

文章编号: 1006-9941(2010)06-0643-05

## RDX/RF 纳米复合含能微球的乳液溶胶-凝胶制备

张娟, 杨光成, 聂福德

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶技术与乳化技术相结合的方法制备了 RDX/RF 纳米凝胶复合含能微球。凝胶纳米复合含能微球的大小主要受表面活性剂和反应温度以及时间的影响。通过扫描电镜 (SEM)、比表面积仪 (BET)、X 射线粉末衍射仪 (XRD)、差热分析仪 (DTA) 等研究了凝胶复合含能微球的结构性能。结果显示: RDX/RF 纳米凝胶复合含能微球大小在 50~200 nm 之间, RDX 炸药粒子在 RF 凝胶基体的纳米孔洞中均匀结晶析出。RDX/RF 凝胶复合含能微球中 RDX 的平均晶粒度在 30~50 nm 之间, 凝胶微球的比表面积为 56.3 m<sup>2</sup>/g。粒径减小后, 复合材料的热分解峰提前约 33 °C。

**关键词:** 有机化学; 溶胶-凝胶; 乳化; 凝胶微球; 表面活性剂; 复合含能材料; 黑索今

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.008

### 1 引言

目前纳米复合含能材料的制备方法主要有: 机械法、溶胶-凝胶法 (sol-gel)、溶剂-非溶剂法、喷雾干燥法、冷冻干燥法等<sup>[1-5]</sup>。其中溶胶-凝胶法是较优异的一种方法。溶胶-凝胶法可以将材料结构控制在纳米尺度水平, 并使其组分良好分散、紧密混合。美国 Lawrence Livermore 国家重点实验室利用溶胶-凝胶方法制备了一系列纳米结构复合含能材料。Gash 等人<sup>[6-8]</sup>采用溶胶-凝胶法制备得到了由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和纳米 Al 粉构成的纳米铝热剂。这些纳米铝热剂显示出微米尺寸材料所不具有的能量性能。Simpson<sup>[9-10]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了多孔、低密度的 RDX 气凝胶和 RDX 干凝胶造型粉, 压制成药柱后可进行落锤感度和冲击波起爆感度测试。Cudzifo<sup>[11]</sup>利用溶胶-凝胶法将氧化剂高氯酸铵 (AP) 在纳米尺度上混入高分子基体中得到纳米复合物, 冷压成药柱后测试复合物的系列爆炸参数。中国工程物理研究院化工材料研究所酚醛树脂 (RF) 为基体材料制备出一系列 RDX (黑索今)/RF, HMX (奥克托今)/RF, HMX/AP/RF 纳米复合含能材料, 掌握了 sol-gel 方法制备纳米复合含能材料的技术条件, 并获得复合含能材料的相关性能数

据<sup>[12-16]</sup>。这些研究都为纳米复合含能材料的制备开拓了新的途径。

溶胶-凝胶方法制备得到的凝胶纳米复合含能材料多为块体材料, 以一种材料填充或镶嵌在另一种材料中的形式复合, 因此存在空隙大, 松装密度不高的缺陷。在后期进行相关性能测试时, 需根据实际应用需求人为处理为粉末状凝胶产品, 使其性能得到更加充分地发挥, 因此各国学者纷纷将溶胶-凝胶方法与其他技术相结合, 寻求一次成型制备凝胶粉末状产品的新途径, 其中较常见的一种就是溶胶-凝胶方法与乳液技术的结合。Hae-joon Lee<sup>[17]</sup>报道了乳液溶胶-凝胶技术制备 RF 凝胶颗粒的方法, 研究表明, 颗粒大小受体系组分及乳化条件影响。王朝阳<sup>[18]</sup>等人利用超声波乳化技术结合溶胶-凝胶方法制备了 RF 有机气凝胶粉末和碳化有机气凝胶粉末, 并对所制备的有机气凝胶和碳气凝胶粉末进行了表征和讨论。目前还尚未见乳液溶胶-凝胶技术在微纳米含能材料领域的报道。

本研究在溶胶-凝胶方法制备纳米复合含能材料的基础上, 结合乳化技术, 制备获得凝胶纳米复合含能微球, 通过高分子基体材料对炸药粒子进行有效包覆, 有望改善复合材料的性能, 并探讨了制备方法对超细复合含能材料结构特性的影响。

### 2 实验部分

#### 2.1 药品试剂

间苯二酚: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中

收稿日期: 2010-05-19; 修回日期: 2010-06-22

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所所长基金 (26010920)

作者简介: 张娟 (1980-), 女, 硕士, 助理研究员, 从事微纳米含能材料的制备及性能研究。e-mail: zjuanwdj@yahoo.com.cn

心; 碳酸钠: 分析纯, 重庆北碚化学试剂厂; 甲醛溶液 (37%), 分析纯, 成都市方舟化学试剂厂; *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), 工业级, 银光化工集团; 环己胺, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 斯盘, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 自制超纯水。

## 2.2 超细复合含能材料制备

配置 RF 炸药溶液: 将间苯二酚、甲醛按 1: 2 的摩尔比混合, 加入 30 mL *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 2 g RDX 继续搅拌至完全溶解。将反应体系放入密闭容器中, 70 °C 恒温 5 h。

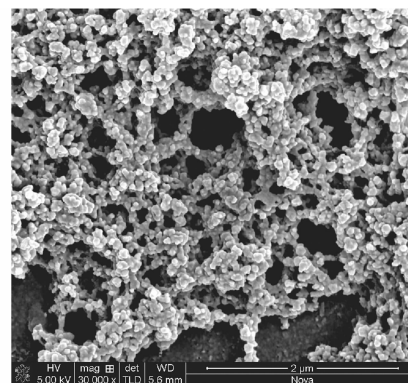
取 1 ~ 3 g 斯盘溶解在环己胺中, 并使温度升至 70 °C。向搅拌的表面活性剂溶液中缓慢滴加 RF 炸药溶液。恒温反应 48 h。

向反应液中滴加非溶剂使 RDX/RF 复合含能材料结晶析出。多次洗涤产品, 干燥得 RDX/RF 凝胶纳米复合微球。

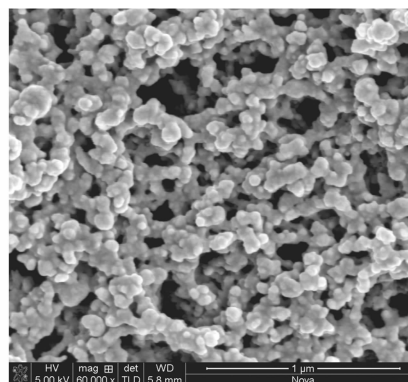
## 3 结果与讨论

### 3.1 RDX/RF 复合含能材料形貌分析

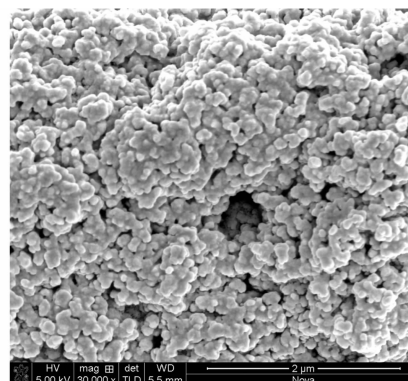
图 1a ~ 图 1d 给出了不同反应配比及反应条件的 RDX/RF 凝胶复合含能微球的 SEM 图。图 1a 和图 1b 中能够清晰地看到均匀分散的 RDX/RF 凝胶复合含能微球, 其粒径大小在 50 ~ 200 nm 之间。凝胶微球之间相互团聚后形成大小不等的孔洞。其直径在 50 ~ 600 nm 范围。含有炸药溶液的间苯二酚/甲醛反应液, 能够在催化剂作用下发生亲电取代反应, 老化交联生成纳米复合含能材料<sup>[13-16]</sup>。当向体系中添加适当的表面活性剂和助表面活性剂时, 能够形成有效的空间位阻效应, 阻止凝胶反应在大范围内进行。当表面活性剂达到一定浓度 (即临界胶束浓度), 就会在溶液中形成大量胶团 (即微型反应器), 使凝胶反应在胶团内发生, 每一个胶团即为一个独立的凝胶微粒。通过控制表面活性剂的数量和种类调控胶团的大小和数目, 从而使生成物的大小和形状受胶团尺寸大小限制。凝胶微球生成以后, 用非溶剂置换凝胶微粒网孔中的炸药溶剂, 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。由于凝胶网格的限制, 形成的颗粒仍然固定在网格内, 并且炸药粒子的析出也受到单个凝胶微粒的限制, 由此得到凝胶纳米复合微球。



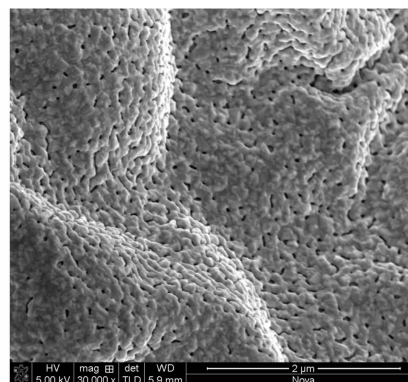
a. 70 °C, surfactant: 5% (×50000)



b. 70 °C, surfactant: 5% (×100000)



c. 90 °C, surfactant: 5% (×50000)



d. 70 °C, surfactant: 2% (×50000)

图 1 RDX/RF 凝胶复合含能微球的 SEM 图

Fig. 1 SEM photo of RDX/RF composite

升高反应温度得到图 1c 中的 RDX/RF 凝胶产物。图中凝胶微粒形状不规则,以类球形为主,颗粒大小在 10~20 nm 之间。其中大部分 RDX/RF 凝胶微粒都紧密堆积在一起,有的还团聚缩合成 1~2  $\mu\text{m}$  的聚合簇。反应温度急剧升高是导致凝胶微粒严重团聚的主要原因:反应温度的急剧升高一方面可能使凝胶微粒完全突破胶束的限制,自由进行交联反应;另一方面可能是温度的升高导致表面活性剂胶束的膜强度减弱,在膜表面较弱的微胶团中,胶团膜随反应进行,渐渐被破坏,胶团失去了反应器的限制作用,从而导致产品颗粒出现不规则形状,同时表面膜的破坏,使得新生成的凝胶粒子之间发生进一步交联反应,由此得到的凝胶复合含能微粒团聚严重,分散性差。

降低表面活性剂体系浓度得到图 1d 中的网状凝胶结构。图 1d 中凝胶复合含能微粒完全交联在一起,形成大小均匀的孔洞,孔洞直径在 20~60 nm 之间。这是因为在凝胶形成阶段,表面活性剂吸附在胶体表面,形成空间阻挡层,使颗粒之间的进一步交联不易发生。当表面活性剂浓度降低后,胶体粒子表面大量自由羟基裸露出来,粒子之间通过氢键的桥联作用聚结在一起,由此形成相互交联状或网状结构。

### 3.2 RDX/RF 复合含能材料 XRD 分析

图 2 中 RDX/RF 凝胶复合含能材料具有和原样 RDX 相同的 XRD 衍射峰特征,谱图中有明显的 RDX 晶体衍射峰,峰强度降低,且明显宽化,呈现出超细/纳米粒子的特性。由于 RDX 是复合在单一凝胶小球内,且 RDX 是在 RF 凝胶基体的孔洞中结晶析出,其大小受到凝胶孔洞大小和均匀性的限制。因此造成 RDX 的部分特征衍射峰被 RF 的无定型“面包”峰所掩盖,且 RDX/RF 凝胶复合含能微球的结晶峰强度明显低于原样 RDX。由谢乐公式计算,得到 RDX/RF 凝胶复合含能微球中 RDX 的平均晶粒度为 30~50 nm。

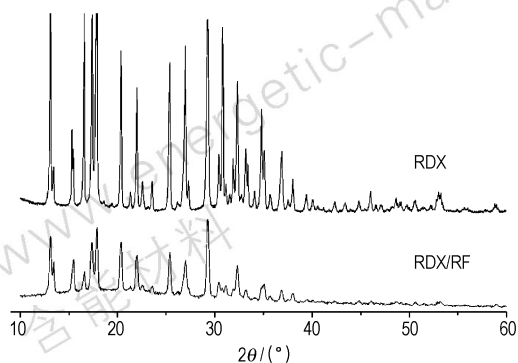
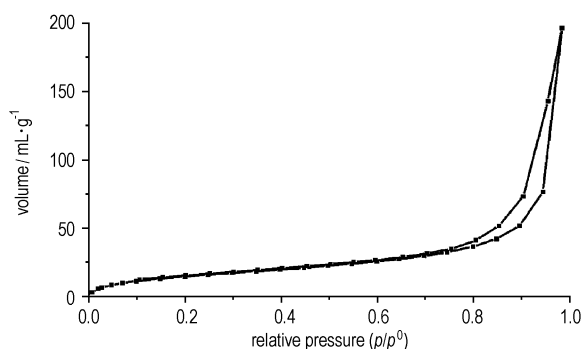


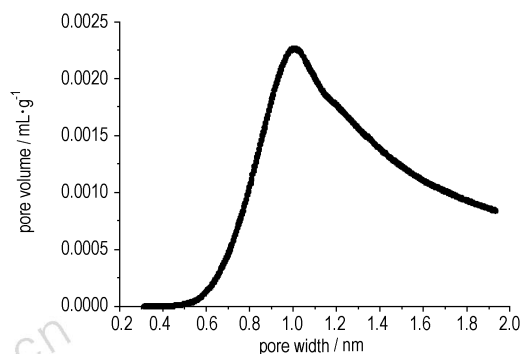
图 2 RDX/RF 凝胶复合含能微球的 XRD 图  
Fig.2 XRD of RDX/RF composite

### 3.3 RDX/RF 复合含能材料比表面积分析

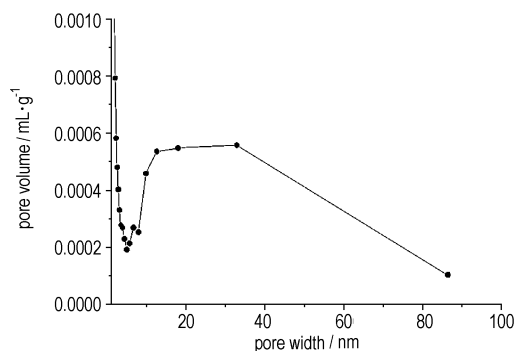
图 3a 是冷冻干燥方法得到的 RDX/RF 凝胶复合含能微球的氮气吸附脱附曲线,和文献[14-15]中 RF 基复合含能材料的氮气吸附脱附曲线具有相同的形状和滞后环,所对应的孔结构都是口小腔大的孔,如墨水瓶形状<sup>[19]</sup>。由图 3a 根据 BET 公式计算得到凝胶复合含能微球的比表面积为 56.3  $\text{m}^2/\text{g}$ ,是文献[15]中冷冻干燥方式得到 RF 基复合含能材料比表面积(1~4  $\text{m}^2/\text{g}$ )的 10 倍以上。



a. Adsorption-desorption isotherm of RDX/RF composite



b. Micropore distribution of RDX/RF composite



c. Middle pore distribution of RDX/RF composite

图 3 RDX/RF 凝胶复合含能微球的氮气吸附脱附曲线,微孔分布以及中孔分布

Fig.3 Adsorption-desorption isotherm, micropore and middle pore distribution of RDX/RF composite

RF 基复合含能材料和 RDX/RF 凝胶复合含能微球的比表面积主要是材料的微孔和中孔的贡献。普通 RF 基复合含能材料在冷冻干燥的过程, 内部孔洞结构受收缩应力的影响而坍塌, 因此比表面积较小。而 RDX/RF 凝胶复合含能微球的情况则有所不同。本实验得到的 RDX/RF 凝胶复合含能微球是大小为 50 ~ 200 nm 的超细粒子, 每个凝胶微球表面都存在大量交联网孔, 表面积急剧增大, 这些近表面层交联网孔在冷冻干燥过程中受收缩应力影响较小, 成为凝胶复合含能微球比表面积的主要贡献者。

与文献[14]相比较, RDX/RF 凝胶复合含能微球具有和空白 RF 凝胶相同的微孔分布(图 3b), 主要集中在 0.6 ~ 1.8 nm, 在 1.0 nm 处有一个分布峰, 说明此大小的微孔数量最多。而凝胶复合含能微球的中孔分布(图 3c)情况则和文献[14]中 50% 炸药填充量的 RF 基复合含能材料相似, 主要分布在 10 ~ 40 nm 之间, 由此认为凝胶复合含能微球中炸药粒子主要填充在凝胶基体的中孔内。

### 3.4 RDX/RF 复合含能材料 DTA 热分析

对 RDX 和 RDX/RF 凝胶复合含能微球进行 DTA 热分析测试, 结果见图 4 和图 5。RDX 的 DTA 谱图在 203.6 °C 出现吸热峰, 放热峰出现在 241.7 °C。而凝胶复合含能微球谱图无明显的吸热峰, 放热峰则出现在 208.6 °C, 相对纯 RDX, 其放热峰温度提前了 33 °C。一般而言, 材料的热分解起始温度和峰值温度均随样品粒度的减小而降低。RDX/RF 凝胶复合含能微球中, RDX 均匀分布在凝胶基体内, 凝胶基体的存在使凝胶复合含能微球谱图中无明显的 RDX 吸热峰, 同时 RDX 大小被凝胶基体的纳米孔洞限制在纳米尺寸, RDX 粒径的减小使凝胶微球的热分解温度显著降低。

## 4 结 论

采用溶胶-凝胶方法, 结合乳化技术, 将含能材料包覆在聚合物基体中, 制备得到凝胶纳米复合含能微球。炸药粒子受到单个凝胶微粒大小以及凝胶孔洞的限制, 在凝胶微粒的孔洞中结晶析出且均匀分散。

控制表面活性剂浓度、凝胶反应温度以及反应时间, 得到大小在 50 ~ 200 nm 之间的 RDX/RF 凝胶纳米复合含能微球。复合含能微球中 RDX 的平均晶粒度在 30 ~ 50 nm 之间。凝胶微球表面存在的大量交联网孔, 使其比表面积提高到 56.3 m<sup>2</sup>/g。RDX/RF 凝胶纳米复合含能微球的热分解温度较 RDX 原样大幅提前。

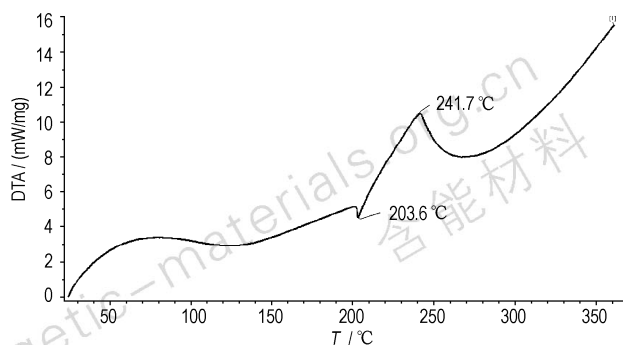


图 4 RDX 的 DTA 曲线

Fig. 4 DTA curve of RDX

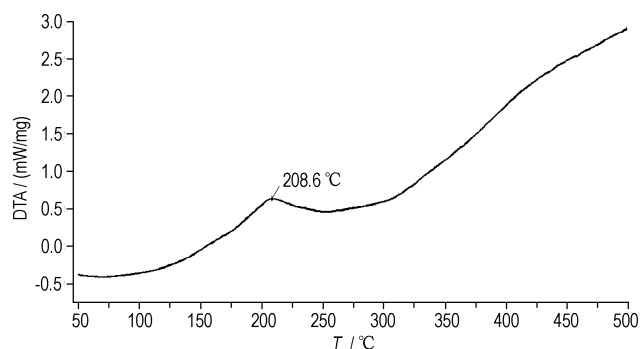


图 5 RDX/RF 凝胶复合含能微球的 DTA 曲线

Fig. 5 DTA curve of RDX/RF composite

### 参考文献:

- [1] 张汝冰, 刘宏英, 李凤生. 含能催化复合纳米材料的制备研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(5): 27-32. ZHANG Ru-bing, LIU Hong-ying, LI Feng-sheng. Preparation of composite nanometer-sized particles[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 1999, 22(5): 27-32.
- [2] Simpson R L, Lee R S, Tillotson T M, et al. Sol-gel manufactured energetic materials[P]. WO9912870, 1999.
- [3] 杨光成, 聂福德, 曾贵玉. 超细 TATB-BTF 核-壳型复合粒子的制备[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 72-74. YANG Guang-cheng, NIE Fu-de, ZENG Gui-yu. Preparation of fine TATB-BTF core-shell composite particles[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2005, 28(2): 72-74.
- [4] Michael F, Gogulya, Michael N Makhov, et al. Aluminised nanocomposites based on HMX[C] // Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2005.
- [5] Ulrich Teipel, Hartmut Krober, Horst Krause. Formation of energetic materials using supercritical fluids[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, 26: 168-173.
- [6] Gash A E, Tillotson T M, Satcher J H, et al. Use of epoxides in the Sol-gel Synthesis of Porous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Monoliths from Fe(III) Salts[J]. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 999-1007.
- [7] Gash A E, Simpson R L, Satcher J H. Sol-gel chemistry-synthesis, safety and characterization of nanocomposite energetic materials [C] // 29th International Pyrotechnics Seminar, Westminster, Co, USA, 2002: 227-240.

- [8] Gash A E, Satcher J H, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials with sol-gel methods [C] // Synthesis, Characterization and Properties of Energetic/ Reactive Nanomaterials Symposium (Mater. Res. Soc. Symposium Proceedings Vol. 800), Boston, USA, 2004; 55-66.
- [9] Randall L Simpson, Ronald S. Lee, Thomas M. Tillotson, et al. Sol-gel manufactured energetic materials. USP6893518 [P], 2005.
- [10] Randall L. Simpson, Ronald S. Lee, Thomas M. Tillotson, et al. Sol-gel manufactured energetic materials. USP6666935 [P], 2003.
- [11] Stanisław Cudzilo, Trzciński W A, Wojciech Kiciński. Detonation Parameters of Resorcinol-Formaldehyde/Ammonium Chlorate (VII) Nanocomposites [C] // Proc of the 40th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2009.
- [12] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米复合含能材料的研究进展 [J]. 含能材料, 2005 (5): 340-343.  
YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Research on nano-composite energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005 (5): 340-343.
- [13] 郭秋霞, 聂福德, 杨光成, 等. 溶胶凝胶法制备 RDX/RF 纳米复合含能材料 [J]. 含能材料, 2006 (4): 268-271.  
GUO Giu-xia, NIE Fu-de, YANG Guang-cheng, et al. Preparation of RDX/Resorcinol-formaldehyde (RF) nano-composite energetic materials by sol-gel method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006 (4): 268-271.
- [14] 郭秋霞, 聂福德, 李金山, 等. RDX/RF 纳米结构复合含能材料的孔结构研究 [J]. 含能材料, 2007 (5): 478-481.  
GUO Giu-xia, NIE Fu-de, LI Jin-shan, et al. Study of pore structure of RDX/RF nanostructure composite energetic material [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007 (5): 478-481.
- [15] 张娟, 聂福德, 郁卫飞, 等. 干燥方式对 RDX/RF 复合含能材料结构性能影响 [J]. 含能材料, 2009 (1): 23-26.  
ZHANG Juan, NIE Fu-de, YU Wei-fei, et al. The influence of drying methods on structure of RDX/RF composite energetic material [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009 (1): 23-26.
- [16] NIE Fu-de, Zhang Juan. GUO Qju-xia, et al. Sol-gel synthesis of nanocomposite crystalline HMX/AP coated by resorcinol-formaldehyde [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71: 109-113.
- [17] Hae-joon Lee, Jae-Hwa, Song, et al. Synthesis of resorcinol/formaldehyde gel particles by the sol-emulsion-gel technique [J]. *Materials Letters*, 37 (1998): 197-200.
- [18] 王朝阳, 唐永建, 王金凤, 等. 有机气凝胶粉末超声乳化制备技术 [C] // 纳米材料与技术应用进展-第四届全国纳米材料会议, 2005: 66-70.  
WANG Chao-yang, TANG Yong-jian, WANG Jin-feng, et al. The Supersonic Emulsification Fabrication Technology of Organic Aerogel Powder [C] // The New Progress on Nanomaterials Research and Technology Application-Proceedings of the 4th National Nanomaterials Conference, Yantai, Shandong, 2005: 66-70.
- [19] 顾惕人, 李外郎, 马季铭, 等. 表面化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 284-285.

## Preparation of RDX/RF Nanocomposite Energetic Particles by Emulsion-sol-gel Technique

ZHANG Juan, YANG Guang-cheng, NIE Fu-de

(Institute of chemical materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The RDX/RF gel composite energetic particles were prepared by means of emulsion process and sol-gel techniques. The particle size was controlled by the composition of the surfactant system, temperature and time of reaction. The structure of gel particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM), BET method, X-ray powder diffraction (XRD), and differential thermal analysis (DTA). Result shows that the particles have a size of 50-200 nm, the explosive is crystallized within the nano-dimensional pores of RF gel matrix. The mean crystal size of RDX in RDX/RF gel composite energetic particles are 30-50 nm. The specific surface area of RDX/RF gel composite energetic particles is  $56.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  and the temperature of exothermal peak decrease about  $33 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key words:** organic chemistry; sol-gel; emulsion process; gel particle; surfactant; composite energetic material; RDX

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.008