

文章编号: 1006-9941(2008)04-0391-04

溶胶-凝胶法制备纳米 RDX/RF 薄膜技术研究

郁卫飞, 黄 辉, 张 娟, 夏云霞, 王 平, 李金山, 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:参照溶胶凝胶方法配制一定料比的溶胶, 恒温(90 °C)加热一定时间后, 用玻璃基片提拉并干燥制得了 nano-RDX/RF 复合物薄膜。实验所得薄膜半透明, 呈棕红色至黄色; 实验表明, 溶胶恒温加热时间较短时, 所得薄膜的单层厚度较小, 较平整, 但附着力小, 干燥后易脱落; 恒温加热时间较长时, 所得薄膜的单层厚度较大, 不易脱落, 但表面平整性较差; 能谱测试表明, 薄膜中的 RDX 整体上分布较为均匀, 但在测试点位间距为 2.4 μm 的微观尺度上呈离散状分布; XRD 测试表明, RDX/RF 复合物薄膜表现为 RF 的非晶态馒头峰与 RDX 衍射峰的叠加, RDX 衍射峰明显宽化, 其晶粒度可低至 43 nm。溶胶凝胶法制备的 nano-RDX/RF 薄膜中 RDX 含量及其能量输出特性可调, 与气相蒸发沉积法相比具有优越之处, 在微小型火工品中具有潜在应用价值。

关键词:有机化学; 含能材料; 纳米 RDX; 薄膜; 晶粒度

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引 言

炸药颗粒随着其粒度降低至微米级与纳米级, 其比表面积和表面活性显著增大, 对其机械感度、起爆传爆特性、燃烧爆炸效率与机理、乃至爆轰临界直径、装药强度等方面产生了一系列有意义的改变^[1-5]。纳米粒子在制备、贮存或使用过程中极易团聚, 抑制了其高比表面积和高表面活性的发挥, 为此需要采用表面改性, 表面钝化, 特殊干燥等^[4-10]手段来减轻纳米粒子团聚, 保持纳米粒子活性, 在一定程度上提高纳米粒子的实际使用效果。

利用溶胶凝胶方法将溶胶的凝聚过程与溶胶中炸药结晶同步, 所得凝胶中可原位生成粒径降低的超细炸药粒子^[11-13], 这些超细粒子一旦生成就被分散包裹在凝胶基体中, 可以充分地避免团聚作用的影响, 因而可以有效保护和较好发挥超细粒子的高比表面积和高表面活性。

本实验基于溶胶凝胶方法, 在基片表面原位生成超细炸药粒子的同时, 直接制得薄膜状纳米复合含能材料, 该项工作尚未见文献报道。

2 制备实验

2.1 原料和试剂

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, 浓度 37% ~ 40%, 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(RDX), 工业品, 平均粒径约为 200 μm, 银光化工集团; 超纯水, 自制。

2.2 制 备

室温下依次将碳酸钠, 甲醛溶液, 间苯二酚, 加入到 *N,N*-二甲基甲酰胺中, 其用量摩尔比为 0.02 : 2 : 1 : (40 ~ 60)。再加入实验量 RDX 炸药, 溶解完全后在 90 °C 下恒温加热适当时间备用。

将洁净的玻璃片垂直放入溶胶中, 匀速稳定地提拉玻璃片, 每提拉一层, 立即放入 100 °C 恒温干燥箱中干燥 10 min, 再重复上述步骤, 直至达到所需厚度, 再在 80 °C 恒温 2 h, 自然冷却至室温。

2.3 仪器和试验条件

光学显微镜(XJP-H200); X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker D8 Advance 型); 扫描电镜(LEO S440 型, 配能谱)。

3 结果和讨论

3.1 恒温加热时间对薄膜的影响

先选取恒温加热约 15 h 的溶胶制备薄膜, 测得单层膜厚度仅数微米至数十微米之间, 肉眼观察可知该膜较为平整, 经多次提拉操作可得到厚度较大的薄膜, 但在玻璃基片上的附着力较小, 干燥后易脱落。后选取恒温加热约 35 h 的溶胶制备 BNCP, 所得膜单层厚度较大, 不易脱落, 但平整度较差, 肉眼可见薄膜表面的丘陵状突起。

分析认为, 溶胶一般在 90 °C 恒温加热 3 ~ 5 天后完全成为固态凝胶, 反应过程中的粘度随着恒温时间的增加而变化极大。恒温加热时间较短时, 间苯二酚和甲醛

收稿日期: 2008-01-18; 修回日期: 2008-04-10

作者简介: 郁卫飞(1970 -), 男, 副研, 从事含能材料化学研究。
e-mail: yuwf_1988@sohu.com

的缩聚反应不充分,RF 分子量较小,在基片上的粘附力不强,导致其易脱落。反之,恒温加热时间较长的溶胶中 RF 分子量大,所制的膜不易脱落。此外也正是恒温加热时间较长的溶胶中 RF 分子量大,粘度大,在基片提拉过程中流淌性差,单次提拉中吸附在基片上的量较大,形成了厚度较大的溶胶层,处在溶胶较内部的溶剂汽化挥发时易形成鼓泡,导致表面平整度较差。

3.2 RDX/RF 复合物薄膜的外观

RDX/RF 复合物薄膜外观呈棕红色至黄色,与RDX/RF 块体^[14]一致。从图 1 光学显微镜观测可知,复合物膜厚较小,在透射光下呈半透明,流淌纹理清晰可见。



图 1 RDX/RF 复合物薄膜的透射光照片(20 倍)

Fig. 1 Transmission optical photograph of RDX/RF composite film

3.3 复合物薄膜的电镜和能谱测试

对复合物薄膜进行了电镜和能谱测试,如图 2 所示。

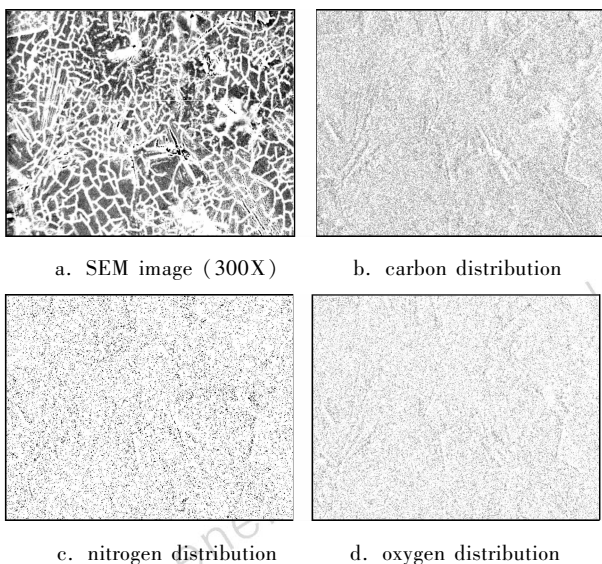


图 2 RDX/RF 复合物薄膜的电镜及其能谱

Fig. 2 SEM-EDS charts of RDX/RF film

从 300 倍电镜图可看出,复合物薄膜呈现较为明显的龟裂纹理,从 C、N、O 元素的能谱图来看,存在着与电镜图像相对应的纹理,整体上分布较为均匀。

N 元素为 RDX 中仅有而不存在于 RF 中的元素,而从图 2c 可知,RDX 在薄膜中二维的总体分布较为均匀。

为了更深入地理解复合物薄膜中元素和组分的分布情形,定量测试了 RDX/RF 薄膜中的 C、N、O 元素含量分布,结果如图 3 所示。

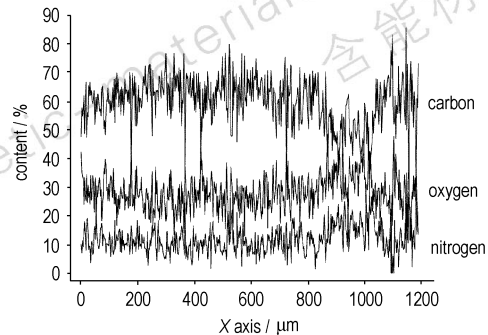


图 3 RDX/RF 薄膜中各元素的线分布

Fig. 3 Elements content linear distribution in RDX/RF film

从图 3 可知,C 元素含量较高,O 元素次之,而 N 元素含量较低,这与实验中的配料比相符。而从 N 元素分布曲线来看,相邻点之间的含量波动较大。这意味着总体分布较为均匀的 RDX 在微观尺度上分布并不均匀。分析认为,薄膜中 RDX 结晶行为受到溶剂挥发、RF 凝胶化等行为的制约,有利于晶核的增加而不利于晶核的长大,从而生成粒径更小、数量更多的晶粒。但在足够小尺度的微观世界中,RDX 必然是以晶粒、晶粒聚集体等离散的方式存在,而不会均匀分布在每个待测点位。图 3 中相邻数据点中心位置间距 $2.4 \mu\text{m}$,这已足够小,可衡量出 RDX 分布的不均匀性。设若在间距 $50 \mu\text{m}$ 条件下进行图 3 所示的元素含量分布测试,N 元素含量曲线将呈水平直线式均匀分布。

实际上,一般炸药的熄爆间距在数十微米至数毫米,远远超过 $2.4 \mu\text{m}$ 的尺度,从熄爆间距的尺度来看,N 元素(RDX)含量的线分布稳定。

3.4 复合物薄膜的 XRD 测试

对空白 RF 凝胶薄膜(a)以及加热 35 h 溶胶 2 层提拉方式(b)、加热 15 h 溶胶 20 层提拉方式(c)、加热 15 h 溶胶单层提拉方式(d)分别制得的三种 RDX/RF 复合物薄膜进行了 XRD 测试,如图 4 所示。

从图 4 看出,空白 RF 凝胶薄膜(a)无明显衍射峰,呈现非晶态馒头形峰的特征。复合物薄膜(b,c,d)在 XRD 衍射谱中表现为 RF 馒头峰和 RDX 衍射峰的叠加。可知 RDX 在薄膜中呈现结晶形态。三个薄膜样品中的 RDX 衍射峰均出现明显宽化,由谢乐公式^[15]计算出 RDX 晶粒度平均值分别为 43 nm (b), 81 nm (c), 63 nm (d)。表明,在不同粘度和提拉层数条件下,均可得到纳米 RDX 的薄膜。

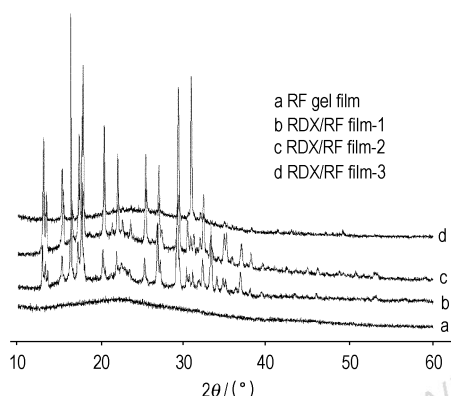


图4 RF薄膜和RDX/RF复合物薄膜的XRD谱
Fig.4 X-ray diffractions of RDX/RF and RF films

3.5 讨论

本实验初步表明,可以通过适当的操作过程得到 nano-RDX/RF 复合物薄膜。这种纳米炸药薄膜在微小型火工品研制中具有潜在应用价值,但尚需更深入测试和表征该类薄膜的性能,探讨晶粒度、分布、膜厚等对薄膜感度、热性能和起爆特性等的影响。

本实验中采用溶胶凝胶法成功地制得纳米炸药薄膜,不同于文献中气相蒸发沉积技术制得的纳米薄膜炸药^[16-19]。首先是制备方面,气相蒸发沉积法使用真空蒸发器等专门设备,而本文所叙溶胶凝胶法仅需实验室常用设备;其次是原料方面,气相蒸发沉积法通常选用单质起爆药如 PETN、BTF 等作原料,而溶胶凝胶法原料一般选择 RDX 等大规模制造的高能炸药,原料易得,成本较低;第三是能量方面,气相蒸发沉积法所得薄膜的能量输出特性主要取决于单质炸药原料的特性,而溶胶凝胶法则可以调节制备过程中 RDX 料比来获得预期的能量输出特性。

本实验制备 RDX/RF 薄膜的过程中,溶胶过程沿用了 RDX/RF 块体制备的条件,但恒温时间和溶胶粘度对提拉液膜的干燥固化过程,及其附着力、膜厚、膜内 RDX 结晶行为等有较大的影响。本文给出了制备 nano-RDX/RF 薄膜的实验过程与条件,而在其它条件下亦可制得晶粒度数百纳米的 RDX/RF 复合物薄膜。目前尚不清楚 RDX 晶粒度对薄膜性能及其潜在应用的影响。

4 结论

采用溶胶凝胶法制得 nano-RDX/RF 薄膜呈棕红色至黄色,半透明。能谱测试表明薄膜中的 RDX 整体上分布较为均匀。但在测试点位间距为 2.4 μm 的微观尺度上呈离散状分布。

XRD 测试表明,所得 RDX/RF 薄膜内的 RF 呈非晶态馒头形峰的特征,而 RDX 呈典型结晶形态,且衍射峰明显宽化,薄膜中 RDX 的晶粒度可低至 43 nm。

此法制得的 nano-RDX/RF 薄膜中 RDX 含量及其能量输出特性可调,与气相蒸发沉积法相比具有优越之处。nano-RDX/RF 薄膜在微小型火工品研制中具有潜在应用价值,但尚需深入研究薄膜中 RDX 分布、晶粒度、膜厚等的控制技术,及其对复合物薄膜材料感度及性能的影响。

致谢:本实验中电镜-能谱测试数据由西南科技大学周玉林提供,XRD 测试中得到了中国工程物理研究院化工材料研究所孙杰的帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 孙承伟,卫玉章,周之奎. 应用爆炸物理[M]. 北京:国防工业出版社,2000.
- [2] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 249 - 255.
- [3] 徐厚宝,盛涤伦. 火工药剂细化技术评价与展望[J]. *火工品*, 2000(2): 39 - 43.
XU Hou-bao, SHENG Di-lun. Evaluation and prospect of the fining technology of loading materials for initiating explosive device[J]. *Initiations & Pyrotechnics*, 2000(2): 39 - 43.
- [4] Ulrich Teipel. Energetic Materials Particle Processing and Characterization[M]. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
- [5] 曾贵玉,郁卫飞,聂福德,等. 超细炸药粉体性能及其应用研究进展[J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 349 - 353.
ZENG Gui-yu, YU Wei-fei, NIE Fu-de, et al. Review on properties of ultrafine explosives powder and its application[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 349 - 353.
- [6] 高濂,孙静,刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [7] 杨继红,杨阳,施南华. 颗粒物后处理技术概论[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [8] 曾贵玉,聂福德,张启戎,等. 超细 TATB 制备方法对粒子结构的影响[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(1): 8 - 11.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, ZHANG Qi-rong, et al. Effect of preparation methods of ultrafine TATB on particle structure[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(1): 8 - 11.
- [9] 郁卫飞,曾贵玉,聂福德,等. 两种炸药的微波干燥[J]. *含能材料*, 2004, 12(2): 101 - 103.
YU Wei-fei, ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, et al. Microwave drying of two kinds of explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 101 - 103.
- [10] 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, 13(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, 13(5): 340-343.
- [11] Sandra K Young. Overview of sol-gel science and technology [R]. US Army Research Laboratory Report No. ARL-TR-2650.
- [12] Lawrence Hrubesh. A shared award in aerogel process technology [R]. LLNL Science and Technology Review, 1995, Nov/Dec, 22-25.
- [13] Ann Parker. Nanoscale Chemistry Yields Better Explosives [R]. LLNL Science and Technology Review, 2000, Oct, 19-21.
- [14] 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.
- [15] 张立德, 弁季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 147-148.
- [16] 祝义强, 李国新, 刘淑珍. 炸药沉积蒸发源的结构分析 [J]. 火工品, 1999(3): 11-15.
ZHU Yi-qiang, LI Guo-xin, LIU Shu-zhen. Structural analysis of the evaporating source for depositing explosive [J]. *Initiations & Pyrotechnics*, 1999(3): 11-15.
- [17] Vlasov D A, Rudchenko E A, 朱祖良, 等. 临界厚度为 30 微米的薄层炸药 [J]. 含能材料, 1993, 1(3): 1-4.
Vlasov D A, Rudchenko E A, ZHU Zu-liang, et al. Thin-layer explosive tape with detonating critical thickness of 30 micrometer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1993, 1(3): 1-4.
- [18] 王晓丽. 真空蒸镀钝化炸药薄膜的机理和性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学博士学位论文, 2004.
WANG Xiao-li. Research on mechanism and characteristics of evaporated desensitising explosive film in vacuum [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2004.
- [19] 韩超, 黄亨建, 黄毅民, 等. 薄层炸药传爆性能研究 [J]. 含能材料, 2002, 10(1): 21-23.
HAN Chao, HUANG Heng-jian, HUANG Yi-min, et al. Study on detonation propagation behavior of thin film explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(1): 21-23.

Nano-RDX/RF Film Preparation with Sol-gel Method

YU Wei-fei, HUANG Hui, ZHANG Juan, XIA Yun-xia, WANG Ping, LI Jin-shan, NIE Fu-de

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

Abstract: Nano-RDX/RF composite film was obtained by sol-gel method, which was arranged as sol preparation, sol heating, glass base lifting-pulling, and film drying. The composite film appeared semitransparent and brown to yellow from optical microscopy. Results show that shorter time sol-heating results in thinner film with less surface roughness, less conglutination to base, and easily to disconnect, while longer time sol-heating results in thicker film with better conglutination to base and worse roughness. RDX distributes in the film everywhere on the whole but discretely on the scale of 2.4 μm according to EDS results. XRD curve of RDX/RF film shows the superposition of RF non-crystal broad curve and RDX crystals diffraction curve. RDX diffraction peaks are broadened and its crystal size is calculated to be lower to 43 nm. Nano-RDX/RF film prepared by sol-gel method can be controllable, which is better than that by physical vapor deposition method and can be applied in microminiature initiating apparatus.

Key words: organic chemistry; energetic materials; nano-RDX; film; crystal size

读者·作者·编者

更正二

作者对 2008 年 16 卷第 3 期 p290-294 一文的更正:

[1] 式(2)中从左到右 3 个 T_b 依次改为 $T_{\alpha,1}^{-b}$ 、 $T_{\alpha,2}^{-b}$ 和 $T_{\alpha,3}^{-b}$;

[2] 式(3)和式(4)中所有 b 改为 $-b$;

[3] 式(6)中 $H_{0,i}$ 后加上 $T_{\alpha,i}^b$, $H_{0,j}$ 后加上 $T_{\alpha,j}^b$; 式(7)中分子项中括号后加上 $T_{\alpha,i}^b$, 分母项中括号后加上 $T_{\alpha,j}^b$;

[4] 式(20)中 $T = T_0 + \beta t$ 置等号上方;

[5] 式(14)公式尾部加上“ $= n(n-1)$ ”。