

文章编号: 1006-9941(2009)06-0660-04

RDX 的分形生长探索

崔彩萍^{1,2}, 黄 辉², 段晓惠¹, 曾贵玉², 马拥军¹, 裴重华¹

(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:采用溶剂挥发法,在玻璃基底上制备出具有分形结构特征的 RDX 晶体,利用扫描电子显微镜(SEM)表征样品的形貌,初步研究了 RDX 溶液浓度及表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵对 RDX 分形结构的影响,并对 RDX 分形结构的形成机理进行初步分析。结果表明,借助玻璃基底上的非平衡结晶过程,可实现 RDX 的多种分形生长;当 RDX 浓度较低时形成具有明显主干与分枝的分形结构,浓度较高时形成无规分枝的分形结构;表面活性剂对 RDX 分形结构影响较大。

关键词:物理化学;分形;RDX;扩散限制聚集(DLA)模型;成核限制聚集(NLA)模型

中图分类号:TJ55;TQ564;O78

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.005

1 引言

自 20 世纪 70 年代, Mandelbrot 提出分形(Fractal)这一概念^[1]并指出它具有自相似性、分数维数、维数连续变化等特点以来,分形理论在自然科学的各个领域得到迅猛发展和广泛应用。非平衡系统下分形的形成是一种常见的自然现象,近年来对不同物质分形形态的制备和理论研究已经成为科研领域的一大热点,当前研究主要集中在无机盐(如氯化铵^[2-3]、溴化铵^[4]、碱金属卤化物^[5-6]、硝酸钡^[7]、硫酸铁等)、金属(如银^[8-9]、锌^[10]、铜^[11]、铁^[12])、金属氧化物、合金、有机高分子聚合物(如聚丙烯酰胺^[13]、壳聚糖^[14]、透明质酸^[15]、PEO/PMMA^[16-18])等方面,对有机小分子分形结构的制备研究极少,特别是对含能材料分形生长研究目前尚未见报道。

黑索今(RDX)是一种有机小分子类含能材料,具有优异的综合性能,应用广泛。本文首次将分形理论引入到含能材料 RDX 晶体的制备当中,通过溶剂挥发的方法,在二维的基底上制备出了分形结构的 RDX 晶体。根据材料的结构影响其性能的规律判断,这些具有奇异形貌的 RDX,很可能具有特性能,在某些领域具有应用前景,将为单质炸药改性提供一条新的途径,为研究 RDX 新型形貌与功能之间的关系提供有益的帮助。同时 RDX 分形制备及其理论研究拓宽了分形理论的研究范围。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

黑索今(RDX),工业品(中国工程物理研究院化工材料研究所提供);丙酮,AR(成都市科龙化工试剂厂);十六烷基三甲基氯化铵(表面活性剂),AR(成都市科龙化工试剂厂)

日本日立公司 TM-1000 型扫描电子显微镜(SEM, 25 kV 加速电压、20 fram/sec 扫描速度);AL104 电子天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司);SG3200HPT 超声波清洗器(上海冠特超声仪器有限公司)。

2.2 实验过程

分别称取一定量的 RDX 溶解于丙酮与其它溶剂所形成的混合溶剂(体积比为 30:1)中,向溶液中加入少量的表面活性剂,将所配溶液静置 24 h,使之充分溶解并混合均匀。在 30 °C 环境下,分别量取一滴上述溶液滴加在干燥洁净的盖玻片上,液滴很快铺展成准二维的薄层,并在环境温度下自然干燥。当溶剂完全挥发以后,玻璃表面出现很薄的一层白色结晶体,用扫描电子显微镜观察 RDX 晶体的形态。

3 结果与讨论

3.1 RDX 浓度对分形生长形态的影响

图 1 为不加表面活性剂时,不同浓度 RDX 溶液在玻璃基底上制得样品的 SEM 图。图 1a 为溶液浓度较低时形成的 RDX 晶体,有明显的主干与侧枝,主干长度在 50~100 μm 范围内,主干都有一个“根部”(图 1a 中箭头所示),侧枝为细长的圆针状晶体,长度在

收稿日期:2009-03-26;修回日期:2009-04-27

作者简介:崔彩萍(1978-),女,硕士研究生,主要从事含能材料研究。

e-mail: cuicaiping666@126.com

通讯联系人:裴重华(1968-),男,教授。e-mail: peichonghua@swust.edu.cn

10 ~ 50 μm 范围内,并与主干近似垂直,形成了具有各向异性的枝晶形态。图 1b 为溶液浓度相对较高时形成的 RDX 晶体,呈典型的无规分枝结构,有明显的生长中心并由中心向四周呈开放式的辐射生长。

分析其原因,可能是因为在 RDX 薄膜溶液中,溶剂快速挥发产生较大的过饱和度,晶体生长界面的稳定性遭到破坏,界面上的扰动产生了凸起(缘)^[19]。当原始溶液浓度相对稍低时,挥发过程中成核速率与成核密度较低,不稳定界面的凸起处容易及时接受溶质边界层处扩散来的溶质分子而优先快速生长为一条细长的晶体(即主干),在主干伸向高浓度区内快速生长的过程中,主干的生长界面也处于不稳定状态而产生凸起,这些小的凸起也容易接受边界层外扩散过来的溶质分子而生长为主干的侧枝,枝晶就这样形成了。图 2 为如图 1a 中枝晶的形成过程示意图,说明了枝晶

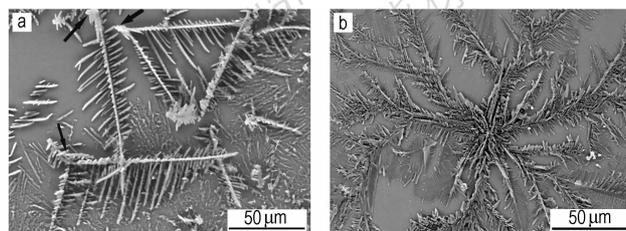


图 2 RDX 枝晶形成机理示意图

Fig. 2 Diagram of formation mechanism for RDX dendritic structure

当原始溶液浓度较高时,随着溶剂挥发过程中过饱和度的增大,生长驱动力增大,成核速率与成核密度增加,晶核周围的扩散场就限制在一个小的区域内,而这部分区域的边界层之外的浓度已被邻近的晶粒耗尽,因此,晶粒边角处凸起的生长受到抑制^[20],使晶体连续生长受限。则多个随机取向的不规则的小晶粒在准二维的溶液薄层中随机自由运动、碰撞、聚集,各向异性效应被严重抑制,最终长成无规则的枝杈状聚集体形态。在解释这种无规则分枝的分形结构形成机理方面,Witten 和 Sander 提出的扩散限制聚集(DLA)模型^[21-22]被广泛用来解释各种与分形形态有关的生长和凝聚现象。但是,当实际晶体生长系统远离平衡态时,生长的驱动力更大时,成核现象不可忽略,生长不仅受溶质扩散场控制,更要受到成核过程的限制,为此王牧^[23]提出了成核限制聚集(NLA)模型。在本实验较高浓度($26 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)的 RDX 溶液中,溶剂快速挥发导致高的过饱和度,生长的驱动力更大,晶体生长远离平衡态,生长界面极不稳定,成核现象明显,大量粒子在溶液中碰撞和聚集,而无规则分枝分形的生长就是由于生长尖端界面不断随机成核导致尖端随机分枝^[24],因此图 1b 中的 RDX 分形生长更符合 NLA 模型。

的生长为连续生长过程,主干方向为快速生长的方向。图 1a 中箭头所示的枝晶“根部”,就是生长界面不稳定而产生凸起的初始种子晶粒,若是种子晶粒处有两个或多个凸起优先得到稳定的生长,就长成如图 1a 中所示的从“根部”长出两个或多个主干的枝晶。



a. $16 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

b. $26 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$

图 1 不同浓度下得到的 RDX 的 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of RDX crystals prepared from two different concentrations

利用 fractalfox 软件,采用盒计数法(box counting)对图 1b 中的分形进行计算得到维数为 1.83,比文献报道的在水溶液中形成的,属于典型 NLA 生长模型的分形 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的维数 1.76 值大^[23],这是由于本实验中溶剂为易挥发性有机溶剂,溶剂挥发速度较快,溶液中快速的成核削弱了分形生长尖端的屏蔽效应,使枝杈附近存在的薄层溶液来不及扩散,就在内部局部区域成核并聚集,导致分形维数较大。在图 1b 中确实可以看到部分枝杈内部有聚集与成核现象,分枝相对较密。

3.2 表面活性剂对 RDX 形态的影响

图 3 为低浓度($16 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)的 RDX 溶液中加入表面活性剂后在玻璃基底上形成的 RDX 的 SEM 图。其中图 3a 为加入 5% ~ 20% 的表面活性剂(与 RDX 的质量比)的情况下制备的 RDX 的 SEM 图,从图中可以看出 RDX 还是枝晶形态,有明显的主干和侧枝,主干处也能看到一个明显的“根部”(如图 3a 中箭头所示),与图 1a 不同的是,加入 5% ~ 20% 的表面活性剂后 RDX 主干和侧枝由细长的圆针状晶体变成扁平状晶体,而且从分枝上又长出明显的二次分枝,部分边缘处的侧枝与主干夹角变小。溶液放置一周后生成的 RDX 如图 3b 所示的典型的厥状枝晶,主干长度明

显增长,侧枝主要以对称的方式交互生长在主干两侧,且侧枝与主干的夹角近似为 60° 。适量增加表面活性剂的用量为20%~40%后,RDX的生长形貌如图3c所示。从图3c中可以看出,适量增加表面活性剂用量后,枝晶的侧枝数量增多,且与主干相互垂直。溶液放置一周后生成的RDX如图3d所示,RDX枝晶生长更加规整,侧枝数量更多,排列更加紧密且为短棒状。

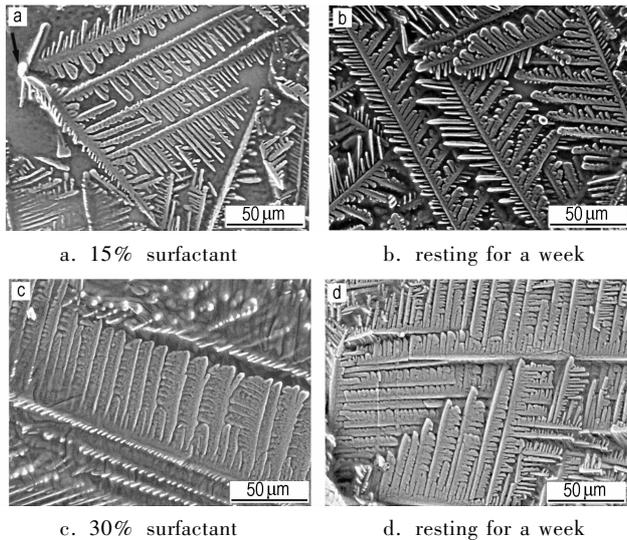


图3 加入表面活性剂后制备的RDX的SEM图

Fig.3 SEM photographs of RDX crystals prepared with surfactant of hexadecyl trimethyl ammonium chloride

对比图1a与图3a可知,在同样的浓度下RDX都可形成枝晶,有明显的主干与侧枝,主干与侧枝成一定的角度,且侧枝基本相互平行。这是由于枝晶生长时,主干与侧枝结晶晶面的位相是一定的,因此宏观上表现出侧枝方向统一与主干成一定夹角。但是在加入表面活性剂后,枝晶形态发生很大的变化,枝晶的主干和侧枝由原来的细长的圆针状变为扁平状或者是短棒状,而且枝晶分枝增多。原因可能是溶液中加入的表面活性剂有选择性地吸附在RDX某些晶面上,使这些晶面上的溶质分子附着速率减小,改变了各晶面的相对生长速度,使侧枝上的针状晶体由于宽度方向生长的增强变成片状晶体或棒状晶体。另一方面表面活性剂的加入降低了溶液的表面张力,使晶体的生长界面失稳性增强,在失稳的生长界面处易产生凸起,液相中的溶质分子及时补充过来继续生长,造成侧枝上有二次分枝的产生。总之由于界面能与粒子附着速率微小异向性的原因,决定了枝晶的晶体学方向性,改变了枝晶的整体形貌。

对比图3a与3c可知,在适当增加表面活性剂用量后,枝晶生长较为充分而且侧枝数量增多,可能是由

于界面张力的进一步降低,有利于产生更多的侧枝,侧枝之间的空间位阻及竞争作用使侧枝长度变短且侧枝间距变小,枝晶生长较为致密。从图3b与图3d可以看出,溶液放置一周后形成的RDX枝晶更加规整,有序性和致密性都有所增强,这可能是由于溶液经一定时间的放置后,溶液中的溶质分子、表面活性剂与溶剂分子之间由于充分的混合均匀而作用力增强,这些作用力在溶剂挥发形成RDX枝晶的自组织过程中有一定的长程有序性,使枝晶生长的有序性和规整形增强。至于图3a中边缘处与图3b中主干与侧枝的夹角转变为近似 60° ,可能是由于产生了奇异的临界现象,使枝晶的生长取向性发生一定的改变所致,至于深层次的机理有待于进一步的研究。

3.3 生长机制讨论

一般来讲,溶液中晶体的生长是处于近平衡条件下的缓慢生长,原子(或分子、离子)在向生长表面上聚集以后,还经历了一个在表面上的扩散、重组过程以“找到”它的能量最低点后才稳定下来,生长速度与重组速度相比很慢,生长受热力学平衡控制,从溶液中生长出的晶体外形规则、有对称性,反映出晶体结构的对称性和各项异性。一旦生长系统离平衡条件稍远,生长中让形貌变得有序的因素(由平衡因素主导)和变得无序的因素(由非平衡因素主导)互相竞争,就出现了复杂的生长形貌,比如枝状晶;而一旦生长系统远离平衡状态,一个粒子一旦和已生长出来的集团接触,它就容易保持在那个位置不动,没有了随后的重组过程,界面处迅速生长,使新生成的相在微结构上没有时间达到能量最低点,生长主要受动力学控制,容易出现分权结构的复杂形貌,这是平衡与非平衡生长机制的最主要区别^[21-22,25]。

在本实验过程中,系统与环境有物质与能量的交换,属于开放的耗散体系。随着溶剂的快速挥发,RDX溶液中因为有高的过饱和度而快速产生一定量的晶核,溶液中的溶质分子一方面因为受基底的吸附作用扩散缓慢,当遇到邻近的晶粒时来不及进入晶格内部就在界面处吸附生长,另一方面由于受到液面厚度的限制,溶质分子不能够在三维的空间内进入晶格内部生长为规则的处于热力学稳定的晶体,因此溶液薄膜中的RDX生长属于典型的非平衡态生长机制,本实验中制备出来的RDX分形结构就是生长处于非平衡态耗散体系的产物。

4 结论

本文将分形理论引入到含能材料RDX晶体生长过程的研究中,通过溶剂挥发法,在二维基底上制备出

形貌独特的 RDX 分形结构。结果表明,当 RDX 浓度相对较低时能在基底上形成具有明显主干与侧枝的枝晶结构,且表面活性剂的加入可以使枝晶形态发生改变;RDX 浓度较高时则形成无规分枝结构的分形形态,该过程的形成机理为 NLA 机制。

参考文献:

- [1] 曼德尔布洛特 B B. 分形、机遇和维数[M]. 北京:世界图书出版社,1999: 1-5.
- [2] WANG Mu, LIU Xiao-yong, Strom C S, et al. Fractal aggregation at low driving force with strong anisotropy[J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(14): 3089-3092.
- [3] Rose Du, Stone H A. Evaporatively controlled growth of salt trees[J]. *Physical Review E*, 1996, 53(2): 1994-1997.
- [4] Couder Y, Maurer J, González-Cinca R, et al. Side-branch growth in two-dimensional dendrites. I. experiments[J]. *Physical Review E*, 2005, 71, 031602: 1-12.
- [5] PAN Wei, Mao Y W, Shu D J, et al. Formation of regular zigzag branch of CsCl crystallites on glass substrate: a new lateral growth mechanism leading to long-range ordering[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 307: 171-176.
- [6] Lamelas F J, Seader S, Zunic M. Morphology transitions during the growth of alkali halides from solution[J]. *Physical Review B*, 2003, 67, 045414: 1-11.
- [7] MING Nai-ben, WANG Mu, PENG Ru-wen. Nucleation-limited aggregation in fractal growth[J]. *Physical Review E*, 1993, 48(1): 621-624.
- [8] Harald B, Christoph R. Mechanism of the transition from fractal to dendritic growth of surface aggregates[J]. *Nature E*, 1994, 369: 469-471.
- [9] ZHOU Qin, WANG Shuai, JIA Neng-qin, et al. Synthesis of highly crystalline silver dendrites microscale nanostructure by electrodeposition[J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 3789-3792.
- [10] LIU Tao, WANG Sheng, SHI Zi-liang, et al. Long-range ordering effect in electrodeposition of zinc and zinc oxide[J]. *Physical Review E*, 2007, 75, 051606: 1-6.
- [11] WENG Yu-yan, SI Jian-wen, GAO Wen-ting, et al. Noise-reduced electroless deposition of arrays of copper filaments[J]. *Physical Review E*, 2006, 73, 051601: 1-6.
- [12] WANG Mu, Wollem J P, MING Nai-ben, et al. Formation of a mesh-like electrodeposit induced by electroconvection[J]. *Nature*, 1994, 367: 438-441.
- [13] 谭忠印, 马金, 王琛, 等. 原子力显微镜对聚丙烯酰胺凝胶分形结构的研究[J]. *中国科学(B辑)*, 1999, 29(3): 97-100.
- [14] 王彬, 蔡继业, 夏科, 等. 原子力显微镜对壳聚糖分形结构的研究[J]. *生物技术*, 2003, 13(3): 18-20.
WANG Bin, CAI Ji-ye, XIA Ke, et al. The fractal studies of chitosan by AFM[J]. *Biotechnology*, 2003, 13(3): 18-20.
- [15] 王书红, 马豫峰, 蔡继业. 原子力显微镜对透明质酸分形结构的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(3): 211-213.
WANG Shu-hong, MA Yu-feng, CAI Ji-ye. The fractal structure studies of hyaluronic acid by AFM[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, 23(3): 211-213.
- [16] Brian C, Okerberg, Herve' M, et al. Dendritic crystallization in thin films of PEO/PMMA blends: A comparison to crystallization in small molecule liquids[J]. *Polymer*, 2008, 49: 579-587.
- [17] Grozev N, Botiz I, Reiter G. Morphological instabilities of polymer crystals[J]. *Eur Phys J E*, 2008, 27: 63-71.
- [18] Okerberg B C, Marand H. Crystal morphologies in thin films of PEO/PMMA blends[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42: 4521-4529.
- [19] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1982: 190-197.
- [20] Lamelas F J, Seader S, Zunic M. Morphology transitions during the growth of alkali halides from solution[J]. *Physical Review B*, 2003, 67, 045414: 1-11.
- [21] Witten T A, Sander L M. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon[J]. *Phys Rev Lett*, 1981, 47(19): 1400-1403.
- [22] Matsushita M, Sano M, Sawada Y, et al. Fractal structures of zinc metal leaves grown by electrodeposition[J]. *Phys Rev Lett*, 1984(53): 256-259.
- [23] MING Nai-ben, WANG Mu, PENG Ru-wen. Nucleation-limited aggregation in fractal growth[J]. *Physical Review E*, 1993, 48(1): 621-624.
- [24] 杨国伟, 熊殊, 胡国彬. C₆₀单晶溶液生长中的枝晶与分形[J]. *科学通报*, 1996, 41(14): 1278-1280.
- [25] Eshel B J, Peter G. The formation of patterns in non-equilibrium growth[J]. *Nature*, 1990, 343: 523-530.

Fractal Growth of RDX

CUI Cai-ping^{1,2}, HUANG Hui², DUAN Xiao-hui¹, ZENG Gui-yu², MA Yong-jun¹, PEI Chong-hua¹

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The RDX with fractal structures was prepared by the evaporation of solvent on glass substrate, and was characterized by scanning electronic microscope (SEM). The effects of solution concentration of RDX and surfactant on the fractal structure were studied. The formation mechanism for fractal structure of RDX was discussed. Results show that the different fractal structure of RDX can be obtained by means of non-equilibrium crystallization on glass substrate. The dendritic growth of RDX occurs with low concentration of RDX ($16 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), while the random fractal growth occurs with high concentration of RDX ($26 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$). The influence of the surfactant of hexadecyl trimethyl ammonium chloride on the morphology of RDX is obviously.

Key words: physical chemistry; fractal; RDX; diffusion-limited aggregation (DLA) model; nucleation-limited aggregation (NLA) model