

文章编号: 1006-9941(2007)05-0478-04

RDX/RF 纳米结构复合含能材料的孔结构研究

郭秋霞^{1,2}, 聂福德², 李金山², 杨光成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:在黑索今(RDX)/间苯二酚-甲醛树脂(RF)纳米结构复合含能材料制备的基础上,研究了RF气凝胶和RDX/RF纳米结构复合含能材料的孔结构,计算了含10%、30%、50%、70%、80% RDX的复合材料RDX/RF的比表面积、总孔体积、平均孔径,并对RF气凝胶和不同复合材料的吸附脱附等温线、中孔分布和微孔分布进行了比较。用扫描电子显微镜(SEM)对其微观形貌进行了表征,利用X射线粉末衍射仪(XRD)对复合材料中RDX颗粒的晶粒度进行了研究,在34~38 nm之间。研究表明:RDX/RF复合材料的孔径在50 nm以下,随RDX含量的增加,比表面积、总孔体积变小,平均孔径则变大;通过RF气凝胶和RDX/RF纳米复合含能材料的吸附脱附等温线、中孔、微孔分布以及中孔微分总孔体积、微孔微分总孔体积的变化比较,认为RDX的填充对气凝胶的中孔影响较大。

关键词:材料科学; 纳米; 孔结构; 吸附脱附等温线; 孔径分布; 扫描电子显微镜(SEM)

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

间苯二酚-甲醛有机气凝胶(RF气凝胶)是美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的Pekala. R. W等人^[1]于1987年首次研究成功的。RF气凝胶的特点是孔洞率高(可达95%以上),比表面积大($400 \sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),具有纳米结构(孔径为1~50 nm),构成网络的胶体颗粒的直径为1~15 nm,是一种典型的纳米非晶材料。由于RF气凝胶具有多孔性,所以应用很广泛,目前国内外对RF气凝胶的结构控制的研究已很成熟^[2,3]。美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室还将含能材料(如高氯酸铵、二高氯酸胍盐)填充到RF气凝胶中制备出纳米结构复合含能材料^[4~6]。但是含能材料对RF气凝胶结构的影响尚未见报道。

本实验制备了不同含量RDX/RF纳米结构复合含能材料,研究了RDX的含量对RF气凝胶结构的影响规律。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

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(分析纯,上海化学试剂有限公司),RDX(银光化工集团),高纯水(自制)。

SEM为Leo440,20 kV,扫描速度为 $20 \text{ fram} \cdot \text{s}^{-1}$; Quantachrome, NOVA2000比表面分析仪,脱气条件为 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,6 h; Philips XPERT PROX衍射仪,粉末衍射, $3^\circ \sim 70^\circ$,步长 0.02° 。

2.2 样品制备

2.2.1 RF凝胶的制备

间苯二酚:甲醛摩尔比为1:2(加入间苯二酚0.6911 g,甲醛溶液1.071 g。)和0.0357 g催化剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 加入到7.33 g *N,N*-二甲基甲酰胺,在磁力搅拌下完全溶解,倒入锥形瓶密封,在 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温3 h后即得深红棕色透明块状RF凝胶,用乙醇浸泡置换出网格内的溶剂。超临界干燥后得红棕色RF气凝胶。

2.2.2 RDX/RF纳米结构复合含能材料的制备

与2.2.1中RF凝胶的制备方法一样,以同样的原料配成五份相同的溶胶,在溶胶中分别加入不同含量的RDX(使复合物中RDX的理论含量分别为10%、30%、50%、70%、80%),完全溶解后倒入锥形瓶密封, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温48 h,得深红棕色透明块状RDX/RF复合物,用水浸泡使网格内的RDX结晶形成纳米粒子,再用乙醇置换出网格内的水,超临界干燥后得不同RDX含量的红棕色RDX/RF纳米结构复合含能材料。

在超临界过程中,将乙醇凝胶放入高压釜内,在 $4 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 下向釜内注入液态 CO_2 直至将凝胶完全浸没,保持釜内的压力为5 MPa,循环交换待凝胶内的乙醇全部置换为液态二氧化碳后,将高压釜加热加压使

收稿日期: 2006-10-08; 修回日期: 2007-02-12

作者简介: 郭秋霞(1981-),女,在读硕士研究生,主要从事含能材料的细化和复合材料的制备。e-mail: liutaoxiaoqiu@163.com

CO₂ 达到超临界状态保持至少 3 h,然后在恒温条件下将 CO₂ 缓慢放出。当压力降至常压后,降温至室温,得到复合材料的气凝胶或者 RF 气凝胶。

3 结果与讨论

3.1 X 射线粉末衍射分析

对 RDX 理论含量分别为 10%、30%、50%、70% 的 RDX/RF 纳米结构复合含能材料进行 XRD 分析,结果如图 1 所示。RDX、RF 气凝胶和 80% 的 RDX/RF 纳米结构复合含能材料的 XRD 衍射图可参见文献[7]。

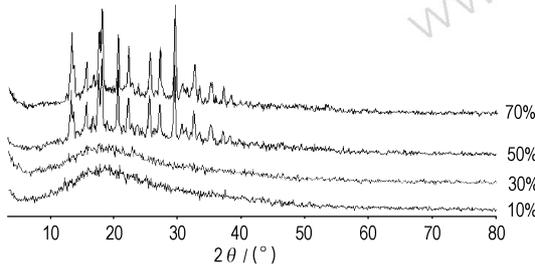


图 1 RDX/RF 的 X 射线粉末衍射

Fig.1 XRD of nano-composite energetic materials RDX/RF

对比参考文献[7]中的原料 RDX 的衍射图谱和 RF 气凝胶的 XRD 图可以看出图 1 中 10%、30% RDX/RF 纳米结构复合含能材料的衍射峰主要表现了 RF 凝胶非晶态面包峰的特征,而 RDX 的衍射峰由于在复合物中含量偏少被 RF 的衍射峰掩盖;从图 1 中可以看出 50%、70% 的 RDX/RF 纳米结构复合含能材料的衍射峰,随着 RDX 炸药含量的增加,复合材料的 XRD 的 RF 面包峰要弱一些,同时在 50%、70% 的 RDX/RF 复合材料中 RDX 的衍射峰相比原料 RDX 的衍射图谱强度显著减弱,有明显宽化现象,具有典型纳米粒子对 X 射线衍射特征,和参考文献[7]中的 80% 的复合材料的衍射峰有相同的现象。这是由于粒子粒径很小,改变了其对 X 射线的衍射性质。由谢乐公式^[8]计算出含 RDX50%、70%、80% 的复合材料中 RDX 颗粒的晶粒度分别平均为 38.0、34.4、38.4 nm。

3.2 形貌表征

将不同含量的 RDX/RF 纳米结构复合含能材料分别进行 SEM 表征,结果表明:10%、30%、50%、70%、80% 的 RDX/RF 纳米结构复合含能材料和 RF 气凝胶均有很好的孔结构,凝胶骨架经过超临界干燥后保持良好。RDX/RF 纳米结构复合含能材料的 SEM 图,如图 2 所示。

由图 2 可知复合含能材料 RDX/RF 是立体网状多

孔材料,形成孔洞的微核是几个纳米,孔径在几个纳米到几十个纳米之间,孔的大小比较均匀,这可从后面的中孔分布和微孔分布得到验证。这是因为间苯二酚和甲醛以 1:2 摩尔比,在碱催化下迅速发生亲电取代反应,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合物即 RF 凝胶。因此 RF 凝胶的基本单元胶质粒子是几个纳米,这些胶质粒子所形成的孔洞也在几个纳米到几十个纳米之间。

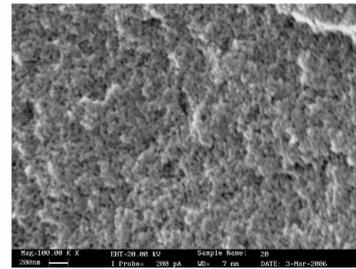


图 2 RDX/RF 的 SEM 图

Fig.2 The SEM photograph of nano-composite energetic materials (RDX/RF)

3.3 孔结构分析和表征

3.3.1 RDX/RF 纳米结构复合含能材料和 RF 气凝胶的吸附脱附等温线

对 RDX/RF 纳米结构复合含能材料和 RF 气凝胶进行 BET 分析,它们的吸附脱附等温线如图 3 所示。

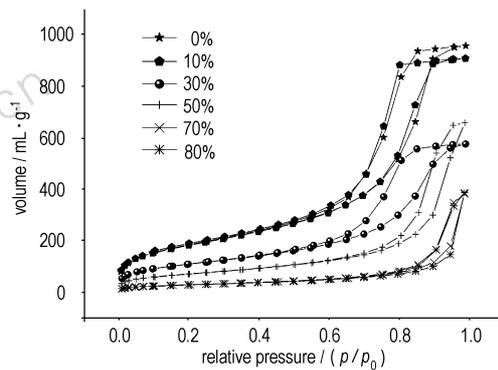


图 3 不同含量的 RDX/RF 和 RF 气凝胶吸附脱附等温线

Fig.3 Adsorption-desorption isotherm curves of different content of RDX/RF and RF aerogel

根据 Brunauer 对吸附等温线分为五种类型的划分^[9],可知 RF 气凝胶和 RDX/RF 纳米结构复合含能材料的吸附等温线基本上都属于第四类等温线,这种等温线在低压下是凸的,表明吸附质和吸附剂之间有很强的亲和力。随着压力的增加,由多层吸附逐渐产生毛细管凝结,毛细凝结现象是孔性固体特殊的吸附

现象,此现象的发生使吸附等温线在某一压力范围内吸附量增加较快。所以曲线变陡,吸附量强烈增大。最后由于毛细孔中均装满吸附质液体,故吸附量不再增加,吸附线又趋于平缓。

由于图3中的吸附脱附等温线的形状基本上完全相同,滞后环形状也相同,只是由于RDX含量的增加,滞后环变小。根据DeBoer将吸附滞后环划分的五种类型^[10],图中出现的六个滞后环都属于E类,这类滞后环符合典型的“墨水瓶”理论^[11],所对应的孔结构都是口小腔大的孔,如墨水瓶形状。因此认为RF气凝胶和RDX/RF纳米结构复合含能材料的孔结构也可能是口小腔大的孔。

由图3计算出不同含量的RDX/RF纳米结构复合含能材料的比表面积、孔体积和平均孔径,结果见表1。

表1 RF气凝胶和RDX/RF的比表面积、孔体积和平均孔径
Table 1 Specific areas, total pore volume and average pore diameter of RF aerogel and RDX/RF composite materials

samples	specific area /m ² · g ⁻¹	total pore volume /mL · g ⁻¹	average pore diameter /nm
RF-aerogel	654.6	1.474	9.005
10% RDX/RF-aerogel	655.0	1.398	8.539
30% RDX/RF-aerogel	391.3	0.8875	9.072
50% RDX/RF-aerogel	259.5	0.2508	3.865
70% RDX/RF-aerogel	109.9	0.5889	21.44
80% RDX/RF-aerogel	107.2	0.596	22.25

Note: Total pore volume is the total volume of those pores generally with diameter of smaller than 180 nm.

从表1可知,随着RDX含量的增加,比表面积逐渐减小,总孔体积逐渐减小,平均孔径逐渐变大。由于各种制备条件完全相同,只是RDX含量的不同,因此认为由于RDX的填充占据了一定的孔,导致了孔的比表面积随着RDX含量的增加而减小,总孔体积变小。由于在复合材料制备中,随着RDX的增加,RF凝胶的含量减少,而溶剂的量相同。因此在RF溶胶凝胶过程中,RDX起到了稀释溶胶的作用,导致RDX含量高的RF溶胶形成的凝胶孔径就比较大。(在表1中,50%的RDX/RF复合材料的总孔体积和平均孔径出现反常,需进一步分析原因)。

3.3.2 RF气凝胶和纳米结构复合含能材料的中孔孔径分布

由BJH^[10]法测定了RF气凝胶和纳米结构复合含能材料RDX/RF的中孔分布,结果如图4所示。图4中纵坐标表示脱附微分孔体积,表示孔内吸附气体

脱附后所占的体积,横坐标表示孔径。

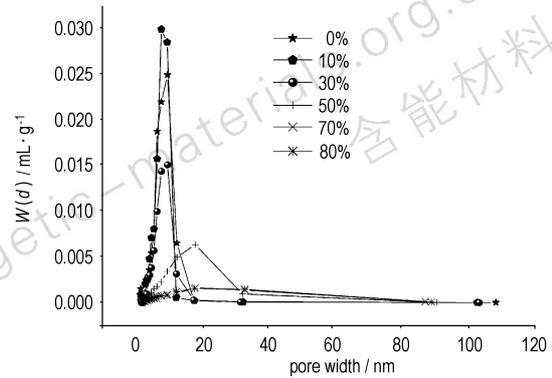


图4 RDX/RF纳米结构复合含能材料的中孔分布
Fig.4 Middle pore distribution curves of RDX/RF nanostructure composite energetic materials and RF aerogel

由图4可知,0%、10%、30% RDX/RF纳米结构复合含能材料的中孔分布曲线基本相同,它们的孔主要分布在5~20 nm之间,曲线的峰比较尖锐,大于20 nm的孔基本上没有。50%、70%、80%的纳米结构复合含能材料的中孔分布曲线基本相同,它们的孔主要分布在8~30 nm之间,它们的孔分布峰相比于0%、10%、30%的RDX/RF的峰要低矮很多,可见它们的中孔数量不多。尤其是70%、80%的RDX/RF的中孔基本上消失。而RF气凝胶在最高峰微分孔体积是80%复合材料在最高峰微分孔体积的约15倍,可知RDX的填充导致了中孔数量大量减少,中孔孔径明显变大。

3.3.3 RF气凝胶和RDX/RF纳米结构复合含能材料的微孔孔径分布

在低相对压力0.05~0.35下分别测定了不同RDX含量的RDX/RF纳米结构复合含能材料和RF气凝胶的吸附等温曲线,并据此按照HK Method^[11]测定不同RDX含量的RDX/RF纳米结构复合含能材料和RF气凝胶的微孔分布,结果如图5所示。

由图5可知,和中孔分布不同,微孔分布的曲线基本是同一趋势,只是峰高低不同,它们的微孔主要集中在0.6~1.8 nm之间,在1.0 nm处有一个分布峰,说明它们的微孔在1.0 nm处最多。由RF凝胶形成的机理可知,微孔的形成可能是由于RF胶质粒子之间的缝隙或者很小的RF胶质粒子形成的孔洞。随着炸药含量的增加,微孔分布曲线的走向基本不变,微孔数量减少。图5中RF气凝胶在最高峰的孔体积是80%复合材料在最高峰孔体积的约7倍。

比表面积是材料所有的孔,包括大孔、中孔和微孔的比表面积的总和。由复合材料的SEM可以看出,孔

径基本上在几个纳米和几十个纳米之间,因此,RDX/RF 复合材料的比表面积主要是中孔和微孔的贡献。由图 4、图 5 和表 1 可知,由于 RDX 填充了复合材料中的中孔和微孔而导致比表面积的减小。由图 5 中可以粗略计算出,随着 RDX 含量的增加,80% 复合材料比 RF 气凝胶的中孔微分孔体积减小了约 15 倍,使微孔孔体积减小了约 7 倍,认为 RDX 填充中孔要比微孔多。

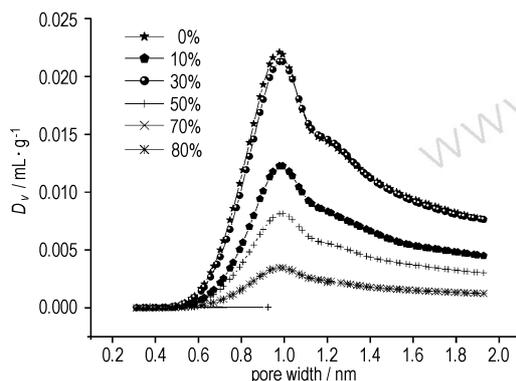


图 5 RDX/RF 的微孔分布

Fig. 5 Micropore distribution curves of RDX/RF nanostructured composite energetic materials and RF aerogel

4 结论

通过分析 RF 气凝胶和不同 RDX 含量的 RDX/RF 纳米结构复合含能材料的孔结构,认为它们的吸附等温曲线基本上都是属于第四类等温线,滞后环基本上都属于 E 类,认为复合材料的孔应该是口小腔大的孔,由 SEM 分析可知孔的大小分布比较均匀,孔径在 50 nm 以下;由于 RDX 占据了一些中孔和微孔而导致比表面积、中孔微分孔体积、微孔的孔体积均变小,平

均孔径变大;随着炸药 RDX 含量的增加,认为 RDX 填充中孔要比微孔多。

致谢:感谢中国工程物理研究院化工材料研究所七室陈娅老师和辛芳老师的测试协助!感谢谯志强师兄!

参考文献:

- [1] Pekala P W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24 (9): 3221 - 3223.
- [2] 蒋伟阳,张波,周斌,等. 间苯二酚-甲醛有机气凝胶的结构控制研究[J]. *材料科学与工艺*, 1996, 4(2): 70 - 75. JIANG Wei-yang, ZHANG Bo, ZHOU Bin, et al. Study on structure controlling of RF aerogels [J]. *Materials Science and Technology*, 1996, 4(2): 70 - 75.
- [3] 陈龙武,甘礼华. 气凝胶[J]. *化学通报*, 1997, (8): 21 - 27. CHEN Long-wu, GAN Li-hua. Aerogels [J]. *Chemistry Online*, 1997, 8: 21 - 27.
- [4] Gash A E, Simpson R L, Babushkin Y, et al. Nanoparticles [M]. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. 237 - 289.
- [5] Simpson R L, Tillotson T M, Hrubesh L W, et al. Nanostructured energetic materials derived from sol-gel chemistry [R]. UCRL-JC-136924. 2000.
- [6] 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.
- [7] 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, 14(4): 268 - 271. GUO Qiu-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, 14(4): 268 - 271.
- [8] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [9] 候万国, 孙德军, 张春光. 应用胶体化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [10] 顾惕人, 李外郎, 马季铭, 等. 表面化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.

Pore Structure of RDX/RF Nanostructured Composite Energetic Materials

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: After the preparation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine/resorcinol-formaldehyde (RDX/RF) nanostructured composite energetic materials, the pore structures of RF aerogel and RDX/RF were characterized. Specific areas, total pore volumes and average pore diameters of RDX/RF with 10%, 30%, 50%, 70%, 80% RDX were calculated. Adsorption-desorption isotherm curves, middle pores distribution curves and micropores distribution curves were compared together. Compared with RF aerogel, the specific area, total pore volume, composite materials have small and large average pore diameter. The mean diameter of nano-crystal RDX in RDX/RF is 34 - 38 nm. The changes were caused by the filling of detonator RDX. The changes in adsorption-desorption isotherm, middle pore and micropore distribution, and total middle pore volumes of RDX/RF indicate that detonator RDX plays a key role in influencing middle pore of RF aerogel.

Key words: materials science; nano; pore structure; adsorption-desorption isotherm; pore size distribution; scanning electron microscope (SEM)