

文章编号: 1006-9941(2006)04-0268-04

溶胶凝胶法制备 RDX/RF 纳米复合含能材料

郭秋霞^{1,2}, 聂福德², 杨光成², 李金山², 楚士晋^{1,2}

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以间苯二酚和甲醛为原料, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂, 采用溶胶凝胶法, 通过 RDX 在间苯二酚-甲醛树脂 (RF) 形成的纳米网格中结晶, 制备了 RDX/RF 纳米复合含能材料。用原子力显微镜 (AFM), 扫描电子显微镜 (SEM), X 射线粉末衍射仪 (XRD), BET 比表面积分析仪对其结构进行了表征。结果表明, RF 凝胶网格尺寸在几个纳米到几十个纳米之间, RDX/RF 凝胶中的 RDX 晶粒大小平均为 38 nm。空白 RF 气凝胶的比表面积达 $551.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 炸药填充后样品比表面积为 $142.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。与同组分的机械混合物相比, RDX/RF 复合物的热分解峰提前约 25 °C, 机械感度有所降低。

关键词: 有机化学; 纳米复合含能材料; 溶胶凝胶法; RDX; 间苯二酚-甲醛树脂

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引 言

复合含能材料的能量特性不仅与配方的组成、原材料的能量有关, 还与能量的释放速率有关。因此如何提高复合含能材料体系的能量释放速率是非常重要的。纳米复合含能材料因其各组分之间充分接触, 大幅提高各组分的反应速率, 能够提高能量利用率, 因此纳米复合含能材料的研究近年已成为研究热点。

溶胶凝胶法是制备纳米复合含能材料方法之一, 具有操作简单, 仪器设备要求不高, 凝胶结构一致性好的优势^[1]。凝胶骨架的胶质粒子和其形成的孔隙都在纳米尺度范围内, 保证填充在孔隙内的组分具有纳米尺寸结构和组分间的充分接触; 同时, 凝胶过程温度低和低温干燥可防止含能材料分子的分解, 有效保证含能材料处理过程的安全性。近几年, LLNL 实验室对溶胶-凝胶法制备纳米复合含能材料进行了较多研究, 制备了多个体系的复合含能材料, 如以金属氧化物为骨架、较活泼的金属单质为填充材料的纳米复合

铝热剂, 炸药/ SiO_2 、AP/间苯二酚-甲醛树脂 (RF) 等复合材料^[2-4]。本实验利用间苯二酚-甲醛树脂 (RF) 溶胶在 RDX 溶液中凝胶化, 一步法制备了 RDX/RF 纳米复合含能材料。

2 实验原理

间苯二酚和甲醛 (摩尔比 1 : 2) 溶解在 RDX 溶液中, 在碱催化下迅速发生亲电取代反应, 如图 1 所示, 生成大量的羟甲基取代物, 进而缩合成 3 ~ 10 nm 的聚合簇, 这些 RF 聚合簇含有表面官能团, 在老化过程中进一步交联成网状体型缩聚物即 RF 凝胶^[5]。炸药溶液填充在凝胶的网孔中, 用非溶剂置换凝胶内炸药的溶剂, 当非溶剂渗透进入网孔中时, 炸药在混合溶剂中溶解度下降, 结晶形成固体颗粒, 通过多次溶剂置换, 炸药能够较完全结晶生成固体颗粒。由于凝胶网络的限制, 形成的颗粒仍然固定在网格内, 同时受网格尺寸的影响, 颗粒尺寸小于网孔尺寸。在凝胶化过程中控制合适的制备条件, 可以获得纳米级网孔的凝胶,

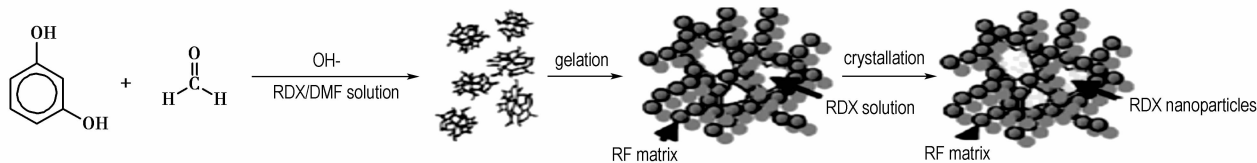


图 1 溶胶凝胶法制备 RDX/RF 纳米复合含能材料示意图

Fig. 1 The scheme of RDX/RF nano-composite energetic materials prepared by sol-gel method

收稿日期: 2006-05-08; 修回日期: 2006-07-18

作者简介: 郭秋霞 (1981 -), 女, 在读硕士。e-mail: liutaoxiaoqiu@163.com

进而制备出纳米炸药的复合物,且纳米炸药颗粒均匀分散在凝胶网络中。为避免去除溶剂过程中由于表面张力和表面能作用造成的干燥收缩应力使凝胶骨架变形和塌陷,采用 CO_2 超临界干燥得到了具有较低密度的 RDX/RF 纳米复合含能材料。

3 实验部分

3.1 试剂和设备

间苯二酚,分析纯,天津市可密欧化学试剂开发中心; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,分析纯,重庆北碚化学试剂厂; 甲醛溶液,分析纯,成都市方舟化学试剂厂,37% ~ 40%; N,N -二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,上海化学试剂有限公司; RDX,银光化工集团; 超纯水,自制。

SEM 为 Leo440,20 kV,扫描速度为 $20 \text{ fram} \cdot \text{s}^{-1}$; SPA300HV 原子力显微镜; NTEZSCH STA 449C 热分析仪; Quantachrome NOVA2000 比表面分析仪,脱气条件为 70°C ,6 h; Philips XPERT PROX 衍射仪,粉末衍射, $3^\circ \sim 70^\circ$,步长 0.02° ; WL-1 落锤仪,测试条件为 10 kg,25 cm,湿度 45%,药量 50 mg; WM-1,摩感仪,测试条件为 3.92 MPa, 90° ,湿度 45%,药量 30 mg。

3.2 制备方法

3.2.1 RF 气凝胶的制备

3.1 g 间苯二酚、4.2 g 甲醛溶液和 0.143 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 加入到 51 g N,N -二甲基甲酰胺中。在磁力搅拌下完全溶解,完全溶解后倒入锥形瓶密封, 100°C 恒温 4 h 得深红棕色透明块状物,用乙醇浸泡,多次更换乙醇以完全置换出网格内的 N,N -二甲基甲酰胺, CO_2 超临界干燥后得产品为红棕色块状物即 RF 气凝胶。

3.2.2 RDX/RF 气凝胶的制备

3.1 g 间苯二酚、4.2 g 甲醛溶液和 0.143 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 加入到 51 g N,N -二甲基甲酰胺中。在磁力搅拌下完全溶解,后加入 16.1 g RDX,完全溶解后倒入锥形瓶密封, 100°C 恒温 7 d 得深红棕色块状物,用乙醇浸泡,多次更换乙醇以完全置换出网格内的 N,N -二甲基甲酰胺, CO_2 超临界干燥后得产品为红棕色块状物即 RDX/RF 纳米复合含能材料。

4 结果和讨论

4.1 比表面积和孔径分析

RF 气凝胶是多孔材料,比表面积参数可以反映凝胶的孔率,从而反映凝胶的结构和孔径大小,通过 BET 法氮气吸附测定 RF 气凝胶的比表面积为 $551.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

(见图 2),表明构成 RF 气凝胶聚合团簇的颗粒粒径很小,团簇胶联形成了大量的纳米级微孔,这些纳米级团簇颗粒和微孔对 RF 气凝胶的比表面积贡献较大。同时,这部分微孔的存在给 RDX 的结晶提供了一个纳米尺度的结晶器。填充 RDX 后的复合材料 RDX/RF 的比表面积为 $142.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,由于填充了一定量的 RDX,且 RDX 的颗粒相对较大(在后面的 XRD 的分析中可知),导致 RDX/RF 复合含能材料比 RF 气凝胶比表面积明显减小。

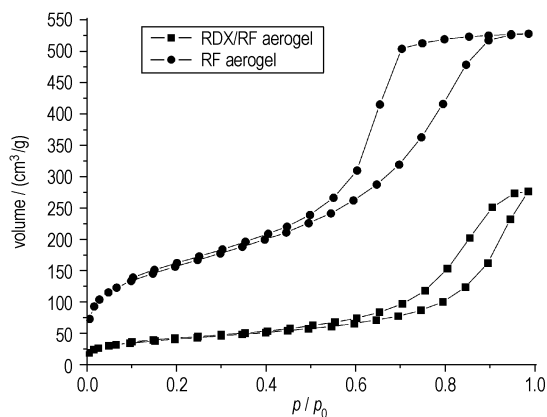


图2 RF及RDX/RF气凝胶的BET测试曲线
Fig.2 BET curves of RF and RDX/RF aerogel

4.2 形貌表征

用 SEM,AFM 对 RDX/RF 气凝胶的形貌进行表征,结果分别如图 3、图 4 所示。

从图 3、4 可知,RF 气凝胶的突出颗粒在几个纳米到几十个纳米之间,所形成的网孔较均匀,尺寸为纳米级(小于 100 nm),正是这些纳米级孔洞的存在导致了 RF 气凝胶具有高比表面积的特点。由于溶胶的凝胶化过程在炸药溶液中进行,形成的凝胶网孔内部充满炸药溶液,在 RF 的凝胶化过程完成后,用不溶解 RDX 的介质往凝胶网格中渗透时,会在网格内稀释 DMF 的浓度,形成 RDX 的过饱和溶液,使炸药在网格中结晶。由于网格间高分子材料的限制,使网格内 RDX 的总量受到限制,同时还限制了 RDX 在网格间的扩散,从而有效地抑止了 RDX 的进一步结晶长大,使炸药晶粒度在几个纳米到几十个纳米之间。凝胶网孔的大小及均匀性能够控制炸药粒子的尺寸和均匀性。

4.3 X 射线粉末衍射分析

将纳米复合含能材料 RDX/RF 进行 XRD 分析,结果如图 5 所示。

空白 RF 气凝胶(b)的 X 衍射无明显衍射峰,表现出无序的非晶态,原料 RDX(c)特征峰和复合含能材

料 RDX/RF(a) 的衍射峰位置相同,但复合含能材料 RDX/RF(a) 的衍射峰强度减弱,有明显宽化现象,具有典型纳米粒子对 X 射线衍射特征,由于粒子粒径很小,改变了对 X 射线的衍射性质,由谢乐公式^[6]计算出复合含能材料中 RDX 的晶粒度平均为 38 nm。

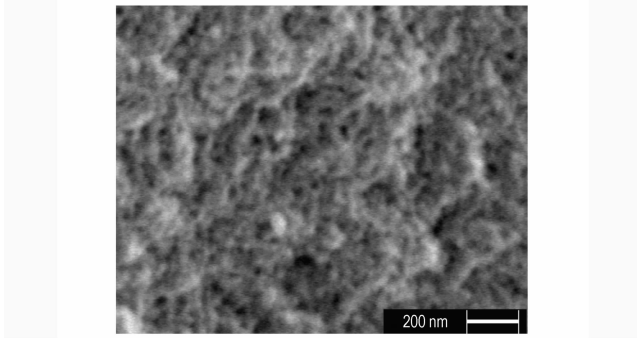


图3 RDX/RF 纳米复合含能材料的 SEM 图
Fig.3 The SEM photograph of RDX/RF nano-composite energetic materials

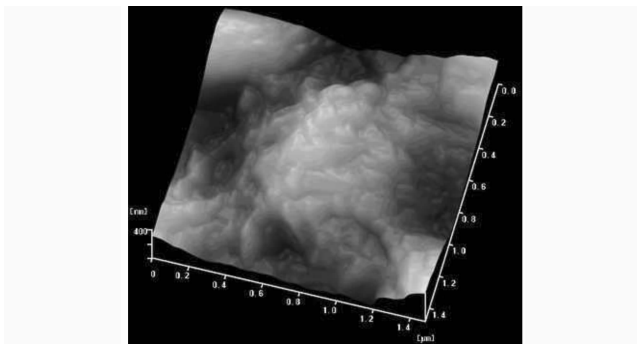


图4 RDX/RF 纳米复合含能材料的 AFM 图
Fig.4 The AFM photograph of RDX/RF nano-composite energetic materials

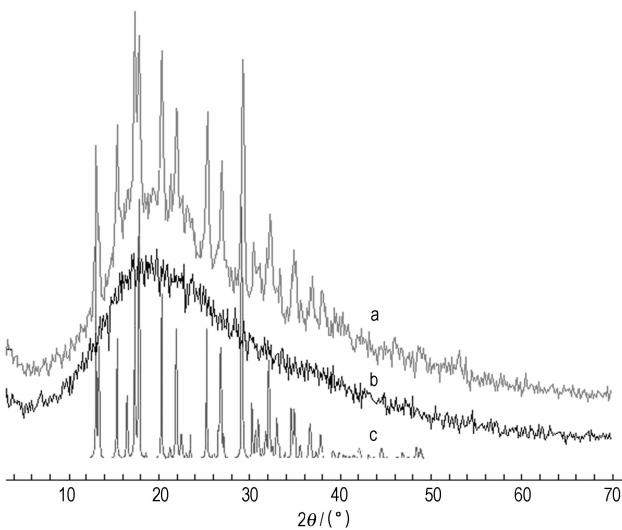


图5 RDX/RF(a), RF(b), RDX(c) 的衍射图
Fig.5 X-ray powder diffractions of RDX/RF(a), RF(b), and RDX(c)

4.4 差示扫描量热分析

RDX/RF 纳米复合含能材料和相同配比的机械混合物的 DSC 分析结果见图 6。

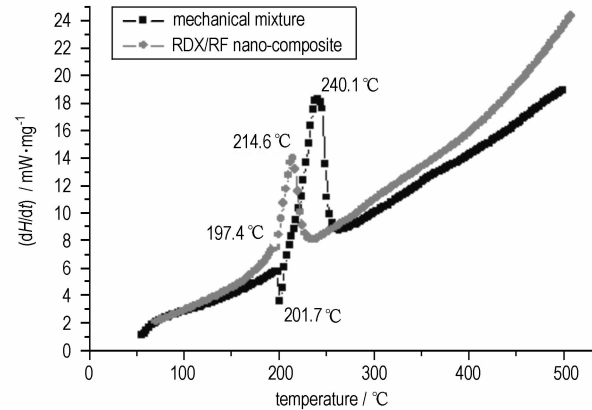


图6 RF 与 RDX 机械混合物和 RDX/RF 复合物的 DSC 曲线
Fig.6 DSC curves of RDX and RF mechanical mixtures and RDX/RF nano-composite

比较图 6 中两条 DSC 曲线,机械混合物在 201.7 °C 为 RDX 受热时熔化的吸热峰,240.1 °C 为放热峰温。而 RDX/RF 纳米复合含能材料在 197.4 °C 有一微弱吸热峰,表现出分解之前的熔化吸热焓很低;其热分解峰温为 214.6 °C,与相同配比的机械混合物相比提前了 25.5 °C,这与复合物中 RDX 的纳米尺寸有关,其中 RDX 颗粒尺寸较小,其熔化与热分解两过程在较低的温度下几乎同时发生^[7]。由于纳米粒子粒径较小,处于表面的原子比例较大,表面原子振动的热焓和熵与体相内的原子有较大区别,所以纳米粒子热性能比常规颗粒有较大的变化,分解放热峰明显提前。

4.5 机械感度分析

参照 GJB772A - 97^[8]测试 RDX/RF 纳米复合材料和相同组分的机械混合物的撞击感度和摩擦感度,结果见表 1。结果表明,纳米复合材料的感度比相同组分的机械混合物的感度有所降低,安全性有所改善。这可能是因为在 RDX/RF 纳米复合含能材料中,RDX 是纳米级的,热点尺寸变小,点火较难^[9]。

表1 RDX/RF 纳米复合材料和机械混合物机械感度测试结果
Table 1 mechanical sensitivity of nano-composite materials and mechanical mixture

sample	impact sensitivity/%	friction sensitivity/%
nano-composite	84	80
mechanical mixture	100	100

5 结 论

通过间苯二酚-甲醛树脂在 RDX 的 *N,N*-二甲基甲酰胺的溶液中凝胶化,可以一步制备出 RDX/RF 纳米复合材料。采用 AFM、SEM、XRD 对其表面和内部结构进行了表征,结果表明凝胶形成的网格为纳米结构,网格中的 RDX 颗粒为纳米颗粒。DSC 分析表明 RDX/RF 纳米复合含能材料的热分解峰温提前了 25.5 °C。RDX/RF 纳米复合含能材料的机械感度相比其相同组分的机械混合物有所降低。

致谢: 本实验测试过程中得到了谯志强及四川大学分析测试中心的大力协助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] Pekala R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(9): 3221 - 3223.
- [2] Gash A E, Simpson R L, abushkin Y B, et al. Nanoparticles[M]. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. 237 - 289.
- [3] Simpson R L, Tillotson T M, Hrubesh L W, et al. Nanostructured energetic materials derived from sol-gel chemistry[R]. UCRL-JC-136924. 2000.
- [4] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methods[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2001, (285): 338 - 345.
- [5] 秦国彤, 门薇薇, 魏微, 等. 气凝胶研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(2): 293 - 296.
QIN Guo-tong, MEN Wei-wei, WEI Wei, et al. Progress in the study of aerogels[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2005, 23(2): 293 - 296.
- [6] 张立德, 弁季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 147 - 148.
- [7] 张立德, 弁季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 60 - 63.
- [8] GJB772A - 97. 炸药试验方法[S].
- [9] 王作山, 张景林. 纳米 α -Al₂O₃ 对 HMX 撞击感度的影响[J]. *含能材料*, 2001, 13(1): 10 - 12.
WANG Zuo-shan, ZHANG Jin-lin. Influence of nanometer-Al₂O₃ on the impact sensitivity of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 13(1): 10 - 12.

Preparation of RDX/Resorcinol-formaldehyde (RF) Nano-composite Energetic Materials by Sol-Gel Method

GUO Qiu-xia^{1,2}, NIE Fu-de², YANG Guang-cheng², LI Jin-shan², CHU Shi-jin^{1,2}

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;
2. Institute of chemical materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Nano-composite energetic materials, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine/resorcinol-formaldehyde (RDX/RF) aerogel, was prepared by crystallization of RDX in the *N,N*-dimethylformamide (DMF) within the nano-dimensional pores of resorcinol-formaldehyde (RF) gel matrix. The structures of RDX/RF aerogel were characterized by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), and BET method. Experimental results show that the grid size formed by RF ranges from several to several decade nm and the mean size of nano-RDX in RDX/RF is 38 nm. The specific surface area for RF aerogel is 551.5 m² · g⁻¹, and for RDX/RF aerogel is 142.7 m² · g⁻¹. Compared to the corresponding values of the mechanical mixtures with the same components, the exothermic peak of RDX/RF aerogel moves down about 25 °C, and the mechanical sensitivity decreases a little.

Key words: organic chemistry; nano-composite energetic material; sol-gel method; RDX; resorcinol-formaldehyde resin