

文章编号:1006-9941(2009)01-0064-05

多种形状超细 CaCO_3 的制备及 在 HTPB 推进剂中的应用

李晓东, 杨荣杰, 杨 燕

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:用微乳液法制备了棒状、纺锤形、椭球形、竹节状、球形、树枝状、珊瑚状、黏连状、立方体和片状的超细 CaCO_3 , 用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对超细 CaCO_3 进行了表征。研究了普通 CaCO_3 、立方体超细 CaCO_3 、球形超细 CaCO_3 和用乳化剂处理后的球形超细 CaCO_3 对 HTPB 推进剂燃速的影响。结果表明, 超细 CaCO_3 以方解石和文石晶型存在, 其粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 。不同实验条件对超细 CaCO_3 的形貌影响很大。3% 的普通 CaCO_3 、立方体超细 CaCO_3 、球形超细 CaCO_3 和用乳化剂处理后的球形超细 CaCO_3 使 HTPB 推进剂在 7 MPa 下的燃速分别降低了 29.6%、39.3%、46.2% 和 48.6%。超细 CaCO_3 降低 HTPB 推进剂燃速的幅度大于普通 CaCO_3 。 CaCO_3 处理方法对其降低 HTPB 推进剂燃速影响不大。

关键词:无机化学; 超细碳酸钙; HTPB 推进剂; 燃速

中图分类号:TJ55; TQ132.32

文献标识码:A

1 引 言

碳酸钙 (CaCO_3) 是一种重要的无机填料, 具有价格低廉、无毒、无刺激性、色泽好、白度高等优点, 应用广泛^[1-4]。 CaCO_3 可用作含高氯酸铵 (AP) 复合推进剂的降速催化剂^[5], 用此制备一种燃速只有几毫米每秒或更低的主要用于燃气发生器装药的低燃速固体推进剂^[6-7]。不同形状的超细 CaCO_3 在不同民用产品中有特殊的作用^[8-9], 因此, 许多国家竞相开发各种形状的超细 CaCO_3 ^[10-11]。但是, 超细 CaCO_3 作为固体推进剂的降速催化剂的研究还未见报道。制备超细 CaCO_3 的方法有间歇碳酸法、喷雾碳酸法、超重力法、氯化钙-碳酸铵法、氯化钙-苏打法、石灰-苏打法和微乳液法等。微乳液法是利用两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成热力学稳定、外观透明或半透明、粒径 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的均匀微乳液分散体系, 从微乳液中析出固相从而制备出一定粒径的超细粉体的一种方法^[12-13]。

本文利用微乳液法制备了十种不同形状的超细 CaCO_3 , 并对其中三种超细 CaCO_3 在 HTPB 推进剂中的应用作了初步研究。

收稿日期:2008-05-08; 修回日期:2008-07-18

基金项目:总装备部预研项目 (51328050303)

作者简介:李晓东 (1969 -), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为含能材料的燃烧与催化。e-mail: bitlx@bit.edu.cn

2 实 验

2.1 实验药品

碳酸钙: 化学纯, 粒度 $80 \mu\text{m}$ 左右, 北京市红星化工厂; 无水碳酸钠: 分析纯, 北京刘李店化工厂; 无水氯化钙: 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂; 环己烷、正丁烷、丙酮均为分析纯, 北京化工厂; 聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯 (吐温 80): 化学纯, 天津市博迪化工有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 阿托兹精细化工有限公司; 异戊醇、正丁醇均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乙酸乙酯: 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 和十二烷基硫酸钠 (SDS), 纯度 $\geq 90.0\%$, 北京益利精细化学品有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB): 浙江温州市东升化工试剂厂; 去离子水。

高氯酸铵 (AP): 过 140 目筛, 化工部黎明化工研究院; 环三亚甲基三硝胺 (RDX): 过 100 目筛, 化工部黎明化工研究院; 丁羟粘合剂 (HTPB): $M = 2900$, 羟值 $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 化工部黎明化工研究院; 癸二酸二异辛酯 (DOS): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 六次甲基二异氰酸酯与水反应产物 (N-100), 化工部黎明化工研究院。

2.2 实验仪器

超声清洗器: 昆山禾创超声清洗公司, KH2200B; 恒温磁力搅拌器: 上海富磁新径仪器有限公司, JB-2A; 微波炉: Galanz WP700 型; 循环水式真空泵:

巩义市英峪予华仪器, SHZ-D(Ⅲ); X 射线衍射仪 (XRD): 荷兰 PAN alytical 公司, X' Pert PRO MPD 型; 扫描电镜-能谱仪 (SEM-EDS): 日本 Hitachi 公司, EMAX-350 型; 北京理工大学研制的固体推进剂 CCD 线扫描燃速测定系统。

2.3 样品制备

配制好碳酸钠溶液和氯化钙溶液放入超声清洗器中, 分别加入到两份乳化剂、油相和表面活性剂等配制成的混合液中, 持续搅拌至乳液状。将一份倒入滴液漏斗中, 滴入另一份不断搅拌的溶液。在微波炉或超声清洗器中反应, 然后破乳, 并在抽滤过程中用去离子水、无水乙醇洗涤沉淀。最后将沉淀移至培养皿中置于电热鼓风干燥箱中烘干, 制备成超细 CaCO_3 。

表 1 为 HTPB 推进剂配方。根据配方称量各组分, 将液体组分加入到一个烧杯中, 搅拌均匀, 然后加入固体组分混合均匀。整个搅拌混合过程需 1.5 h 左右。将混合均匀的药浆通过真空浇注到模具中。60 °C 水烘箱固化 7 天。切成 5 mm × 5 mm 的长条。为保证药条端面稳定燃烧, 不发生侧面串火, 将药条用包覆剂 (204 胶, 即酚醛树脂与乙醇的混合液, 质量比为 7 : 3) 包覆 3 次, 每次间隔时间为 24 h, 自然风干。

表 1 HTPB 推进剂配方

Table 1 Compositions of HTPB propellant

component	AP	RDX	HTPB	DOS	N-100	CaCO_3
W/%	51	23	8	13.8	1.2	3

2.4 性能测试

XRD 测试: 测量模式为连续扫描, 扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 计数模式为 CPS, X 光管加速电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 铜靶。

SEM 测试: 扫描范围为 $2\theta = 20.03^\circ \sim 89.95^\circ$, 扫描速度是 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

燃速测试: 扫描行数 4000 行, 曝光时间 0.4 ms, 行扫描时间 1 ms, 系统参数 26.04。

3 结果与讨论

3.1 超细 CaCO_3 的 XRD

图 1 为超细 CaCO_3 的 XRD 图, 从图中可看出 CaCO_3 呈典型的 (012)、(104)、(006)、(110)、(113)、(202)、(018)、(116)、(211)、(122) 等晶面衍射峰, a 峰与 JCPDS 标准卡中的方解石衍射峰 (ASTM, 05-0586) 一致, b 峰与文石 (ASTM, 05-0453) 一致, 所以 CaCO_3 主要以方解石和文石晶型存在。

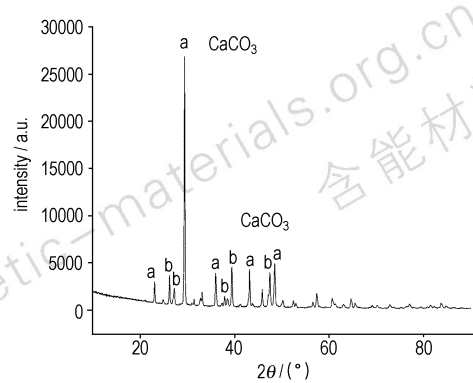


图 1 超细 CaCO_3 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD spectra of ultrafine calcium carbonate

3.2 超细 CaCO_3 的 SEM

CaCO_3 的形貌是由微乳液体系中模板的形状和结构、水/表面活性剂摩尔比 (ω_0)、反应物浓度和粒子本身的生长习性等因素协同作用的结果。当将含沉淀剂的两微乳液混合并振荡时, 微乳液中的液滴相互碰撞, 发生离子交换, 导致两液滴融合自组装形成含有两沉淀剂离子的微乳液滴。此微乳液滴的稳定性主要受到反应物本身的性质、反应物离子的浓度、界面膜强度等因素的影响, 且各因素相互作用。通过控制各因素, 可控制超细 CaCO_3 的形状。

图 2 为棒状超细 CaCO_3 (图 2a) 及由其得到的纺锤形 (图 2b)、椭球形 (图 2c) 和竹节状 (图 2d) 超细 CaCO_3 的 SEM 图。从图 2 中可以看出, 棒状、纺锤形和椭球形的 CaCO_3 直径均为 700 nm 左右, 竹节状 CaCO_3 的直径小于 1 μm 。

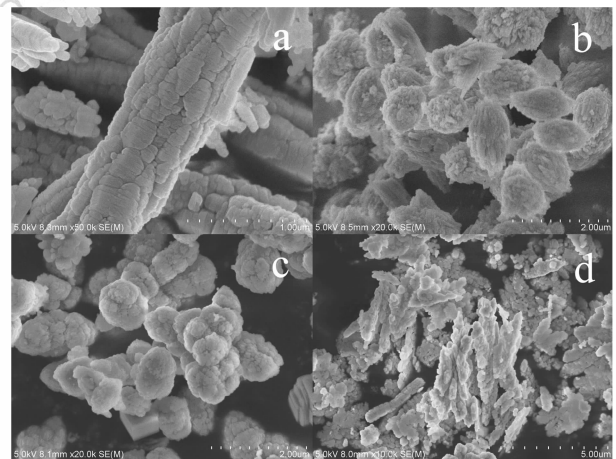


图 2 棒状类 CaCO_3 的 SEM 图

a. 棒状; b. 纺锤形; c. 椭球形; d. 竹节状

Fig. 2 SEM micrograph of clava-type calcium carbonate

a. clava; b. spindle; c. ellipsoid; d. bamboo-like

以 5.9 mL 吐温 80 为乳化剂,环己烷为油相,水:油 = 2 : 3.5,超声搅拌,制备的棒状 CaCO_3 如图 2a。微乳液体系中所合成的纳米材料的大小与 ω_0 密切相关, ω_0 值决定了反相微乳液体系中水核的大小,从而决定了产物粒子的大小。May^[14] 等认为,随着微乳液体系水量的增加(ω_0 值增大),水核体积增大,表面活性剂的用量相对不足,以球形反胶团形态存在的水核的界面膜强度随之下落,水核容易变形,会由规则的球形向棒状转变。因此,在 $\omega_0 > 10$ 时得到的反胶团水核为棒状,这种棒状水核作为软模板在空间上限制了纳米晶的生长,决定了纳米粒子的形貌和尺寸。当 $\omega_0 = 10$ 时,水核体积相对较小,得到较短的棒;随着 ω_0 值的增大,水核体积增大,水核中所能容纳的反应物量增加,因而棒的长度增加。

以 2.5 mL 吐温 80 为乳化剂,环己烷为油相,水:油 = 1 : 3,异戊醇为 3 mL,微波反应得到纺锤体 CaCO_3 (见图 2b)。由于表面活性剂吐温 80 对 Ca^{2+} 的分子识别作用,导致部分 CaCO_3 粒子在油/水界面上线性地聚集排列^[15]。这些 CaCO_3 粒子通过 Ostwald 熟化沿着 $\langle 100 \rangle 6$ 个方向中的油/水界面的一维方向上聚集生长成 CaCO_3 纳米棒,而其余部分的 CaCO_3 粒子在破乳后仍然以球形粒子存在。 ω_0 为 2.8 时,界面膜强度处于上述两者的中间,在粒子成核、生长以及微乳液破乳后, CaCO_3 粒子可能沿着 $\langle 100 \rangle 6$ 个方向中的 2 个方向生长,且生长速度不一样,导致生成纺锤形。

CTAB 为乳化剂,环己烷为油相,40 °C 水浴加热。体系为 1 g CTAB/30 mL 环己烷/2 mL 正丁醇,超声加热搅拌得到椭球形 CaCO_3 (见图 2c)。从图中可以看到一个个椭球形颗粒表面凹凸粗糙,可能由于 CTAB 在水中完全离解,形成带有疏水基的阳离子 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$,通过静电作用与 CO_3^{2-} 形成离子对, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ 起传送基体作用,并吸附在生成的棒状 CaCO_3 粒子表面形成有序的疏水膜,限制棒状形状生长,而在未吸附离子的部位成核较少,故表面生长并不一致,从而出现粗糙不平现象。

以 5.9 mL 吐温 80 为乳化剂,环己烷为油相,水:油 = 2 : 3.5,CTAB 为 3 g 制备竹节状 CaCO_3 (见图 2d)。正负混合表面活性剂在水溶液中容易形成各种具有特殊几何形状的聚集体如空心的二十面体、泡囊等双分子层,可用作合成纳米粒子的模板。因此,可能是由于酸和胺发生质子传递反应分别形成带负电荷和正电荷的两物种,相互间由于静电作用进一步形成了棒状胶束,水位于棒状胶束内,从而棒状出现凹陷或

突起形成竹节状 CaCO_3 。

用 11.8 mL 吐温 80,17 mL 正丁醇,70 mL 环己烷,水:油 = 2 : 7,可以得到稳定的微乳液体系。配制两份溶液,分别加入 CaCO_3 和 Na_2CO_3 溶液,把配置的两组体系混合,在微波反应 1 min 后,室温反应 25 min,洗涤干燥得到球形超细 CaCO_3 (见图 3a),球形颗粒由纳米棒放射生长组合而成。由于微乳液中各个液滴呈球形、大小基本一致,使生成的 CaCO_3 颗粒形状比较均一,直径为 800 nm 左右。

以 SDBS 为乳化剂,环己烷为油相,正丁醇为助乳化剂,1.44 g SDBS/10 mL 环己烷/30 mL 正丁醇体系制备树枝状 CaCO_3 (见图 3b)。可能由于以正丁醇制备 CaCO_3 开始时形成球形粒子,随着反应的进行, CaCO_3 长大变形,通过弱键作用组成线状团簇,进一步生长成树枝状,其宽度小于 1 μm 。

CaCl_2 乳液滴加到 Na_2CO_3 乳液中,以乙酸乙酯为油相,其他条件同制备球形 CaCO_3 ,得到珊瑚状 CaCO_3 (见图 3c)。从图 3c 中看出,珊瑚状颗粒是从中心往外四个方向优先生长的,各个轴的直径小于 1 μm 。

在珊瑚状 CaCO_3 制备条件上延长微波反应时间制备黏连状 CaCO_3 (见图 3d)。可能由于微波成核过程中乳液破坏,从而产物黏连成块所致,黏连状的长宽小于 1 μm 。

图 4 为立方超细 CaCO_3 (图 4a) 和片状超细 CaCO_3 (图 4b) 的 SEM 图。从图 4 中可以看出,立方超细 CaCO_3 的边长为 800 nm 左右,片状超细 CaCO_3 的长宽都小于 1 μm 。

10 mL 正丁醇、10 g CTAB 和 40 mL 环己烷混合均匀后,分成等量的两份,其中一份加入 10 mL 的 $222 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 的盐酸溶液,另一份加入 13.3 mL 的 $212 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 ,搅拌后形成透明、均一的微乳液。将两种微乳液混合、搅拌 30 min,然后用丙酮、乙醇 ($V:V=1:1$) 混合液洗涤,干燥至恒重,得到立方 CaCO_3 (见图 4a),从图 4a 中可以看出大部分是立方形,部分区域出现堆积现象,可能是由于水相中存在不只一个晶核,在生长过程中相互碰撞出现交叉生长。

分别配置 SDS、正丁醇和 CaCl_2 、 Na_2CO_3 水溶液,水:油 = 1 : 3.5,正丁醇为 7 mL,先经乳化制成乳液,再把二者混合搅拌微波加热使溶液分层,过滤干燥制备片状 CaCO_3 (见图 4b),由图 4b 看出 CaCO_3 以层叠的片状存在。可能由于分散相比比例较大时,微乳液由球形胶束变为棒状或圆柱状胶束,进而形成层状或六面体,且粒径随水量增加而变大。层叠现象可能是

由于产物粒子之间存在着粘连生长和团聚现象,从形貌上看是堆积交叉生长的。

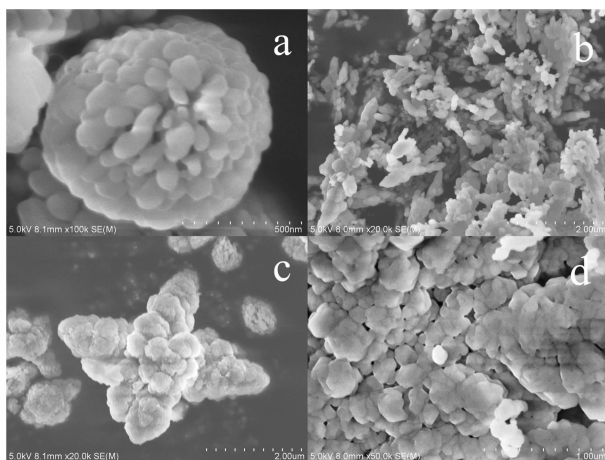


图 3 球形类 CaCO_3 的 SEM 图

a. 球形; b. 树枝状; c. 珊瑚状; d. 黏连状

Fig.3 SEM micrograph of sphere-type calcium carbonate

a. sphere; b. arborization; c. coral-like; d. conglutinate

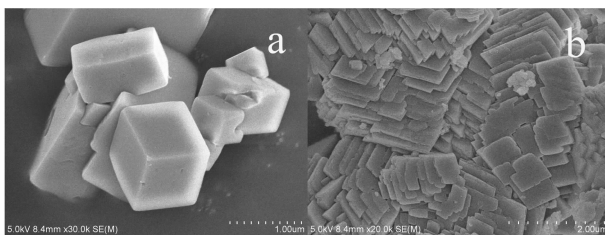


图 4 立方形和片状 CaCO_3 的 SEM 图

a. 立方形; b. 片状

Fig.4 SEM micrograph of cubic and flaky calcium carbonate

a. cube; b. flake

3.3 超细 CaCO_3 降低 HTPB 推进剂的燃速

表 2 为添加 3% (重量比) 不同 CaCO_3 的 HTPB 推进剂在 7 MPa 下的燃速。

表 2 含 3% 不同 CaCO_3 的 HTPB 推进剂的燃速 (7 MPa)

Table 2 Burning rate of HTPB propellants with 3% different kinds of calcium carbonate (7 MPa)

samples	none	general CaCO_3	cubic CaCO_3	spherical CaCO_3	spherical CaCO_3 ¹⁾
$u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	4.05	2.85	2.46	2.18	2.08

Note: 1) Spherical CaCO_3 was treated by emulsifying agent.

从表 2 中可以看出,7 MPa 下,加入 3% 的不同 CaCO_3 都可以降低 HTPB 推进剂燃速。普通 CaCO_3 使 HTPB 推进剂燃速从 $4.05 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 降低到 $2.85 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,降幅为 29.6%。立方形超细 CaCO_3 使 HTPB 推进剂燃速降低到

$2.46 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,降幅为 39.3%,球形超细 CaCO_3 的降幅为 46.2%,用乳化剂处理后的球形超细 CaCO_3 的降幅为 48.6%,说明不同 CaCO_3 都可以降低 HTPB 推进剂燃速,但超细 CaCO_3 降低 HTPB 推进剂燃速的幅度要大于普通 CaCO_3 , CaCO_3 处理方法对其降低 HTPB 推进剂燃速影响不大。

4 结 论

通过调节实验条件制备了粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 的棒状、纺锤形、椭球形、竹节状、球形、树枝状、珊瑚状、黏连状、立方形和片状的超细 CaCO_3 粒子。3% 的普通 CaCO_3 、立方形超细 CaCO_3 、球形超细 CaCO_3 、用乳化剂处理后的球形超细 CaCO_3 使 HTPB 推进剂在 7 MPa 下的燃速分别降低了 29.6%、39.3%、46.2% 和 48.6%。超细 CaCO_3 降低 HTPB 推进剂燃速效果要优于普通 CaCO_3 。

参考文献:

- [1] 颜鑫,刘跃进,王佩良. 我国超细碳酸钙生产现状及应用前景[J]. 化工技术经济,2003,21(1): 16-20.
YAN Xin, LIU Yue-jin, WANG Pei-liang. Production and application prospect of extra fine calcium carbonate [J]. *Chemical Techno Economics*, 2003, 21(1): 16-20.
- [2] 田言. 碳酸钙工业的现状与发展方向[J]. 辽宁化工,2000,29(3): 146-148.
TIAN Yan. The status quo and developing trends of calcium carbonate industry[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2000, 29(3): 146-148.
- [3] 胡庆福,胡晓波,宋丽英. 碳酸钙工业发展之浅析[J]. 无机盐工业,1999,31(5): 18-21.
HU Qing-fu, HU Xiao-bo, Song Li-ying. A brief introduction of development of calcium carbonate industry in china [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 1999, 31(5): 18-21.
- [4] Passaretti J D, Young T D, Herman M J, et al. Application of high-opacity precipitated calcium carbonate [J]. *Tappi J*, 1993, 76(12): 135-140.
- [5] 冉秀伦,杨荣杰. HTPB/AP/Al 复合推进剂燃速降速剂研究[J]. 火炸药学报,2006,29(2): 41-43.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie. Study on burning rate inhibitors of HTPB/AP/Al propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 41-43.
- [6] A graw al J P, Pokharakar R D. Inhibition of rocket propellants [J]. *J Sci Ind Res*, 1980, 39: 633-640.
- [7] 秦能,汪亮,王宁飞. 低燃速低燃温双基推进剂燃烧性能的调节 [J]. 火炸药学报,2003,26(3): 16-19.
QIN Neng, WANG Liang, WANG Ning-fei. Adjustment on the combustion performance of low flame temperature and low burning rate double base propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 16-19.

- [8] 杨振祥,蒋凌云,章苏. 浅析超细碳酸钙的几项主要指标[J]. 无机盐工业,2003,35(5): 4-6.
YANG Zhen-xiang, JIANG Ling-yun, ZHANG Su. Analysis of main indices of ultrafine calcium carbonate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*,2003,35(5): 4-6.
- [9] Nora H, de Leeuw, Stephen C, et al. Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite, and vaterite: An atomistic approach[J]. *Phys Chem B*,1998,102: 2914-2922.
- [10] Efthimios K, Giannimaras, Petros Gkoutosoukos. Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions in the presence of oxalate anions[J]. *Langmuir*,1998(4): 855-861.
- [11] 敖聪聪,李五元. 超细活性碳酸钙的制备及应用[J]. 湖南化工, 1998,28(6): 9-10.
AO Cong-cong, LI Wu-yuan. Manufacture and application of ultrafine active calcium carbonate [J]. *Hunan Chemical Industry*, 1998, 28(6): 9-10.
- [12] 朱静,李华峰,毛健,等. 微乳液法在纳米催化剂制备中的应用及研究进展[J]. 后勤工程学院学报,2007,23(2): 41-44.
ZHU Jing, LI Hua-feng, MAO Jian, et al. Application and research progress of nanometer catalyst by microemulsion reaction[J]. *Journal of Logistical Engineering University*,2007,23(2): 41-44.
- [13] 张鹏,高濂. 水热微乳液法合成硫化镉纳米棒[J]. 无机材料学报,2003,18(4): 772-776.
ZHANG Peng, GAO Lian. Synthesis and formation mechanism of CdS nanorods via hydrothermal microemulsion [J]. *Journal of Inorganic Materials*,2003,18(4): 772-776.
- [14] May S, Ben S A. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second CMC in aqueous micellar solutions[J]. *J Phys Chem B*, 2001,105: 630-640.
- [15] Rodriguez N M. A review of catalytically grown carbon nanofibers[J]. *J Mater Res*,1993,8: 3233-3250.

Preparation of Ultrafine Calcium Carbonate with Different Shapes and Their Applications in the HTPB Propellant

LI Xiao-dong, YANG Rong-jie, YANG Yan

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Ultrafine calcium carbonate particles prepared by micro-latex method were determined by means of X-ray diffraction (XRD) and scan electron microscopy (SEM). HTPB propellants with different kinds of calcium carbonate particles were studied. They included ordinary calcium carbonate, cubic ultrafine calcium carbonate, spherical ultrafine calcium carbonate and spherical ultrafine calcium carbonate treated by emulsifying agent. The results show that shapes of ultrafine calcium carbonate particles include clava, spindle, ellipsoid, bamboo-like, sphere, arborization, coral-like, conglomerate, cube and flake. The crystal forms of ultrafine calcium carbonate particles are calcite and aragonite and particle size is less than 1 μm . The experimental condition affects the shapes of ultrafine calcium carbonate particles. The burning rates of HTPB propellant decrease by 29.6%, 39.3%, 46.2% and 48.6% at 7 MPa, respectively, when 3% ordinary calcium carbonate, cubic ultrafine calcium carbonate, spherical ultrafine calcium carbonate and spherical ultrafine calcium carbonate treated by emulsifying agent were added to HTPB propellant. Different kinds of calcium carbonate particles may decrease the burning rate of HTPB propellant. The burning rate of HTPB propellant with ultrafine calcium carbonate decreases more than that with ordinary calcium carbonate. Ultrafine calcium carbonate particles treated by different methods affect the burning rate of HTPB propellant little.

Key words: inorganic chemistry; ultrafine calcium carbonate; HTPB propellant; burning rate