

文章编号:1006-9941(2023)05-0457-10

## 黏结剂对喷雾干燥 FOX-7 基 PBXs 的性能影响

杨 玥<sup>1</sup>, 李小东<sup>2,3</sup>, 董子文<sup>1</sup>, 孔 松<sup>1</sup>, 王晶禹<sup>2,3</sup>

(1. 宁波工程学院, 材料与化学工程学院, 安全工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 3. 山西省超细粉体工程技术研究中心, 山西 太原 030051)

**摘要:** 为研究喷雾干燥制备高聚物粘结炸药(Polymer Bonded Explosives, PBXs)的包覆机理和黏结剂种类及含量对 PBXs 性能的影响, 分别以聚酯型热塑性聚氨酯(Estane 5703)、氟树脂( $F_{2314}$ )、氟橡胶( $F_{2602}$ )和丙烯酸酯橡胶(ACM)为黏结剂, 采用喷雾干燥技术制备细化 FOX-7 和含有不同黏结剂种类和含量的 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)基 PBXs。分别采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、撞击感度测试仪测试样品的表面形貌、晶型、热分解特性和撞击感度, 研究黏结剂种类和含量对 FOX-7 基 PBXs 性能影响。结果表明, 喷雾干燥包覆样品晶型均为  $\alpha$ -FOX-7; Estane 5703 包覆样品拥有最佳的球形度、表面光滑度和机械安全性, 但表现活化能降低 10.61%,  $F_{2602}$  包覆样品的热稳定性好, 二者作为黏结剂均可有效降低 FOX-7 的撞击感度; 黏结剂含量为 3%~5% 时, FOX-7 基 PBXs 造型粉颗粒表面光滑, 包覆黏结效果好; 黏结剂含量为 5% 时, FOX-7 基 PBXs 安全性能最佳。由 FOX-7 在熔融态下 PBXs 的微观形貌, 分析喷雾干燥制备 PBXs 中黏结剂的包覆结构和降感机理, 对比细化 FOX-7 和 PBXs 的撞击感度和表面元素原子比及化学态变化对其进行验证。

**关键词:** 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); 高聚物黏结炸药(PBXs); 复配黏结剂; 喷雾干燥

**中图分类号:** TJ55; TQ560.1

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022261

## 0 引言

含能材料是武器系统对外做功的能量来源, 也是武器系统安全的薄弱环节。20 世纪 70 年代, 美国军方率先提出不敏感弹药(Insensitive Munitions, IM)的概念, 指出在可靠完成技术指标及操作要求的同时, 为提高武器弹药和作战人员的生存能力, 弹药受到外界意外刺激时应表现良好的稳定性, 以降低储存、运输环境和后勤保障压力<sup>[1-3]</sup>。采用不敏感含能材料作为主装药是实现弹药不敏感性的本质途径。根据三氨基三硝基苯(TATB)的分子结构, 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的分子结构被设计并于 1998 年首次

成功合成<sup>[4]</sup>。因其优异的高能量密度、低感度、较好的相容性和耐热性能, FOX-7 一经问世便引发含能材料领域学者强烈兴趣。迄今为止, 科研人员对 FOX-7 已进行合成、性能、结晶和工艺多方面研究<sup>[5-11]</sup>。

高聚物黏结炸药(Polymer Bonded Explosives, PBXs)是一类由较高含量的粉状高能炸药晶体和少量黏结剂、增塑剂和钝感剂等组成的高能混合炸药, 具有机械感度低, 热稳定性好, 力学性能优异等特点, 在现代高能战斗部系统中获广泛应用<sup>[12-15]</sup>。以 FOX-7 为基的 PBXs 屡见报道。Elsharkawy<sup>[16]</sup>分别制备了不同黏结剂种类的 FOX-7 和黑索今(RDX)基 PBXs 并分别应用于破片战斗部, 结果表明 FOX-7/GAP 基 PBXs 的爆速、猛度和杀伤半径高于 RDX/HTPB 基 PBXs, 且前者有更低的撞击感度和热感度; Li 等<sup>[17]</sup>以 FOX-7 为钝感组分, 采用水悬浮法制备了 CL-20/FOX-7 基耐烤燃高能传爆药, FOX-7 含量超过 30% 后, PBXs 的烤燃反应程度、撞击和摩擦感度显著改善, 其最大爆速可达  $8576 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (95%TMD); 即使在低固含量下, FOX-7 基 PBXs 具有较好的摩擦感度和热稳定性, 可达到烤燃

收稿日期: 2022-10-17; 修回日期: 2023-03-30

网络出版日期: 2023-05-15

基金项目: 2021 年浙江省教育厅一般科研项目(Y202147546); 宁波工程学院 2021 年科研启动金(2022KQ15)

作者简介: 杨玥(1994-), 女, 讲师, 主要从事不敏感含能材料制备与性能优化工作。e-mail: yangyue@nbut.edu.cn

通信联系人: 李小东(1978-), 男, 教授, 主要从事含能材料制备及应用等基础研究工作。e-mail: lixd78@126.com

引用本文: 杨玥, 李小东, 董子文, 等. 黏结剂对喷雾干燥 FOX-7 基 PBXs 的性能影响[J]. 含能材料, 2023, 31(5):457-466.

YANG Yue, LI Xiao-dong, DONG Zi-wen, et al. Effect of Binders on Properties of FOX-7 based PBXs by Spray Drying[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(5):457-466.

安全试验要求并可作为B炸药的替代物<sup>[18]</sup>;在相同爆速下,FOX-7可替代B炸药中的RDX,实现较好的热稳定性、冲击波感度和低易损性<sup>[19]</sup>;此外,FOX-7基PBXs的格尼能和破片速度优于PBXN-110<sup>[20]</sup>。以上研究充分说明了FOX-7在不敏感弹药中应用的安全和能量均衡优势,但仍缺乏对FOX-7基PBXs中黏结剂配方设计这一关键问题的研究。

为系统探究黏结剂种类及含量对PBXs性能的影响和喷雾干燥过程PBXs的包覆机理,以FOX-7为含能组分,根据不同黏结剂在溶剂中的溶解性差异,分别以热塑性聚氨酯(Estane 5703)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、氟树脂(F<sub>2314</sub>)和氟橡胶(F<sub>2602</sub>)作为黏结剂,采用喷雾干燥法分别制备含不同黏结剂的FOX-7基PBXs造型粉并测试性能。经对比分析,将Estane 5703和F<sub>2602</sub>复配作为黏结剂,分别包覆黏结剂含量为2%-5%的FOX-7基PBXs造型粉,分析FOX-7原料、细化FOX-7和FOX-7基PBXs造型粉微粒的微观结构、粒度形貌、热分解特性和机械感度,对比研究不同黏结剂种类和含量对FOX-7基PBXs的影响,并分析喷雾干燥PBXs成形过程和包覆降感机理,以期FOX-7在不敏感弹药和钝感推进剂中的应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

材料:FOX-7,甘肃银光化学工业集团有限公司;Estane 5703,路博润特种化工制造有限公司;ACM,日本瑞翁株式会社;F<sub>2602</sub>,惠州浩源塑料有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,上海泰坦科技股份有限公司。

仪器:HZK-FA型电子天平,福州华志科学仪器有限公司;JB90-S型机械数显搅拌机,上海梅颖浦仪器制造有限公司;JY92-IIDN型超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;Buchi-290喷雾干燥仪,瑞士步琦有限公司;Hitachi SU8010型场发射扫描电镜,日本日立公司;DX-2700型X射线粉末衍射仪,丹东浩元有限公司;ESCALAB 250XI X射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;DSC-800型差示扫描量热仪,上海盈诺精密仪器公司;WL-1型落锤仪,中国兵器工业传爆药性能测试中心。

### 1.2 实验过程

喷雾干燥前驱体料液的制备:选用DMF作为FOX-7及黏结剂的溶剂,首先称取一定质量的黏结剂

和主炸药FOX-7置于烧杯中,按照质量百分数为4%的固含量加入DMF,在常温常压下充分溶解FOX-7和不同种类黏结剂分别形成喷雾干燥前驱体溶液。复配黏结剂种类并设定黏结剂浓度为2%,3%,4%和5%,分别形成不同黏结剂种类的喷雾干燥前驱体溶液。

FOX-7基PBXs的制备:采用喷雾干燥法制备不同黏结剂种类及含量的FOX-7基PBXs。喷雾干燥过程中设置参数如下:装置的入口温度为90℃,进料速率为4.5 mL·min<sup>-1</sup>,氮气流量为473 L·h<sup>-1</sup>,预先通入高纯氮置换装置内空气,使用高纯氮作为干燥介质驱动二流体喷嘴将前驱体雾化为细小雾滴进入干燥室以完成雾滴中液相组分的去除。实验结束后,储料罐内接取得到干燥完全的喷雾干燥粉末,即FOX-7基PBXs压装造型粉微粒。在相同工艺参数下,将FOX-7的DMF溶液经喷雾干燥制得细化FOX-7以供对比分析。喷雾干燥过程如图1所示。

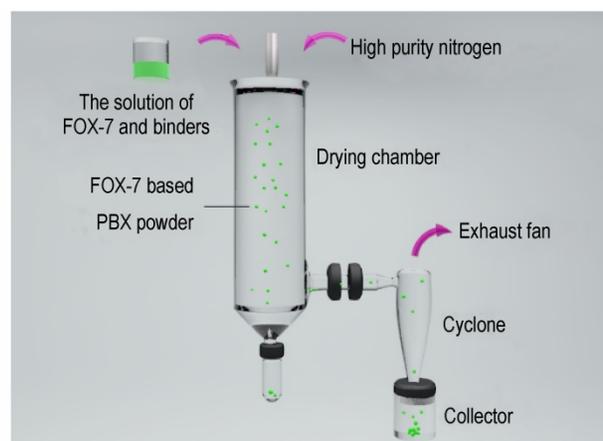


图1 喷雾干燥制备FOX-7基PBXs示意图

Fig. 1 Schematic diagram for preparation of FOX-7 based PBXs by spray drying

### 1.3 性能表征

采用场发射扫描电镜(FESEM)对FOX-7原料、细化FOX-7晶体和FOX-7基PBXs造型粉微粒进行形貌和表面结构的表征;采用X射线粉末衍射仪(XRD)对FOX-7原料和FOX-7基PBXs进行物相和晶型结构表征,测试条件为:步进角度为5°~50°,电压40 kV,电流30 mA,Cu-K $\alpha$ 射线;采用差示扫描量热仪(DSC)表征原料和不同黏结剂FOX-7基PBXs分别在5, 10, 15 °C·min<sup>-1</sup>和20 °C·min<sup>-1</sup>加热速率下的热分解特性并获得不同样品的热分解动力学及热力学参数,每个样品质量约为0.7 mg;根据国军标GJB772A-1997方法<sup>[21]</sup>,采用WL-1型落锤仪测试样品撞击感度,落锤质量为(2.500±0.002) kg,样品质量为(35±1) mg,使用

特性落高  $H_{50}$  表征样品的机械感度;采用 X 射线粉末衍射仪(XPS)测试样品表面元素原子占比及其化学态,X 射线的靶源为 Al,工作电压为 1486.6 eV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黏结剂种类对 FOX-7 基 PBXs 性能的影响

#### 2.1.1 SEM 分析

图 2 为原料 FOX-7,细化 FOX-7 和不同黏结剂种类下前驱体溶液经喷雾干燥制备的 FOX-7 基 PBXs 的 SEM 图。

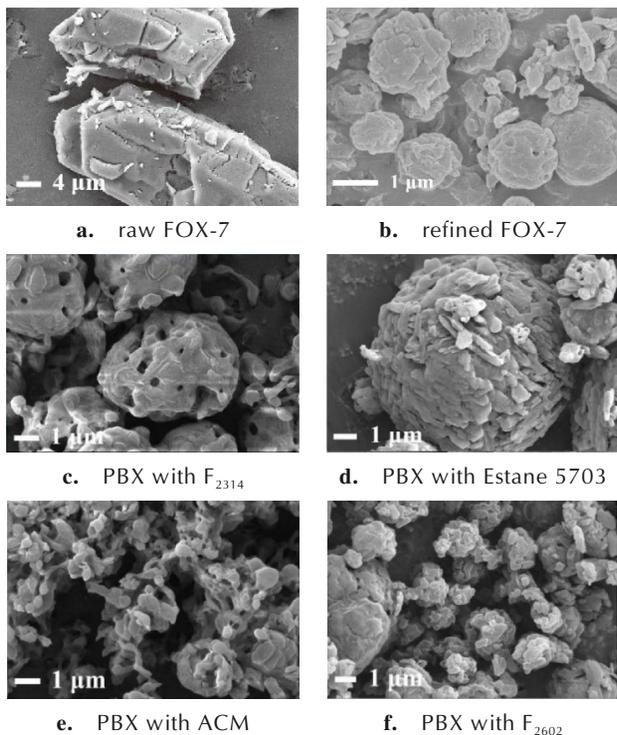


图 2 含不同黏结剂的 FOX-7 基 PBXs 微粒的 SEM 图

**Fig.2** SEM images of FOX-7 based PBXs composited by different binders

由图 2 可知,使用不同黏结剂制备的 FOX-7 基 PBXs 微粒形貌有显著差异。FOX-7 原料为短棒状晶体,大小均匀,可观察到典型的层状晶体结构,粒径为 50~80  $\mu\text{m}$ (图 2a)。细化 FOX-7 微粒为晶体生长堆积形成的类球形微粒,大小分布为 600 nm 到 1.8  $\mu\text{m}$ ,表面较粗糙(图 2b)。当黏结剂为  $F_{2314}$  时,PBXs 为疏松多孔的不规则类球形颗粒,平均粒径约为 10  $\mu\text{m}$ (图 2c)。当使用 Estane 5703 作为黏结剂时,自组装所得的 PBXs 形貌为球形度较高的颗粒,微粒表面可看到由 FOX-7 结晶生长的规则形貌,粒径分布在 2~10  $\mu\text{m}$ (图 2d);由 ACM 包覆形成的 FOX-7 基 PBXs 微粒成形

性较差,颗粒形状不规则(图 2e);由  $F_{2602}$  包覆的 FOX-7 基 PBXs 颗粒呈球形形貌,且颗粒之间无明显黏连,但表面粗糙(图 2f)。

快速喷雾干燥过程易于生成细化 FOX-7 和 PBXs 微粒的粗糙多孔球形微粒结构<sup>[22]</sup>,导致二者表面形貌无明显差异,但细化 FOX-7 粒径略低于 FOX-7 基 PBXs。在气液质量比和气液相对速度不变的条件下,前驱体加入黏结剂后黏度提高,雾滴平均滴径增加,进而对颗粒粒径分布产生影响<sup>[23]</sup>。黏结剂种类变化导致前驱体溶液的黏度和表面张力差异以及黏结剂和 FOX-7 之间不同相互作用影响,造成其球形化程度和表面形貌的变化<sup>[24-25]</sup>。

#### 2.1.2 XRD 分析

对原料 FOX-7 和含不同黏结剂的 FOX-7 基 PBXs 造型粉进行 XRD 测试,结果见图 3。

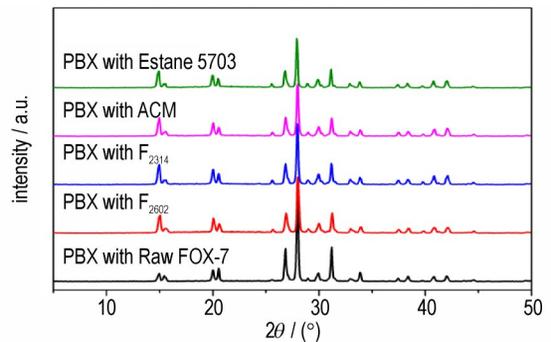


图 3 原料 FOX-7 与含不同黏结剂的 FOX-7 基 PBXs 的 XRD 图  
**Fig.3** XRD patterns of FOX-7 based PBXs composited by different binders

由图 3 可知,FOX-7 原料在 14.96°、20.04°、20.62°、26.87° 和 28.04° 处的特征峰分别对应其 (101)、(111)、(012)、(020) 和 (021) 晶面,证明原料为  $\alpha$ -FOX-7 晶体<sup>[26]</sup>。不同黏结剂包覆的 PBXs 中 FOX-7 晶型与原料一致,表明不同黏结剂的选择对于 FOX-7 的晶型不产生影响。包覆后样品在 (020)、(021) 和 (111) 3 个晶面的特征峰强度显著降低,衍射峰宽化。经喷雾干燥后,样品中 FOX-7 晶体粒径降低导致衍射峰宽化<sup>[11]</sup>;FOX-7 基 PBXs 体系中高聚物的无定形态减弱了 FOX-7 含能晶体颗粒的部分衍射峰强度<sup>[27]</sup>,二者的共同作用导致 PBXs 中 FOX-7 晶体的部分衍射峰强度降低。

#### 2.1.3 DSC 分析

为研究黏结剂种类对 FOX-7 基 PBXs 热分解性能的影响,采用 DSC 测试了原料 FOX-7 及 4 种黏结剂包覆后 FOX-7 基 PBXs 微粒的热分解过程,测试结果见图 4。

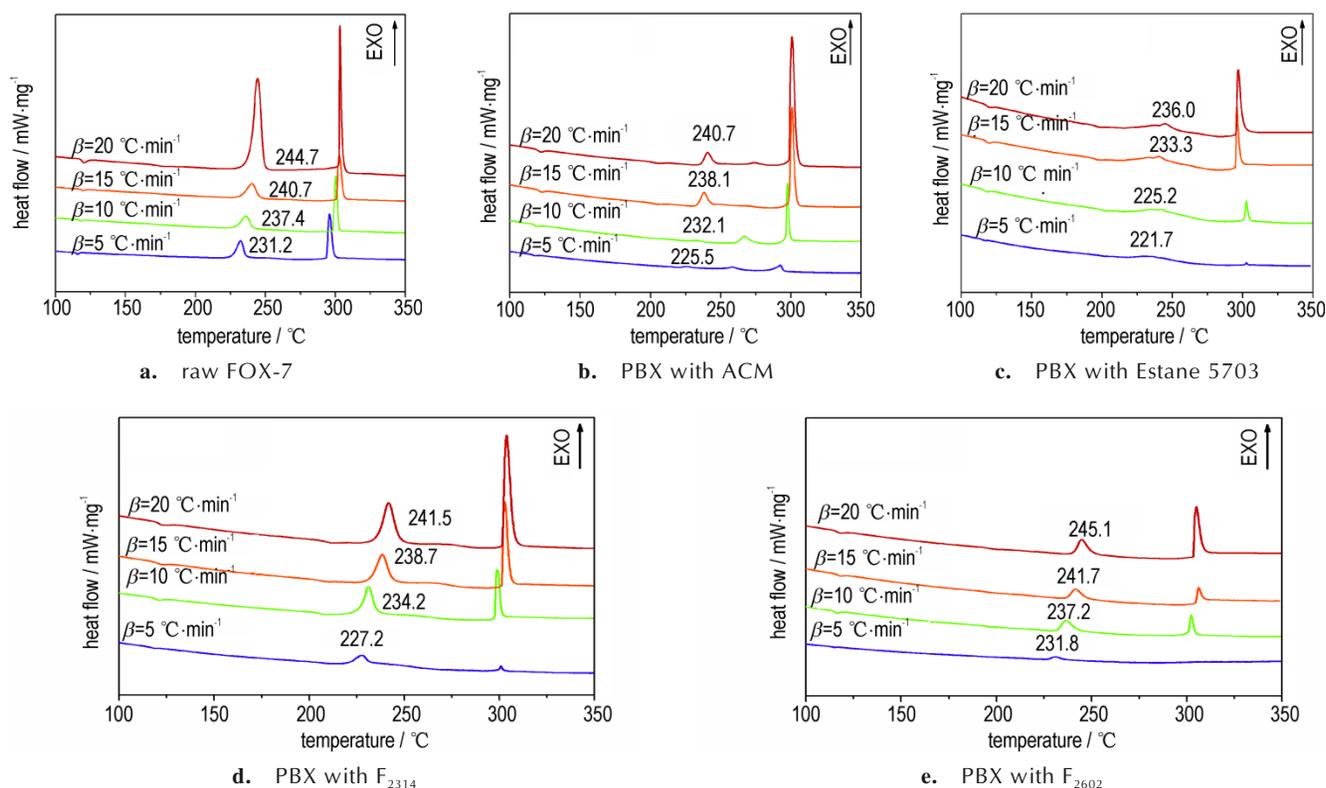


图4 原料FOX-7与含不同黏结剂的FOX-7基PBXs的DSC图

Fig.4 DSC curves of FOX-7 based PBXs composited by different binders

由图4可知,原料FOX-7和含不同黏结剂的FOX-7基PBXs微粒的热分解峰温均随升温速率的提高而提高,焓变(峰面积)也随升温速率的提高而增加<sup>[28]</sup>。虽然含不同黏结剂的PBXs具有与原料FOX-7(图4a)相似的放热分解过程,但其放热峰温和放热量有一定变化。以Estane 5730为黏结剂的FOX-7基PBXs的热分解起始温度显著降低,这是由于该黏结剂为热塑性聚合物,耐热性较差,受热易发生流动变形和氨基甲酸酯基断裂解聚,热量积聚导致PBXs中FOX-7分解温度降低<sup>[29-30]</sup>。由不同升温速率下的放热峰温,使用Kissinger方法<sup>[31]</sup>,即式(1)计算其表观活化能,计算结果见表1所示。

$$\ln(\beta/T_p^2) = -(E_a/RT_p) + \ln(AR/E_a) \quad (1)$$

式中, $\beta$ 为升温速率, $K \cdot \text{min}^{-1}$ , $T_p$ 为曲线中放热峰的峰温, $K$ ; $R$ 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; $E_a$ 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $A$ 为指前因子, $\text{s}^{-1}$ 。

为得到热分解活化反应难易程度和热动力学平衡的基本信息,由样品的表观活化能数据和公式(2)至(6)<sup>[32]</sup>计算得出样品的其他热力学和动力学参数,结果如表1所示。

$$\Delta H^* = E_a - RT_p \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_p \Delta S^* \quad (3)$$

$$\Delta S^* = R [\ln A - \ln(K_B T_p/h)] \quad (4)$$

$$T_0 = T_p - (a\beta + b\beta^2 + c\beta^3) \quad (5)$$

$$T_b = (E_a - \sqrt{E_a^2 - 4E_a RT_0})/2R \quad (6)$$

式中, $K_B$ 和 $h$ 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数,其值分别为 $1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ ; $T_0$ 为升温速率趋近于零时的放热峰峰温, $K$ ; $a$ 、 $b$ 和 $c$ 为常数。

由表1可知,与原料FOX-7相比, $F_{2602}$ 包覆的FOX-7基PBXs与原料的表观活化能基本一致,该复合体系热稳定性较好。其他黏结剂包覆的FOX-7基PBXs表观活化能有一定程度的下降。FOX-7经喷雾干燥重结晶后粒径减少,表面能增大,这会导致样品活化能降低<sup>[33]</sup>。5种样品的 $\Delta H^*$ 值均大于零,说明FOX-7基PBXs中分子的热分解需从外界吸收能量才能发生,样品的稳定性好,可安全储存。FOX-7基PBXs的 $\Delta G^*$ 均为正值,说明PBXs中分子的热分解过程为非自发反应<sup>[34]</sup>, $F_{2602}$ 包覆PBXs样品的 $T_b$ 增加3.32%,说明黏结剂 $F_{2602}$ 有助于提高PBXs热稳定性。

#### 2.1.4 撞击感度分析

采用GJB772A-1997《炸药试验方法》中601.3测试样品撞击感度,结果如图5所示。

表 1 不同黏结剂的 FOX-7 基 PBXs 的动力学及热力学参数

Table 1 Thermodynamics and kinetic parameters of FOX-7 based PBXs composited by different binders

samples	$E_a$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A$ / $\text{s}^{-1}$	$T_{p0}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_b$ / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta S^{\ddagger}$ / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta H^{\ddagger}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^{\ddagger}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
FOX-7	219.10	22.42	228.50	227.89	171.78	215.02	130.56
PBX with ACM	179.94	18.50	221.15	232.72	96.77	175.84	128.01
PBX with $F_{2314}$	197.65	20.31	216.90	227.27	131.94	193.58	129.15
PBX with $F_{2602}$	217.39	22.22	225.71	235.45	167.85	213.24	129.51
PBX with Estane 5703	195.84	20.01	216.89	227.37	125.77	191.76	130.13

Note:  $E_a$  and  $\lg A$  are the activation energy and pre-exponential factor of thermal decomposition of the samples determined by Kissinger method.  $T_{p0}$  refers to the value of the peak temperature corresponding to  $\beta \rightarrow 0$ ,  $T_b$  is the corresponding critical temperature of thermal explosion,  $\Delta S^{\ddagger}$ ,  $\Delta H^{\ddagger}$  and  $\Delta G^{\ddagger}$  are the entropy of activation, enthalpy of activation, and free energy of activation of the exothermic decomposition reaction, respectively.

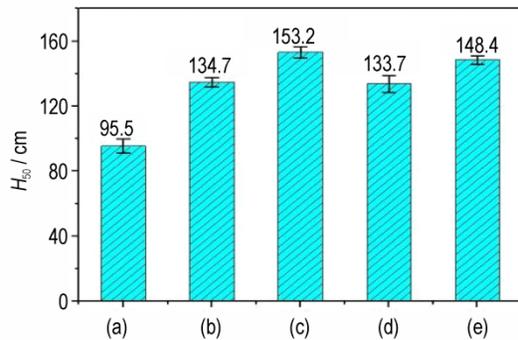


图 5 含不同黏结剂的 FOX-7 基 PBXs 微粒的特性落高 (a, b, c, d 和 e 分别表示 FOX-7 原料, 含  $F_{2314}$ , Estane 5703, ACM 和  $F_{2602}$  的 PBX)

Fig.5  $H_{50}$  of raw FOX-7 and FOX-7 based PBXs (a, b, c, d and e are raw FOX-7, PBX with  $F_{2314}$ , Estane 5703, ACM and  $F_{2602}$ , respectively)

由图 5 可知,在喷雾干燥细化并包覆 FOX-7 后,样品的特性落高较原料 FOX-7 均有一定程度的提高,含  $F_{2314}$ 、Estane 5703、ACM 和  $F_{2602}$  的 FOX-7 基 PBX 样品的特性落高分别提高了 41.05%, 60.42%, 40.00% 和 55.39%, 表明样品安全性提升。使用 Estane 5703 包覆的样品拥有最佳的球形度、表面光滑度和最低的撞击感度 (153.2 cm); 而使用  $F_{2602}$  包覆的样品拥有最高的表观活化能, 其撞击感度也相对较低 (148.4 cm), 说明样品的安全性与其形貌和热稳定性可能存在一定相关性。根据样品形貌、热稳定性和撞击感度测试结果, 采用质量比 4/1 复配 Estane 5703 与  $F_{2602}$  作为黏结剂, 测试黏结剂含量对 FOX-7 基 PBXs 的影响。

## 2.2 黏结剂含量对 FOX-7 基 PBXs 性能的影响

### 2.2.1 SEM 分析

图 6 为原料 FOX-7 及 4 种不同黏结剂含量的 FOX-7 基 PBXs 造型粉的扫描电镜图, 其中黏结剂为质量比 4:1 的复配 Estane 5703 与  $F_{2602}$ 。

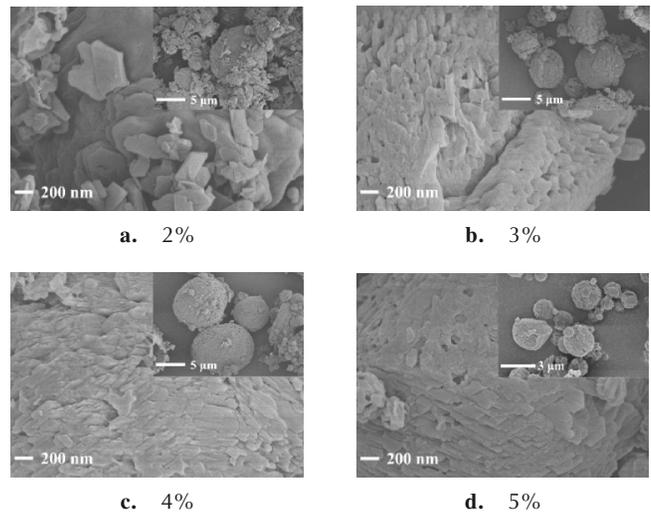


图 6 含不同含量 Estane 5703/ $F_{2602}$  复配黏结剂 FOX-7 基 PBXs 的 SEM 图

Fig.6 SEM images of FOX-7-based PBXs with different content of the compounded binders containing Estane 5703 and  $F_{2602}$  at the mass ratio of 4:1

由图 6 可知, 2% 复配黏结剂含量下 FOX-7 基 PBXs 微粒部分颗粒呈球形, 球形颗粒的大小约为  $10\ \mu\text{m}$ , 大部分颗粒破碎为片状, 碎片的粒度在  $20\sim 900\ \text{nm}$  (图 6a)。3% 复配黏结剂含量下 FOX-7 基 PBXs 造型粉有更好的球形度, 且粒度分布均匀, 其粒径分布范围为  $4\sim 10\ \mu\text{m}$ , 微粒表面可观察到沉积的黏结剂和紧密堆积的 FOX-7, 其粒度范围约为  $240\sim 630\ \text{nm}$  (图 6b)。4% 复配黏结剂含量下 FOX-7 基 PBXs 微粒呈密实球形, 表面较为光滑, 其粒度分布为  $6\sim 9\ \mu\text{m}$ , 微粒表面可观察到析出的黏结剂和有序排列的 FOX-7, 其粒度范围约为  $270\sim 760\ \text{nm}$  (图 6c)。5% 复配黏结剂含量下 FOX-7 基 PBXs 为球形颗粒, 表面光滑。表面放大的 SEM 图显示了复配黏结剂和重结晶的 FOX-7, 其粒度分布为  $0.73\sim 3\ \mu\text{m}$ , 微粒表面 FOX-7 晶粒大小约为

260~810 nm(图6d)。

与原料相比,喷雾干燥形成的FOX-7基PBXs粒度均明显降低,随着复配黏结剂含量增加至3%以上,FOX-7基PBXs造型粉微粒表面的FOX-7排列均呈现一定有序性,PBXs微粒表面可以看到沉积黏结剂包覆层,这是喷雾干燥工艺中微粒的形成过程导致的,喷雾

干燥过程中,黏结剂分子作为高聚物倾向于积聚在液滴表面并优先沉淀,因此,对FOX-7晶体的成核和生长起到了一定的限制和包覆作用<sup>[35]</sup>。

### 2.2.2 热性能分析

图7为不同升温速率下原料FOX-7和4种不同复配黏结剂含量的FOX-7基PBXs的DSC曲线。

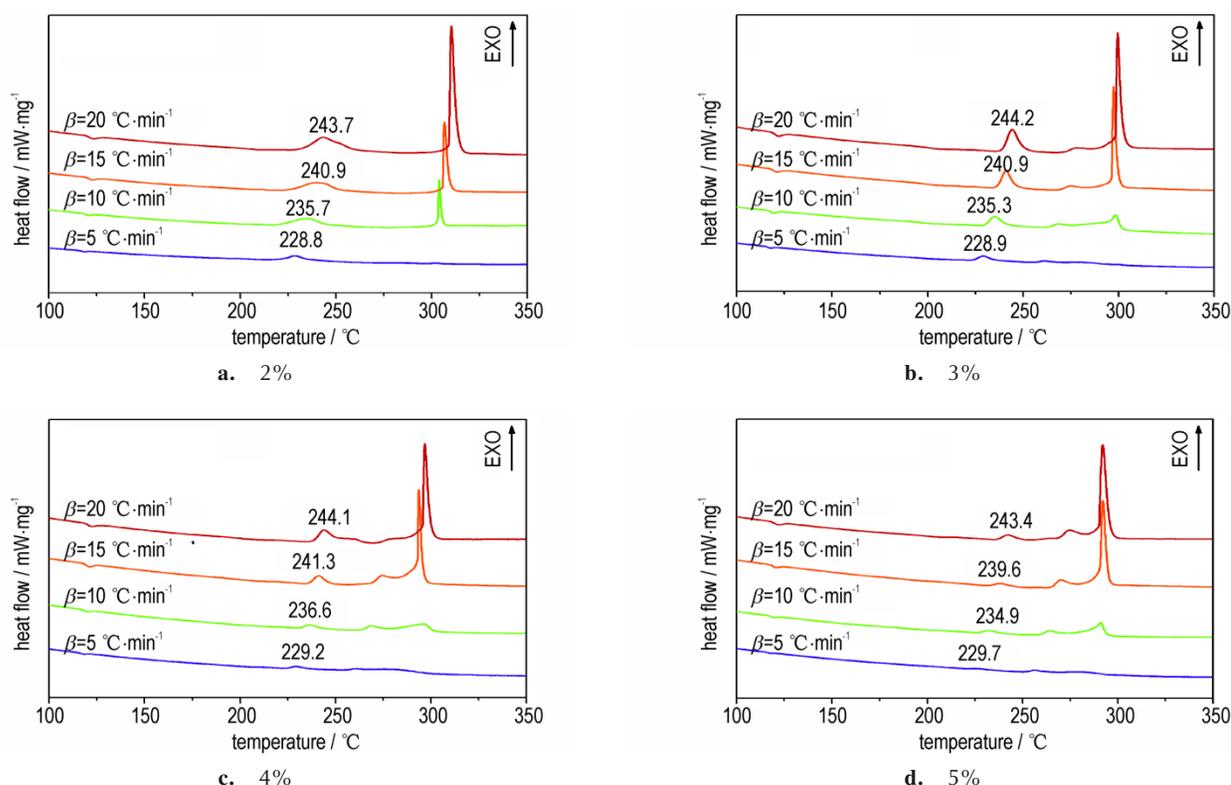


图7 FOX-7及含不同含量的复配黏结剂FOX-7基PBXs在不同升温速率下的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of FOX-7 based PBXs with different content of the compounded binders under different heating rates

如图7所示,与原料相比,4种含量不同的复配黏结剂PBX样品的热分解峰温略微降低,且初始分解峰的峰面积有一定的减少。这说明喷雾干燥过程中FOX-7粒径的减少和Estane 5703的添加使FOX-7的热效应略微下降。在4种黏结剂含量下,FOX-7基PBXs的热性能无显著差异,说明在此范围内,复配黏结剂含量对样品的热分解过程影响较小。

### 2.2.3 撞击感度分析

不同黏结剂含量下FOX-7基PBXs的撞击感度的测试结果如图8所示。

由图8可知,FOX-7基PBXs特性落高与原料相比均有一定提高,随着黏结剂含量由2%增加至5%, $H_{50}$ 由135.3 cm逐渐升高至147.8 cm,黏结剂对FOX-7的降感效果不断提高。黏结剂含量为5%时,FOX-7基PBXs撞击感度最低,这表明FOX-7粒度降低和黏

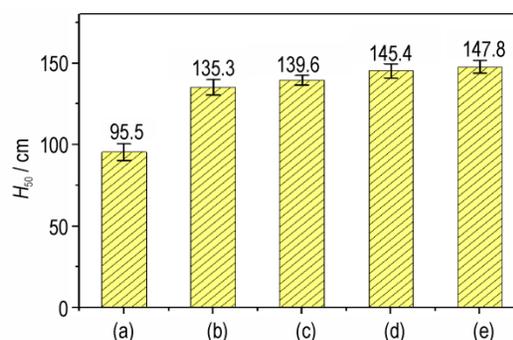


图8 原料FOX-7及FOX-7基PBXs的特性落高(a-e分别代表FOX-7原料,含2%,3%,4%和5%复配黏结剂的PBX)

Fig.8  $H_{50}$  of raw FOX-7 and FOX-7-based PBXs (a, b, c, d and e are raw FOX-7, PBX with 2%, 3%, 4%, 5% compounded binder, respectively)

结剂含量提高对FOX-7机械感度降低有明显改善作用。一方面,在喷雾干燥重结晶后,FOX-7晶粒表面

及内部的缺陷减少,粒度降低,晶体品质提高<sup>[36]</sup>;另一方面,在喷雾干燥形成微粒的过程中,黏结剂沉积包覆在亚微米 FOX-7 晶体的表界面,有效地避免了 FOX-7 晶粒之间的直接接触,起到一定的缓冲保护作用,防止撞击导致“热点”的产生和热量在含能晶体间的积聚<sup>[37]</sup>。

### 2.3 包覆降感机理分析

为分析 FOX-7 基 PBXs 微粒结构和包覆降感机理,采用热场 SEM 使 FOX-7 基 PBXs(以 5%F<sub>2602</sub> 为黏结剂)

中的 FOX-7 晶体呈熔融态以观察黏结剂在 PBXs 微粒中的结构和分布情况,采用落锤仪和 XPS 分别测试喷雾干燥细化 FOX-7 和以 5%F<sub>2602</sub> 为黏结剂的 FOX-7 基 PBXs 的特性落高、表面元素的原子占比和化学态。由于进行 XPS 分析时 Estane 5703 和 F<sub>2602</sub> 的复配黏结剂会增加样品中 C1s 谱图中碳元素化学态的分辨难度,为此研究选取以 5%F<sub>2602</sub> 黏合剂的 PBX 进行实验。图 9 为所得 SEM 图,表 2 和图 10 分别为样品表面元素原子比和特性落高值及 XPS 谱图。

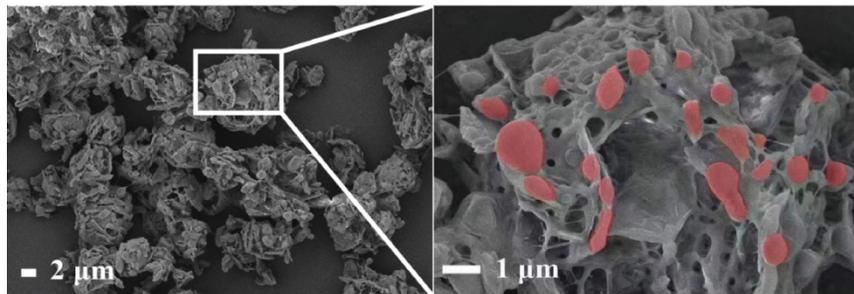


图 9 以 5%F<sub>2602</sub> 为黏结剂的 FOX-7 基 PBXs 黏结剂网络结构(红色部分为熔融态 FOX-7)

Fig.9 Network structure of binders in FOX-7-based PBXs with 5% F<sub>2602</sub> (the red part is molten FOX-7)

表 2 细化 FOX-7 及含 5%F<sub>2602</sub> 的 FOX-7 基 PBXs 表面元素分布及特性落高

Table 2 Element compositions (atom%) and the drop height ( $H_{50}$ ) of refined FOX-7 and FOX-7 based PBXs with 5% F<sub>2602</sub>

samples	element analysis/%				$H_{50}$ /cm
	C	N	O	F	
refined FOX-7	25.88	38.94	35.18	-	133.2
FOX-7 based PBXs with 5% F <sub>2602</sub>	25.84	29.17	27.47	17.52	148.4

由图 9 可知,微粒表面由黏结剂和 FOX-7 雾化干燥析出形成,在微粒内部,FOX-7 晶体镶嵌在黏结剂形成的三维网络结构中形成 FOX-7 基 PBXs。该结构的形成机理可由微粒的干燥过程揭示。FOX-7 和黏结剂的低浓度溶液被喷嘴雾化撕裂形成液滴,液滴在干燥过程中存在流体流动现象。液滴表面薄液层最开始出现快速蒸发,导致液滴内部溶剂向表面流动,而溶质(FOX-7 和黏结剂)通过毛细作用从中心迁移并积聚在表面,在液滴表面形成溶质沉积;在气/液界面,温度和溶质浓度波动会产生表面张力梯度,沿表面将溶质拖向中心;同时液滴表面的溶剂蒸发产生从表面到中心的溶质浓度梯度会导致溶质从自由表面向中心扩散。除此之外,引力和布朗运动这两种作用也对颗粒干燥过程产生一定影响。PBXs 中三维网络结构说明液滴干燥过程中出现组分偏析现象,这是由组分浓度梯度差异和

扩散系数差异导致的。基于 Stokes-Einstein 公式<sup>[38]</sup>(式(7)),对不同溶质的扩散系数进行有效估计。

$$D_i = \frac{K_B T}{3\eta\pi d_i} \quad (7)$$

式中, $K_B$  为玻尔兹曼常数,其值为  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为绝对温度, K;  $\eta$  为前驱体粘度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $d_i$  为组分的流体动力学直径, m。

由式(7)可知,在 FOX-7/黏结剂的多溶质情况下,FOX-7 和黏结剂之间分子迁移速率和溶质溶解度的差异将不可避免地导致组分分离,进而影响干燥过程以及不同溶质组分在颗粒中的最终分布。由于黏结剂为高分子聚合物,流体力学直径大且在 DMF 中的溶解度较低,因此具有较小的扩散系数,在液滴干燥过程中易快速析出,在液滴表面凝结成壳并决定颗粒最终的形态和表面组成。颗粒外壳形成后,在组分渗透力、液滴表面张力、毛细力和内聚力相互协同和竞争下,晶态 FOX-7 逐渐析出,由于其较大的溶解度,易于形成密度更大的微粒,使表面固相的浓度逐渐高于液滴中心。黏结剂形成的表壳弹性较好,在后续干燥过程中内部溶剂蒸发导致内压增加时,仍可在一定限度内膨胀或收缩,不易形成脆性破碎颗粒,有助于维持颗粒球形形态。在颗粒形成过程中,溶液液滴的蒸发速率和溶质扩散常数也不停变化,溶质最终分布的确定还需考虑溶质之间相互作用以及干燥过程中溶质浓度和迁移率

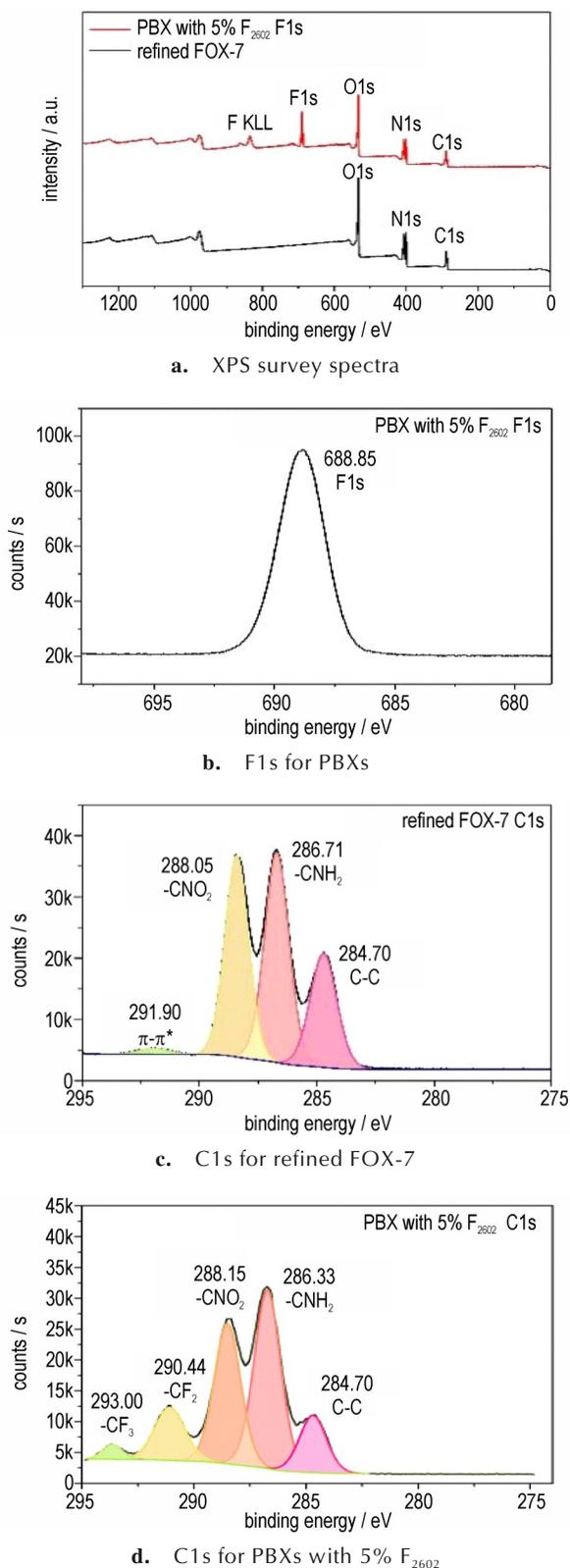


图10 喷雾干燥细化FOX-7和含5%F<sub>2602</sub>的FOX-7基PBXs的XPS图

Fig.10 XPS spectra of refined FOX-7 and FOX-7 based PBXs with 5% F<sub>2602</sub> prepared by spray drying

的不断变化<sup>[39]</sup>。

由表2可知,FOX-7基PBXs样品表面氟元素原子占比由0%升至17.52%,说明微粒表面存在较多黏结剂。黏结剂为高分子聚合物,分子直径大且在溶剂中的溶解性低于FOX-7,在喷雾干燥造粒过程中倾向于更早沉淀包覆在微粒表面。细化FOX-7的撞击感度比原料降低约39.47%,在此基础上,FOX-7基PBXs的撞击感度比细化FOX-7降低11.34%,说明晶体粒径降低对FOX-7的降感起显著作用,含能晶体的细化与包覆可协同作用提高含能材料机械安全性。

图10a~10d分别为喷雾干燥细化FOX-7和FOX-7基PBXs的XPS对比图。全谱图表明两种样品表面均含有C、N、O三种元素,FOX-7基PBXs样品表面含有少量氟元素(图10a),与表2中PBXs表面氟元素原子占比一致;FOX-7基PBXs位于688.85 eV处的F1s峰可归结于C—F键(图10b),说明F<sub>2602</sub>包覆在PBXs表面;细化FOX-7的C1s谱图中位于284.70, 286.71, 288.05 eV和291.90 eV的特征峰分别对应C—C键、C—NH<sub>2</sub>键、C—NO<sub>2</sub>键和 $\pi-\pi^*$ 振动卫星峰(图10c);包覆后样品的C1s谱图中相同位置的特征峰峰位与细化FOX-7相比略有移动,位于290.44 eV和293.00 eV的两个特征峰可分别归于PBXs表面黏结剂F<sub>2602</sub>中的一CF<sub>2</sub>键和一CF<sub>3</sub>键,二者将细化FOX-7中的 $\pi-\pi^*$ 卫星峰覆盖(图10d),这与FOX-7基PBXs微粒包覆结构形成过程一致。

### 3 结论

(1)采用喷雾干燥技术成功制备FOX-7基PBXs造型粉并研究黏结剂种类对PBXs的影响。研究表明黏结剂种类对微粒形貌有显著影响,Estane 5703包覆的PBXs为高球形度颗粒,粒径分布集中在2~10  $\mu\text{m}$ ,含不同黏结剂的FOX-7基PBXs晶型与原料一致,为 $\alpha$ -FOX-7。F<sub>2602</sub>包覆的FOX-7基PBXs热稳定性较好,而Estane 5703将FOX-7的表观活化能降低10.61%,二者作为黏结剂均可有效降低FOX-7的撞击感度。

(2)含Estane 5703和2602的复配黏合剂含量增加至3%以上,FOX-7基PBXs为规则球形,FOX-7呈有序排布。复配黏结剂含量由2%逐渐增加至5%时,FOX-7基PBXs造型粉特性落高逐渐提高。复配黏结剂含量为5%时,FOX-7基PBXs具有最佳安全性能。根据FOX-7在熔融态下的PBXs微粒形貌,发现FOX-7基PBXs形成过程的组分偏析现象,分析在喷雾干燥过

程 PBXs 中黏结剂的包覆结构和降感机理,对比细化 FOX-7 和 PBXs 的撞击感度和表面元素原子比及化学态变化对其进行验证。

#### 参考文献:

- [1] 田勇,韩勇,杨光成.钝感高能炸药几点认识与思考[J].含能材料,2016,24(12):1132-1135.  
TIAN Yong, HAN Yong, YANG Guang-cheng. Some understanding and thinking of insensitive high explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(12): 1132-1135.
- [2] 邓海,李刚,郭洪卫,等.不敏感弹药技术的发展现状与趋势[J].兵器装备工程学报,2022,43(2):137-144.  
DENG Hai, LI Gang, GUO Hong-wei, et al. Development status and trend of insensitive ammunition technology[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2022, 43(2): 137-144.
- [3] 霍欢,轩春雷,毕福强,等.不敏感含能化合物合成最新研究进展[J].火炸药学报,2019,42(1):6-16.  
HUO Huan, XUAN Chun-lei, BI Fu-qiang, et al. Recent progress in synthesis of insensitive energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellant*, 2019, 42(1): 6-16.
- [4] LATYPOV N V, BERGMAN J, LANGLET A, et al. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Tetrahedron*, 1998, 54(38):11525-11536.
- [5] POLITZER P, CONCHA M C, GRICE M E, et al. Computational investigation of the structures and relative stabilities of amino/nitro derivatives of ethylene[J]. *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 1998, 452(1): 75-83.
- [6] DORSETT H, WHITE A. Overview of molecular modelling and ab initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials [C]//Quantum Chemistry meeting of the 14th AIP Congress, 2000: 155-159.
- [7] BEMM U, ÖSTMARK H. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene: A novel energetic material with infinite layers in two dimensions [J]. *Acta Crystallographica*, 1998, 54(12): 1997-1999.
- [8] 李小东,孙红燕,宋昌贵,等.黏结剂对 CL-20/FOX-7 基 PBX 性能的影响[J].火炸药学报,2020,43(1):51-56.  
LI Xiao-dong, SUN Hong-yan, SONG Chang-gui, et al. Effect of binder on the properties of CL-20/FOX-7 based polymer bonded explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellant*, 2020, 43(1): 51-56.
- [9] 李小东,张锡铭,杨武,等.CL-20/FOX-7 基 PBX 的制备及其性能表征[J].含能材料,2019,27(7):587-593.  
LI Xiao-dong, ZHANG Xi-ming, YANG Wu, et al. Preparation and property characterization of CL-20/FOX-7 polymer bonded explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(7): 587-593.
- [10] WANG J, JIN S, CHEN S, et al. Molecular dynamic simulations for FOX-7 and FOX-7 based PBXs[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2018, 24(7): 1-9.
- [11] 李小东,杨武,刘慧敏,等.喷雾重结晶法细化 FOX-7 及性能表征[J].火炸药学报,2020,43(6):662-668.  
LI Xiao-dong, YANG Wu, LIU Hui-min, et al. Refined FOX-7 prepared by spray recrystallization method and the characterization of its performance [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2020, 43(6): 662-668.
- [12] 严启龙.高聚物粘结炸药及其性能[M].北京:国防工业出版社, 2020.  
YAN Qi-long. Polymer bonded explosives and their properties [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2020.
- [13] DRODGE D R, WILLIAMSON D M. Understanding damage in polymer-bonded explosive composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(2): 668-679.
- [14] BARUA A, ZHOU M. A Lagrangian framework for analyzing microstructural level response of polymer-bonded explosives [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2011, 19(5): 055001.
- [15] ZENG C C, GONG F, LIN C M, et al. Bioinspired energetic composites with enhanced interfacial, thermal and mechanical performance by "grafting-to" way [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(3): 218-227.
- [16] ELSHARKAWY K K, GUO L, ENEW A M. Preparation and Properties of PBXs Based on FOX-7 in Controlled Fragmentation Warhead Application[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2018, 26(10): 843-849.
- [17] LI X, ZHANG X, YANG W, et al. Design and characterization of a cook-off resistant high-energy booster explosive based on CL-20/FOX-7[J].*Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(5): 550-556.
- [18] KARLSSON S, ÖSTMARK H, ELDSATER C, et al. Detonation and sensitivity properties of FOX-7 and formulations containing FOX-7 [C]//2002 20th International Detonation Symposium, 2002,11-16.
- [19] MISHRA V S, VADALI S R, GARG R K, et al. Studies on FOX-7 based melt cast high explosive formulations[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10: 569-580.
- [20] CULLIS I G, TOWNSLEY R. The potential of FOX-7 explosive in insensitive munition design [J]. *Journal of applied mechanics*, 2011, 78(5): 121-128.
- [21] 中华人民共和国国家军用标准. GJB/772A-1997: 火药试验方法[S].北京:国防科学技术工业委员会, 1997.
- [22] SINGH A, VAN DEN MOOSTER G. Spray drying formulation of amorphous solid dispersions[J]. *Advanced drug delivery reviews*, 2016, 100: 27-50.
- [23] 于才渊,王宝和,王喜忠.喷雾干燥技术[M].北京:化学工业出版社, 2013: 56-64.  
YU Cai-yuan, WANG Bao-he, WANG Xi-zhong. Spray drying technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 56-64.
- [24] NUZZO M, MILLQVIST-FUREBY A, SLOTH J, et al. Surface composition and morphology of particles dried individually and by spray drying [J]. *Drying Technology*, 2015, 33(6): 757-767.
- [25] YANG Y, LI X, SUN Y, et al. Facile preparation and characterization of energetic hollow FOX-7/viton microspheres with improved thermal decomposition properties and reduced sensitivity[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022, 40(3): 358-374.
- [26] CAI H, TIAN L, HUANG B, et al. 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) nanocrystals embedded in mesoporous carbon FDU-15 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 170: 20-25.
- [27] JIA X L, HOU C H, TAN Y X, et al. Fabrication and characterization of PMMA/HMX-based microcapsules via in situ polymerization[J]. *Central Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(3): 559-572.

- [28] YANG Y, LI X, SUN Y, et al. Preparation and characterization of HMX/EVA/hBNNSs micro-composites with improved thermal stability and reduced sensitivity[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(2): 650–656.
- [29] YAN Q L, ZEMAN S, ELBEIH A. Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives (PBXs)[J]. *Thermochimica acta*, 2012, 537: 1–12.
- [30] 牛昶尧. 粘结剂对HMX基PBX的性能影响研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.  
NIU Chang-yao. Influence of binder on properties of HMX-based PBX[D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [31] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [32] LV J, CHEN L, CHEN W, et al. Kinetic analysis and self-accelerating decomposition temperature (SADT) of dicumyl peroxide[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 571: 60–63.
- [33] FATHOLLAHI M, MOHAMMADI B, MOHAMMADI J. Kinetic investigation on thermal decomposition of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX) nanoparticles[J]. *Fuel*, 2013, 104: 95–100.
- [34] GUPTA S, GUPTA G K, MONDAL M K. Thermal degradation characteristics, kinetics, thermodynamic, and reaction mechanism analysis of pistachio shell pyrolysis for its bioenergy potential [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 12 (11): 4847–4861.
- [35] 尚超. 基于喷雾干燥技术的多级结构沸石微球的可控制备与形成机理探究[D]. 苏州: 苏州大学, 2020.  
SHANG Chao. Spray-drying-assisted assembly of hierarchical zeolite microspheres: study on controllable synthesis and formation mechanism[D]. Suzhou: Soochow University, 2020.
- [36] JIA X L, WANG J Y. Preparation and characterization of spherical submicron  $\epsilon$ -CL-20 via green mechanical demulsification [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37 (4): 475–483.
- [37] ZHANG S L, KOU K C, ZHANG J Q, et al. Compact energetic crystals@ urea-formaldehyde resin micro-composites with evident insensitivity [J]. *Composites Communications*, 2019, 15: 103–107.
- [38] ZELME S, GARNWEITNE G, BREINLINGER T, et al. Hierarchical structure formation of nano-particulate spray-dried composite aggregates[J]. *ACS nano*, 2015, 9(11): 10749–10757.
- [39] VEHRING R. Pharmaceutical particle engineering via spray drying[J]. *Pharmaceutical Research*, 2008, 25(5): 999–1022.

## Effect of Binders on Properties of FOX-7 based PBXs by Spray Drying

YANG Yue<sup>1</sup>, LI Xiao-dong<sup>2,3</sup>, DONG Zi-wen<sup>1</sup>, KONG Song<sup>1</sup>, WANG Jing-yu<sup>2,3</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, School of Safety Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China.; 2. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China.; 3. Shanxi Engineering Technology Research Center for Ultrafine Powder, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** To figure out the coating mechanism of polymer bonded explosives (PBXs) prepared by spray drying and the effects of binders types and contents on the performance of PBXs, refined 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) and FOX-7 based PBXs with different binder types and contents were prepared by spray drying at the presence of poly ester urethane elastomer (Estane 5703), fluororesin ( $F_{2314}$ ), fluorine rubber ( $F_{2602}$ ) and acrylic rubber (ACM) as binders, respectively. The surface morphology, crystalline states, thermal decomposition properties and impact sensitivity of the samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffractometer (XRD), differential scanning calorimeter (DSC) and impact sensitivity instrument, respectively. The results indicated that the crystalline state of the resulting samples was  $\alpha$ -type. The FOX-7 based PBXs composited by Estane 5703 had the best sphericity, surface smoothness and mechanical safety, while the apparent activation energy decreased by 10.61%. The PBXs composited by  $F_{2602}$  exhibits satisfactory thermal stability. Both binders can effectively reduce the impact sensitivity of FOX-7. When the compounded binders containing Estane 5703 and  $F_{2602}$  at the mass ratio of 4:1 content was 3%–5%, the surface of FOX-7-based PBXs particles is smooth and the adhesive effect is attractive. When the compounded binder content was 5%, the resulting FOX-7-based PBXs possess excellent safety performance. The compositing structure and desensitization mechanism of binders in PBXs obtained by spray drying were analyzed from the microscopic morphology of FOX-7 in molten state. And the comparative analysis of impact sensitivity, atomic ratio of surface elements and chemical state changes between refined FOX-7 and resulting PBXs was carried out to verify them.

**Key words:** 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7); polymer-bonded explosives (PBXs); compounded binders; spray drying

**CLC number:** TJ55; TQ560.1

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022261

**Grant support:** Scientific Research Project Funded by Ningbo University of Technology (No. 2130011540016) and Scientific Research Fund of Zhejiang Provincial Education Department (No. 2022KQ15)

(责编: 姜梅)