

文章编号: 1006-9941(2015)06-0606-04

多孔网状 HMX 的制备与表征

陈 娅, 徐瑞娟, 刘 渝, 张 祺, 郝世龙, 李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 将奥克托今(HMX)溶于二甲基亚砜(DMSO)中,获得 HMX/DMSO 络合物晶体,再将其分别加入蒸馏水和含聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的溶液中,制备了 A 类多孔网状 HMX(PHMX-A)和 B 类多孔网状 HMX(PHMX-B)。用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线粉末衍射仪(XRD)、压汞分析及 TG-DSC 热分析仪对多孔网状 HMX 进行了表征。结果表明:多孔网状 HMX 由众多的孔和均匀连续的骨架构成,具有高的比表面积和孔隙率。PHMX-A 全部为 β 型晶体,其比表面积为 $5.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 501 nm,孔隙率为 56.1%;而 PHMX-B 有 80% 为 β 型晶体,含少量的 γ 型晶体,其比表面积为 $19.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 75 nm,孔隙率为 37.2%。与 HMX 原料相比,PHMX-A 和 PHMX-B 的相转变温度分别提前了 $2.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $17.5 \text{ }^\circ\text{C}$,其热分解温度分别提前了 $0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1.3 \text{ }^\circ\text{C}$,而其热失重开始温度分别提前了 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $14 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 奥克托今(HMX); 二甲基亚砜(DMSO); 多孔网状; 比表面积; 孔隙率

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.018

1 引 言

随着武器弹药的发展,冲击片雷管向性能更好、体积更小、能长期储存的方向发展,这要求所用的含能材料具有更高的性能,如对高压短脉冲更低的起爆阈值、能量输出更大等特点。现用较多的始发药,如斯蒂芬酸铅、新型起爆药高氯酸三碳酰肼合锌(GTX)及复配方的药剂^[1-2]很难满足这一要求。新开发的六硝基芪(HNS)、三氨基三硝基苯(TATB)等^[3-4]的综合性能优于现用始发药,但还存在起爆阈值高、输出能量较低等问题。欲降低含能材料的起爆阈值,除降低始发药的粒度和提高其比表面积外,合理控制其微结构也是一条有效途径^[5-7]。

目前,国内外研究者在含能材料的多孔微结构控制方面开展了一些研究。Zhang 等^[8]采用重结晶方法将极稀的 HMX 丙酮溶液滴入有机非溶剂中,获得了多孔网状 HMX,拥有 β 和 γ 两种晶型。Huang 等^[9]采用喷雾冷冻干燥法将极稀的 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烷(FOX-7)水溶液喷向液氮中,冷冻干燥后获得

准三维网状的 FOX-7 样品,而当溶液浓度增大时,几乎得不到网状微结构,只形成颗粒状样品。聂福德和张娟等^[10-11]采用溶胶-凝胶法获得了多孔含纳米粒子的 HMX 和黑索今(RDX)复合材料,具有非含能骨架及含能粒子填充的孔。这些制备方法在多孔网状微结构的控制方面取得了一些成效,然而其制备浓度低、制备量有限,制备技术还不成熟。

除上述方法外,多孔微结构的制备方法还有电化学腐蚀法^[12]、模板高温烧结法^[13]、发泡高温烧结法^[14]等,但对于热敏感的含能材料都不适合。根据高聚物的孔形成机制,其骨架可以由共价键形成,也可以由分子间的氢键、配位键、疏水聚集、范德华力结合等方式形成。对于含能材料来说,由于分子化学活性点少,不可能用光、热或催化等方式引发交联结构。通过缩小分子或颗粒之间的距离,以氢键、疏水聚集或范德华力结合等物理方式形成含能骨架的可行性更大。

由于 HMX 与 DMSO 可形成弱相互作用的络合物晶体^[15],本研究在 HMX 分子中嵌入 DMSO 分子,利用 DMSO 分子的强吸水性,用水置换 DMSO 分子,而 HMX 在水中的溶解度非常小而被快速游离出,以无序自由组合方式形成絮状沉淀,形成多孔网状 HMX。通过表面活性剂的弱相互作用调控 HMX 分子的自由组合程度,以调节网孔的形成,并成功获得了多孔网状 HMX,初步研究了其形貌、晶型、孔结构和热性能。

收稿日期: 2014-09-03; 修回日期: 2015-01-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11372290); 院重大基金资助项目(2012A0302013)

作者简介: 陈娅(1975-),女,副研究员,主要从事含能材料的制备与表征研究。e-mail: girl13086401527@163.com

通信联系人: 李金山(1968-),男,研究员,主要从事含能材料的制备与表征研究。e-mail: ljs915@263.net

2 实验

2.1 试样及仪器

HMX 原料, β 型, 颗粒状, 平均粒径 $5 \mu\text{m}$, 银光化工集团; DMSO, 分析纯, 成都联合化工试剂研究所; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 型号 K30, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 蒸馏水, 自制, 一次蒸馏。

日本 Hitachi 公司的 TM-1000 电子显微镜; 德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪; 美国 Micromeritics 公司的 AutoPore 9500 型压汞仪; $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、3 h 下真空预处理样品; 美国 Quantachrome 公司的 NOVA 2000 型比表面积吸附仪, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、3 h 下预处理样品; 德国 Netzsch STA 449C 型 TG-DSC 热分析仪, 升温速率为 $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 制备方法

将 7.5 g HMX 缓慢加入 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌下的 10.0 g DMSO 中, 待完全溶解后趁热过滤杂质, 自然冷却至室温, 形成过饱和溶液并结晶, 获得透明的 HMX/DMSO 络合物晶体。

将 1.0 g HMX/DMSO 络合物晶体加入 10.1 g 蒸馏水中, 快速搅拌, HMX/DMSO 络合物晶体迅速吸水膨胀, HMX 与 DMSO 的弱相互作用受到破坏而瓦解, HMX 分子无序自由组合, 形成絮状沉淀, 过滤干燥, 即获得 PHMX-A。

用蒸馏水配置含 PVP 表面活性剂的溶液, 使其质量浓度在 $0.01\% \sim 1.0\%$ 之间, 将 1.0 g HMX/DMSO 络合物晶体加入 15.0 g 上述溶液中, 形成絮状沉淀, 过滤干燥, 即获得 PHMX-B。

3 结果与讨论

3.1 形貌表征

PHMX-A、PHMX-B 及 HMX 原料的 SEM 照片如图 1 所示。

由图 1 可知, 多孔网状 HMX 的颗粒宏观尺寸大于 $50 \mu\text{m}$, 颗粒内均匀分布着无数小孔。PHMX-A 的孔洞大而稀疏, 网孔骨架相对较薄, PHMX-B 的孔洞小而密集, 网孔骨架相对较厚。

3.2 晶型分析

PHMX-A、PHMX-B 及 β -HMX、 γ -HMX 的 XRD 图谱如图 2 所示。

由图 2 可知, 制备的 PHMX-A 与 β -HMX 的谱图完全相同, 说明 PHMX-A 全部为 β 型晶体。而 PHMX-B

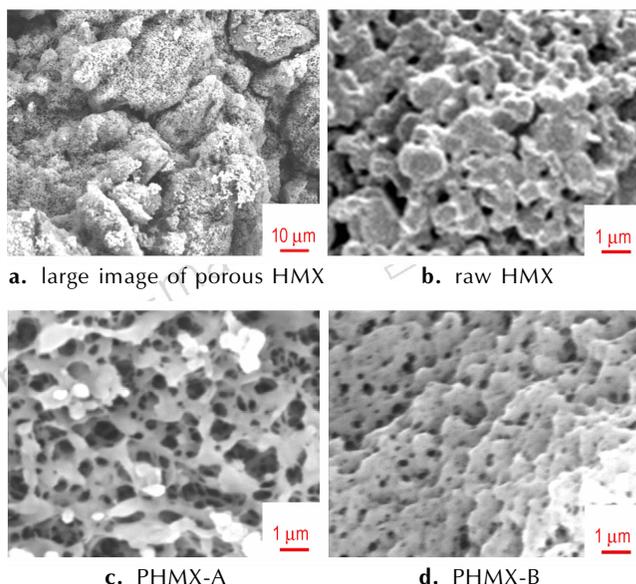


图 1 不同 HMX 的 SEM 图片

Fig. 1 SEM image of porous and raw HMX

的谱图中, 除包含 β 型晶体的所有特征峰外, 还在 14° 处包含非常明显的 γ 型晶体特征峰, 说明 PHMX-B 并非纯的 β 型晶体, 还含有一定量的 γ 型晶体。经 PHMX-B 不同晶型的组分计算可知, β 型晶体占 80% 以上, 这与文献[8]报导结果一致。

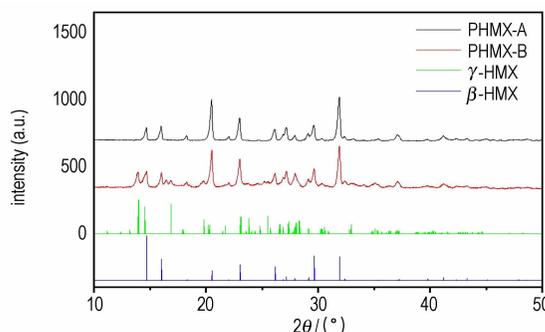


图 2 多孔网状 HMX 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of porous HMX

3.3 孔结构分析

将 PHMX-A 和 PHMX-B 在真空烘箱中处理后, 采用压汞法测试, 其比表面积、孔径、孔分布和孔隙率等结果如表 1 和图 3 所示。HMX 原料采用 NOVA 2000 型比表面积氮气吸附仪分析, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, 制备所得的多孔网状 HMX 的比表面积和孔隙率都比较高, 而 HMX 原料的比表面积较低。对 PHMX-A 和 PHMX-B 来说, 其比表面积、平均孔径及孔隙率有较大差异, 这是由制备工艺引起的。

同时也说明,可以通过制备工艺条件的改变实现多孔网状 HMX 的孔结构调控。由图 3 可知,多孔网状 HMX 的孔分布都相对集中,呈单峰分布。

表 1 不同 HMX 的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of porous and raw HMX

sample	specific surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	mean pore size /nm	porosity /%
PHMX-A	5.3	501	56.1
PHMX-B	19.0	75	37.2
raw HMX	0.8	/	/

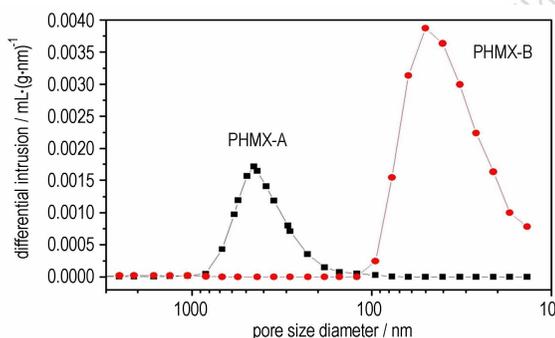


图 3 多孔网状 HMX 的孔分布曲线

Fig. 3 Pore distribution curves of porous HMX

3.4 热性能表征

PHMX-A、PHMX-B 及 HMX 原料的 DSC 曲线和 TG 曲线如图 4 和图 5 所示。

由图 4 可知, PHMX-A 和 PHMX-B 的相转变温度分别比 HMX 原料提前了 2.8 °C 和 17.5 °C, 其热分解温度分别提前了 0.3 °C 和 1.3 °C。由图 5 可知, PHMX-A 和 PHMX-B 的热失重开始温度比 HMX 原料分别提前了 4 °C 和 14 °C。这可能是因为 HMX 原料经过多孔化处理后, 比表面积增加, 表面活性原子增多, 表面活化能降低。这与准三维网状 FOX-7 的热行为规律一致^[9]。

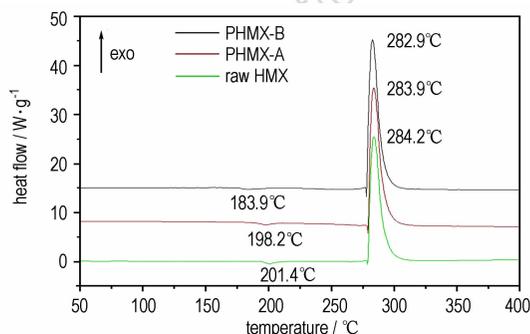


图 4 多孔网状 HMX 及 HMX 原料的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of porous and raw HMX

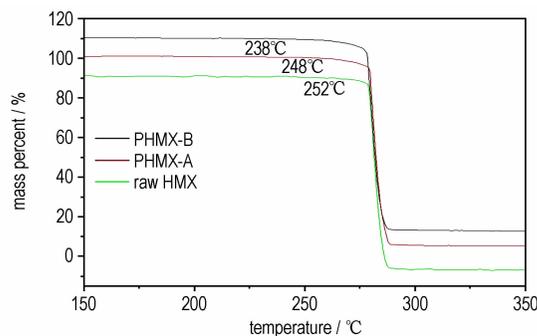


图 5 多孔网状 HMX 及 HMX 原料的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of porous and raw HMX

4 结论

(1) 通过将 HMX 转化为络合物再去溶剂的方法, 获得了由众多的孔和均匀连续的骨架构成的多孔网状 HMX, 且通过工艺调节, 获得具有明显差异的 PHMX-A 和 PHMX-B 产品。

(2) 孔结构研究发现, PHMX-A 为 β 型晶体, 孔大壁厚, 平均孔径 501 nm, 孔隙率 56.1%; 而 PHMX-B 有 80% 以上为 β 型晶体, 孔小壁厚, 平均孔径为 75 nm, 孔隙率 37.2%。热性能对比发现, PHMX-A 和 PHMX-B 的相转变温度分别比 HMX 原料提前了 2.8 °C 和 17.5 °C, 其热分解温度分别比 HMX 原料提前了 0.3 °C 和 1.3 °C, 其热失重开始温度分别比 HMX 原料提前了 4 °C 和 14 °C。

参考文献:

- [1] Smirnov A V, Ilyushin M A, Tselinskii I V. Synthesis of cobalt ammine complexes as explosives for safe priming charges [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, 77(5): 794-796.
- [2] Fisher N, Huell K, Klapötke T M, et al. 5,5'-Azoxytetrazolates-a new nitrogen-rich dianion and its comparison to 5,5'-azotetrazolate [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41: 11201-11211.
- [3] 王晶禹, 黄浩, 王培勇, 等. 高纯纳米 HNS 的制备与表征 [J]. *含能材料*, 2008, 16(3): 258-261.
WANG Jing-yu, HUANG Hao, WANG Pei-yong, et al. Preparation and characterization of high purity nano HNS [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 258-261.
- [4] Yang G C, Nie F D, Huang H. Preparation and characterization of nano-TATB explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 390-394.
- [5] Xu A G, Zhang G C, Zhang P, et al. Dynamics and thermodynamics of porous HMX-like material under shock [J]. *Commun Theor Phys (Beijing, China)*, 2009, 52: 901-908.
- [6] 谯志强, 聂福德, 杨光成, 等. 纳米 TATB 微结构与复合物冲击起爆域值间的关系 [J]. *爆炸与冲击*, 2010, 30(1): 75-79.
QIAO Zhi-qiang, NIE Fu-de, YANG Guang-cheng, et al. Rela-

- tionship of between microstructures of nano-TATB and shock initiation thresholds of its composites [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2010, 30(1): 75–79.
- [7] Armstrong R W, Ammon H L, Elban W L, et al. Investigation of hot spot characteristics on energetic crystals[J]. *Thermochemic Acta*, 2002, 384(1–2): 303–313.
- [8] Zhang Y X, Liu D B and Lv C X. Preparation and characterization of Reticular nano-HMX [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 438–441.
- [9] Huang B, Qiao Z Q, Nie F D, et al. Fabrication of FOX-7 quasi-three dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 184: 561–566.
- [10] Nie F D, Zhang J, Guo Q X, et al. Sol-gel synthesis of nano-composite crystalline HMX/AP coated by resorcinol-formaldehyde[J]. *J Phys Chem Solids*, 2009, 71: 109–113.
- [11] 张娟, 杨光成, 聂福德. RDX/RF 纳米复合含能微球的乳液溶胶-凝胶制备[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 643–647.
- ZHANG Juan, YANG Guang-cheng, NIE Fu-de. Preparation of RDX/RF nanocomposite energetic particle by emulsion-sol-gel technique[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 643–647.
- [12] 眭俊. 多孔硅的电化学制备及其性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2013.
- KUI Jun. Electrochemistry preparation and performance of porous silicon [D]. Nan Chang: Nanchang Hangkong University, 2013.
- [13] Vu A, Li X Y, Phillips J, et al. Three-dimensionally ordered mesoporous (3Dom) carbon materials as electrodes for electrochemical double-Layer capacitors with ionic liquid electrolytes [J]. *Chem Mater*, 2013, 25: 4137–414.
- [14] He X, Zhou X G, Su B. 3D interconnective porous alumina ceramics via direct protein foaming [J]. *Mater Lett*, 2009, 83(11): 830–832.
- [15] 曹欣茂, 李福平. 奥克托今高能炸药及其应用[M]. 北京: 农村读物出版社, 1993.
- CHAO Xin-mao, LI Fu-ping. Octogen and its application [M]. Beijing: Rural books publishing house, 1993.

Preparation and Characterization of Porous Reticular HMX

CHEN Ya, XU Rui-juan, LIU Yu, ZHANG Qi, HAO Shi-long, LI Jing-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Two types of porous reticular HMX, PHMX-A and PHMX-B, were prepared by adding octogen (HMX) / dimethylsulfoxide (DMSO) complex, which was obtained by mixing HMX and DMSO, into pure distilled water or the solution containing polyvinyl pyrrolidone. Their structures were characterized by scanning electron microscope, X-Ray diffraction, mercury pressure method and thermogravimetry-differential scanning calorimetry. Results show that both porous reticular HMXs are consist of homogeneous continuous skeleton and many pores, and have high specific surface area and porosity. PHMX-A is absolutely β -type crystal, while PHMX-B contains a little γ -type crystal. The SSAs for PHMX-A and PHMX-B are $5.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $19.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the mean pore diameters are 501 nm and 75 nm, and the porosities are 56.1% and 37.2%, respectively. The phase inversion temperature, thermal decomposition temperature and initial decomposition temperatures for PHMX-A and PHMX-B compared with those of raw HMX, are all advanced by 2.8 °C and 17.5 °C, 0.3 °C and 1.3 °C, 4 °C and 14 °C, respectively.

Key words: octogen (HMX); dimethylsulfoxide (DMSO); porous reticular; specific surface area; porosity

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.06.018