

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.03.004

纳米 RDX 基 PBX 混合炸药的热分解特性和感度研究*

乔羽^① 刘杰^① 肖磊^① 郝嘎子^① 高寒^① 曾江保^② 姜炜^①

①南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)

②江西航天经纬化工有限公司(江西吉安,343000)

[摘要] 采用溶液-水悬浮法,通过控制料液质量比、包覆温度、搅拌速度等工艺参数制备了纳米 RDX 基 PBX。使用 TG/DSC 同步热分析仪研究其热分解特性,并依据 GJB 772A—1997 分别对其撞击感度和摩擦感度进行了测试。结果表明:与微米 RDX 基 PBX 相比,纳米 RDX 基 PBX 的 DTG 峰温提前约 0.6 °C,活化能降低约 2.5 kJ/mol;纳米 RDX 基 PBX 撞击感度 H_{50} 为 46.3 cm,微米 RDX 基 PBX H_{50} 为 29.8 cm,相对降低 55.4%;纳米 RDX 基 PBX 摩擦感度比微米 RDX 基 PBX 相对降低 21.1%。

[关键词] 溶液-水悬浮法;纳米 RDX;PBX;热分解性;感度

[分类号] TJ55

引言

黑索今(RDX)是一种常见的单质炸药,具有良好的爆轰性能,可广泛地应用于高分子黏结炸药(PBX)中^[1-4]。普通工业级 RDX 的感度比较高,若将这类感度较高的 RDX 样品直接应用至 PBX 混合炸药中,难以满足现代高新武器弹药高能低易损的潜在要求。

硝胺炸药的降感研究是含能材料行业的研究热点,国内外同行对此开展了大量研究。宋小兰等^[5-8]的研究结果表明:当硝胺类炸药(如 RDX、HMX)超细化后,其感度明显较粗颗粒含能材料低,尤其是当 RDX 细化至纳米级后,机械感度大幅度降低;并且,细颗粒含能材料具有反应速率快、能量释放效率高、爆轰反应完全等优势。刘杰等^[9]采用 HLG-5 型纳米化粉碎机,可控、批量制备出了颗粒平均粒径小于 100 nm、呈类球形的纳米 RDX,与工业微米级 RDX 相比,机械感度大幅度降低,如撞击感度较工业级 RDX 降低 46.3%,冲击波感度降低 44.8%。杨青等^[10]将纳米 HMX 应用于 PBX 中,发现在 558.3 K 以下,纳米 HMX 基 PBX 的安定性优于微米 HMX 基 PBX。

由此可见,开展纳米 RDX 在 PBX 混合炸药中的应用探索研究,既可发挥纳米 RDX 的降感特性,又可发挥其小尺寸效应和表面效应,充分体现纳米

RDX 爆轰反应速率快、能量释放效率高、爆轰反应完全等优势^[11],进而改善 PBX 炸药的综合性能。

为了验证纳米 RDX 是否能有效提高 RDX 基 PBX 炸药安全性,本文对比研究了微米和纳米 RDX 基 PBX 炸药的安全特性参数。本研究以现有 PBX 配方为基础,将纳米 RDX 用于制作 PBX 混合炸药,制出纳米 RDX 基 PBX 炸药造型粉,并对该造型粉的热分解特性、撞击感度、摩擦感度等进行分析研究,为纳米 RDX 在 PBX 混合炸药中的实际大规模应用提供技术支持。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

工业微米级 RDX,粒度 $d_{50} = 100 \mu\text{m}$,国营第 805 厂生产;纳米级 RDX,由南京理工大学制备;2,4-二硝基甲苯(DNT)、硬脂酸(SA)、乙醚(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;聚醋酸乙烯酯(PVAc),上海紫一试剂厂;乙酸乙酯(分析纯),上海凌风化学试剂有限公司。

SDTQ600 型 TG/DSC 同步热分析,美国 TA 公司, N_2 流速为 80 mL/min, Al_2O_3 坩埚,样品用量控制在 2~3 mg。55i 显微镜,日本尼康公司。

1.2 纳米 RDX 基 PBX 的制备

采用溶液-水悬浮法,按配方比例称取 94.5 g RDX,3 g DNT,2 g PVAc 和 0.5 g SA,合计 100 g,每

* 收稿日期:2015-12-04

作者简介:乔羽(1990-),男,硕士研究生,从事纳米含能材料制备及其在混合炸药中的应用基础研究。E-mail:qiaoyu_njust@163.com

通信作者:姜炜(1974-),男,博导,研究员,主要从事纳米含能材料研究。E-mail:climentjw@126.com

次试验均按总投料量 100 g 计。将称好的 RDX 与去离子水按一定的质量比加入到三口烧瓶中,采用恒压漏斗,将一定浓度的 DNT 和 PVAc 的乙酸乙酯溶液滴加到烧瓶内,控制搅拌速度和温度,对 RDX 进行包覆;控制黏结剂滴加速率为 3 mL/min,当黏结剂溶液滴加完毕后,控制料液温度为 85 ℃,待溶剂挥发完全后,加入 SA,继续搅拌使其融化,并在体系内均匀分布后,降温到 35 ℃ 以下;过滤、洗涤,然后在 50 ℃ 下烘干,得到 PBX 炸药造型粉,对其进行筛分,研究其粒度分布。

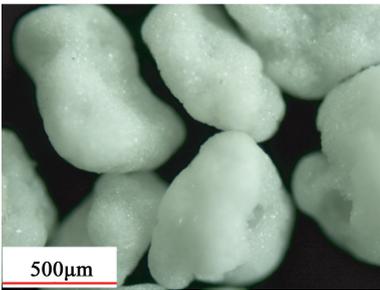
2 结果与讨论

2.1 2 种 PBX 样品的外观及组分含量

使用显微镜观察 2 种 PBX 样品的外观,如图 1 所示。



(a) 工业微米级



(b) 纳米级

图 1 2 种 RDX 基 PBX 的外观

Fig. 1 Appearance of two kinds of PBX based on RDX

由图 1 可知,工业微米级 RDX 基 PBX 炸药造型粉颗粒较大,表面比较粗糙,能看到单个 RDX 颗粒;纳米 RDX 基 PBX 炸药造型粉颗粒相对于微米级 RDX 基 PBX,表面比较致密、光滑,粒度更小。由于工业微米级 RDX 颗粒较大,在黏结剂体系中形成的空隙较多,且粗颗粒 RDX 难以填充到造型粉颗粒内部空隙里面,因而导致工业微米级 RDX 基 PBX 炸药造型粉总体颗粒较大,且颗粒表面比较粗糙。纳米 RDX 颗粒很小,在黏结剂体系中所形成的空隙较小,且纳米 RDX 容易填充到较大的空隙中,因而所形成的造型粉颗粒表面致密。

按照 GJB 772A—1997 方法 107.1,溶剂萃取法测定 2 种 RDX 基 PBX 炸药中各个组分的含量,测试结果见表 1。

表 1 RDX 基 PBX 炸药组分的质量分数

Tab. 1 Component content of two kinds of PBX based on RDX

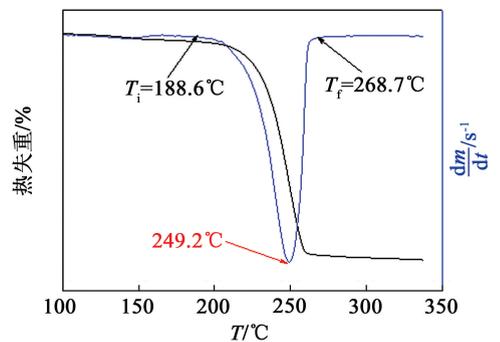
样品	RDX	黏结剂	硬脂酸	%
工业微米级	94.55	4.96	0.49	
纳米级	94.52	4.98	0.50	

由表 1 可知,工业微米级 RDX 基 PBX 炸药和纳米 RDX 基 PBX 炸药中各组分含量基本一致,与配方中所对应的组分含量也一致。

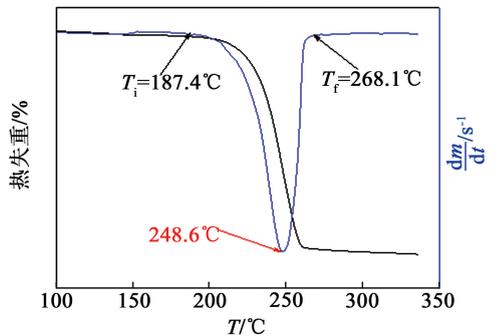
2.2 热性能分析

RDX 基 PBX 混合炸药的 TG、DTG 和 DSC 曲线如图 2 和图 3。

由图 2 可知,RDX 基 PBX 炸药仅有一个热失重过程,即热分解过程;当温度达到 187.4 ℃ 时,纳米 RDX 基 PBX 炸药开始分解,随着温度升高,纳米 RDX 基 PBX 炸药迅速热分解,当温度到 268.1 ℃ 后,纳米 RDX 基 PBX 炸药的热分解过程已结束;纳



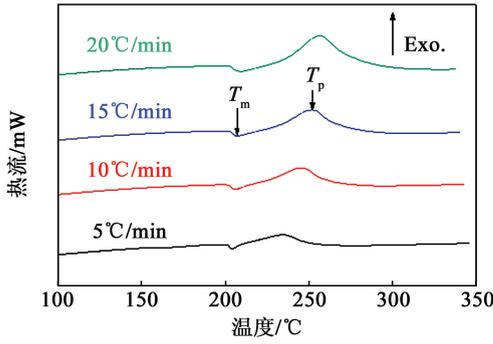
(a) 工业微米级



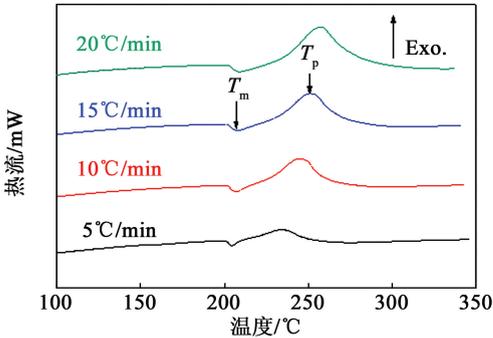
(b) 纳米级

图 2 2 种 RDX 基 PBX 在 20 ℃/min 升温速率下的 TG-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of PBX based on RDX at a heating rate of 20 ℃/min



(a) 工业微米级



(b) 纳米级

图3 2种RDX基PBX在不同升温速率下的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of two kinds of PBX based on RDX at different heating rates

米RDX基PBX炸药的起始分解温度(T_i)、终止分解温度(T_f)和DTG峰温均比工业微米级RDX基PBX炸药有所提前,其中DTG峰温提前约0.6 °C。

由图3可知,RDX基PBX炸药中绝大部分组分是RDX(质量分数94.5%),热分解过程与RDX相似,在受热时,随着温度的升高,先熔融吸热,然后发生热分解反应;在相同升温速率下,纳米RDX基PBX炸药的熔融吸热峰和热分解放热峰与工业微米级RDX基PBX炸药所对应的峰形一致,峰的大小也基本一致,随着升温速率增大,热分解放热峰逐渐变大;在5、10、15 °C/min和20 °C/min下,DSC曲线所对应的熔融吸热峰温 T_m 以及热分解放热峰温 T_p 分别如表2和表3所示。

表2 RDX基PBX炸药在各升温速率下的熔融吸热峰温

Tab.2 Melting endothermic peak temperature of two kinds of PBX based on RDX at different heating rates °C

样品	升温速率/(°C · min ⁻¹)			
	20	15	10	5
工业微米级	209.0	207.8	205.9	204.4
纳米级	208.4	207.1	205.3	204.0

表3 RDX基PBX炸药在各升温速率下的热分解放热峰温

Tab.3 Thermal decomposition temperature of two kinds of PBX based on RDX at different heating rates °C

样品	升温速率/(°C · min ⁻¹)			
	20	15	10	5
工业微米级	257.7	252.7	245.8	235.2
纳米级	256.4	250.8	244.6	233.4

由表2和表3可知,在相同升温速率下,纳米RDX基PBX炸药的 T_m 值和 T_p 值均比工业微米级RDX基PBX炸药有所降低。这是因为纳米RDX基PBX炸药造型粉的比表面积大,其与外界的有效接触面积大,在相同的升温速率下,同等受热时间内能够比工业微米级RDX基PBX炸药造型粉吸收更多的外界能量,从而提前达到引起自身熔融或热分解所需的温度,进而表现为 T_m 值和 T_p 值均比工业微米级RDX基PBX炸药有所降低;当以一定的升温速率对RDX基PBX炸药进行动态加热时,由于导热率有限,环境温度在RDX基PBX炸药温度与其达到平衡前又进一步升高,导致环境温度始终高于RDX基PBX炸药温度,升温速率越快,RDX基PBX炸药越来不及与环境达到温度平衡,引起RDX基PBX炸药和环境之间的温差越大,进而表现为 T_m 值和 T_p 值均随升温速率的增大而增大。

采用Kissinger方法计算工业微米级RDX基PBX炸药和纳米RDX基PBX炸药热分解放热反应的表现活化能 E_a 和指前因子A,结果如图4和表4所示。

由图4和表4可知,在计算工业微米级RDX基PBX炸药和纳米RDX基PBX炸药的表现活化能时,相关系数(R^2)均大于0.99,计算结果可靠性较高;工业微米级RDX基PBX炸药的表现活化能比

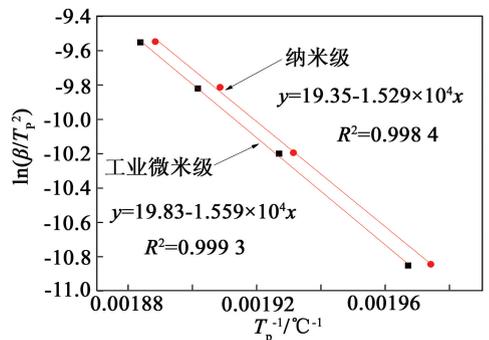


图4 RDX基PBX炸药的表现活化能计算示意图

Fig.4 Apparent activation energy of two kinds of PBX based on RDX

表 4 RDX 基 PBX 炸药的表现活化能和指前因子计算结果

Tab. 4 Apparent activation energy and pre-exponential factor of two kinds of PBX based on RDX

样品	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	A
工业微米级	129.6	6.381×10^{12}
纳米级	127.1	3.873×10^{12}

纳米 RDX 基 PBX 炸药大 2.5 kJ/mol , 指前因子处于同一数量级; 纳米 RDX 基 PBX 混合炸药热分解过程与工业微米级 RDX 基 PBX 基本一致。

结合 Arrhenius 公式, 将工业微米级 RDX 基 PBX 炸药和纳米 RDX 基 PBX 炸药的表现活化能与指前因子带入该式, 可求得工业微米级 RDX 基 PBX 炸药的速率常数 $k(\text{PBX1})$ 和 $k(\text{PBX2})$; 令 $k(\text{PBX1}) = k(\text{PBX2})$, 带入 E_a 值和 A 值, 求得工业微米级 RDX 基 PBX 炸药和纳米 RDX 基 PBX 炸药的热分解等动力学温度 T_{is} 为 602.1 K ($328.9 \text{ }^\circ\text{C}$)。当升温速率小于 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, RDX 基 PBX 炸药的热分解反应均在 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内。

2.3 感度分析

根据 GJB 772A—1997 方法 602.1 对 RDX 基 PBX 炸药进行摩擦感度测试, 测试摆角为 90° , 压强为 3.92 MPa , 测试温度为 $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $(60 \pm 5)\%$; 摩擦感度试验每组 25 个试样, 每个试样药量 20 mg , 做 2 组平行试验, 按照公式计算 PBX 的爆炸比例, 并且用 2 组试验的平均爆炸百分数 P 来表示该试样的摩擦感度, 以其相对变化值 $[(P_2 - P_1)/P_1] \times 100\%$ 表征样品摩擦感度的变化^[12]。测试结果见表 5。

表 5 RDX 基 PBX 混合炸药的感度测试结果

Tab. 5 Sensitivity of two kinds of PBX based on RDX

样品	$P/\%$	H_{50}/cm
工业微米级	38	29.8
纳米级	30	46.3

根据 GJB 772A—1997 方法 601.2 对 RDX 基 PBX 炸药进行撞击感度测试, 落锤质量为 5 kg , 每次药量 35 mg , 测试温度为 $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $(60 \pm 5)\%$; 试验步长为 0.05 , 根据 25 个有效试验结果计算特性落高 H_{50} , 来表征样品的撞击感度, 并以其相对变化值 $[(H_{50-2} - H_{50-1})/H_{50-1}] \times 100\%$ 表征

样品撞击感度的变化^[12]。测试结果见表 5。

由表 5 可知, 在受到 5 kg 落锤撞击作用下, 工业微米级 RDX 基 PBX 炸药样品的特性落高为 29.8 cm ; 纳米 RDX 基 PBX 炸药样品的特性落高比工业微米级 RDX 基 PBX 炸药样品高 16.5 cm 。与工业微米级 RDX 基 PBX 炸药相比, 纳米 RDX 基 PBX 炸药的撞击感度相对降低了 55.4% 。在 90° 、 3.92 MPa 条件下, 工业微米级 RDX 基 PBX 炸药样品的爆炸百分数为 38% ; 纳米 RDX 基 PBX 炸药样品的爆炸百分数比工业微米级 RDX 基 PBX 炸药降低了 8% 。与工业微米级 RDX 基 PBX 炸药相比, 纳米 RDX 基 PBX 炸药的摩擦感度相对降低了 21.1% 。

由上述分析可知, 当纳米 RDX 应用于 PBX 混合炸药中后, 可以显著降低混合炸药的撞击感和摩擦感度, 这是因为: 与工业微米级 RDX 基 PBX 混合炸药相比, 纳米 RDX 基 PBX 混合炸药颗粒内部密实, 表面光滑; 当受到机械作用时, 纳米 RDX 基 PBX 造型粉密实性好, 不容易有热点形成, 并且, 纳米 RDX 基 PBX 造型粉表面光滑, 不容易形成剧烈摩擦而产生热点, 进而表现为其撞击感和摩擦感大幅度降低。

3 结论

1) 与工业微米级 RDX 基 PBX 相比, 纳米 RDX 基 PBX 的 DTG 峰温提前约 $0.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 活化能降低 2.5 kJ/mol , 热分解过程基本一致。

2) 纳米 RDX 基 PBX 撞击感度 H_{50} 为 46.3 cm , 微米 RDX 基 PBX H_{50} 为 29.8 cm , 相对降低 55.4% ; 纳米 RDX 基 PBX 摩擦感度比微米 RDX 基 PBX 相对降低 21.1% , 安全性大大提高。

参 考 文 献

- [1] 孙华, 郭志军. PBX 炸药技术特性及在水中兵器上的应用[J]. 装备指挥技术学院学报, 2009, 20(3): 108-111.
- [2] SUN H, GUO Z J. Characteristics of PBX dynamite and its application in undersea weaponry [J]. Journal of the Academy of Equipment Command and Technology, 2009, 20(3): 108-111.
- [3] YAN Q L, ZEMAN S, ELBEIH A. Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives (PBXs) [J]. Thermochemical Acta, 2012, 537: 1-12.
- [4] JAIDANN M, ABOU-RACHID H, LAFLEUR-LAMBERT X, et al. Atomistic studies of RDX and FOX-7-based plastic-bonded explosives: molecular dynamics simulation [J]. Procedia Computer Science, 2011, 4: 1177-1185.
- [4] KUMAR A S, RAO V B, SINHA R K, et al. Evaluation

- of plastic bonded explosive (PBX) formulations based on RDX, aluminum, and HTPB for underwater applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 359-364.
- [5] SONG X L, LI F S. Dependence of particle size and size distribution on mechanical sensitivity and thermal stability of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine [J]. *Defence Science Journal*, 2009, 59(1): 37-42.
- [6] 宋小兰, 李凤生, 张景林, 等. 粒度和形貌及粒度分布对RDX安全和热分解性能的影响[J]. *固体火箭技术*, 2008, 31(2): 168-172.
- SONG X L, LI F S, ZHANG J L, et al. Influence of particle size, morphology and size distribution on the safety and thermal decomposition properties of RDX[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(2): 168-172.
- [7] SONG X L, WANG Y, AN C W, et al. Dependence of particle morphology and size on the mechanical sensitivity and thermal stability of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159(2/3): 222-229.
- [8] SIVIOUR C R, GIFFORD M J, WALLEY S M, et al. Particle size effects on the mechanical properties of a polymer bonded explosive [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(4): 1255-1258.
- [9] LIU J, LI Q, ZENG J B, et al. Mechanical pulverization for the production of sensitivity reduced nano-RDX[J]. *Explosive Materials*, 2013, 42(4): 1-4.
- 刘杰, 李青, 曾江保, 等. 机械粉碎法制备不敏感纳米RDX[J]. *爆破器材*, 2013, 42(4): 1-4.
- [10] 杨青, 刘杰, 曾江保, 等. 纳米HMX基PBX的热分解特性[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(6): 16-19.
- YANG Q, LIU J, ZENG J B, et al. Thermal decomposition characteristics of nano-HMX based PBX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(6): 16-19.
- [11] MIZIOLEK A W. Nanoenergetics: an emerging technology area of national importance [J]. *The Amptiac Newsletter*, 2002, 6(1): 43-48.
- [12] 刘杰, 杨青, 郝嘎子, 等. 纳米epsilon(ε)CL-20的制备及其感度研究[C]//中国兵工学会, 南京理工大学. 第十六届中国科协年会第九分会场: 含能材料及绿色民爆产业发展论坛论文集. 昆明, 2014: 38-42.
- LIU J, YANG Q, HAO G Z, et al. Preparation of nano-sized epsilon(ε) CL-20 and its sensitivities[C]//China Ordnance Society, Nanjing University of Science and Technology. *Proceedings of Session Nine, the 16th Annual Meeting of China Association for Science and Technology*. Kunming, 2014: 38-42.

Study on Thermal Decomposition Characteristics and Sensitivities of Nano-RDX Based PBX

QIAO Yu^①, LIU Jie^①, XIAO Lei^①, HAO Gazi^①, GAO Han^①, ZENG Jiangbao^②, JIANG Wei^①

①National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Jiangxi Aerospace Warp & Weft Chemical Co., Ltd. (Jianxi Ji'an, 343000)

[ABSTRACT] Nano-RDX based polymer bonded explosive (PBX) was prepared using solution-water slurry method by controlling the reaction conditions such as ratio of water to material, reaction temperature and stirring speed. Thermal decomposition characteristics of nano-RDX based PBX were analyzed by a TG/DSC simultaneous thermal analyser, and its impact sensitivity and friction sensitivity were tested according to GJB772A—1997. Results show that, compared to those of micron-RDX based PBX, DTG peak temperature of nano-RDX based PBX shifts 0.6 °C upwards, and its activation energy decreases by 2.5 kJ/mol. Impact sensitivity H_{50} of nano-RDX based PBX is 46.3 cm, decreasing by 55.4% comparing with micron-RDX based PBX, H_{50} of which is only 29.8 cm. Friction sensitivity of nano-RDX based PBX has a decrease of 21.1% compared to micron-RDX based PBX.

[KEY WORDS] solution-water slurry method; nano-RDX; PBX; thermal decomposition characteristics; sensitivities