

PEDOT/RDX 复合粒子的制备与性能研究^{*}

时志权, 王 惠, 陆德炜

(上海航天化工应用研究所, 浙江 湖州 313000)

摘 要: 为改善含RDX复合固体推进剂的安全性能和力学性能, 采用化学包覆方法, 对RDX进行了聚3, 4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)包覆处理, 并对包覆前后的RDX进行SEM, FTIR, DTA, TGA, XPS和XRD分析表征。对包覆RDX的表面导电性能进行测试, 导电率达 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, 对包覆RDX的机械感度进行了测试, 撞击、摩擦感度得到显著降低。进一步对PEDOT/RDX和RDX的PET四组元推进剂进行了装药, 得出包覆后推进剂的拉伸性能比未包覆的有显著提高, 同时PEDOT包覆RDX后, 固体推进剂的能量没有损失。

关键词: RDX; 聚3, 4-乙烯二氧噻吩; 感度; 表面改性; 复合固体推进剂

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2017) 11-2628-06

DOI: 10.13675/j. cnki. tjjs. 2017. 11. 028

Study on Preparation and Properties of PEDOT/RDX Composite Particles

SHI Zhi-quan, WANG Hui, LU De-wei

(Shanghai Aerospace Chemical Engineering Institute, Huzhou 313000, China)

Abstract: To improve the safe and mechanical properties of composite solid propellant with RDX, chemical modification method was used to modify RDX with Poly (3, 4-ethylenedioxythiophenes). The microstructure and morphology of modified RDX and RDX were characterized by SEM, FTIR, DTA, TGA, XPS and XRD measurements. The surface conductivity of modified RDX had greatly increased to $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$. The impact sensitivity and friction sensitivity of modified RDX had greatly decreased. In addition, PET propellants with PEDOT/RDX and RDX were manufactured, and the tensile property of PET propellant with PEDOT/RDX was higher than that with RDX, and the energy had no decrease.

Key words: RDX; Poly (3,4-ethylenedioxythiophenes); Sensitivity; Surface modification; Composite solid propellant

1 引 言

黑索金RDX具有能量高、性能稳定、价格低等优点, 在复合固体推进剂中得到广泛的应用。为了提高能量, RDX在推进剂中所占的比例越来越高, 然而, 由于RDX具有高的撞击感度和摩擦感度, 且表面光滑, 难以键合, 所以RDX比例提高会导致推进剂机械感度升高和力学性能下降^[1,2]。研究表明, 对推进

剂的含能材料进行表面包覆, 是改善推进剂机械感度和力学性能的一种有效途径^[3,4]。对RDX进行表面包覆, 即是通过在其周围形成一层硬而韧的界面层来防止其与粘合剂之间发生“脱湿”现象, 进而降低感度和提高力学性能。许多材料可用于RDX的包覆改性, 包括石蜡^[5,6]、石墨^[7]、硬脂酸^[8]、聚合物^[9~12]以及钝感炸药^[13]等。

另外, 由于RDX为非导电材料, 电阻较大, 在摩

^{*} 收稿日期: 2016-07-13; 修订日期: 2016-10-13。

基金项目: 上海市自然科学基金 (14ZR1420500)。

作者简介: 时志权, 男, 博士, 高级工程师, 研究领域为推进剂原材料合成、表面包覆及其应用。E-mail: shizhi163@163.com

擦过程中很容易产生静电,静电积聚到一定程度后容易产生电火花,从而导致火灾甚至爆炸等严重事故的发生,这为 RDX 的使用带来了较大的安全隐患。聚 3,4-乙烯二氧噻吩(PEDOT)是德国 Bayer 公司首先报道的一种新型导电聚合物^[14],其主链具有较强的 π 共轭刚性结构,分子链规整,导电率高,稳定性好,电化学性能优异,因而受到众多国内外共轭导电高分子研究者的青睐。Stephen Fallis 等^[15]采用导电聚合物 PEDOT 对(双胺基四唑)四嗪(BTATZ)进行包覆改性,包覆后的 PEDOT-黏合剂-BTATZ 体系静电感度明显低于传统的石墨-黏合剂-BTATZ 体系,5%(质量分数,下同)PEDOT/95% BTATZ 体系的导电能力是 5%石墨/95%BTATZ 的 100 倍,而采用聚噻吩对 BTATZ 进行包覆改性,使其首次通过了美国海军静电感度测试。

本文通过化学包覆改性方法将 PEDOT 包覆 RDX,并将包覆后的 RDX 进行 SEM,FTIR,DTA,TGA,XPS 和 XRD 测试分析,得出 PEDOT 成功包覆于 RDX 表面,包覆后 RDX 的表面粗糙,表面导电性能得到明显改善,撞击感度和摩擦感度得到显著降低,将 PEDOT/RDX 应用于 PET 四组元复合固体推进剂中,推进剂的力学性能得到了显著的提高。

2 实验

2.1 原材料

RDX,江苏红光化工有限公司;3,4-乙烯二氧噻吩(EDOT),分析纯,上海晶纯试剂有限公司;无水三氯化铁,分析纯,上海晶纯试剂有限公司;过硫酸铵、丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;PET 胶和 A3 增塑剂,工业级,黎明化工研究院。

2.2 仪器与表征

扫描电镜分析(SEM):S-4800 型扫描电镜,日本 HITACHI 公司。

红外分析(FTIR):Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司。

热分析(DTA/TGA):DTA-60 差示扫描量热仪,日本 Shimadzu 公司。升温速率 10℃/min。

X 射线光电子能谱分析(XPS):PHI5300X 型 X 射线光电子能谱,美国 ELMER 公司。

X 射线衍射分析(XRD):D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司,Cu K α 靶线。

导电率测试:采用红外压片机,试样在 5MPa 压力下冷压成型,用剪刀将圆片型试样剪成矩形,将两根银丝缠绕在试样上,用万用表测出电阻,用千分尺

分别读出试样的长、宽及厚,根据 $R=\rho L/S$ 可以求得电导率 δ ,其中 R 为材料的电阻, L 为样品的长度, S 为样品的横截面积(通过样品的宽乘厚即可得到), ρ 为电阻率,是电导率 δ 的倒数。

撞击感度测定:采用 GJB770A-97 方法 601.1,落锤重 2kg,落高 50cm,药量 30mg,撞击感度用爆炸率 P_1 表示;摩擦感度测定:采用 GJB770A-97 方法 602.1。表压 3.92MPa,摆角 90°,药量 20mg,摩擦感度用爆炸率 P_2 表示。

力学性能测试:WD-4005 型电子万能测试机。按 GJB770B-2005 方法进行测试。

Φ 118 标准发动机试验:按标准 GJB 96A-2001 进行测试。

2.3 PEDOT/RDX 的制备

将 RDX 置于装有蒸馏水的三口烧瓶中,常温搅拌 1h 后,形成 RDX 的悬浮液,称取 RDX 质量 3%的 3,4-乙烯二氧噻吩加入到三口烧瓶中,继续常温搅拌 1h 后,再加入一定量过硫酸铵和三氯化铁,继续搅拌 8h 后,抽滤,用蒸馏水重复洗涤样品多次,最后于 50℃的水浴烘箱中烘干至恒重,得到 PEDOT/RDX 样品。

3 结果与讨论

3.1 形貌及导电性分析

对 RDX, PEDOT/RDX 样品进行 SEM 测试,测试结果如图 1 所示。未包覆 RDX 为椭球和类球形的颗粒,表面光滑,且颜色发亮, PEDOT/RDX 粉末表面粗糙,颜色发暗,有明显的包覆层存在。包覆的 RDX 为无规颗粒,与 RDX 原样相比,粒径比 RDX 原样大, D_{50} 从 40.9 μm 增加到 50.7 μm 。粒径分布宽,同时密度降低,包覆后 RDX 密度从 1.803g/cm³ 降至 1.781g/cm³。从改性前后粉末外观来看, RDX 原样为白色粉末,

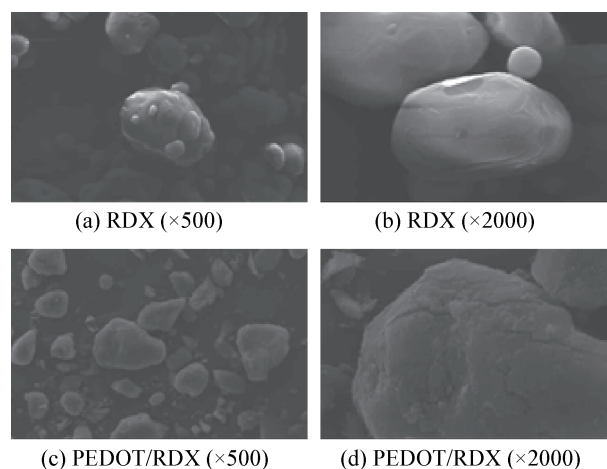


Fig. 1 SEM microphotographs of RDX and PEDOT/RDX

PEDOT/RDX样品为黑色粉末。综上所述,PEDOT已经成功包覆到RDX的表面。

RDX为不导电材料,在使用过程中发现“静电吸附”现象严重,大量的颗粒吸附到塑料容器和玻璃器皿的表面上,而对于包覆材料PEDOT/RDX,该现象消除,测试结果表明,PEDOT/RDX的导电率为 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,由此可见,PEDOT对RDX的包覆可以有效消除RDX表面产生的“静电吸附”现象。RDX表面的导电性能有利于提高RDX的储存及使用安全性。

3.2 FTIR分析

图2为RDX,PEDOT/RDX的红外谱图。在未改性RDX红外谱图中, 1532 cm^{-1} 为RDX晶体中 $-\text{NO}_2$ 基团的非对称伸缩振动的吸收峰, 920 cm^{-1} 为RDX骨架环的伸展振动峰, 1266 cm^{-1} 为RDX的 $\text{N}-\text{N}$ 键有关的谱峰^[16]。与未改性RDX红外谱图相比,PEDOT/RDX的红外谱图在 1146.53 cm^{-1} , 983.49 cm^{-1} 处多出两个峰, 1146.53 cm^{-1} 为PEDOT中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的振动吸收峰, 983.49 cm^{-1} 处的峰为噻吩环中 $\text{C}-\text{S}$ 键的伸缩振动峰^[17],所以从RDX和PEDOT/RDX的红外谱图对比可知,PEDOT已经成功包覆到RDX表面上。由于PEDOT的包覆量较少,这两个峰强度较弱。

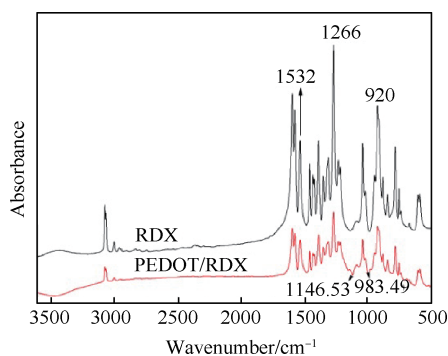


Fig. 2 FTIR spectrums of RDX and PEDOT/RDX

3.3 DTA和TGA分析

采用DTA对样品进行热分析,如图3所示。未包覆RDX样品首先在 207°C 左右开始熔化吸热,随着温度的升高, 232°C 左右出现一个大的放热峰,表明RDX全部熔化,转变为液态,并发生强烈的热分解。当RDX被PEDOT包覆后,熔化吸热变化不大,但分解放热加大,这是由于PEDOT的分解放热峰在 220°C 左右^[17]与RDX分解放热叠加导致放热量增加,再次证明RDX表面上成功包覆了PEDOT。

采用TGA对RDX表面包覆前后进行分析(如图3),RDX在 172°C 左右开始失重,随着温度的升高,在 245°C 左右失重达到平衡,随着温度的继续升高,达到

400°C 时失重几乎没有变化,这表明RDX和PEDOT在 245°C 全部分解,残留物几乎为零。

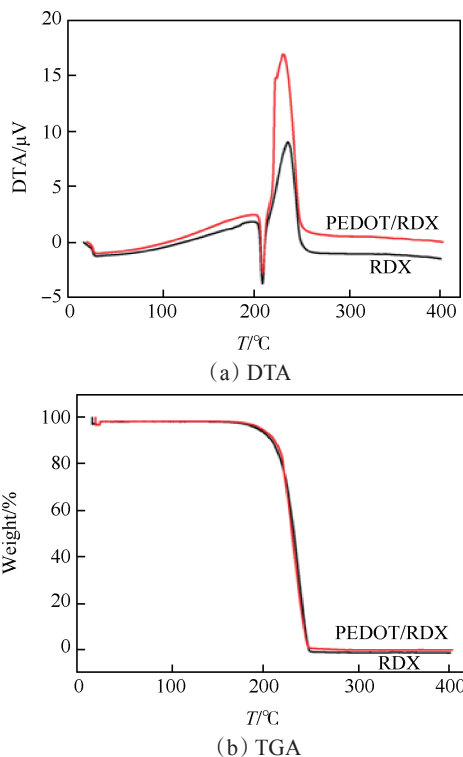


Fig. 3 DTA and TGA of PEDOT/RDX and RDX

3.4 XPS分析

固体填料表面包覆的研究方法很多,其中,XPS技术可为界面作用研究提供重要信息。RDX以及PEDOT/RDX的XPS如图4所示。

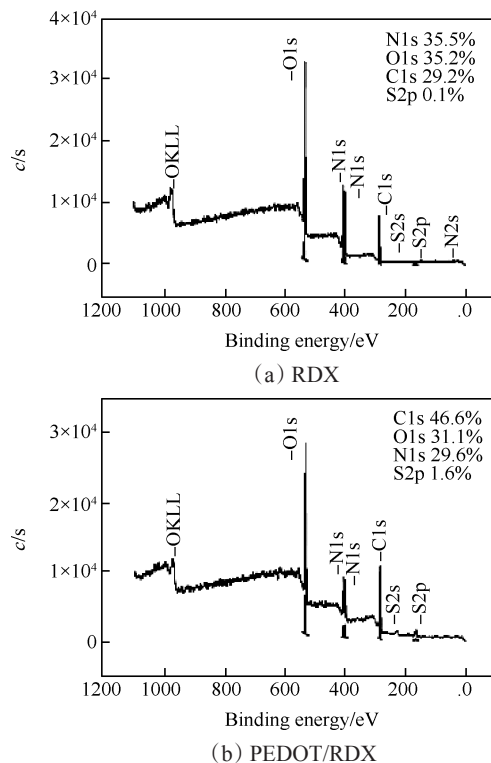


Fig. 4 XPS spectrums of RDX and PEDOT/RDX

对 XPS 谱图进行处理后,可得各样品表面部分元素的原子质量百分数,由样品表面的 N 原子质量百分数进而计算包覆度 R ,XPS 测试结果见表 1。

Table 1 Mass ratios of elements on RDX and PEDOT/RDX

Sample	Mass ratio/%			
	C1s	O1s	N1s	S2p
RDX	29.2	35.2	35.5	0.1
PEDOT/RDX	46.6	31.1	20.6	1.6

计算包覆度 R 的公式为

$$N_{\text{RDX}}(1 - R) + N_{\text{PEDOT}}R = N_{\text{sam}}$$

式中 N_{RDX} 为 RDX 的表面含氮百分数,表 1 表明其测定值为 35.5%; N_{PEDOT} 为 PEDOT 分子的 N 原子的百分含量,通过分子式分别算出它的值。由于 PEDOT 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$,其中不含 N 元素,故 N_{PEDOT} 为零, N_{sam} 为 PEDOT 包覆 RDX 后粘附在 RDX 样品表面的 N 原子的百分含量,等于 XPS 谱图中 $\text{N}_{1\text{s}}$ 峰面积所占的百分数。则 $35.5\%(1 - R) = 20.6\%$,得出包覆度 R 为 42%。实验与计算结果表明当采用 3%PEDOT 包覆量时,PEDOT 对 RDX 包覆度为 42%。

3.5 XRD 分析

将 RDX, PEDOT/RDX 进行 X 射线衍射图 (XRD) 分析,如图 5 所示。

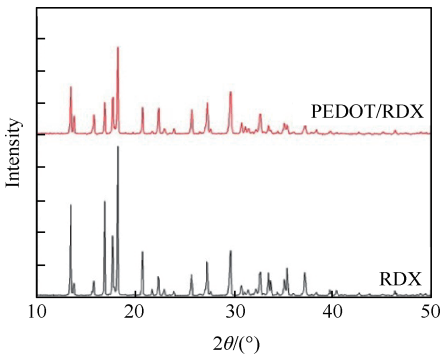


Fig. 5 XRD spectra of PEDOT/RDX and RDX

将图 5 中的 XRD 图谱与 PDF 卡上的标准数据 (46-1606) 对比可知,该物质为 RDX 晶体。从 PEDOT/RDX 的 XRD 谱图可知,通过对 RDX 的包覆并没有改变 RDX 的晶型。由于包覆的原因,使得 RDX 的部分特征衍射峰被包覆物所掩盖,PEDOT/RDX 的结晶峰强度明显低于 RDX 原样。

3.6 感度、力学性能及能量测试

将 RDX 和 PEDOT/RDX 进行机械感度测试,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,PEDOT 包覆 RDX 后,撞击感度由包覆前的 20% 降低到 0%,摩擦感度由包覆前的

80% 降低到 40%。由此可以得出,PEDOT 包覆 RDX 后,降低了 RDX 的机械感度,提高了 RDX 的使用安全性。

将 RDX 和 PEDOT/RDX 用于制备复合固体推进剂,其配方组成见表 3。

Table 2 Mechanical sensitivity of RDX and PEDOT/RDX

Item	Impact sensitivity P_1 /%	Friction sensitivity P_2 /%
RDX	20	80
PEDOT/RDX	0	40

Table 3 Formulation of composite solid propellant with RDX

Sample	PET	AP	RDX	A3	Al
Mass ratio/%	6	47	15	13	19

推进剂配方中,RDX 含量为 15%,固含量为 81%。复合固体推进剂的力学性能如表 4 所示。从表 4 可以看出,PEDOT/RDX 复合固体推进剂的力学性能显著优于未改性 RDX 的复合固体推进剂。70℃ 下未改性 RDX 复合固体推进剂的抗拉强度为 464kPa,断裂伸长率为 73.1%,PEDOT 改性 RDX 后复合固体推进剂的抗拉强度提高到 505kPa,断裂伸长率提高到 79.3%,同时 20℃ 和 -40℃ 下,PEDOT 改性 RDX 后复合固体推进剂的抗拉强度分别从 1.027MPa,2.889MPa 提高到 1.330MPa,3.555MPa。

Table 4 Mechanical properties of composite solid propellant

Sample	70℃		20℃		-40℃	
	σ_m /kPa	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_b /%
RDX	464	73.1	1.027	91.4	2.889	79.8
PEDOT/RDX	505	79.3	1.330	102.4	3.555	81.1

σ_m (maximum tensile strength); ε_b (elongation at break)

从图 6 复合固体推进剂的拉伸曲线可以看出,PEDOT/RDX 推进剂的高低常三个温度下的拉伸性能都高于未改性 RDX 的推进剂力学性能,说明 PEDOT 包覆改性 RDX 后,使得 PEDOT 与 RDX 之间,RDX 与粘结剂之间产生相互作用,发生吸附,使 RDX 与粘结剂界面间的应力得以释放,因此推进剂的力学性能得到明显的提高。

以表 3 配方制备出的复合固体推进剂进行 $\Phi 118$ 标准发动机的标准状态下 (7MPa) 比冲测定,压强、推力-时间曲线如图 7 所示。

对图 7 中的压强、推力-时间曲线数据进行处理,

得到 7MPa 下,含 PEDOT/RDX 的推进剂的比冲为 2411 N·s/kg,含未改性 RDX 的推进剂的比冲为 2413 N·s/kg,RDX 包覆前后推进剂的比冲变化很小,可见 PEDOT 包覆 RDX 后并不影响其能量的释放。

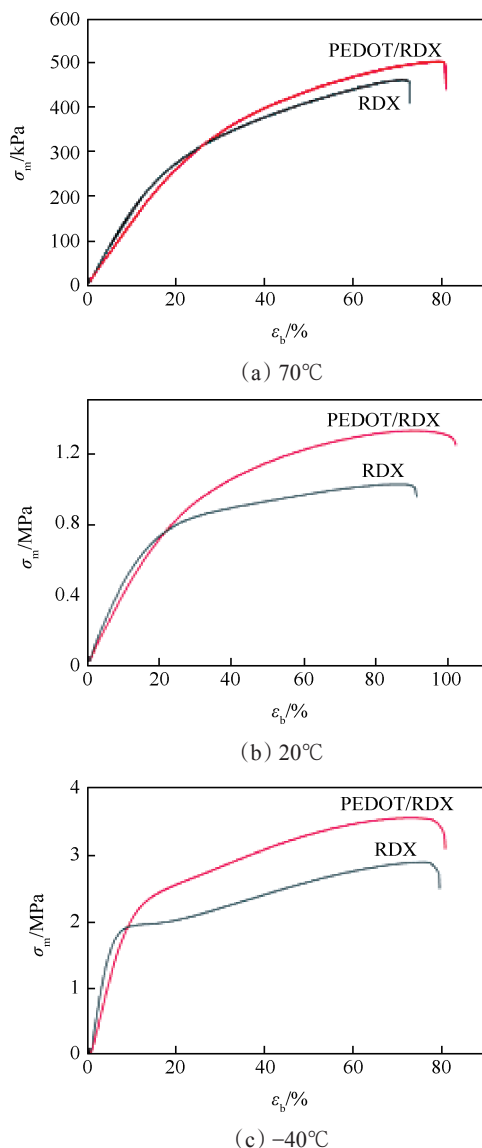
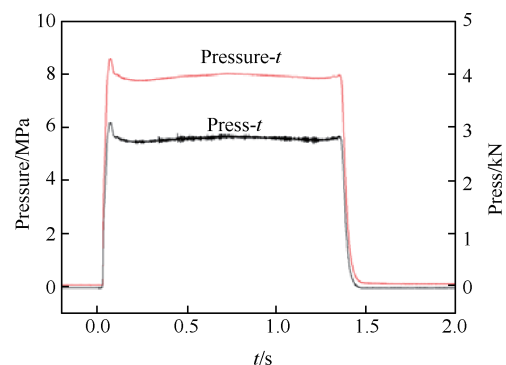
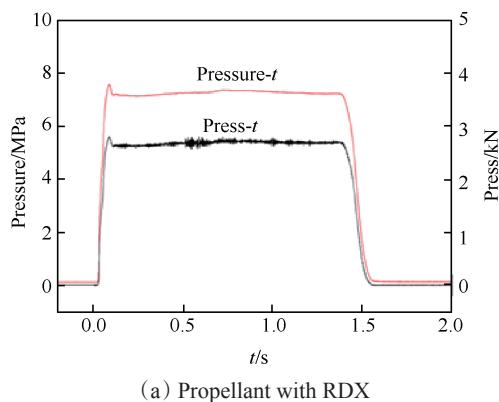


Fig. 6 Tensile curves of composite solid propellants with PEDOT/RDX and RDX



(b) Propellant with PEDOT/RDX

Fig. 7 Pressure- t and Press- t curves of composite solid propellant with RDX and PEDOT/RDX

4 结论

通过本文研究,得到以下结论:

(1)采用化学包覆方法对 RDX 进行 PEDOT 包覆改性,通过 SEM, FTIR, DTA, TGA 和 XRD 分析得出 PEDOT 已经成功包覆到 RDX 的表面。通过 XPS 谱图计算出 3%PEDOT 对 RDX 的包覆度为 42%。

(2)PEDOT 包覆 RDX 后,RDX 的导电率为 5×10^{-5} S/cm,说明包覆可以有效消除 RDX 表面产生的“静电吸附”现象。

(3)PEDOT 包覆 RDX 后,机械感度显著低于 RDX,PEDOT/RDX 复合固体推进剂的力学性能显著高于 RDX 体系,同时,PEDOT 对 RDX 包覆后不降低其复合固体推进剂的能量。

参考文献:

- [1] 刘波,刘少武,张远波,等.RDX 降感技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(1): 67-70.
- [2] 安崇伟,宋小兰,王毅,等. 硝胺类炸药颗粒表面包覆的研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 188-192.
- [3] Oberth A E, Bruenner R S. Binder Filler Interaction and Propellant Mechanical Properties [J]. *Transaction of Society of Theology*, 1965, 9(6): 165-171.
- [4] Somoza. Process for Reducing Sensitivity in Explosives [P]. US: P5279492, 1994.
- [5] Bowers R C, Romans J B, Zisman W A. Mechanisms Involved in Impact Sensitivity and Desensitization of RDX [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1973, 12(1): 2-13.
- [6] Singh Sanjev K, Samuels Philip, Capellos Christos, et al. Process for Crystalline Explosives Containing Halogenated Wax Binders[P]. US: P8216404, 2012-07-10.
- [7] Manning T G, Strauss B. Reduction of Energetic Filler

- Sensitivity in Propellants through Coating [P]. US: P6524706, 2003.
- [8] 李 丹, 王晶禹, 姜夏冰, 等. 硬脂酸包覆超细 RDX 及其撞击感度[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 40-43.
- [9] 陆 铭, 陈 煜, 罗运军, 等. 水性聚氨酯乳液的制备及其包覆 RDX 的研究[J]. 推进技术, 2005, 26(1): 89-92. (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] 李 宁, 肖乐勤, 营晓霞, 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.
- [11] 吴文辉, 黎玉钦, 张 聪, 等. 中性聚合物键合剂对硝胺推进剂中相界面的作用[J]. 推进技术, 2001, 22(4): 337-340. (WU Wen-hui, LI Yu-qin, ZHANG Cong, et al. Interfacial Reinforcement of Neutral Polymeric Bonding Agents (NPBA) in Nitramine Propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22(4): 337-340.)
- [12] Kim C S. Development of Neutral Polymeric Bonding Agent for Propellants with Polar Composites Filled with Organic Nitramine Crystals[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17(1): 38-42.
- [13] 陆 明, 周新利. RDX 的 TNT 包覆钝感研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 16-18.
- [14] Corradi R, Armes S P. Chemical Synthesis of Poly (3, 4- Ethylenedioxy- Thiophene) [J]. *Synthetic Metals*, 1997, 84(1-3): 453-454.
- [15] Fallis Stephen, Irvin Jennifer A. Electrostatic Charge Dissipation Compositions Including Energetic Particles [P]. US: P7931762, 2011-04-26.
- [16] 李江存, 焦清介, 任 慧, 等. 不同键合剂与 RDX 表界面作用[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 274-277.
- [17] Choi J W, Han M G, Kim S Y, et al. Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene) Nanoparticles Prepared in Aqueous DBSA Solutions[J]. *Synthetic Metals*, 2004, 141(3): 293-299.

(编辑:梅 瑛)