DOI: 10.11883/1001-1455(2015)04-0454-05

添加剂对黑索今颗粒包覆度和机械感度的影响*

黄 菊[1,2],王伯良[1],刘 伟[1],赵新颖[1],彭金华[1]
(1.南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094;
2.徐州工程学院化学化工学院,江苏 徐州 221111)

摘要:采用接触角测定仪测定了添加不同助剂的黏结剂溶液表面张力,以及在 RDX 炸药颗粒表面的接触角,通过扫描电镜图像、X 射线能谱和样品的机械感度评价样品的表面包覆情况。分析了铺展系数、黏附功与包覆度、特性落高的关系,发现包覆度随铺展系数的增大而增大,随黏附功的增大而减小,说明铺展系数越大、黏附功越小,对润湿包覆越有利。且包覆度越大,特性落高越大,机械感度越低。扫描电镜研究结果表明,包覆后样品表面有一层均匀的橡胶薄膜。XPS 分析结果表明,未添加助剂时的包覆度为 16.85%,添加增黏剂和表面活性剂后样品包覆度可提高到 95.41%。机械感度结果也表明,添加合适的助剂后特性落高由 11.47 cm 提高到25.12 cm,摩擦感度也明显降低。

关键词:爆炸力学;表面包覆;添加剂;黑索今;机械感度
中图分类号:O389 **国标学科代码**:13035 **文献标志码**:A

单质炸药黑索今(RDX)是一种熔点较高的晶体颗粒,因其硬度较大、感度高且成型性能较差,不能单独使用,需进行钝感处理后压制成均匀性好、密度较高而无疵病的药柱,同时要求压制成型的药柱具有良好的安全性能和力学性能。RDX 表面包覆处理常见的方法有相分离法和溶液水悬浮法等[1-5]。相分离法也称直接法,将包覆材料溶解于溶剂中,在一定温度条件下,边搅拌边加入炸药颗粒,通过蒸发溶剂使包覆材料在炸药颗粒表面析出,该方法工艺简单易于操作,在实验室应用广泛;水悬浮法是将炸药悬浮在水中,然后将包覆材料溶解于不溶于水的有机溶剂中,加到水悬浮液中形成水、包覆材料溶液和炸药颗粒的混合悬浮液,通过一定的方法将包覆材料析出,该方法由于在水中进行操作,工艺安全。但本研究中的 RDX 含水溶性组分,不便于添加水等介质,因此以石油醚为介质采用直接法工艺。在此工艺条件下,通过添加不同的功能助剂来改善颗粒的包覆问题,使包覆材料在炸药颗粒表面按照层状生成模式[6],形成均匀致密的薄膜,以简化工艺、提高生产效率、降低成本。

本文通过实验研究,优选出合适的表面活性剂和增黏剂,从而改善了黏结剂和炸药颗粒之间的润湿效果和黏结性能。

1 实 验

1.1 实验原料及设备

(1) 原材料。

固体炸药:RDX,工业级白品;黏结剂:顺丁橡胶,优等品;溶剂:石油醚,分析纯。

(2) 设备。

接触角测定仪 JY-82,美国科诺工业有限公司;扫描电镜(JEOL) JSM-6380,日本日立公司;X 射线能谱仪(XPS);撞击感度仪 HGZ-1 型;摩擦感度仪 WM-1 型。

1.2 性能检测

主要分析不同表面活性剂(卵磷脂和 6# 添加剂)和增黏剂对 RDX 包覆效果的影响,包覆材料的具体用量见表 1,w 为各为物质的质量分数。

* **收稿日期**:2012-06-12; **修回日期**:2013-07-28
第一作者:黄 菊(1985—),女,博士研究生; **通讯作者**:王伯良,boliangwang@163.com。

表 1 包覆样品组分含量

Table 1 The content of coating samples

样品	w/%					样品	w/%				
	RDX	黏接剂	增黏剂	卵磷脂	6#添加剂		RDX	黏接剂	增黏剂	卵磷脂	6#添加剂
1	98.0	2.0	—	—	—	4	97.8	2.0	—	—	0.2
2	97.8	2.0	0.2	—	—	5	97.6	2.0	0.2	0.2	—
3	97.8	2.0	—	0.2	—	6	97.6	2.0	0.2	—	0.2

(1) 表面张力和接触角测定。

将 RDX 按实验要求压制成表面光滑、相对密度大于 96%的药片，将配置好的黏结剂溶液直接滴加在 RDX 样品药片的表面，采用 JY-82 型接触角测定仪对液体表面张力和液体与药片的接触角进行测试。为减小滞后效应的影响，每个样品测试 5 次以上，结果取平均值。

(2) 扫描电镜和 X 射线能谱分析。

采用相分离法将约 2%的黏结剂或黏结剂与助剂的混合物包覆在 RDX 表面。将包覆材料(黏结剂和助剂)溶解于石油醚溶剂中，配置成一定浓度的稀溶液，然后将称量好的 RDX 放入混合液中，混合均匀，不断搅拌蒸干溶剂，将成粒后的样品放入烘箱中干燥得到包覆样品。对包覆前后的 RDX 样品分别进行扫描电镜(SEM)和 XPS 分析。

(3) 感度测试。

按照国军标 GJB772A-97 中的特性落高法对样品撞击感度进行测试，测试条件为 10 kg 落锤，50 mg 药量。对样品摩擦感度的测试按照国军标中爆炸概率的方法进行，测试条件为：摆角，90°；压力，3.92 MPa；药量，20 mg。

2 分析与讨论

2.1 橡胶溶液在 RDX 炸药颗粒表面的润湿性

对于高聚物黏结炸药而言，通常把高聚物溶液对炸药颗粒的润湿性和黏附功作为衡量二者之间黏结效果的度量。润湿性可以用接触角 θ 和铺展系数 S 来表示：

$$S = r_{l\text{-}g}(\cos\theta - 1) \tag{1}$$

式中：$r_{l\text{-}g}$为高聚物溶液的表面张力，可通过悬滴法来测定。黏附功 W_{12} 也是表征黏结剂和炸药颗粒之间黏结强度的大小的参数，可以通过下式计算：

$$W_{12} = r_{l\text{-}g}(\cos\theta + 1) \tag{2}$$

表 2 给出了含不同添加剂的黏结剂溶液的表面张力、接触角及其计算所得的铺展系数和黏附功。

表 2 黏结剂溶液在 RDX 表面的铺展系数和黏附功

Table 2 The spreading coefficient and adhesive work of binder with RDX

样品	$r_{l\text{-}g}$/(mN·m^{-1})	θ/(°)	S	W_{12}/(mJ·m^{-2})
1	26.3648	35.54	−4.9115	47.8181
2	16.4663	31.46	−2.4205	30.5121
3	14.5656	26.14	−1.4898	27.6414
4	12.6369	25.94	−1.2731	24.0007
5	11.0356	24.60	−1.0016	21.0696
6	10.1317	23.71	−0.8552	19.4082

2.2 热力学参数与包覆度和感度的关系

通过扫描电镜获得的包覆前后 RDX 样品微观形貌见图 1。可以看出：未包覆的样品中，颗粒表面光滑，呈类似鹅卵石状，流散性较好；包覆后的样品中，能够明显看到炸药颗粒表面附有一层橡胶薄膜。

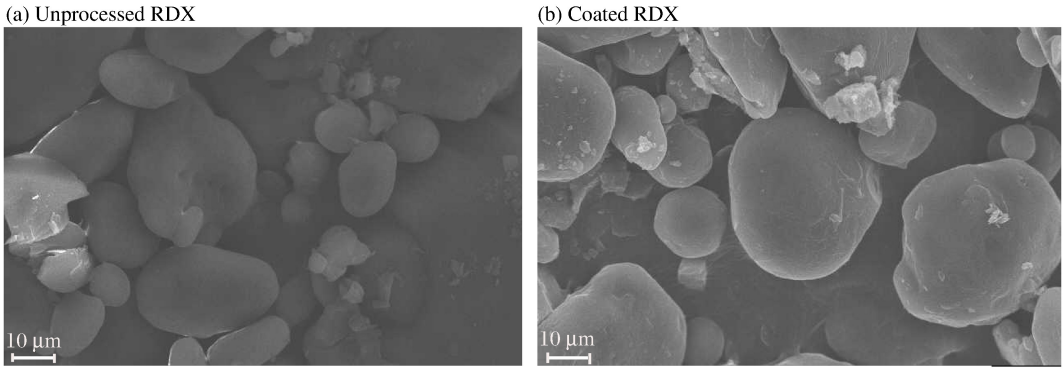

图 1 包覆前后 RDX 样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of unprocessed and coated RDX samples

为了进一步研究样品的包覆程度，采用 XPS 对包覆前后各个样品的表面元素进行了测试，得到谱图如图 2 所示，其中：c 为光电子流强度，E_B 为结合能。从图 2(a)和图 2(b)的对比可以看出，包覆后的样品中氮元素($E_B \approx 400$ eV)的峰高和峰面积都有明显降低，表明样品表面有效地包覆了一层橡胶薄膜。该方法即利用只存在于炸药中而不存在于黏结剂中的氮元素含量的变化来计算其包覆度：

$$R = (w_{N_0} - w_{N_x})/w_{N_0} \tag{3}$$

式中：w_{N_0} 为未包覆样品表面氮原子质量分数，w_{Nx} 为包覆后样品表面氮原子质量分数。氮原子质量分数由相应的 XPS 峰强度或峰面积获得，各样品经计算得到的包覆度见表 3。包覆效果的好坏直接影响炸药的感度，撞击感度和摩擦感度测试结果见表 3，其中 H_{50} 和 f 分别为撞击感度和摩擦感度。

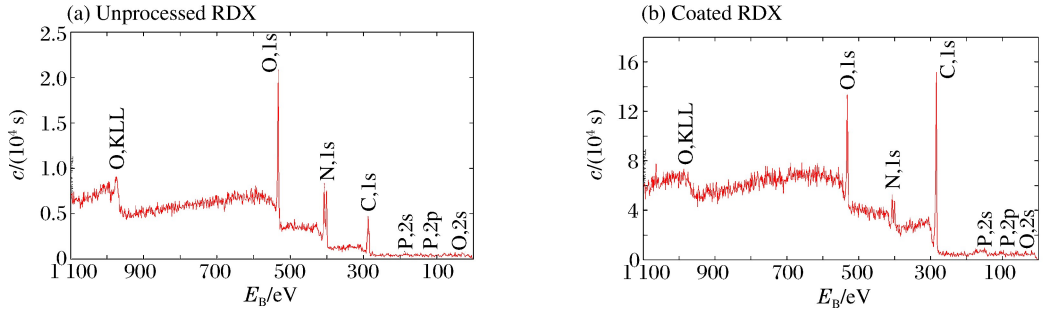

图 2 包覆前后样品的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of unprocessed and coated RDX samples

表 3 包覆样品包覆度和机械感度

Table 3 The coverage degree and impact sensitivity of coating samples

样品	R/(%)	H_{50}/cm	f/%	样品	R/%	H_{50}/cm	f/%
1	16.85	11.47	68	4	72.04	19.95	24
2	54.66	18.84	32	5	87.80	20.73	28
3	66.18	19.20	36	6	95.41	25.12	16

为了直观分析热力学参数与包覆程度的关系，图 3 和图 4 给出了 R 随 S 和 W_{12} 的变化关系。可以看出，R 随 S 的增大而增大，而随 W_{12} 的增大而减小，说明 S 越大，铺展效果越好；而 W_{12} 越大，则铺展不易进行，从而导致包覆效果降低，因此 R 减小。

同时，由表 3 可知，随着 R 的增大，特性落高也逐渐增大，摩擦感度降低，即包覆度越大，机械感度越低。说明 RDX 颗粒经过表面包覆处理以后，表面覆盖的橡胶薄膜能够减少 RDX 颗粒之间的摩擦，并在一定程度上降低了“热点”形成的几率，大大降低了 RDX 的机械感度，提高了样品的安全性能。

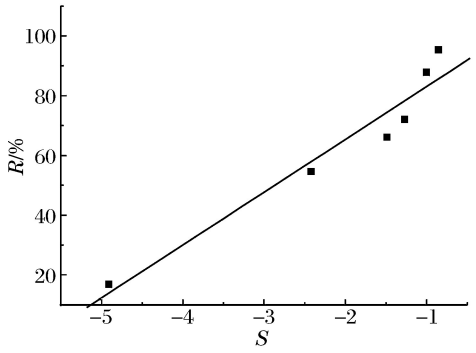

图 3　R 随铺展系数 S 的变化关系

Fig. 3　R varied with S

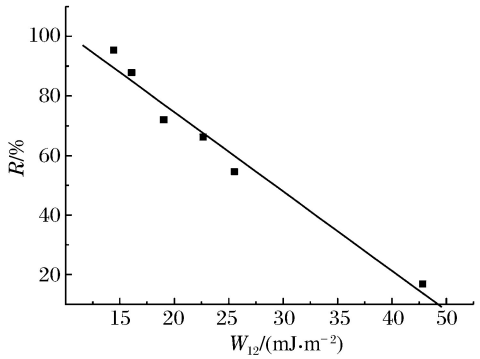

图 4　R 随黏附功 W_{12} 的变化关系

Fig. 4　R varied with W_{12}

2.3　表面活性剂和增黏剂作用机理的初步分析

2.3.1　表面活性剂作用机理

卵磷脂可作为表面活性剂在炸药中应用[7]，它的一端能够与单质炸药晶体表面联系，另一端则能够和黏结剂紧密相连，从而使得二者较好地结合起来。本文中还采用了一种新型的表面活性剂(6＃添加剂)，它是一种高聚物树脂，具有更加稳定的物化性能，润湿性好，黏结强度大，可改善黏结剂对粉体材料的包覆和分散均匀性，改善流动性，使装药的物化性能和力学性能更好。将相同质量的卵磷脂和 6＃添加剂进行了对比试验，结果表明，6＃添加剂的加入使得炸药颗粒表面包覆效果增强，单独加入时，包覆度从 16.85％提高到 72.04％，与增黏剂同时加入时，包覆度提高到 95.41％，与卵磷脂相比包覆效果也有所提高。表面活性剂的存在可以使表面自由能发生明显降低，它是一种双亲结构的物质，能够通过氢键和色散等作用对硝铵炸药颗粒进行改性，在界面作定向排列，使原来表面上分子的不饱和力场得到某种程度上的平衡。由于表面活性剂改变了界面张力，使得黏结剂在炸药颗粒表面得到了较好的润湿，甚至铺展，在不断搅拌过程中就使得橡胶膜牢固地包覆在炸药颗粒表面。包覆过程可能的机理见图 7。

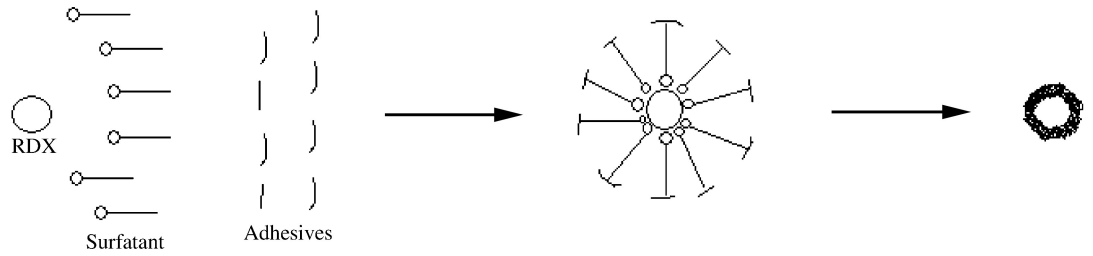

图 5　可能的包覆过程示意图

Fig. 5　The schematic diagram of possible coating processes

2.3.2　增黏剂作用机理

增黏剂是一种能够增强橡胶自黏性的专用助剂，本文中选用增黏剂为天然树脂类。由于本文中所用的黏结剂为顺丁橡胶，其不饱和程度高，其双键的存在使得分子链柔软，链节易于运动，而选用的增黏剂本身是一种不饱和树脂酸，含有共轭双键，与橡胶能够生成化学键和氢键，通过吸附和相互扩散等作用，使得黏结能力增强。实验结果也表明，加入增黏剂后样品的包覆度和特性落高均有所提高。

3　结　论

选用不同助剂研究了黏结剂对 RDX 炸药颗粒的表面包覆，所得结论如下：(1) 添加表面活性剂后，黏结剂液的表面张力明显降低，接触角减小，铺展系数增大，润湿包覆效果显著提高；(2) 通过扫描电镜可以明显观察到包覆后的样品表面有一层橡胶薄膜；(3) 通过 XPS 测试样品的表面包覆情况，未添加

任何助剂时，包覆度为 16.85%，添加增黏剂和表面活性剂后，包覆度可以上升到 95.41%；(4) 未添加任何助剂时，撞击感度特性落高为 11.47 cm，添加增黏剂和表面活性剂后，特性落高提高到 25.12 cm。

参考文献：

[1] 黄亨建，董海山，张明，等. 添加剂与 RDX 的界面作用及对撞击感度的影响研究[J]. 爆炸与冲击，2003，23(2)：169-172.
Huang Heng-jian, Dong Hai-shan, Zhang Ming, et al. A study on the interface action between RDX and desensitizers and related effects on impact sensitivity[J]. Explosion and Shock Waves, 2003,23(2):169-172.

[2] 雷延茹，刘永刚，罗顺火. 高聚物溶液在固体炸药表面的润湿性[J]. 粘结，2004，25(1)：4-7.
Lei Yan-ru, Liu Yong-gang, Luo Shun-huo. Wetting capability of polymer solution on surface of solid explosive [J]. Adhesion in China, 2004,25(4):4-7.

[3] 翟海光. 压装高聚物粘结炸药界面化学作用的研究[J]. 机械管理开发，2006，22(1)：26-28.
Zhai Hai-guang. Study on the chemical action of pressure packed plastic bonded explosives interface[J]. Mechanical Management and Development, 2006,22(1):26-28.

[4] 徐庆兰. 高聚物粘结炸药包覆过程及粘结机理的初步探讨[J]. 含能材料，1993，1(2)：1-4.
Xu Qing-lan. Adhesion and its mechanism of polyer bonded explosive[J]. Energetic Materials, 1993,1(2):1-4.

[5] 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.

[6] Nakajima K. Thickness-composition diagrams of stranski-krastanov mode in the GaPSb/GaP and InGaAs/GaAs systems [J]. Journal of Crystal Growth, 1999,203:376-386.

[7] US Air Force. MIL-DTL-32074 Explosive, plastic-bonded, cast AFX-757[S]. US Military Specifications, 2000.

Influence of additives on the coverage degree and mechanical sensitivity of RDX

Huang Ju[1,2], Wang Bo-liang[1], Liu Wei[1], Zhao Xin-ying[1], Peng Jin-hua[1]

(1. *School of chemical engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *Jiangsu, China*;
2. *School of chemistry and chemical engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou* 221111, *Jiangsu, China*)

Abstract: The surface tension of binder containing different additives and the contact angle with RDX were measured by a contact angle meter. The coating quality is evaluated according to the micro-images acquired by scanning electron microscopy (SEM), the spectrum by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the impact sensitivity of the samples. The spreading coefficient (S) and adhesive work (W_{12}) were calculated, and then the dependence of the coverage degree (R) on S and W_{12} were analyzed. The results show that R increased with the increase of S, and reduced with the increase of W_{12}. It indicates that the better coating quality comes with the bigger S and the smaller W_{12}. And the lower mechanical sensitivity comes with the greater coverge degree. The results of SEM show that a thin layer of film was formed on the surface of RDX. The results of XPS show that the additives can raise the coverage degree from 16.85% to 95.41%. The results of impact sensitivity show that the additives can raise the characteristic fall distance from 11.47 cm to 25.12 cm, and significantly reduce friction sensitivity.

Key words: mechanics of explosion; surface coating; additives; RDX; mechanical sensitivity

(责任编辑 王小飞)