

文章编号: 1006-9941(2007)01-0016-03

溶胶-凝胶法制备 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料

池钰, 黄辉, 李金山, 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: 利用溶胶-凝胶法制备 RDX 纳米复合含能材料的干凝胶及气凝胶。采用透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)对其形貌和晶体结构进行表征,测试了其热分解性能和撞击感度。结果表明,RDX 含量为 45% 的 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料气凝胶的 DSC 分解峰温提前了 15.4 °C。SiO₂ 凝胶基体可以降低 RDX 的撞击感度,并且随 SiO₂ 基体含量的增大降低幅度增大。

关键词: 物理化学; 溶胶-凝胶法; RDX/SiO₂; 热分解; 撞击感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引言

随着纳米科技的迅猛发展,纳米含能材料的研究也取得了较大进展。特别是纳米复合含能材料领域的研究,不仅能得到纳米尺度的含能材料,而且避免了纳米粉体易团聚、难以均匀分散的缺陷,提高了实际使用效果。其中,利用溶胶-凝胶(sol-gel)法制备的纳米复合含能材料,操作简单便于控制,可以在纳米尺度上进行炸药粒子的混合,精确控制材料粒子的成分和结构,得到具有高能量密度和一些特殊性能的含能材料^[1,2]。

本文利用溶胶-凝胶法制备了 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料的干凝胶及气凝胶,并对其形貌、微结构进行表征,分析了其热分解性能、机械感度及电火花感度。

2 实验

2.1 试剂与材料

硅酸甲酯(Si(OCH₃)₄),分析纯,天津化学试剂研究所;丙酮(CH₃COCH₃),分析纯,成都天华科技股份有限公司;氟硼酸(HBF₄),分析纯,重庆化学试剂总厂;黑索金(RDX),工业品,粒径约 200 μm。

2.2 仪器

JEM-100CX/II 型透射电镜,日本电子公司; Philips XPERT PRCK 型粉末衍射仪,日本 Philip 公司;德国 NETZSCH 公司 HPDSC204 型分析仪,分析气氛条件为 N₂,升温速率 10 °C · min⁻¹,温度精度 ±0.1 °C。

2.3 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料的制备

按照一定的比例将水、RDX 的丙酮饱和溶液以及

适量的氟硼酸加入到硅酸甲酯的丙酮溶液中,搅拌均匀后置于烧杯中水解形成溶胶。室温密闭放置使其进一步水解、缩聚形成凝胶,凝胶形成的时间由 RDX 的含量决定,凝胶中硅基体的质量由溶液中添加硅酸甲酯的量决定。通过控制 RDX 溶液的加入量制备得到含 RDX 分别为 45%、60% 和 80% 的三种(理论干凝胶中 RDX 的含量)凝胶,以及不含 RDX 的纯 SiO₂ 凝胶。

冷冻干燥法: 将上述具有一定强度的凝胶浸泡在大量的水中进行溶剂交换后,置于冰柜中强制冷冻。再将冰凝胶置于真空冷冻干燥器中进行干燥,得 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料的干凝胶。

CO₂ 超临界干燥法: 首先将上述凝胶置于大量的无水乙醇中将孔洞中的溶液替换为乙醇,再将样品置于干燥缸内降温至接近零度,从上部充入液态二氧化碳,并打开底部排泄阀,实行溶剂替换。当溶剂全部替换成液态二氧化碳后,关闭所有阀门进行加温,使其达到超临界条件(临界温度为 31.0 °C,临界压力为 7.39 MPa),维持数小时后缓慢放掉 CO₂ 气体,即得 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料的气凝胶。

3 结果与讨论

3.1 透射电镜(TEM)分析

图 1 和图 2 分别为 SiO₂ 和 RDX/SiO₂ 气凝胶的透射电镜(TEM)照片,图 3 为 RDX/SiO₂ 干凝胶的 TEM 照片。

从图 1 可以看出,SiO₂ 骨架呈现蓬松的网络结构(其孔径约为 20 nm 左右)。图 2 中 SiO₂ 气凝胶的网络骨架中嵌有尺度约为 20 nm 的 RDX 晶体,SiO₂ 基体为图中颜色较浅部分,颜色较深处的规则颗粒是被 SiO₂ 基体包覆的 RDX 晶体。图 3 中的颜色较浅处为

收稿日期: 2006-03-21; 修回日期: 2006-08-16

基金项目: 中国工程物理研究院重大基金资助(批准号: 2004Z0503)

作者简介: 池钰(1981-),女,硕士研究生,从事含能材料研究。

SiO₂ 干凝胶基体,颜色较深处的颗粒是嵌于 SiO₂ 基体的纳米尺度(图中的 RDX 晶体的颗粒最小为 30 nm) RDX 晶体。TEM 结果说明, SiO₂ 气凝胶骨架网络的孔洞较小且分布均匀,超临界干燥可使炸药在孔洞中结

晶;通过冷冻干燥,RDX 也可以被限制在 SiO₂ 的纳米网络孔洞中结晶。但是由于冷冻干燥过程中凝胶网络结构难免受到应力的作用而产生坍塌、开裂,RDX 纳米晶体部分团聚形成几百纳米的团聚体。

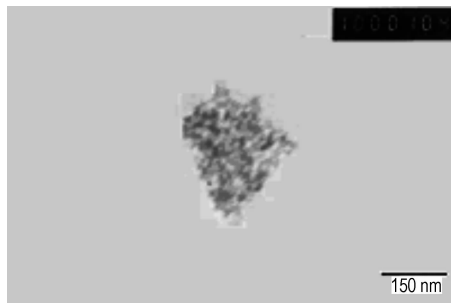


图 1 SiO₂ 气凝胶的 TEM 图

Fig. 1 TEM photograph of SiO₂ aerogel

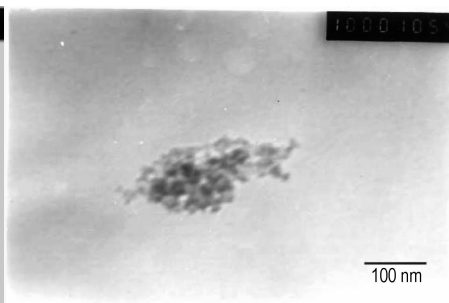


图 2 RDX/SiO₂ 气凝胶的 TEM 图

Fig. 2 TEM photograph of RDX/SiO₂ nanocomposites aerogel

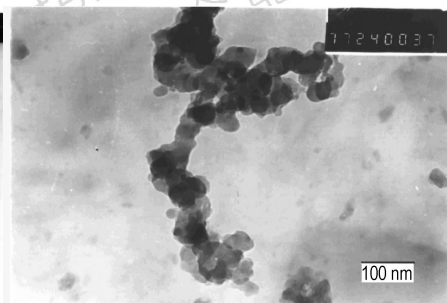


图 3 RDX/SiO₂ 干凝胶的 TEM 图

Fig. 3 TEM photograph of RDX/SiO₂ nanocomposites xerogel

3.2 X 射线晶体衍射 (XRD) 分析

纯 RDX、SiO₂ 干凝胶、RDX/SiO₂ 干凝胶的 X 射线衍射图谱 (XRD) 如图 4 所示。RDX/SiO₂ 气凝胶的 XRD 图谱如图 5 所示。从图 4 可知 RDX/SiO₂ 干凝胶中的 RDX 的衍射角与原料 RDX 基本一致,说明细化过程中 RDX 的晶体结构没有改变,但 RDX 衍射图谱上主要峰的峰强度有所变弱,峰形有所变宽,例如 $d =$

5.3776 的 RDX 衍射峰半峰宽为 0.118° ,而 RDX/SiO₂ 干凝胶中的 RDX 衍射峰半峰宽为 0.350° 。根据 Scherrer 公式^[3] $d = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ 计算得 RDX/SiO₂ 干凝胶中 RDX 的平均晶粒度为 $40 \sim 50$ nm。从图 5 可看出,RDX 晶体的衍射峰表现不明显,这可能是由于测量面上的 RDX 含量少,衍射峰弱,被基体 SiO₂ 的衍射峰所掩盖。

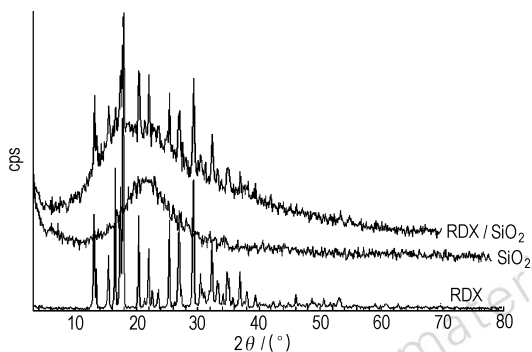


图 4 RDX/SiO₂ 干凝胶与纯 RDX、SiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of the RDX/SiO₂ nanocomposites xerogel, pure RDX and SiO₂

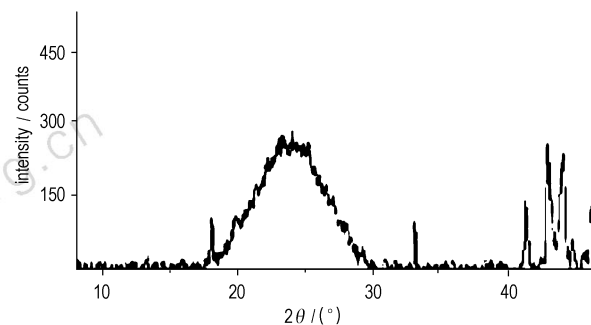


图 5 RDX/SiO₂ 气凝胶的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD spectra of the RDX/SiO₂ nanocomposites aerogel

3.3 热分解性能

对原料 RDX、不同比例的 RDX/SiO₂ 干凝胶和 RDX 含量为 45% 的 RDX/SiO₂ 气凝胶进行 DSC 测试,实验结果见表 1。

一般来说,热分解的起始温度和峰值温度均随样品粒度的减小而略降低。样品晶体和粒子较大时,则比表面较小,其分解延缓。由表 1 可以看出,与原料

RDX 相比,RDX 含量为 45% 和 60% 的 RDX/SiO₂ 干凝胶中 RDX 的熔化峰和分解峰温度有所提前,这可能是由于溶胶-凝胶法制备的纳米复合含能材料中 RDX 颗粒粒径变小所致,并且凝胶比例越大,分解峰温降幅越大。表 1 中 RDX 含量为 80% 的 RDX/SiO₂ 干凝胶的热分解峰温无明显变化,其原因可能是含有较多 RDX 溶液的凝胶结构在干燥过程中破坏较为严重,从而影响了测试结果。RDX/SiO₂ 气凝胶的 DSC 热分解

峰提前,但未检测到熔化峰,这可能是由于 SiO₂ 基体结构的存在阻碍了热传递,使得 RDX 的熔化过程检测困难。

表 1 原料 RDX 和不同比例的 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料 DSC 分析结果

Table 1 DSC results for pure RDX and RDX/SiO₂ nanocomposites energetic materials

sample	pure RDX	xerogel RDX/SiO ₂			aerogel RDX/SiO ₂ (45 : 55)
		(80 : 20)	(60 : 40)	(45 : 55)	
T _m /°C	202.8	202.8	202.4	202.1	-
T _p /°C	238.3	239.4	233.5	229.2	222.9

Note: T_m and T_p are the melting temperature and the peak decomposition temperature of RDX and RDX/SiO₂ nanocomposites energetic materials.

3.4 机械感度

RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料干凝胶和原料 RDX 的撞击感度试验均按照国军标 GJB772A - 97 方法 601.3 进行,试验环境温度 11 °C,相对湿度 60%,结果见表 2。

表 2 RDX 及 RDX/SiO₂ 干凝胶的撞击感度测试结果

Table 2 Impact sensitivity for RDX and RDX/SiO₂ nanocomposites xerogel

sample	pure RDX	xerogel RDX/SiO ₂		
		(80 : 20)	(60 : 40)	(45 : 55)
H ₅₀ /cm	26	38.3	60.4	109

由表 2 可得,RDX/SiO₂ 干凝胶的撞击感度随着炸药含量的减少而明显降低。二氧化硅是一种敏化剂,当它作为炸药中的刚性粒子填料时,炸药的感度应增大^[4]。而溶胶-凝胶法制备的 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料其撞击感度大大降低,即纳米粒子和凝胶结构的存在降低了复合材料的撞击感度。

3.5 电火花感度

对 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料干凝胶以及原料 RDX 的电火花感度进行测试,试验环境温度 14 °C,空气湿度 60%,结果见表 3。

由表 3 可以看出,与原料 RDX 相比,RDX/SiO₂ 干凝胶的发火电压、发火能增大,可能是 SiO₂ 基体钝化了 RDX,使其对静电火花的敏感度降低。

表 3 RDX 和 RDX/SiO₂ 干凝胶电火花感度结果

Table 3 Spark test results for RDX and RDX/SiO₂ nanocomposites xerogel

sample	pure RDX	xerogel RDX/SiO ₂	
		(60 : 40)	(45 : 55)
V ₅₀ /kV	3.646	4.762	4.794
E ₅₀ /J	0.2028	0.3458	0.3505

4 结论

TEM 结果分析表明,RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料的干凝胶堆积紧密,网格结构容易受到破坏而开裂。气凝胶呈较为均匀的纳米尺度多孔结构,SiO₂ 基体内较为均匀地分散着 RDX 晶体,且 RDX 为纳米尺度。X 射线晶体衍射分析表明 RDX/SiO₂ 纳米复合含能材料中的 RDX 与原料 RDX 同一种晶形,其衍射角与原料 RDX 基本一致,但峰强度变弱,峰形变宽。与初始原料 RDX 相比,RDX/SiO₂ 干凝胶中 RDX 的起始分解温度和分解峰温都有所降低,并随着 RDX 含量的减少温度降幅增大。炸药晶体粒径的减小以及惰性基体的网络结构降低了复合材料的撞击感度。

参考文献:

- [1] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 285: 338 - 345.
- [2] Randy Simpson. Nanoscale chemistry yields better explosive [J]. *Science & Technology Review*, October, 2000. 19 - 21.
- [3] 张立德, 弁季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [4] Hrubesh L W, Simpson R L. Sol-gel processing of energetic material [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 358 - 363.
- [5] Simpson R L, Tillotson T M. Nanostructured energetic materials derived from sol-gel chemistry [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001: 338 - 345.
- [6] Gash A E. Energetic materials with sol-gel chemistry; synthesis, safety, and characterization [A]. *Proceedings of the 29th International Pyrotechnics Seminar* [C], 2002: 733 - 743.
- [7] Simpson R L, Lee R S, Tillotson T M, et al. Energetic formulations prepared by sol-gel processing and polymerization methods [P]. WO 9912870 A1, 18 Mar, 1999: 31.
- [8] Teipel U, Foerter-Barth. Mechanical properties of gel propellants with nanoparticles [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2004, 22: 69 - 82.

(下转 22 页)

- & *Global Security*, 1990, 1: 225 - 290.
- [6] Frankvon Hippel, Sagdeev Z. Reserving the arms race[J]. *Gordon and Breachscience Publishers*, 1992.
- [7] 伍钧, 张本爱, 沈姚崧, 等. 用缓发中子探测核弹头的技术探索[J]. *核技术*, 2004, 27(4): 317 - 320.
WU Jun, ZHANG Ben-ai, SHEN Yao-song, et al. The technique explore of using delaying neutron detecting nuclear warhead [J]. *Nuclear Science*, 2004, 27(4): 317 - 320.
- [8] Judith F Briesmeister. MCNP-A General Monte Carlo N-Particle Transport Code Version 4B[M]. 1997, 3.
- [9] 王新锋, 舒远杰. 新型高能炸药热分解研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2004, 16(3): 305 - 308.
WANG Xin-feng, SHU Yuan-jie. Progress in studies on thermal decomposition of new high explosives [J]. *Chemical Research and Application*, 2004, 16(3): 305 - 308.

Simulation of the Effect of Radiation on Explosive Decomposition

YANG Jie, GUO Hui-ping, WANG Dong, LI Ru-song

(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

Abstract: MCNP program was used to simulate the radiation in the nuclear warhead model and calculate the effect of neutron and γ rays on the explosive decomposition. High energy secondary electrons activated by the rays made the molecular bond of the explosive broken and decomposed. To calculate concisely, four hypotheses were given (1) the result from the action of rays causes the break of the explosive molecular bond; (2) the rays make the explosive decomposed in first order mainly; (3) the speed of explosive decomposition is uniform; (4) the total energy of which the rays left in the explosive makes the explosive decomposed. Through the four hypotheses and the amplifier of radiation intensity, a larger decomposition velocity was obtained. The results show that the decomposition velocity is not more than $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$, and the explosive decomposition caused by the radiation of nuclear warhead can be neglected, but the radiation affection can make the warhead warm and then affect the explosive decomposition.

Key words: nuclear physics; radiation affection; nuclear warhead; MCNP program; explosive decomposition

(上接 18 页)

Preparation of RDX /SiO₂ Nanocomposite Energetic Materials by Sol-Gel Method

CHI Yu, HUANG Hui, LI Jin-shan, ZENG Gui-yu

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The xerogel and aerogel RDX/SiO₂ nanocomposite energetic materials were prepared using sol-gel method. TEM and XRD were used to analyze the surface topography and the crystal structure. The thermal decomposition and the impact sensitivity for RDX/SiO₂ nanocomposites were also tested. The results show that compared with pure RDX, the DSC decomposition peak temperature of the aerogel RDX/SiO₂ containing 45% RDX decreases by 15.4 °C. The xerogel framework can effectively desensitize RDX, and the impact sensitivity decreases greatly with the increase of the SiO₂ framework content.

Key words: physical chemistry; sol-gel; RDX/SiO₂; thermal decomposition; impact sensitivity