文章编号:1006-9941(2014)01-0057-05

RDX 包覆度表征

张 帅^{1,2},黄 辉¹,罗 观¹,赵天波²,王 佳²,丁洪晶²,蒋 伟² (1. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621900;2. 北京理工大学化学学院,北京

摘 要:分别以丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS),氟橡胶(F2311),聚氨酯弹性体(Eatane5701)和水性聚氨酯(WPU)为包覆原材料,采 用水悬浮包覆法、喷涂法和破乳法包覆黑索今(RDX)。对包覆颗粒的进行了高效液相色谱(HPLC)分析,测定了 RDX 溶出量,计算 了粘结剂对 RDX 的包覆度。对比了 HPLC 法与扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱法(EDS)的表征效果。结果表明:以 AS 为包覆材料,喷涂法得到的包覆颗粒,包覆效果最好,SEM 观测到包覆比较致密,与 RDX 表面有良好的物理接触, EDS 没有检测 到包覆不完全的情况,HPLC 评价得到的包覆度为 96.24%。

 关键词:分析化学;高效液相色谱法(HPLC);包覆度;黑索今(RDX)

 中图分类号:TJ55;O65

 文献标志码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.012

15.019.011

1 引 言

用钝感材料对黑索今(RDX)颗粒进行包覆,能够 显著地降低其机械感度^[1],其包覆效果将直接影响以 RDX 为主装药的武器安全性能。因此对硝胺颗粒的包 覆评价,受到了国内外研究学者的广泛关注。常见的评 价方法有:(1)直接的形貌观察法^[2-6],以光学显微镜, 扫描电子显微镜(SEM),透射电子显微镜(TEM)和原子 力显微镜(AFM)为主要代表;(2)分子谱学法^[7-8],常 见的有傅里叶变换红外光谱法(FT-IR),拉曼光谱法和 光声光谱法(PAS);(3)能谱法^[9-10],有X射线光电子 能谱法(XPS)和X射线衍射法(XRD)等。

在应用中研究者们也发现了某些经典表征方法的局限性。宋华杰等^[11-12]用 XPS 技术评价 TATB/氟聚 物造型粉包覆度时,发现用该法评估 PBX 造型粉包覆 度在理论上存在局限性,用此方法得到的 TATB/氟聚 物造型粉包覆度无法令人信服。经典的 SEM-EDS 法 从微观的角度,对样品局部个体进行了观测和分析,评价的结果受观测点的选取等主观因素影响较大,而且局部观测得出的结论往往不能真实反映样品整体情

收稿日期: 2012-09-07;修回日期: 2013-06-16

基金项目:国家自然科学基金资助(20973022),NSAF 联合基金重点 资助项目(11076002)

况。高效液相色谱法(HPLC)法则没有这些局限性, 可从宏观角度对样品的整体进行评价。

因此,本研究将不同粘结剂包覆的 RDX 浸泡在 TNT 熔融液中,对相同温度下的熔铸炸药取样进行 HPLC 分析,测定 RDX 溶出量,计算包覆度,同时,将此 结果与 SEM 和 EDS 结果进行对比,以期为硝胺包覆颗 粒在真实浇注状态下的包覆情况评价提供研究新思路。

2 实验

2.1 材料及仪器

材料: RDX 标准品,纯度 99.69%, 西安 204 所;军 品级 RDX 和 TNT,纯度≥98%,国营 805 厂;甲醇、乙 腈,色谱纯,德国 Merk 公司;丙酮、乙腈和乙酸乙酯,化 学纯,成都市联合化工试剂研究所;丙烯腈-苯乙烯共聚 物(AS)、氟橡胶(F2311)、热塑性弹性体(TPU)和聚 氨酯弹性体(Estane5701),中国工程物理研究院化工 材料研究所;水性聚氨酯(WPU),实验室自制^[8]。

仪器:高效液相色谱仪(HPLC),2996型,美国 waters 公司;扫描电子显微镜(SEM),TM-1000型,日 本 Hitachi 公司; XFLASH 410-M 型 X 射线能谱仪 (EDS),德国 Bruker 公司;循环水式超级恒温水浴, HGYC-40型,重庆汉瞻公司。

2.2 实验过程

2.2.1 包覆样品的制备

采用水悬浮工艺^[1-2]和水性聚氨酯破乳法^[7-8]及 喷涂包覆法,分别用粘结剂(AS、F2311、Estane5701

作者简介:张帅(1982-),男,博士生,主要从事色谱样品前处理与分析 技术应用研究。e-mail: zs_4444666666@163.com

通信联系人:赵天波(1958-),男,教授,主要从事熔铸炸药钝感包覆研究。e-mail: zsbit@ bit.edu.cn

、WPU)对 RDX 进行包覆。喷涂法的步骤简述为:① 将粘结剂溶解于适当的溶剂中制成稀溶液,②将粘结 剂溶液在压力下化为雾状喷涂于 RDX 颗粒表面,③干 燥后即得到包覆样品。

表1 样品、包覆方法及材料

 Table 1
 Sample with different coating method and materials

sample	coating method	coating materials
1 #	uncoated	raw RDX
2#	spray coating	AS
3#	spray coating	Estane5701
4#	spray coating	F2311
5#	slurry coating	AS
6#	slurry coating	Estane5701
7#	slurry coating	TPU
8#	latex deposition	WPU

如表 1,包覆前 RDX 原料编号为 1^{*}; 喷涂法条件下,以 AS, Estane5701, F2311 为包覆材料,得到样品 编号分别为 2^{*}, 3^{*}, 4^{*}; 水悬浮工艺,以 AS, Estane5701, TPU 为包覆材料,得到样品编号分别为 5^{*},6^{*}和 7^{*}; 水性聚氨酯破乳法得到的样品编号为 8^{*}。

2.2.2 扫描电子显微镜表征

未经处理的军品级 RDX 原料以及采用不同粘结 剂和方法包覆的样品经过喷金处理后,用 TM-1000 型 SEM 观察样品的形貌及包覆效果。

2.2.3 X-射线表面能谱分析

通过电镜形貌表征,基本能够判断出粘结剂对 RDX 的包覆情况。然而,这个判断往往基于观测者的 主观因素。为了得到量化的评判依据,对包覆颗粒进 行了表面 EDS 分析,通过多点微区能谱分析可以得出 颗粒表面元素含量分布情况。为了便于对比,同时对 包覆用粘结剂原料进行了 EDS 分析,并将粘结剂的能 谱图和包覆颗粒表面微区分析能谱图做了比较。如包 覆颗粒能谱分析结果与粘结剂相近,则说明包覆较好; 如分析结果与 RDX 相近,则说明包覆不完全。

2.2.4 HPLC 分析样品的制备

参照本实验室前期的工作^[13],装置如图 1 所示。 制样时,首先打开循环式恒温水浴并加热,通过控制面 板设定所需的水浴温度,开启循环水以预热恒温器。 向恒温器中加入精确称量的 TNT 固体,当 TNT 完全 熔化以后,确保温度计水银球完全浸没在熔液中。加 入精确称量的包覆样品,并用木棍稍作搅拌。当体系 的温度到达预设温度 89 ℃,并稳定 5 min 不变,准备 取样。用洁净的牛角勺取上层熔液约 0.5~1.0 g,将 冷却后的固体完全转移至称量皿并精确称重。用色谱 纯乙腈将所取样品在50 mL 烧杯中充分溶解后,转移 至100 mL的容量瓶。将烧杯用10 mL 左右乙腈清洗 3~4次,洗液一并转移至容量瓶中。放置恒温后,用 滴管滴加乙腈定容至刻度线,容量瓶分别贴好标签准 备进行液相色谱分析。



图1 恒温器和夹套示意图

1一温度计,2一搅拌器,3一控制单元,4一出水管,5一进水管,6一夹套,7一熔融TNT,8一原料RDX或包覆颗粒

Fig. 1 Schematic diagram of the heating thermostats and jacket vessel

1—thermometer, 2—stirrer, 3—control panel, 4—pump outflow, 4—outlet line, 5—inlet line, 6—jacket vessel, 7—melted TNT, 8—raw or coated RDX

2.2.5 HPLC 分析

参照文献[14-16]中硝胺的分析方法,最佳色谱分 析条件为:甲醇/水(体积比6/4)为流动相,流速 1.0 mL·min⁻¹,检测波长为: 254 nm,在硅胶柱上分离 并检测 TNT 和 RDX。在上述条件下,将所有待测样品 进行液相色谱分析,每个样品重复进样三次,记录色谱 图。峰面积相对偏差小于3%,根据色谱工作站中定量 曲线粗略计算出待测样品中 RDX 浓度范围。根据这个 结果,确定精确定量所需的 RDX 标准溶液的配制浓度 范围。用万分之一天平分别精确称取 1.025,2.985, 5.030,6.735,8.500 mg RDX 标准品,在50 mL容量瓶 中,用乙腈配制成一系列的标准溶液。本研究分析条件 下 RDX 在 2.050~17.00 mg · L⁻¹ 的浓度范围内线性 关系良好,回归方程为 y=86555x+12727, R²=0.9999, n=5。以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,建立了 RDX 定量分析的标准曲线。每个浓度重复进样5次,系统误 差小于1.45%,样品中 RDX 响应值在标准溶液浓度范 围内,定量结果准确可靠。如果待测样品浓度范围超出 线性区间,应该稀释后进行测定。此外,为了保持测试 的精确性,应当定期用标准溶液对曲线进行校正。

3 结果与讨论

3.1 SEM 形貌观测结果

喷涂法包覆前后 RDX 样品的 SEM 照片如图 2 所示。由图 2 可见,原料 RDX 单个晶体颗粒棱角分明, 表面光滑(图 2a); AS 较为均匀地粘附在 RDX 表面 (图 2b),包覆程度比 Estane5701(图 2c)和 F2311(图 2d)包覆的样品有所提高。这是由于 Estane5701 粘性 较大,造成颗粒之间粘结;氟橡胶溶液在颗粒缝隙间 聚集,溶剂挥发后,致使氟橡胶在其间聚集。而 AS 属 于高刚性的高分子材料,其粘弹性能较差,包覆得到的 颗粒相互之间不粘结,包覆样品流散性较好。



a. sample 1[#]





d. sample 4[#]

c. sample 3[#]

图 2 喷涂法包覆样品 SEM 图片

Fig. 2 SEM images of coated RDX samples by spray coating method with coating materials

水悬浮工艺和破乳法包覆 RDX 样品的 SEM 照片 如图 3 所示。与图 2 对比,发现水悬浮工艺和水性聚 氨酯破乳法包覆效果稍差,AS 包覆时其颗粒表面附着 了大量的粘结剂(图 3a), Estane 5701(图 3b)和 TPU 包覆(图 3c)时,有大量的粘结剂充斥于颗粒之间,粘 结后颗粒的粒径变大,WPU(图 3d)包覆时其颗粒表 面有少量的附着物。

2.2 EDS 元素分析结果

原料 RDX 与经喷涂法处理得到的包覆颗粒的 EDS 结果如图 4 所示。RDX 原料、粘结剂原料与包覆 颗粒的能谱测试数据见表 2。1[#]样品为 RDX 原料,只 有 C、N、O 峰,而 2[#]样品包覆致密,也只有包覆层的 C、N、O 峰,3[#]和 4[#]样品分别检出了包覆层(coated)

和裸露部分(uncoated)的能谱。





c. sample 7^{*}
 d. sample 8^{*}
 图 3 水悬浮工艺和破乳法包覆样品 SEM 图片
 Fig. 3 SEM images of coated RDX samples by water suspension coating method and demulsification method



图 4 RDX、包覆原料和包覆颗粒能谱图

Fig.4 Energy spectrum of RDX, coating materials and coated particles

▲ 由图4可见,原料 RDX(图4,1[#])包含 C、N、O 这三 种元素峰; 而经过 AS(图 4, 2[#])良好包覆的颗粒,多点微 区 EDS 分析数据变化不大, C、N、O 含量分别为 78.23、 16.04 和 4.83, 对比表 2 中原料 AS 的元素分析数据, C、 N、O的含量基本一致,这表明 RDX 颗粒已被 AS 致密包 覆,没有检测到露出部分。Estane5701和 F2311 多点微区 分析的情况类似,这两个样品都出现了两种峰形,一种是 包覆不完全的部分,显示出 RDX 的特征 C、N、O 峰(图 4 中3[#],4[#]与1[#]峰形相似的部分),其C、N、O含量分别为 3[#]: 25.72、30.48 和43.8; 4[#]: 24.8、29.98 和 44.6, 这 与原料 RDX 的元素含量一致。另一种是粘结剂包覆部 分,显示出 Estane5701 和 F2311 的特征 O 峰和 F、Cl 峰,结合表2中3[#]、4[#]样品包覆层(coated)和粘结剂原 料的 EDS 测试数据,包覆层元素含量与相应包覆原料 一致。EDS 多点微区分析的数据表明在喷涂法条件下 Estane5701和 F2311 对 RDX 的包覆效果不如 AS 致密。

含能材料

表 2 粘结剂原料和包覆颗粒的 EDS 分析结果

Element	1 #	4.6	Fatar a F 701	F2211	2#	3#		4#	
Element	I	A3	Estanes701	FZJII	2	coated	uncoated	coated uncoated	
С	22.15	80.10	67.35	35.96	78.23	66.44	25.72	31.75 24.8	
Ν	31.33	15.27	2.85	1.29	16.04	3.01	30.48	18.49 29.98	
Ο	47.52	4.63	29.9	19.02	4.83	30.55	43.8	15.63 44.64	
F	-	-	-	38.61	-	-	× C-1'	31.76 0.59	
Cl	_	-	-	1.98	-	- ~	3	2.37 -	
						7	1	¥	

Table 2	Experimental	values	of	the	Raw	materials	and	coated	narticles
	LAPEIIIIEIItai	values	UI.	uie	Navv	materials	anu	Cuateu	particles

3.3 HPLC 评价结果

3.3.1 HPLC 法测定包覆度原理

RDX 在熔融的 TNT 中有一定的溶解度。依据相 关文献以及本实验室先前的工作^[13-14],89 ℃下测得 RDX 晶体在熔态 TNT 中的溶解度为 4.53 g,即 100 g 熔融 TNT 中溶解的 RDX 量。假设每一颗 RDX 晶体 经过粘结剂的 100% 包覆,如胶囊一般的致密。由于 包覆层的隔绝保护,RDX 则不会与 TNT 熔液发生接触, 也就不会溶解在其中。这是理想的状态,实际达不到这 样的致密包覆效果。样品包覆的效果与 RDX 在熔融 TNT 中的溶解量的多少发生关联,可用公式(1)表示: $\Phi = (A-B)/A$ (1)

式中, ϕ 为 RDX 的包覆度,%; A为 RDX 在 TNT 中饱 和溶解量,g; B为 RDX 在熔态 TNT 中的溶出量,g; RDX 溶出量越低,则包覆效果越好。依据这一性质, 采用 HPLC 法分析 TNT 中的 RDX 溶出量,可以量化 评价 RDX 的包覆度。

3.3.2 HPLC 法分析结果

HPLC 法分析测得出各种包覆样品在融熔态 TNT 中 RDX 的质量分数,经过换算后得到检出量,再根据 公式(1)计算出包覆度Φ,结果见表3。从表3可以看 出,采用同样的包覆方法、不同粘结剂,得到的包覆度 有很大差别,如表3中2^{*}、3^{*}、4^{*},均采用喷涂法包覆, 得到的包覆度却相差甚远。采用同样的粘结剂,而使 用不同的包覆方法,得到的包覆度相差也很大,如表3 中2[#]、5[#],都是以AS 为包覆材料,而喷涂法得到的包 覆度比水溶液悬浮法的高出23.73%。

TNT 和 RDX 的出峰时间相同, 而 RDX 峰高低各 不相同。包覆效果越好, 溶解于 TNT 中的 RDX 量就 越少, 在稀释倍数相同的条件下, 相应的 RDX 色谱峰 就越低。表1 中 8 种样品的 HPLC 色谱图如图 5 所 示。由图 5 可知, 原料 RDX 溶解达到了饱和, 1*色谱 峰最高, 以此为参照, 评价样品的包覆情况。其中, 以 AS 为包覆材料, 采用喷涂法得到的 RDX 颗粒(2*样 品)包覆程度最佳。经过比较, SEM 法观测和 EDS 能 谱分析的结果与 HPLC 法测定的结果基本一致。

表3 HPLC 法测定不同样品的包覆度

Table 3Degrees of coverage for different coated samplesevaluated by HPLC technique

No.	RDX found/%	<i>B</i> /g	$\Phi/\%$
2 #	0.17	0.17	96.24
3 #	0.98	0.99	78.15
4 *	0.61	0.61	86.45
5 #	1.23	1.25	72.51
6#	1.10	1.11	75.45
7 #	0.90	0.91	79.75
8 *	1.20	1.21	73.19





4 结 论

(1)利用 RDX 在熔融态 TNT 中有特定的溶解度 原理,由 HPLC 测定 RDX 的溶出量,评价了 AS、
F2311、Estane5701、TPU、WPU 对 RDX 的包覆度范围 为 72.51% ~96.24%。

(2)采用 EDS 法分析了 RDX 原料的表面 C、N 和 O 元素含量分别为 22.15%、31.33%和 47.52%。 以此为依据,判定以 AS 为原料,喷涂法包覆的颗粒 (2^{*}样品)效果最佳。 (3)将 HPLC 法与经典 SEM、EDS 方法进行了对 比,其中,HPLC 法测得喷涂法 AS 包覆的颗粒样品包 覆度为 96.24%; SEM 观测到 AS 均匀地包覆在 RDX 表面; EDS 分析没有检测到裸露部分的 RDX 元素信 息。结合其它几组的对比情况,SEM、EDS 法判断出包 覆效果较好的,HPLC 评价的包覆效果也很好。

参考文献:

- [1] QIU Hong-wei, Stepanov V, Di Stasio A R, et al. RDX-based nanocomposite microparticles for significantly reduced shock sensitivity[J]. *Journal of Hazard Material*. 2011, 185:489–493
- [2] AN Chong-wei, LI Feng-sheng, SONG Xiao-lan, et al. Surface coating of RDX with a Composite of TNT and an energetic-polymer and its safety investigation [J]. *Propellants Expols. Pyrotech*. 2009, 34: 400-405.
- [3] ZHANG Wei, FAN Xue-zhong, WEI Hong-jian, et al. Application of Nitramines Coated with Nitrocellulose in Minimum Signature Isocyanate-Cured Propellants [J]. Propellants Expols. Pyrotech. 2008, 33(4): 279–285.
- [4] Heijden A E D M, Bouma R H B. Crystallization and characterization of RDX, HMX and CL-20 [J]. Crystal Growth and Design. 2004, 4(5): 999–1007.
- [5] Bone L, Ritter H. HMX as an impurity in RDX particles: effect on the shock sensitivity of formulations based on RDX[J]. Propellants Expols. Pyrotech. 2006, 31(6): 482–489.
- [6] Bellitto V J, Melnik M I. Surface defects and their Role in the shock sensitivity of cyclotrimethylene-trinitramine [J]. Applied Surface Science. 2010,256: 3478-3481.
- [7] 廖肃然,罗运军,杨寅,等.用支化水性聚氨酯包覆 HNIW 的研究[J].火炸药学报,2006,29(5):22-28.
 LIAO Su-ran, LUO Yun-jun, YANG Yin, et al. Research on coating HNIW with water-borne branched polyurethane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5):22-28.
- [8] 廖肃然,罗运军,孙杰,等.水性聚氨酯的合成及其对 CL-20 的 包覆[J].含能材料,2006,14(5):336-339.
 LIAO Su-ran, LUO Yun-jun, SUN Jie, et al. Synthesis of waterborne polyurethane and Its coating on CL-20[J]. *Chinese Journal* of Energetic Materials(HannengCailiao), 2006,29(5):22-28.

[9] 陆铭,陈煜,罗运军,等.水性聚氨酯的制备及其包覆 RDX 的研究[J].推进技术,2005,26(1):89-92.

61

- 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] NIE Fu-de, ZHANG Juan, GUO Qiu-xia, et al. Sol-gel synthesis of nanocomposite crystalline HMX/AP coated by resorcinol-formaldehyde[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010, 71:109–113.
- [11] 宋华杰,董海山,郝莹.对用 XPS 技术评价塑料粘结炸药造型粉 包覆度的几点看法[J]. 兵工学报, 2002, 23(1): 132-135.
 SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Yin. Some views on the evaluation of degrees of coverage of plastics-bonded explosive's molding powder using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Acta Armament*, 2002,23(1): 132-135.
- [12] 宋华杰,董海山,郝莹,等. 氟聚物与 TATB 界面作用的 XPS 评价
 [J]. 南京理工大学学报,2002,26(3):303-307.
 SONG Hua-jie, DONG Hai-shan, HAO Ying, et al. Some views on the evaluation of degrees of coverage of plastics-bonded. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*,2002, 26(3): 303-307.
- [13] 罗观,黄辉,张帅,等. RDX 在 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)低共熔体系中的溶解度[J]. 含能材料, 2012,20(4): 437-440.
 LUO Guan, HUANG Hui, ZHANG Shuai, et al. Solubility of RDX in melting DNAN/MNA[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2012,20(4):437-440.
- [14] ZHANG Shuai, Zhao Tian-bo, LUO Guan, et al. HPLC approach to evaluate the degree of coverage of polymer-coated hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine [J/OL]. Chromatographia. doi 10.1007/s 10337-012-2290-9.
- [15] 娄忠良, 孟子晖, 孟文君, 等. 高效液相色谱法分离 TAT 和 TRAT[J]. 火炸药学报,2010,18(2): 226-228. LOU Zhong-liang, MENG Zi-hui, MENG Wen-jun, et al. Separation of TAT and TRAT using HPLC[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010,18(2): 226-228.
- [16] 刘永刚,陈曙东,罗顺火.多组分炸药混合物中 CL-20 的高效液相 色谱测定[J].化学研究与进展,2000,12(4):446-448.
 LIU Yong-gang, CHEN Shu-dong, LUO Shun-huo. An HPLC method for analysis of CL-20 in an explosive mixture[J]. Chemical Research and Application, 2000,12(4):446-448.

Characterization of the Coverage of Polymer-coated RDX

ZHANG Shuai^{1,2}, HUANG Hui¹, LUO Guan¹, ZHAO Tian-bo², WANG Jia², DING Hong-jing², JIANG Wei²

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Department of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Coated RDX were prepared by water suspension coating method, spray coating method and demulsification method, using acrylonitrile-styrene (AS) copolymer, fluoro rubber (F2311), polyurethane elastomer (Estane5701) and waterborne polyurethane (WPU) as coating raw materials, respectively. The high performance liquid chromatography (HPLC) determination of coated particles, quantitative determination of the dissolution quantity of RDX and calculation of the adhesive coated degree of RDX were carried out. The characterization efficacy of HPLC, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) was compared. Results show that using AS as raw material, the coated particles obtained by spray coating method have dense coating and perfect physical contact with the surface of RDX. The situation of incomplete coating is not detected by EDS. The degree of coverage obtained by HPLC is 96.24%.

Key words: analytical chemistry; high performance liquid chromatography(HPLC); coated degree; RDXCLC number: TJ55; O65Document code: ADOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.012