19.67%;对推进剂的燃烧性能有一定的影响。

[关键词] RDX;CMDB;键合剂;热塑性弹性体;机械感度

[分类号] TQ560.7

引言

黑索今(RDX)是目前改性双基(CMDB)推进剂配方中含量最多的组分之一,在部分配方中的质量分数可达 60%左右^[1]。通过增加 RDX 在 CMDB 推进剂中的含量来提高推进剂能量的同时,也提高了推进剂的机械感度^[2]。这给高能 CMDB 推进剂的研制、贮运及使用带来严重的安全风险。为此,降低 RDX 的感度是发展高能 CMDB 推进剂重要课题。

研究发现,降低 RDX 感度的途径有很多,如通过控制 RDX 晶体生长,得到密实度高、趋于球形的高品质晶体^[3-4];减少 RDX 颗粒的粒径,特别是当粒径达到亚微米甚至纳米级时,RDX 表现为很明显的钝感效果^[5-7]。然而,对 RDX 颗粒进行表面包覆,已成为 RDX 降感的重要途径^[8],同时,经包覆的 RDX 能有效地避免脱湿现象^[9-10]的发生,进而可改善推进剂的燃烧性能和力学性能。

包覆材料的选择原则一般有两点:1)对 RDX 要有明显的钝感效果;2)对固体推进剂的性能不会产生任何负面的影响,最好能有一定程度的提高。本研究选择了与 RDX 具有很好键合作用的多烯多胺类键合剂 LBA-1,以及具有高弹性、高强度的热塑性弹性体(TPE)作为包覆材料,分别采用合适的工艺技术对 RDX 进行包覆,并应用到 CMDB 推进剂中,

进行性能表征与分析。

1 试验

1.1 试剂与仪器

试剂:RDX,中国兵器工业总公司 575 厂;键合剂 LBA-1,黎明化工研究院;热塑性弹性体(TPE),中国兵器工业总公司 245 厂。

仪器:日本 JEOL JSM5800 型扫描电子显微镜;英国 VG Scientific Ltd. ESCALAB MK-II X 型 X 射线光电电子能谱仪;西安 213 所 WL-1 型摩擦感度仪;南京理工大学德控公司 WL-1 型撞击感度仪;长安大学 T802 型燃速仪;河北承德 DSC-10T 型万能材料试验机。

1.2 RDX 包覆

1)键合剂包覆:控制反应温度在 60℃左右,在广口瓶中加入 RDX 和蒸馏水,搅拌 30 min,加入键合剂 LBA-1,搅拌 90 min,抽滤,用蒸馏水多次洗涤样品,最后,在 60℃水浴烘箱中烘至恒重。

2)热塑性弹性体(TPE)包覆:将 TPE 溶于合适的有机溶剂,形成黏稠的溶液。在混合器中加入水和 RDX,搅拌成水浆液,一定温度下把上述溶液加入到水浆液中,通过搅拌形成黏浆液,升温蒸出溶剂,然后降温,停止搅拌,进行过滤、洗涤、干燥,最后得成品。

* 收稿日期:2014-04-23

作者简介:杨雪芹(1971~),女,高级工程师,主要从事推进剂配方与性能的研究。E-mail:yxqzhd@sohu.com

通信作者:常双君(1968~),女,教授,主要从事含能材料研究。E-mail:junchsh@edu.cn

1.3 RDX-CMDB 推进剂的制备

采用螺压成型工艺,分别制备了含 LBA-1 包覆的 RDX-CMDB 推进剂、含 TPE 包覆的 RDX-CMDB 推进剂。具体配方见表 1。

表 1 RDX-CMDB 推进剂配方

Tab. 1 Formation of RDX-CMDB propellant

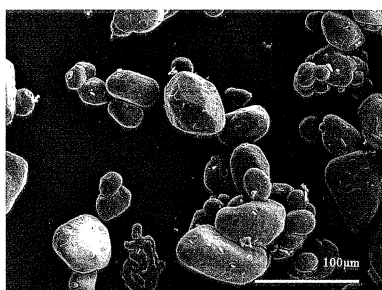
配方	NC + NG	RDX	其他
1 [#]	40.3	49.1	10.6
2 [#]	55.5	41.5	3.0

注:配方 1[#]为含 LBA-1 包覆的 RDX-CMDB 推进剂;配方 2[#]为含 TPE 包覆的 RDX-CMDB 推进剂。

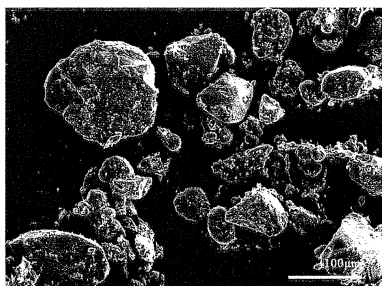
2 结果与讨论

2.1 RDX 颗粒的表面形貌

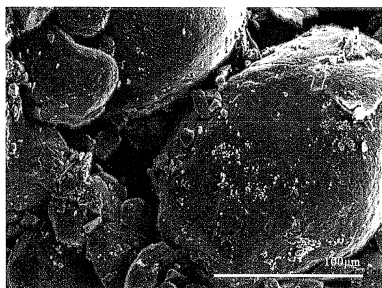
RDX 包覆前后的颗粒表面形貌如图 1 所示。



(a) 未包覆的 RDX



(b) LBA-1 包覆后的 RDX



(c) TPE 包覆后的 RDX

图 1 RDX 包覆前后的 SEM 图

Fig. 1 SEM of RDX before and after coating

由图 1(a)可看出,未包覆的 RDX 颗粒呈类椭圆状,表面较光滑;分别比较图 1(a)与图 1(b)、图 1(c)可发现,经 LBA-1 和 TPE 包覆后的 RDX 颗粒表面均变得明显粗糙,清晰地显示出了包覆层。

2.2 RDX 的 XPS 分析

对包覆前后的 RDX 样品进行了 XPS 表征,样品各元素的质量分数如表 2 所示。再根据 XPS 数据,采用式(1)^[11],计算了 RDX 样品的包覆度 R :

$$R = \frac{w_0(\text{N}) - w(\text{N})}{w_0(\text{N})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $w_0(\text{N})$ 为包覆前 RDX 表面 N 的质量分数; $w(\text{N})$ 为包覆后 RDX 表面 N 的质量分数。

RDX 的包覆度(R)计算结果如表 2 所示。包覆度(R)反映了样品表面 N 元素的质量分数的变化情况,可以用来表征 RDX 表面上的包覆程度,其值越大,表明包覆层越致密。

表 2 RDX 的包覆度

Tab. 2 Coating degree (R) of coated RDX samples

样品	表面元素质量分数			R
	$w(\text{C})$	$w(\text{O})$	$w(\text{N})$	
未包覆	56.00	28.68	15.32	0
LBA-1 包覆	78.05	17.40	4.55	70.30
TPE 包覆	61.09	34.61	4.30	71.93

由表 2 可知,经 LBA-1 和 TPE 包覆后,样品的表面元素 N 的质量分数由 15.32% 分别降低到 4.55% 和 4.30%。原因是 LBA-1 只含极少量 N 元素,TPE 不含 N 元素,把它们包覆在 RDX 表面后,会导致 RDX 表面 N 元素含量的降低。再由 N 元素含量的变化情况,即可计算出 RDX 的包覆度分别为 70.30% 和 71.93%,并结合 SEM 的表征结果,可得出 RDX 晶体表面已包覆了一定量的 LBA-1 或 TPE。

2.3 RDX 的机械感度

根据 GJB772A—1997 方法 602.1 和 601.2,分别测试了 RDX 包覆前后的摩擦感度和撞击感度,测试结果如表 3 和表 4 所示。

表 3 RDX 包覆前后的摩擦感度

Tab. 3 Friction sensitivity of uncoated and coated RDX samples

RDX 样品	摩擦感度(2.45 MPa, 80°)	
	P	降感程度
未包覆的 RDX	100	0
LBA-1 包覆的 RDX	32	68
TPE 包覆的 RDX	52	48

由表 3 可知,经 LBA-1 包覆后 RDX 的摩擦感度降低了 68%,经 TPE 包覆后 RDX 的摩擦感度降低了 48%。

表 4 RDX 包覆前后的撞击感度

Tab. 4 Impact sensitivity of uncoated and coated RDX samples

RDX 样品	撞击感度(2.5 kg 落锤)	
	H_{50}/cm	降感程度/%
未包覆的 RDX	34.2	0
LBA-1 包覆的 RDX	46.0	34.5
TPE 包覆的 RDX	61.2	78.9

再从表 4 可发现, RDX 被包覆后撞击感度同样显著降低, LBA-1 包覆的 RDX 的撞击感度由 34.2 cm 增加到 46.0 cm, 撞击感度降幅达 34.5%; TPE 包覆的 RDX 的撞击感度由 34.2 cm 增加到 61.2 cm, 撞击感度降幅达 78.9%。这些结果都说明了 RDX 被包覆后, 降感效果很明显。

2.4 RDX-CMDB 推进剂的性能

2.4.1 机械感度

根据 GJB772A—1997 方法 602.1 和 601.2, 分别测试了键合剂 LBA-1 与热塑性弹性体 TPE 包覆 RDX 制备的 RDX-CMDB 推进剂的摩擦感度和撞击感度, 测试结果见表 5 和表 6。

表 5 LBA-1 包覆 RDX-CMDB 的摩擦感度和撞击感度

Tab. 5 Friction and impact sensitivities of CMDB propellant that contains RDX coated with LBA-1

RDX-CMDB 样品	摩擦感度 (2.45 MPa, 80°)		撞击感度 (2.5 kg 落锤)	
	$P/$	降感程度/	$H_{50}/$	降感程度/
	%	%	cm	%
含未包覆的 RDX	16	0	24.6	0
含 LBA-1 包覆的 RDX	10	37.5	29.7	20.7

表 6 TPE 包覆 RDX-CMDB 的摩擦感度和撞击感度

Tab. 6 Friction and impact sensitivities of CMDB propellant that contains RDX coated with TPE

RDX-CMDB 样品	摩擦感度 (2.45 MPa, 80°)		撞击感度 (2.5 kg 落锤)	
	$P/$	降感程度/	$H_{50}/$	降感程度/
	%	%	cm	%
含未包覆的 RDX	10	0	29.3	0
含 TPE 包覆的 RDX	4	60.0	34.0	16.0

从表 5 和表 6 可以发现, 与含未包覆的 RDX-CMDB 推进剂相比, 含 LBA-1 包覆的 RDX-CMDB 推

进剂和含 TPE 包覆的 RDX-CMDB 推进剂的摩擦感度分别降低了 37.5% 和 60.0%, 撞击感度分别降低了 20.7% 和 16.0%。

2.4.2 燃烧性能

根据 GJB770B—2005 方法 706.1 测试了 RDX-CMDB 推进剂样品在 20 °C 的燃速。将推进剂样品制成 5 mm × 5 mm × 100 mm 药条, 并用聚乙烯醇包覆。结果见表 7 和表 8。

表 7 键合剂 LBA-1 包覆后的 RDX-CMDB 推进剂的燃烧性能

Tab. 7 Combustion characteristics of CMDB propellant that contains RDX coated with LBA-1

批号	不同压力(MPa)下的燃速/(mm · s ⁻¹)			压强指数 n
	8	10	12	
未包覆	13.84	14.61	15.52	0.469
包覆	14.63	16.29	18.10	0.327

从表 7 可以看出, 含键合剂包覆改性的 RDX-CMDB 推进剂在 8 ~ 12 MPa 之间的燃速提高了, 压强指数降低了。特别是在 12 MPa 下, 燃速提高了 16.6%。

表 8 热塑性弹性体(TPE)包覆后的 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能

Tab. 8 Combustion characteristics of CMDB propellant that contains RDX coated with TPE

批号	不同压力(MPa)下的燃速/(mm · s ⁻¹)			压强指数 n
	8	10	12	
未包覆	18.49	19.99	21.52	0.373
包覆	17.71	19.37	20.43	0.354

从表 8 可发现, 含热塑性弹性体包覆改性的 RDX-CMDB 推进剂在 8 ~ 12 MPa 的燃速和压强指数都有所降低。这可能是由于加入的热塑性弹性体是惰性的, 降低了整个推进剂的爆热, 进而使得燃速相应地降低^[12]。

综合表 7 和表 8, 可发现含键合剂或热塑性弹性体包覆改性的 RDX-CMDB 推进剂的燃烧性能发生了变化, 在 8 ~ 12 MPa 之间, 键合剂包覆改性后, 推进剂的燃速提高了 5.7% ~ 16.6%; 热塑性弹性体包覆改性后, 推进剂的燃速降低了 3.1% ~ 5.1%。其中, 键合剂的加入使得推进剂的燃速得到了提高, 这可能是由于键合剂在改善推进剂的力学性能的同时, 也改善了推进剂组分的塑化效果, 进而影响了推进剂的燃烧性能。

2.4.3 力学性能

依据 GB770A—1997 方法 413.1, 采用 DSC-

10T 型万能材料试验机进行了设定初温为 50 ℃ 条件下的拉伸试验。试验测试了 RDX-CMDB 推进剂在初温为 50 ℃ 的抗拉强度和延伸率,测试结果见表 9。

表 9 RDX-CMDB 推进剂在 50 ℃ 的力学性能

Tab. 9 Mechanical properties of
RDX-CMDB propellant at 50 ℃

批号	抗拉强度/MPa	延伸率/%
未包覆	1.01	20.83
LBA-1 包覆	1.18	28.64
TPE 包覆	5.73	40.50

由表 9 可知,经包覆改性后制备的 RDX-CMDB 推进剂的力学性能都有所改善,特别是用热塑性弹性体包覆改性后,推进剂的抗拉强度提高了 4.72 MPa,延伸率提高了 19.67%。这可能是因为经热塑性弹性体(TPE)包覆后,分子中的软段和硬段共同作用,致使推进剂在提高抗拉强度的同时,延伸率也相应地提高。

3 结论

1)采用键合剂 LBA-1 和热塑性弹性体(TPE)成功地对 RDX 进行了表面包覆改性,使得改性后的 RDX 摩擦感度和撞击感度明显下降;

2)采用螺压成型工艺,把包覆改性后的 RDX 应用到 CMDB 推进剂中,降低了 RDX-CMDB 推进剂的摩擦感度和撞击感度;

3)含键合剂 LBA-1 或热塑性弹性体(TPE)包覆改性的 RDX-CMDB 推进剂的燃烧性能和力学性能具有一定的变化,其中,含 TPE 包覆改性的 RDX-CMDB 推进剂的抗拉强度提高了 4.72 MPa,延伸率提高了 19.67%。

参 考 文 献

- [1] 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.
Li Ning, Xiao Leqin, Jian Xiaoxia, et al. Coating of RDX with GAP-based energetic polyurethane elastomer [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2012, 35(2): 212-215.
- [2] 任务正,王泽山. 火炸药理论与实践[G]. 北京:中国北方化学工业总公司,2001:185-208.
Ren Wuzheng, Wang Zeshan. Theory and practice of explosives & propellants [G]. Beijing: China North Chemical Industry Group Co., Ltd, 2001:185-208.
- [3] Doherty R M, Watt D S. Relationship between RDX properties and sensitivity[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2008, 33(1): 4-13.
- [4] Kröber H, Teipel U. Crystallization of insensitive HMX

- [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2008, 33 (1): 33-36.
- [5] 王龙祥,刘杰,曾江保,等. 纳米 RDX 的热性能及感度研究[J]. 爆破器材,2013, 42(6): 14-18.
Wang Longxiang, Liu Jie, Zeng Jiangbao, et al. Study on thermal properties and sensitivities of nano-RDX [J]. Explosives Materials, 2013, 42(6): 14-18.
- [6] 刘杰,王龙祥,李青,等. 钝感纳米 RDX 的制备与表征[J]. 火炸药学报,2012, 35(6): 46-50.
Liu Jie, Wang Longxiang, Li Qing, et al. Preparation and characterization of insensitive nano RDX [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35 (6): 46-50.
- [7] 陈厚和,孟庆刚,曹虎,等. 纳米 RDX 粉体的制备与撞击感度[J]. 爆炸与冲击,2004, 24(4): 382-384.
Chen Houhe, Meng Qinggang, Cao Hu, et al. Preparation and impact sensitivity of nanometer explosive powder of RDX [J]. Explosion and Shock Waves, 2004, 24 (4): 382-384.
- [8] 安崇伟. 硝胺炸药的表面包覆及其对推进剂性能的影响研究[D]. 南京:南京理工大学,2008.
An Chongwei. Surface coating of nitroamine explosives and its effect on performances of propellant [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [9] 张丽娜,杨荣杰. 炔丙基二甲基海因的合成及表征[J]. 火炸药学报,2008, 31(4): 18-21.
Zhang Lina, Yang Rongjie. Synthesis and characterization of 3-propargyl-5,5-dimethylhydantoin [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31 (4): 18-21.
- [10] 赵庆华,乌日嘎,崔玉春,等. 硝胺类推进剂用键合剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(3): 12-16.
Zhao Qinghua, Wu Riga, Cui Yuchun, et al. Research progress in bonding agents for nitramine-based propellant [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2012, 10(3): 12-16.
- [11] 安崇伟,郭效德,谢五喜,等. HTPB/HMX 复合粒子的制备及其机械感度研究[J]. 南京理工大学学报:自然科学版,2009,33(2):267-271.
An Chongwei, Guo Xiaode, Xie Wuxi, et al. Preparation and mechanical sensitivity of HMX/HTPB composite Particles [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology: Natural Science, 2009, 33 (2): 267-271.
- [12] 王克秀,李葆萱,吴心平. 固体火箭推进剂及燃烧[M]. 北京:国防工业出版社,1983:146-148.

(下转第 29 页)

- Tan Kaiyuan, Han Yong, Luo Guan, et al. Power ability and JWL equation of state of a HMX-based PBX [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2013, 36 (3): 42-45.
- [3] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 145-167.
- [4] 孙承伟, 卫玉章, 周之奎. 应用爆轰物理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 286-296.
- [5] 孙占峰, 李庆忠, 孙学林, 等. 标准圆筒试验技术与数据处理方法研究[J]. 高压物理学报, 2008, 22 (2): 160-166.
- Sun Zhanfeng, Li Qingzhong, Sun Xuelin, et al. Study on standard cylinder test technology and data processing method[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008, 22(2): 160-166.
- [6] Muhamed S. Test methods for explosives [M]. New York: Springer-Verlag, 1995: 188-200.
- [7] Hornberg H, Volk F. The cylinder test in the context of physical detonation measurement methods [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1989, 14 (5): 199-211.
- [8] Lan I F, Hung S C, Chen C Y, et al. An improved simple method of deducing JWL parameters from cylinder expansion test [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1993, 18(1): 18-24.
- [9] Souers P C, Lauderbach L, Garza R, et al. Upgraded analytical model of the cylinder test [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2013, 38(3): 419-424.
- [10] 沈飞, 王辉, 袁建飞, 等. RDX 基含铝炸药不同尺寸的圆筒试验及数值模拟[J]. 含能材料, 2013, 21 (6): 777-780.
- Shen Fei, Wang Hui, Yuan Jianfei, et al. Different diameter cylinder tests and numerical simulation of RDX based aluminized explosive [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(6): 777-780.

A New Method of Different Data Processing for the Cylinder Test

WANG Hui, SHEN Fei, YUAN Jianfei

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Two data processing methods for standard cylinder tests were described and studied systematically with which the 50 mm cylinder test of a PBX explosive was made as an example. The cylinder test data were obtained in terms of the parameters of radial wall expansion velocity and Gurney coefficient by these two methods. Moreover, the expansion velocity-expansion displacement curve and the ratio energy-expansion displacement curve of cylinder by the two methods were analyzed and compared. The results show that the new processing method can more accurately describe the expansion course of the cylindrical wall than the conventional method at the early expansion stage. While at the middle and latter expansion stage the curves generated from the two methods turn to be close to each other, and the difference for the obtained Gurney coefficient is minor.

[KEY WORDS] cylinder test; detonation; data processing methods; Gurney coefficient; power capability

(上接第 25 页)

Coating of RDX and Its Application in CMDB Propellant

YANG Xueqin^{①②}, CHANG Shuangjun^①, ZHAO Lukui^②, LIU Aizhuan^②, GAO Yumeng^②

①North University of China (Shanxi Taiyuan, 030008)

②Shanxi Beifang Xing'an Chemical Industrial Co., Ltd. (Shanxi Taiyuan, 030008)

[ABSTRACT] RDX was surface coated and modified with bonding agent LBA-1 and thermoplastic elastomer (TPE), and then was applied in the CMDB propellant. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to characterize the particle surface of RDX before and after coating. The friction and impact sensitivities of the RDX before and after coating and RDX-CMDB propellant were studied. Furthermore, the combustion and mechanical properties of the RDX-CMDB propellant were characterized. The results show that, compared with the uncoated RDX, the friction sensitivity of the coated RDX with bonding agent and corresponding RDX-CMDB reduce by 68% and 37.5%, respectively. What's more, surface coated RDX had a significant effect on the mechanical properties of the propellant. For example, the tensile strength and elongation of the RDX-CMDB were increased by 4.72 MPa and 19.67%, respectively, after coating of RDX with thermoplastic elastomer; and RDX coated with these two materials also exhibited a certain effect on the combustion properties of the propellant.

[KEY WORDS] RDX; CMDB; bonding agent; thermoplastic elastomer; mechanical sensitivity