

文章编号: 1006-9941(2013)01-0035-04

碳纳米管及碳黑对 BNCP 感度性能的影响

陈利魁, 盛涤伦, 杨 斌, 朱雅红, 徐珉昊, 蒲彦利, 李钊鑫

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要: 采用 DSC、GJB5891.22,24,25,27-2006 方法研究了掺杂碳纳米管(CNTs)及碳黑(CB)对高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)的热、撞击、摩擦、火焰、静电火花和激光感度的影响。结果表明:(1)碳纳米管和碳黑能够降低半导体激光起爆 BNCP 发火阈值;(2)掺杂 5% CNTs 和 5% CB 的 BNCP 的 50% 激光发火阈值分别为 13.76 和 5.06 mJ;(3)在加热速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,BNCP、BNCP/CNTs、BNCP/CB 主要放热分解峰温度分别为 289.87、277.75、276.67 $^{\circ}\text{C}$;(4)撞击、火焰感度:BNCP > BNCP/CNTs > BNCP/CB; 摩擦感度:BNCP/CB > BNCP/CNTs > BNCP; 静电火花感度:BNCP/CB > BNCP > BNCP/CNTs。

关键词: 物理化学; 配位化合物; 高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP); 碳纳米管(CNTs); 碳黑(CB); 掺杂

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.008

1 引言

碳纳米管(carbon nanotube, CNTs)是 1991 年发现的一种新型碳结构,它是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的无缝、中空的管体。一般可分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)。由于碳纳米管独特的电子结构及物理化学特性,它在各个领域中的应用已引起各国科学家的普遍关注。

目前,碳纳米管在含能材料中的应用研究,主要集中在推进剂领域。碳纳米管作为碳的同素异形体,可替代碳黑(CB)作为催化剂的载体,或利用碳纳米管类石墨结构的管壁、纳米级孔道、大的比表面积以及高的机械强度等特点,改善推进剂的燃烧性能和力学性能。将碳纳米管制备成各种复合物,可改善高氯酸铵、CL-20、CL-18 等的热分解性能^[1-8]。

碳纳米管用于火工药剂中,替代碳黑可以降低激光点火药的点火能量。美国桑迪亚国家实验室为了降低激光二极管起爆雷管的点火延迟^[9],研究了不同掺杂(碳黑、碳纳米管等)的高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)对雷管装药的影响,结果表明,作为一种掺杂剂,碳纳米管的性能与碳黑相当或者

稍微差些。213 所研究了掺杂物对 BNCP 的固体和半导体激光感度的影响^[10-11]。但上述研究只涉及激光点火时间和点火能量,其它性能没有提及,本试验主要研究碳纳米管及碳黑掺杂对 BNCP 热分解及感度性能的影响。

2 实验部分

2.1 碳纳米管和碳黑的表征

碳纳米管由深圳纳米科技有限公司提供,其参数见表 1。采用日本电子 JSM-6700F 型号扫描电镜扫描得到 MWCNTs-1 的典型扫描电镜照片如图 1 所示。碳黑经过日本 PL-1200 型行星球磨机研磨细化而成,激光粒度仪分析平均结果为 2.8 μm 。

表 1 碳纳米管的物理参数

Table 1 Physical parameters of carbon nanotubes

No.	diameter /nm	length / μm	surface area / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
MWCNTs-1	60 ~ 100	5 ~ 15	40 ~ 300
MWCNTs-2	10 ~ 20	5 ~ 15	40 ~ 300
SWNT-3	<2	5 ~ 15	>400

Note: MWCNTs: multi-walled carbon nanotubes; SWNT: single-walled carbon nanotubes.

2.2 BNCP 的制备

本实验所用 BNCP 自制,对合成出的粗品进行重结晶,在无水乙醇中进行机械研磨,干燥后得到

收稿日期: 2011-02-21; 修回日期: 2012-05-09

作者简介: 陈利魁(1971-),男,高级工程师,主要从事火工药剂研究。
e-mail: kchen@163.com

BNCP。采用马尔文 MS-S/MAM5004 衍射粒度分析仪表征粉体粒度, 平均体积粒度为 $1.1 \mu\text{m}$ 。

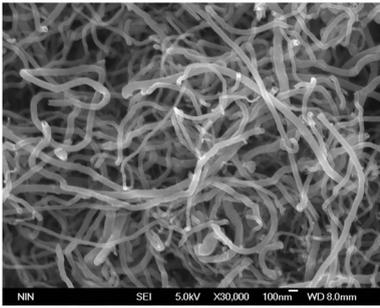


图 1 MWCNTs-1 的电镜扫描图样

Fig. 1 SEM micrograph of MWCNTs-1

2.3 试样混制方法

称取一定质量比 5/95 的 CNTs、CB 和 BNCP, 手工过筛网 120 目 3 遍以上, 目测均匀无杂质, 恒温水浴烘箱 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 以上。混合后典型样品 BNCP/MWCNTs-1 扫描电镜图片如图 2 所示。

由图 1 可以看出碳纳米管是长而卷曲在一起的状态, 图 2 是掺杂了 5% 碳纳米管的 BNCP。可以看到 BNCP 颗粒夹杂或者吸附在碳纳米管外壁上, 形成一个混合体系。

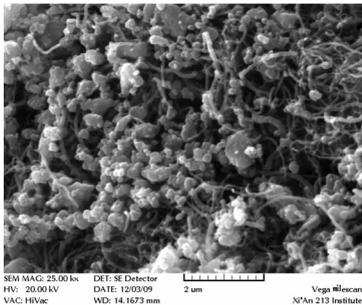


图 2 MWCNTs-1/BNCP 体系的电镜扫描图

Fig. 2 SEM photograph of MWCNTs-1/BNCP system

2.4 性能测试

仪器:

德国耐驰公司的 DSC204F1 热分析、激光感度测试系统。

试验方法:

DSC 实验的升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保护气体为氮气。

激光感度采用 GJB377A-1994 中方法之 101 兰利法进行测试, 于 50% 响应点进行数据处理和比较。实验样品每组 18 发。激光源波长为 915 nm , 半导体激光器功率为 0.72 W 。

按 GJB5891.22-2006 方法测定撞击感度, 测试条件: 落锤重 800 g , 药量 20 mg , 撞击感度用 50% 爆炸率的特性落高值 H_{50} 表示。

按 GJB5891.24-2006 方法测定摩擦感度, 测试条件: 摆角 500° , 表压 0.64 MPa , 而 BNCP 较钝感摆角 70° , 表压 1.23 MPa , 摩擦感度用爆炸概率表示。

按 GJB5891.25-2006 方法测定火焰感度, 测试条件: 压力 58.8 MPa , 药量 20 mg , 50% 发火高度。对于高度小于 2 cm 的, 定高度为 2 cm , 求得该高度下发火试样的百分数。

按 GJB5891.27-2006 方法测定静电火花感度, 测试条件: 电容 500 pF , 间隙 0.12 mm , 药量 $20 \sim 30 \text{ mg}$, 50% 发火能量。

3 结果与讨论

3.1 热分析

纯 BNCP、掺杂碳黑 BNCP (BNCP/CB)、掺杂 MWCNTs-1、MWCNTs-2, SWNT-3 的 BNCP 共 5 个样品的 DSC 曲线如图 4 所示。

由图 3 可以看出, 纯 BNCP 分解峰温为 $289.87 \text{ }^\circ\text{C}$, 分解峰较宽, 平滑而不对称, 主分解峰在后。掺杂了碳黑的 BNCP 的分解峰温为 $276.76 \text{ }^\circ\text{C}$, 提前了 $13.11 \text{ }^\circ\text{C}$, 峰形比较平缓, 不太尖锐, 出现的吸收峰很不明显; 掺杂了碳纳米管的 BNCP 的分解峰温则提前了 $9.73 \sim 12.12 \text{ }^\circ\text{C}$, 而且随着碳纳米管直径减小, 峰温逐渐降低, 分解峰变窄, 肩峰消失, 峰形陡峭, 吸收峰明显, 因此掺杂碳黑后 BNCP 分解温度降低最大, 掺杂碳纳米管的 BNCP 放热量更集中更迅速。

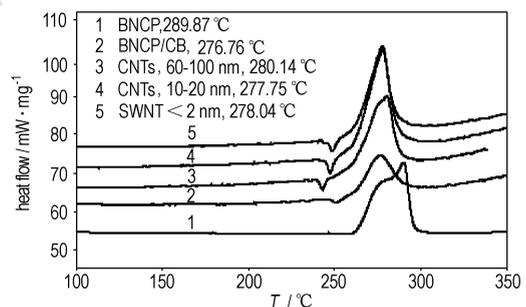


图 3 BNCP 和掺杂 CNTs、CB 的 BNCP 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of BNCP doped with CNTs and CB

从文献[12]可知, BNCP 的分解反应极有可能是先解离放出氨、四唑, 然后再与高氯酸根进行小分子的氧化还原反应。而具有爆炸性能的基团主要是四唑结构, 该结构含有 N-N , C-N , C-NO_2 。多数文献认为硝

基四唑基团的分解首先发生在 C—NO₂ 键均裂,引起自由基分解,释放出 NO₂,加入碳纳米管后,由于碳纳米管管壁和管端含有较多的活性端基,具有还原性,与硝基四唑基团中的 C—NO₂ 首先均裂分解产生的 NO₂ 发生反应,减少了 NO₂ 的浓度并促进 C—NO₂ 自由基均裂,所以使其起始分解温度降低,活化能降低,在 DSC 曲线上表现为分解温度的降低,而 C—NO₂ 的反应放出大量热量又加速了硝基四唑基团剩余部分的分解反应,从而使分解继续进行,所以表现为整个反应向低温方向移动,分解峰温也相应降低。

含碳黑的 BNCP 的分解峰温度略有提前,这可能是由于碳黑不象碳纳米管那样规整,稳定,首先分解的硝基自由基把碳黑部分氧化为 CO₂ 和 CO 等气体,放热峰温有所提前,其开始分解峰温度也较纯 BNCP 以及含碳纳米管的 BNCP 低。不过这种效应相对较弱,因而温度提前较少。说明碳纳米管和碳黑对 BNCP 的热分解的催化影响相似,不过关于碳纳米管和碳黑对 BNCP 热分解的影响机理还有待进一步研究。

3.2 碳纳米管及碳黑对 BNCP 激光感度的影响

采用文献[11]的方法对掺杂物进行测试,结果见表 2。

表 2 不同掺杂物对 BNCP 激光感度和延期时间的影响

Table 2 Effects of dopants on laser sensitivity and delay time of BNCP

dopant and content /%	50% energy /mj	50% energy density /J · cm ⁻²	average delay time /ms
carbon black, 5%	5.06	2.75	7.16
MWCNTs-1, 5%	13.76	19.77	16.60
MWCNTs-2, 5%	14.18	20.38	18.80
SWNT-3, 5%	14.50	20.84	20.60

由表 2 可知:(1)随着碳纳米管直径减小,激光发火阈值、点火延期时间、50%发火能量密度均增大,这是因为碳纳米管横截面积减少,吸收激光能量也减少,为达到发火点,需要增强激光强度或者延长照射时间。(2)碳纳米管掺杂 BNCP 的 50%发火能量是碳黑掺杂的 2.72 ~ 2.87 倍,这说明碳纳米管掺杂效果没有碳黑好。碳纳米管的单位表面积比较大,但是其长度达到十几微米,相互缠绕,而且导热性特别好,使光转换成的热量大大分散了,降低了形成热点的温度,所以需要的发火能量增大。而碳黑颗粒与 BNCP 颗粒大小差距不大,能够均匀混合,碳黑吸收激光能量,能够将热量传递给周围的 BNCP 粒子,有助于热点生成,所以发火能量低。

3.3 碳纳米管及碳黑对 BNCP 其它感度的影响

根据 GJB5891.22、24、25、27 - 2006《火工品药剂试验方法》,测试了撞击、摩擦、火焰、静电火花感度,结果见表 3。

表 3 掺杂 BNCP 的各种感度对比

Table 3 Comparison of various sensitivities for BNCP doped by CNTs and CB

No.	impact sensitivity H ₅₀ / cm	friction sensitivity /%	sensitivity to flame /%	electrostatic spark sensitivity /J
MWCNTs-1	17.5	36	16	no-fire
MWCNTs-2	24.7	4	39	no-fire
SWNT-3	23.1	54	28	no-fire
carbon black	27.1	90	0	positive 0.49/ negative 0.47
BNCP	10.6	24 (swing angle 70°)	80	positive 0.99/ negative 1.18

从表 3 看出,碳黑和碳纳米管掺杂的 BNCP 的撞击感度都降低了,碳黑比碳纳米管钝感效果更好。掺杂后,摩擦感度升高,掺杂碳黑的 BNCP 在摆角 50°下平均发火率 90%,摩擦感度最高,说明掺杂碳黑摩擦比碳纳米管敏感。掺杂碳黑和碳纳米管的 BNCP 在定高 2 cm 下发火率均降低,但掺杂碳黑的发火率为 0,钝感效果比碳纳米管好。

掺杂碳纳米管的 BNCP 药剂的静电火花感度在实验范围内没有发生燃烧或爆炸,而掺杂碳黑 BNCP 的 50%静电火花感度为正极 0.49 J/负极 0.47 J,说明掺杂碳纳米管后 BNCP 的静电感度降低。这可能是由于碳纳米管具有良好的导电性能,并构成一个网状结构,降低了电荷的积累,难以达到击穿电压,不能引发药剂的反应,感度显著降低。而碳黑导电性差,易产生电荷积累,易达到击穿电压,引发药剂反应,导致静电感度增高。

4 结 论

(1) 纯 BNCP 的分解峰温为 289.87 °C; 掺杂碳黑后,其分解峰温降至 276.76 °C; 掺杂碳纳米管后, BNCP 分解峰温也明显降低并出现了明显的吸收峰,随着碳纳米管直径减小,分解峰变窄变尖锐,肩峰消失,峰形陡峭。

(2) 纯 BNCP 在激光照射下难以发火,掺杂 5% 的碳纳米管和碳黑,都可以大大降低 BNCP 的激光发火阈值和点火延期时间,碳纳米管的效果不如碳黑。

(3) 在相同条件下,发火能量阈值越小,平均延期时间越短,发火能量阈值越大,平均延期时间越长。在

BNCP 粒度相同的条件下,随着碳纳米管管径减小,BNCP 的 50% 着火能量和能量密度逐渐增大,延期时间增长。

(4) 撞击感度: 掺杂后感度都降低,碳纳米管稍敏感于碳黑,即 $\text{BNCP} > \text{BNCP}/\text{CNTs} > \text{BNCP}/\text{CB}$; 摩擦感度: 掺杂后感度都升高,碳纳米管要钝感于碳黑,即 $\text{BNCP}/\text{CB} > \text{BNCP}/\text{CNTs} > \text{BNCP}$; 火焰感度: 掺杂后感度都降低,碳纳米管敏感于碳黑,即 $\text{BNCP} > \text{BNCP}/\text{CNTs} > \text{BNCP}/\text{CB}$; 静电火花感度: BNCP 掺杂碳黑后感度增加,掺杂碳纳米管后钝感,在实验范围内未发火,即 $\text{BNCP}/\text{CB} > \text{BNCP} > \text{BNCP}/\text{CNTs}$ 。

参考文献:

- [1] 于宪峰. 碳纳米管对除了 CL-20 热分解性能的影响[J]. 火炸药学报,2004,27(3): 78-80.
YU Xian-feng. The effect of carbon nanotubes on the thermal decomposition of CL-20[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2004,27(3): 78-80.
- [2] 顾克壮,李晓东,杨荣杰. 碳纳米管对高氯酸铵燃烧和热分解的催化作用[J]. 火炸药学报,2006,29(1): 48-51.
GU Ke-zhuang, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Catalytic action on combustion and thermal decomposition of AP with CNTs[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,2006,29(1): 48-51.
- [3] 崔平,李凤生,周建,等. 碳纳米管/高氯酸铵复合粒子的制备及热分解性能[J]. 火炸药学报,2006,29(4): 25-28.
CUI Ping, LI Feng-sheng, ZHOU Jian, et al. Preparation and thermal decomposition behavior of carbon nanotubes-ammonium perchlorate composite particles[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,2006,29(4): 25-28.
- [4] 王敬念,李晓东,杨荣杰. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 纳米粒子的制备及其对高氯酸铵燃速的催化作用[J]. 火炸药学报,2006,29(2): 44-47.
WANG Jing-nian, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie. Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ composites and its catalysis on thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2006,29(2): 44-47.
- [5] 白华萍,李凤生,宋洪昌,等. 纳米 Ni 及碳纳米管对 AP 热分解的催化性能[J]. 火炸药学报,2005,28(4): 32-35.

- BAI Hua-ping, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. The catalysis performance of Ni nanoparticles and carbon nanotube on the thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005,28(4): 32-35.
- [6] 白华萍,李凤生,宋洪昌,等. 碳纳米管在 AP 热分解中的助催化性能[J]. 含能材料,2005,13(5): 305-308.
BAI Hua-ping, LI Feng-sheng, SONG Hong-chang, et al. Catalysis-accelerating performance of carbon nanotubes in the thermal decomposition of AP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005,13(5): 305-308.
- [7] 王罗新,吴忠波,庾新林,等. 椅式(5,5)单壁碳纳米管内硝基甲烷热解反应的理论研究[J]. 含能材料,2009,17(5): 518-522.
WANG Luo-xin, WU Zhong-bo, TUO Xin-lin, et al. Theoretical study on thermal decomposition of nitromethane confined inside a armchair(5,5) single-wall carbon nanotube[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009,17(5): 518-522.
- [8] 张维,李晓萌,李杰,等. 碳纳米管对 7-氨基-6-硝基苯并二氧杂呋喃热分解的影响[J]. 燃烧科学与技术,2004,10(1): 92-95.
ZHANG Wei, LI Xiao-meng, LI Jie, et al. Effect of carbon nanotubes on thermal decomposition of aminonitro-benzodifuroxan[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*,2004,10(1): 92-95.
- [9] Everett S Hafenrichter. Continued studies on fast laser diode ignition of confined explosives[C]//31th International Pyrotechnics Seminar. Fort Collins, Colorado, USA. 2004.
- [10] 陈利魁,盛涤伦,马凤娥,等. BNCP 粒度对固体激光起爆感度和延期时间的影响[J]. 含能材料,2007,15(3): 217-220.
CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, MA Feng-e, et al. The effect of particle size of BNCP on the laser initiation sensitivity and delay time [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007,15(3): 217-220.
- [11] 陈利魁,盛涤伦,杨斌,等. 掺杂对 BNCP 半导体激光起爆感度的影响[J]. 含能材料,2009,17(2): 229-232.
CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, YANG Bing, et al. Effect of dopant on BNCP semiconductor laser sensitivity[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009,17(2): 229-232.
- [12] 盛涤伦,马凤娥,张裕峰,等. 高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(II) (BNCP)的晶体结构[J]. 含能材料,2007,15(5): 511-514.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, ZHANG Yu-feng, et al. Crystal structure of initiating explosive BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007,15(5): 511-514.

Effects of Carbon Nanotubes and Carbon Black on Sensitivity Performances of BNCP

CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, YANG Bin, ZHU Ya-hong, XU Min-Hao, PU Yan-li, LI Zhao-Xin

(Shaanxi Applied Physics-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: Sensitivities to heat, laser, impact, friction, flame and electrostatic spark for tetraamine bis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate (BNCP) and BNCP doped with carbon nanotubes (CNTs) and carbon black (CB) were measured and studied by DSC, laser sensitivity test and standardization methods GJB5891.22,24,25,27-2006. Results show that (1) CNTs and CB make the semiconduction laser initiation threshold value of BNCP decrease; (2) the 50% ignition threshold values of BNCP doped with 5% CNTs and 5% CB are 13.76 mJ and 5.06 mJ, respectively; (3) the peak temperature of main exothermic decomposition reaction at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ for BNCP, BNCP/CNTs 10-20 nm mixture and BNCP/CB mixture are 289.87 $^\circ\text{C}$, 277.75 $^\circ\text{C}$ and 276.67 $^\circ\text{C}$, respectively; (4) the sensitivity decreases in the order $\text{BNCP} > \text{BNCP}/\text{CNTs} > \text{BNCP}/\text{CB}$ for impact and flame sensitivity, $\text{BNCP}/\text{CB} > \text{BNCP}/\text{CNTs} > \text{BNCP}$ for friction sensitivity, and $\text{BNCP}/\text{CB} > \text{BNCP} > \text{BNCP}/\text{CNTs}$ for electrostatic spark sensitivity.

Key words: physical chemistry; coordination compound; tetraamine bis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate (BNCP); carbon nanotube; carbon black; dopant

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.008