

文章编号:1006-9941(2009)01-0023-04

干燥方式对 RDX/RF 复合含能材料结构性能影响

张 娟, 聂福德, 郁卫飞, 郭秋霞, 曾贵玉

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用超临界干燥方式和冷冻干燥方式制得 RDX/RF 气凝胶和干凝胶。利用扫描电镜(SEM), BET 比表面积分析, X 射线粉末衍射(XRD), 差示扫描量热法(DSC)对其结构进行了表征。结果表明:超临界干燥方式得到的 RDX/RF 气凝胶具有典型纳米孔洞结构和高比表面积特性。冷冻干燥导致干凝胶骨架结构坍塌, 比表面积显著降低。RDX/RF 气凝胶中 RDX 的平均晶粒度在 34 ~ 38 nm 之间, 干凝胶中 RDX 的平均晶粒度在 50 ~ 100 nm 之间。RDX/RF 气凝胶和干凝胶的热分解峰分别提前了 14 ~ 25 °C 和 2 ~ 7 °C。

关键词:有机化学; 超临界干燥; 冷冻干燥; 复合含能材料; 溶胶-凝胶法(sol-gel)

中图分类号:TJ55; O62

文献标识码:A

1 引 言

溶胶-凝胶法(sol-gel)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], 用于含能材料制备中, 可以在纳米尺度上进行组分之间的混合, 得到以凝胶为骨架, 纳米炸药粒子为填料的纳米复合含能材料。实验中采用低温方式进行凝胶和干燥, 可有效避免含能材料的分解, 确保实验安全。美国 LLNL 实验室率先将 sol-gel 法引入含能材料领域, 制备得到了多种类型的纳米结构复合含能材料, 测试表明, 这些复合含能材料具有了不同于传统材料的特性^[2-5]。本课题组也对此开展了研究, 并初步制得了间苯二酚-甲醛树脂(RF)基纳米复合含能材料^[6-7]。

早期实验的凝胶干燥阶段, 采用缓慢蒸发方式驱除溶剂, 可得到高密度的干凝胶^[8-9]。本课题组采用低温冷冻干燥方法, 也得到了高密度的干凝胶; 若采用超临界萃取方法驱除溶剂, 可得到多孔、低密度的气凝胶, 并讨论了干燥方式对产物结构的影响。

2 试 验

2.1 试验药品

间苯二酚: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 十水碳酸钠: 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%; *N,N*-二甲基甲酰胺: 分析纯, 上海化学试剂有限公司; 黑索今(环三甲撑三硝胺, RDX): 工业级, 银光化工集团, 粒径在

100 ~ 200 μm; 自制超纯水。

2.2 实验设备

超临界干燥设备, 大连科茂实验设备有限公司; 东富龙 LYO 型真空冷冻干燥器, 上海东富龙冷冻仪器有限公司; Leo440 型 SEM; Quantachrome NOVA2000 比表面分析仪; Philips XPERT PROX 粉末衍射仪; NETZSCH STA 449C 热分析仪(DSC)。

2.2 RDX/RF 复合体系制备

将间苯二酚、甲醛按 1 : 2 的摩尔比混合, 加入适量 *N,N*-二甲基甲酰胺作溶剂, 加入碳酸钠做催化剂, 搅拌混合体系至均匀, 再加入一定量 RDX 继续搅拌至完全溶解。将反应体系放入密闭容器中, 90 °C 恒温水浴 3 ~ 5 天, 得到湿凝胶。取出, 用超纯水浸洗 7 ~ 10 天后, 分成两份。取一份冷冻干燥 48 h, 得到 RDX/RF 干凝胶。取另一份超临界干燥 14 天, 得到 RDX/RF 气凝胶。

3 结果与讨论

3.1 凝胶干燥应力分析

凝胶干燥可分为 3 个阶段, 即恒速干燥期, 第一降速期, 第二降速期。恒速干燥期, 液体的蒸发速率为常数, 凝胶的大部分收缩和变形都发生在此阶段。

凝胶干燥过程中, 液体蒸发会使固体相暴露出来, 固/液界面将被能量更高的固/气界面所取代。为阻止体系能量增加, 孔内液体将向外流动覆盖固/气界面。由于蒸发已使液体体积减少, 气/液界面必须弯曲才能使液体覆盖固/气界面。对于一圆柱孔而言, 由此产生的毛细压力 F (又称附加压力) 为:

$$F = \frac{-2\gamma_{LV}}{r} = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r_p} \quad (1)^{[10]}$$

收稿日期: 2008-06-13; 修回日期: 2008-09-17

作者简介: 张娟(1980 -), 女, 研究实习员, 主要从事含能材料的制备与性能研究。e-mail: zjuanwdj@yahoo.com.cn

式中, γ_{LV} 为气/液界面能(表面张力), θ 为接触角, r_p 为孔半径。毛细压力作用于液体, 使液体产生收缩压力, 此收缩压力使凝胶网络收缩。由式(1)知, 液体表面张力越大, 凝胶孔洞受到的毛细压力也越大。一旦压缩压力超过凝胶的承受范围, 就将导致凝胶孔结构塌陷。

由上可知, 凝胶收缩及孔结构破坏源于毛细压力。如果毛细压力是均匀的, 网络结构将发生均匀收缩。但事实上干燥过程中由于孔结构的不均匀性, 使得与孔结构有关的毛细压力产生力差, 巨大的力差使得凝胶进一步发生变形或碎裂。与此同时凝胶碎裂还受到表面裂纹形状影响。因此认为干燥过程中消除气/液界面张力是维持凝胶结构完整的有效方法。

3.2 扫描电镜测试

对两种干燥方式下所得 80% RDX/RF 复合物(RDX 理论填充量)进行电镜测试, 如图 1 所示。冷冻干燥得到的 RDX/RF 干凝胶内部(图 1a)仅看到胶质粒子呈纳米尺度排布, 胶质粒子堆积紧凑密实, 难以看出孔洞结构。冷冻干燥过程中凝胶必须冷至溶剂正常熔点之下, 溶剂才能结晶, 晶核生成于凝胶表面, 孔内液体会流向晶核, 凝胶内就形成与蒸发干燥非常相似的流动, 并因此产生相似的应力, 导致凝胶孔结构破坏。另外, 孔内结晶的生长排斥凝胶网络, 也致使凝胶网络断裂, 凝胶结构坍塌。在超临界干燥得到的 RDX/RF 气凝胶内部(图 1b), 纳米胶质粒子堆积形成的骨架以及由骨架包围形成的纳米孔洞结构清晰可见。这是因为采用超临界干燥方法, 凝胶中的液体无须形成气/液界面而直接转化为无气液相区别的超临界流体, 抑制了溶剂表面张力等应力因素导致的凝胶孔洞收缩和骨架坍塌现象, 从而获得保持原有形状和结构的气凝胶。

3.3 BET 比表面积分析

对两种干燥方式下所得 RDX/RF 复合物进行比表面积(BET)测试, 实验结果见表 1。

表 1 的实验数据显示, 未添加炸药的 RF 凝胶比表面积为 $654.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 具有典型高比表面积材料的特点。RDX/RF 气凝胶的比表面积在 $107.2 \sim 259.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。且随着 RDX 炸药含量的增加, RDX/RF 气凝胶的比表面积相应减少。RDX/RF 干凝胶的比表面积在 $3.46 \sim 1.45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。相比相同 RDX 含量的 RDX/RF 气凝胶, 其比表面积要低 1 ~ 2 个数量级。这与 SEM 结果相对应。超临界干燥的气凝胶保留有大量孔洞, 是其高表面积的主要贡献源。而冷冻干燥的干凝胶比表面积低是其低孔隙率的表现。

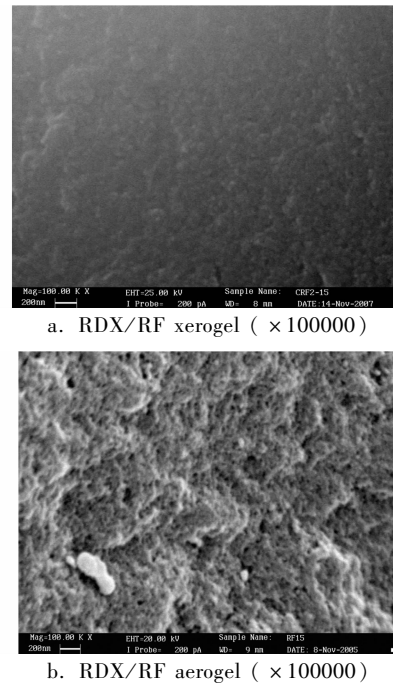


图 1 80% RDX/RF 纳米复合物的 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of 80% RDX/RF nanocomposite

表 1 不同含量 RDX/RF 气凝胶和干凝胶的比表面积

Table 1 Surface areas of RDX/RF aerogels and xerogels

sample	surface area $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	sample	surface area $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
RF aerogel	654.6	50% RDX/RF xerogel	3.46
50% RDX/RF aerogel	259.5	70% RDX/RF xerogel	2.85
70% RDX/RF aerogel	109.9	80% RDX/RF xerogel	1.45
80% RDX/RF aerogel	107.2		

3.4 X 射线衍射分析

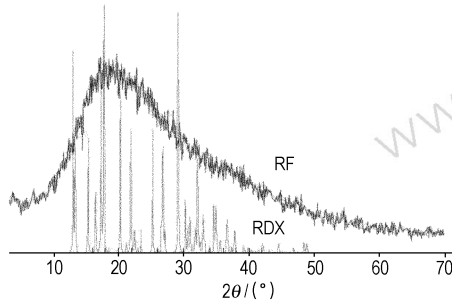
不同 RDX/RF 样品的 XRD 衍射图见图 2。

图 2a 中, RF 凝胶的 XRD 谱呈现典型的“面包”峰, 表现出纳米非晶态分子的特点, 而 RDX 原样的 XRD 谱具有典型的晶体衍射峰。

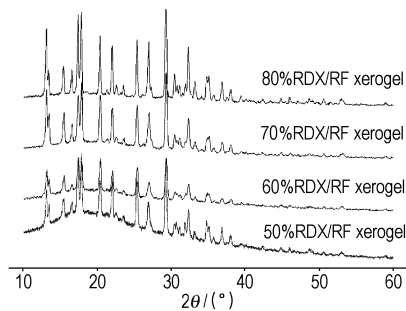
图 2b 和图 2c 的 RDX/RF 复合物具有相同的 XRD 衍射峰特征, 谱图中有明显的 RDX 晶体峰。相比 RDX 原样的特征衍射峰, RDX/RF 复合物中 RDX 衍射峰明显宽化, 峰强度降低, 呈现出超细/纳米粒子的特性。同时, 随着 RDX/RF 复合材料中 RDX 含量的增加, 其 XRD 谱图中 RDX 衍射峰强度都逐渐增大, 而 RF“面包”峰强度逐渐降低。

由谢乐公式^[11]计算, RDX/RF 气凝胶和干凝胶中 RDX 的平均晶粒度分别为 $34 \sim 38 \text{ nm}$ 和 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 。干凝胶中 RDX 的晶粒度大于气凝胶中 RDX 的晶粒度。这是因为 RDX/RF 气凝胶中 RDX 的结晶过程受

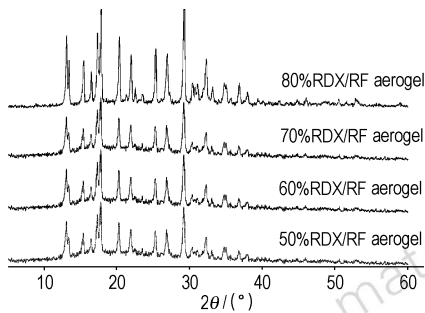
到更多 RF 骨架结构的限制,大多数 RDX 被限制在凝胶的纳米孔洞中结晶,因而其平均晶粒度较小。而 RDX/RF 干凝胶的网络结构在冷冻干燥过程中受到应力作用产生坍塌、开裂,从而消弱了其对 RDX 结晶的限制,RDX 的结晶过程也更加“自由”。因此认为超临界干燥和冷冻干燥相比,可以得到更小粒度范围的 RDX/RF 纳米复合含能材料。



a. XRD of RF and RDX



b. XRD of RDX/RF xerogels



c. XRD of RDX/RF aerogels

图 2 RF,RDX,RDX/RF 纳米复合物的 XRD 图

Fig. 2 XRD of RF,RDX and RDX/RF nanocomposites

3.5 DSC 热分析

对 RDX 原样以及 RDX/RF 干凝胶、气凝胶样品进行 DSC 测试。试验结果见表 2。

从表 2 数据知,RDX/RF 干凝胶的吸热峰温与原样相当,RDX/RF 气凝胶的吸热峰温略为提前。RDX 原样的放热峰出现在 241.06 °C,RDX/RF 干凝胶的分解峰提前到 234 ~ 239 °C,而 RDX/RF 气凝胶的分解

峰进一步提前到 216 ~ 227 °C。这与 XRD 测得复合物中晶粒度的大小相互印证。气凝胶放热峰温的提前程度大是由于其中的 RDX 晶体在更小的纳米范围内,其纳米粒子效应对复合物分解峰温影响更为明显。

表 2 RDX/RF 气凝胶和干凝胶 DSC 测试结果

Table 2 DSC of RDX/RF aerogels and xerogels

sample	$T_{p(\text{endo})}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p(\text{exo})}/^{\circ}\text{C}$
RDX	205.28	241.06
50% RDX/RF aerogel	203.14	217.59
60% RDX/RF aerogel	204.81	222.18
70% RDX/RF aerogel	203.97	227.35
80% RDX/RF aerogel	203.48	216.02
50% RDX/RF xerogel	204.31	234.57
60% RDX/RF xerogel	204.85	236.08
70% RDX/RF xerogel	205.03	239.50
80% RDX/RF xerogel	205.34	239.57

同时随着 RDX 含量的减少,RDX/RF 气凝胶放热峰温提前的程度也越大。但 RDX 含量为 80% 的气凝胶出现异常,其放热峰温提前了 25 °C,提前幅度最大。这可能和制备工艺有关,其原因还有待进一步研究。而干凝胶复合体系中,RDX 含量对复合物凝胶吸热峰温和放热峰温的影响规律不显著。

4 结 论

(1) 采用超临界干燥和冷冻干燥得到了 RDX/RF 气凝胶及干凝胶。研究发现超临界干燥能较为完整的保存 RF 基体骨架结构,得到高比表面积的气凝胶;而冷冻干燥对 RDX/RF 复合物的网络结构破坏较大。

(2) RDX/RF 复合物中 RDX 的平均晶粒度在纳米尺度,且 RDX 在气凝胶中的平均晶粒度小于干凝胶中的 RDX。

(3) 随着 RDX 粒径的减小,RDX/RF 复合物的热分解温度都有所提前,且 RDX/RF 气凝胶的分解峰温提前幅度较大。

致谢:本工作测试数据由中物院化材所周建华、张勇、夏云霞、辛芳、陈娅提供,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] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methods [J]. *Non-Cryst Solids*, 2001 (285): 338 - 345.
- [3] Bryce C, Tappan, Thomas B, et al. Very sensitive energetic materials high loaded into RF matrices by sol-gel method [C] // the 33th ICT

