

文章编号: 1006-9941(2013)02-0230-05

NC/Al 纳米复合含能材料的制备与表征

晋苗苗, 罗运军

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 采用溶胶-凝胶法和超临界二氧化碳干燥法制备了硝化棉/铝粉(NC/Al)纳米复合材料,并通过红外光谱、比表面积、扫描电子显微镜(SEM)以及差示扫描量热(DSC)等分析方法对复合材料进行了表征。研究表明:纳米铝粉与NC气凝胶骨架成功复合;复合材料为平均孔径在20~50 nm之间的介孔材料,纳米铝粉在凝胶中均匀分散;NC/Al纳米复合材料的比表面积随铝粉添加量增加而下降;复合材料中纳米铝粉与硝化棉质量比为5:10时,NC组分分解热由空白NC气凝胶的1689.21 J·g⁻¹提高至2408.07 J·g⁻¹。

关键词: 材料学;硝化棉;纳米铝粉;溶胶凝胶;纳米复合含能材料;超临界干燥

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.015

1 引言

含能材料的燃烧及爆炸性能受其微观尺寸结构的影响,纳米复合含能材料因其各组分之间能够短距离接触,很大程度上促进了材料的传热及传质过程,使体系能量的释放速率提高,同时降低了材料的感度^[1]。因此,纳米复合含能材料的制备成为近些年来研究的热点。目前,国内外研究者以溶胶凝胶法制备的纳米复合含能材料凝胶骨架多为惰性材料,如SiO₂、酚醛树脂(RF)等^[1-7],该类惰性材料能量低,难以满足高能的要求,因此,在制备纳米复合含能材料时,若以含能材料为骨架可进一步提高体系能量。目前,国外已有研究者以硝化棉(NC)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)为凝胶骨架制备了GAP/CL-20^[8]及NC/CL-20^[9]等复合含能干凝胶(Xerogel),但以NC为气凝胶骨架制备纳米复合含能材料的研究未见报道。

近年来,纳米铝粉在火炸药中的应用研究得到广泛关注,有研究表明,用纳米铝粉代替普通铝粉后,含铝炸药的爆速可增加200~300 m·s⁻¹,爆炸威力增幅可达27%^[10];纳米铝粉添加到高能炸药中,随着铝粉粒度减小,铝粉参与反应的比表面积增大,可加快炸药的反应速率,提高加速金属炸药的能量利用率^[11]。为了制备新型纳米复合含能材料,本课题组在已制备

的NC气凝胶的基础上,采用溶胶-凝胶技术,将纳米铝粉复合到NC气凝胶骨架上,成功制备了NC/Al纳米复合含能材料,并研究了纳米铝粉对NC气凝胶孔结构及其热性能的影响,为其应用提供了数据,并为下一步制备NC/Al/AP纳米复合含能材料奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂

NC,含氮量12%,山西北方兴安化学工业有限公司;丙酮,分析纯,北京化学试剂公司;甲苯二异氰酸酯(TDI),德国拜耳公司;二月桂酸二丁基锡(T-12),分析纯,天津市博迪化工有限公司;铝粉,平均粒径50 nm,焦作伴侣纳米材料工程有限公司。

2.2 仪器与实验条件

宁波新芝生物科技股份有限公司SB-5200DTDN超声波清洗机,频率40 kHz,温度30℃;THAR公司SFE1000超临界流体萃取系统(Supercritical Fluid Extraction, SFE),温度为45℃,压力为12 MPa;Thermo公司Nicolet FTIR-8700型红外光谱仪,溴化钾压片;Micromeritics公司ASAP2020物理吸附仪,脱气温度120℃,脱气时间5 h,在液氮温度(-196℃)下测量样品的N₂吸附脱附曲线,利用BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算比表面积,利用BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法计算介孔的孔分布情况;日立公司S-4800(Hitachi)场发射扫描电镜,样品测试前镀金处理,电压5 kV;Mettler-toledo公司TGA/DSC1

收稿日期: 2012-09-26; 修回日期: 2013-02-21

作者简介: 晋苗苗(1987-),女,博士,主要从事含能高分子材料研究。
e-mail: miaomiao6888@163.com

SF/417-2型热失重分析仪,温度范围30~900℃,升温速率10℃·min⁻¹,氮气气氛。

2.3 复合材料的制备

NC/Al 纳米复合材料的制备:将0.25 g NC 在室温下搅拌溶于5 mL 丙酮中,配成一定浓度的硝化棉丙酮溶液,然后分别向硝化棉丙酮溶液中加入不同配比的纳米铝粉(Al 粉与 NC 质量比分别为0:10;1:10;3:10;5:10;7:10;9:10),磁力搅拌混匀,然后再超声分散10 min。最后向体系中滴加计量 TDI 以及适量 T-12 (维持 R 值 $n(-NCO):n(-OH) = 0.75$ 恒定),混合均匀后,一定温度下于恒温水培箱静置并老化一段时间,得到湿凝胶。制得的湿凝胶经超临界干燥即得到 NC/Al 的纳米复合材料。

物理混合物的制备:NC/Al 物理混合物,称取不同配比的纳米铝粉及纯 NC 于研钵中研磨混合制得;NC 气凝胶/Al 物理混合物,称取不同配比的纳米铝粉及 NC 气凝胶于研钵中,倒入一定量液氮在低温下研磨混合制得。其中 Al 粉与 NC(NC 气凝胶)质量比与 NC/Al 纳米复合材料中两者质量比相同。

3 结果与讨论

3.1 扫描电镜及能谱分析

为考察纳米铝粉与气凝胶骨架的微观复合情况,

用 SEM 对空白 NC 气凝胶(Al 粉添加量为0)、Al 粉及 Al 粉与 NC 二者质量比均为5:10 的 NC/Al 物理混合物、NC 气凝胶/Al 物理混合物和 NC/Al 纳米复合材料的形貌进行了表征,结果如图1所示。

由图1a和图1b可以看出,空白 NC 气凝胶凝胶骨架颗粒尺寸在30 nm 左右,纳米铝粉的尺寸在50 nm 左右,两者尺寸差别不大;由图1c可以看出,Al 粉团聚后附着于 NC 纤维表面,出现明显的相分离;图1d中,铝粉附着于 NC 气凝胶表面,且有大面积铝粉团聚现象;由图1e NC/Al 纳米复合材料微观结构图可以看出纳米 Al 粉单颗粒分散到 NC 凝胶骨架上,NC 凝胶网络将铝粉包络于骨架中,二者充分接触,而且在 Al 粉颗粒周围可看到有孔的存在,部分 Al 粉成为凝胶骨架,证明 NC 凝胶骨架与纳米铝粉实现了纳米复合。

为表征 Al 粉在 NC 凝胶骨架中分布情况,对 NC/Al 纳米复合材料选定区域(如图2a)进行能谱测试,Al 元素能谱面分布如图2b所示。由图2b可知,铝粉在 NC 凝胶骨架中分布均匀,未出现大面积团聚现象。

3.2 孔结构测试

通过 BET 氮气吸附法测试了空白 NC 气凝胶及 NC/Al 纳米复合材料(Al:NC=5:10)的吸附脱附等温曲线,如图3所示。由图3可以看出,空白 NC 气凝胶与 NC/Al 纳米复合材料的吸附脱附等温曲线类型相

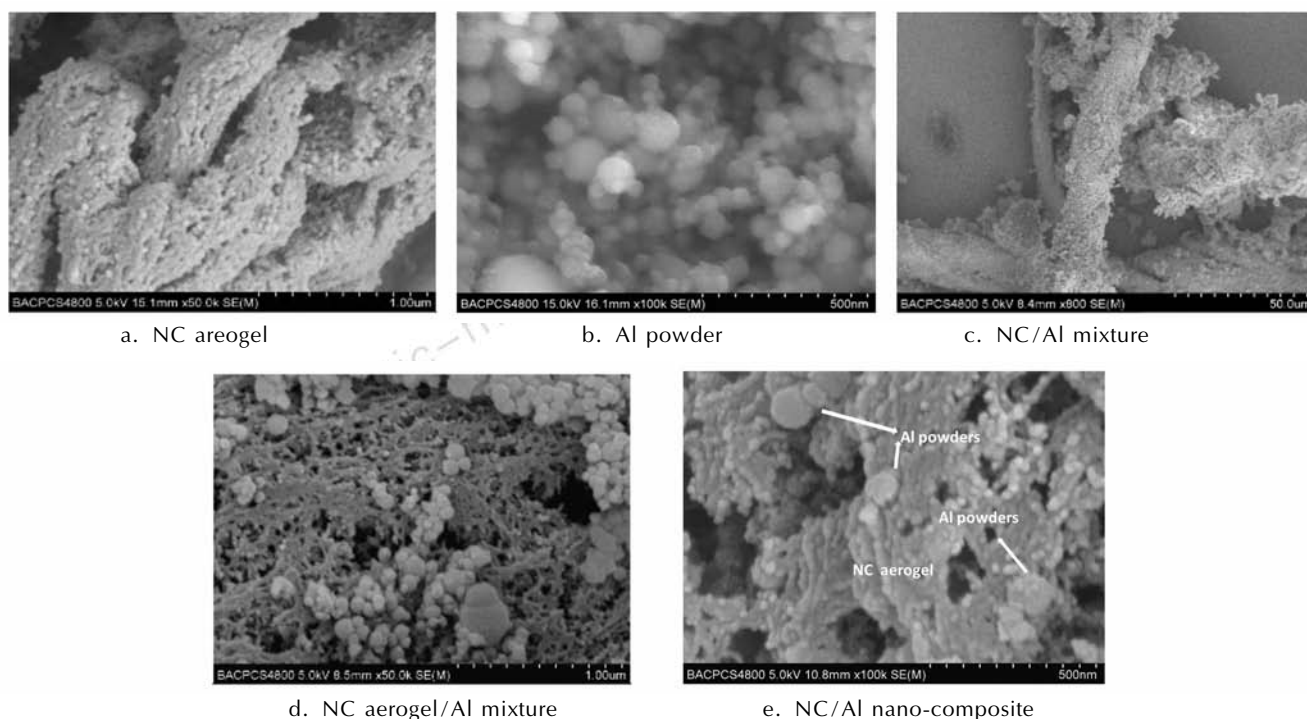
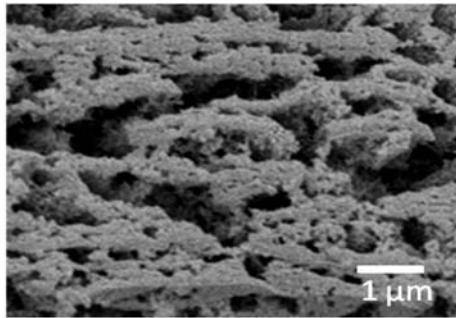
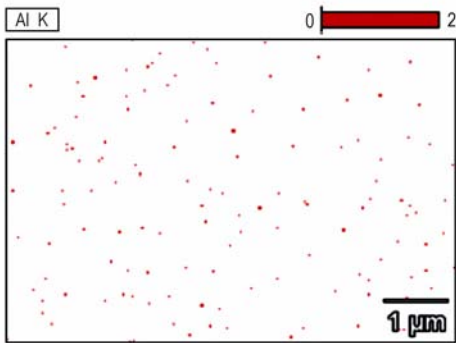


图1 5种样品的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photos of five samples



a. selected area of NC/Al nano-composite



b. Al elements distribution

图2 Al: NC = 5: 10 NC/Al 纳米复合材料选定区域(a)的 Al 元素能谱面分布图(b)

Fig. 2 Al elements distribution by EDS analysis of NC/Al nano-composite (Al: NC = 5: 10)

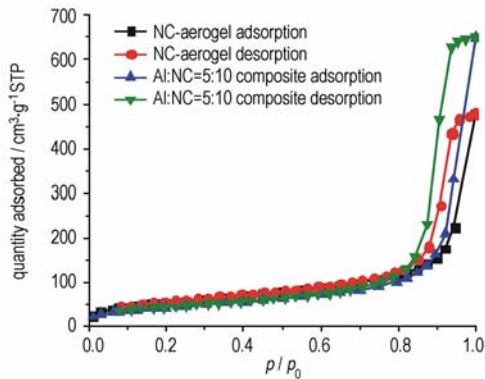


图3 空白 NC 气凝胶及 NC/Al 纳米复合材料的吸附脱附等温曲线

Fig. 3 Adsorption-desorption isotherm of NC aerogel and NC/Al nano-composite

同,根据 Brunauer, Deming, Deming 和 Teller (简称 BDDT)提出的物理吸附等温线的分类方法^[12],该等温曲线均为 IV 类,迟滞回线类型为 A 类,属于典型的介孔(2 ~ 50 nm)材料,孔结构为两端开放的管状毛细孔。

空白 NC 气凝胶与不同铝粉添加量 NC/Al 纳米复合材料的孔结构测试结果如表 1 所示。由表 1 可

知,与空白 NC 气凝胶相比,NC/Al 纳米复合材料的比表面积随铝粉添加量增加而减小(Al: NC = 9: 10 时,比表面积为 $121.66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),纳米复合材料的平均孔径及孔体积相应增加。由 3.1 节的电镜测试结果可知,添加 Al 粉平均粒径为 50 nm,与 NC 凝胶骨架尺寸接近,且由于 Al 粉的添加是在 NC 交联网络生成之前,铝粉周围有孔的出现,说明有部分 Al 粉成为 NC 凝胶骨架的一部分,因此随着 Al 粉添加量增加,复合凝胶的比表面积减小并不明显,同时平均孔径及孔体积相应上升,这也是所制备纳米复合材料孔结构与空白凝胶孔结构一致,即均为两端开放的管状毛细孔的原因。

表 1 空白 NC 气凝胶及不同 Al 粉添加量纳米复合材料的孔结构测试结果

Table 1 BET results of NC aerogel and NC/Al nano-composite with different Al content

Al: NC (mass: mass)	special surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	average pore width/nm	pore volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
0	203.39	14.57	0.741
1: 10	170.71	23.08	0.985
3: 10	160.86	22.36	0.899
5: 10	165.03	24.32	1.003
7: 10	133.41	34.28	1.143
9: 10	121.66	42.11	1.281

3.3 DSC 分析

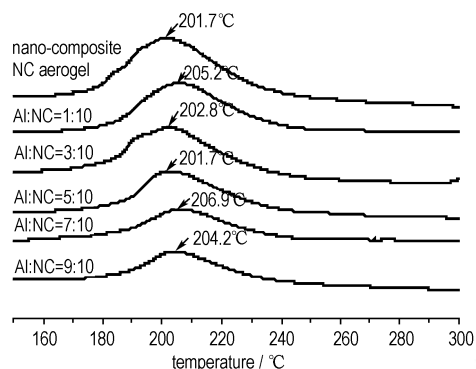
NC/Al 纳米复合材料以及相应配比的 NC、Al 粉物理混合物的 DSC 曲线如图 4 所示。表 2 为 NC/Al 粉物理混合物,NC 气凝胶/Al 粉物理混合物以及相同配比 NC/Al 纳米复合材料的 DSC 放热峰峰温。

比较图 4a 中空白 NC 气凝胶和图 4b 中纯 NC 的 DSC 曲线可知,NC 气凝胶的放热峰温比纯 NC 提前了 7°C ,这是因为 NC 气凝胶的微观结构由纳米级颗粒堆积而成,且 NC 热分解与其粒径大小有关系,纳米级 NC 分解温度提前^[13]所导致的。

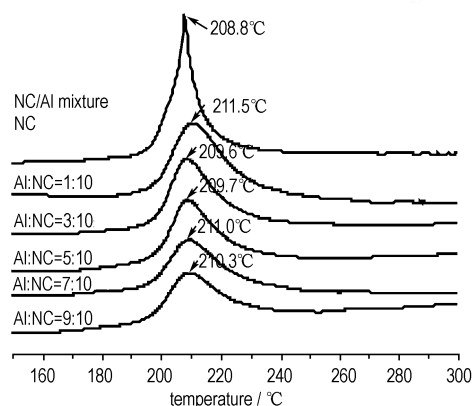
分析图 4a 可知,NC/Al 纳米复合材料的 DSC 放热峰温度随着纳米铝粉量的增加先延后再提前,这是由于 NC/Al 纳米复合材料中的纳米级铝粉分散于气凝胶骨架上,两相受热相互影响,随着铝粉添加量增多,纳米铝粉对 NC 骨架热分解影响增强;而当复合材料中 Al: NC 超过 7: 10 后,纳米铝粉团聚析出,与 NC 骨架出现部分相分离,纳米铝粉对 NC 骨架分解的影响减弱。

比较图 4b 和图 4c,NC/Al 物理混合物的 DSC 放

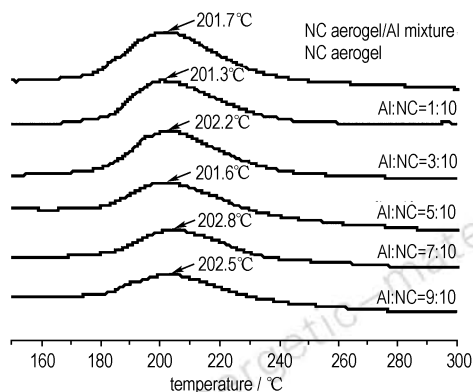
热峰峰温与纯 NC(NC 气凝胶)相比无明显变化,这是由于物理混合物中 NC(NC 气凝胶)与纳米铝粉两相分离,受热后两组分热性能相互独立所致。



a. NC/Al nano-composite



b. NC/Al mixture



c. NC aerogel/Al mixture

图 4 3 种样品的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of three samples

对图 4 中的 DSC 曲线放热峰进行积分,得到了样品的分解热;以总分解热除以 NC 组分的质量分数,得到 NC 组分分解热,结果见表 2。由表 2 可知,NC/Al 物理混合物中 NC 组分分解热无明显变化,在 $1400 - 1500 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间;NC 气凝胶/Al 物理混合物

中 NC 组分分解热与空白 NC 气凝胶分解热相比也无明显变化,在 $1600 \sim 1730 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间;NC/Al 纳米复合材料中 NC 组分的分解热较空白气凝胶均有大幅度提高,其中 Al: NC = 5: 10 时复合材料中 NC 组分分解热最高,为 $2408.07 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可知,纳米铝粉可参与 NC 骨架的热分解反应,生成铝的氧化物^[14],为 NC/Al 纳米复合材料贡献了部分分解热,使复合材料的分解热得到大幅提高。随着 Al 粉含量的增加,NC/Al 纳米复合材料单位质量 NC 骨架的分解热呈现先增加后减小的趋势,这是由于随着铝粉含量增多,单位质量复合凝胶中 NC 骨架含量减少,NC 骨架不能为纳米铝粉的氧化提供足够的氧所导致的。

表 2 不同配比 Al/NC 纳米复合材料及 NC/Al 物理混合物的分解热

Table 2 The decomposition heat of NC/Al nano-composite and NC/Al, NC aerogel/Al mixture $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$

Al: NC mass ratio	NC/Al mixture		NC aerogel/Al mixture		NC/Al nano-composite	
	total	NC component	total	NC component	total	NC component
0	1429.87	1429.87	1689.21	1689.21	1689.21	1689.21
1: 10	1268.20	1395.01	1562.13	1718.33	1660.83	1826.89
3: 10	1082.98	1405.33	1332.84	1732.76	1638.66	2130.34
5: 10	976.86	1465.22	1136.78	1705.08	1605.5	2408.07
7: 10	877.57	1491.96	940.52	1598.97	1335.54	2270.55
9: 10	796.56	1513.51	860.71	1635.39	1141.54	2168.99

4 结论

(1) 通过纳米铝粉与 NC 气凝胶骨架复合,成功制备了 NC/Al 纳米复合含能材料,且纳米铝粉分散均匀,但 Al: NC $\geq 7: 10$ 后,纳米铝粉出现团聚析出现象。

(2) 电镜及孔径测试结果表明,铝粉在 NC 气凝胶中起到部分骨架支撑作用,NC/Al 纳米复合材料孔结构为两端开放管状毛细孔结构,且随着铝粉添加量增加,复合材料比表面积下降。

(3) NC/Al 纳米复合材料与同配比 NC/Al 粉物理混合物及 NC 气凝胶/Al 物理混合物相比,纳米铝粉参与了 NC 气凝胶骨架的热分解反应,使单位质量 NC 组分放热量大大增加。其中 Al: NC = 5: 10 的复合材料热性能最优,单位质量 NC 组分放热量达 $2408.07 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Tillotson T M, Hrubesh L W, Simpson R L, et al. Sol-gel processing of energetic materials[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 358–363.
- [2] Bryce C T, Thomas B B. Thermal decomposition of energetic materials 85: Cryogels of nanoscale hydrazininium diperchlorate in resorcinol-formaldehyde [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(2): 72–76.
- [3] Gash A, Satcher J, Simpson R, et al. Nanostructured energetic materials with sol-gel methods[C] // Materials Research Society Fall 2003 Meeting, Boston, United State, 2003.
- [4] 郭秋霞, 楚士晋, 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, CHU Shi-jin, 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.
- [5] 张娟, 聂福德, 曾贵玉, 等. HMX/AP/RF 纳米复合含能材料的 sol-gel 法制备[J]. 火工品, 2008(3): 8–11.
ZHANG Juan, NIE Fu-de, ZENG Gui-Yu, et al. Preparation of HMX/AP/RF nano-composite energetic materials by sol-gel method[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2008, (3): 8–11.
- [6] 陈人杰, 李国平, 罗运军, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX/AP/ SiO₂ 复合含能材料[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(6): 667–669.
CHEN Ren-jie, LI Guo-ping, LUO Yun-jun, et al. Preparation of RDX/AP/ SiO₂ composite energetic materials by sol-gel method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(6): 667–669.
- [7] 陈星, 宋功保, 孙杰. 溶胶凝胶法制备 HMX-AP- SiO₂ 纳米复合含能材料[J]. 中国粉体技术, 2012, 18(2): 47–54.
CHEN Xing, SONG Gong-bao, SUN Jie. Preparation of HMX-AP-SiO₂ nano-composite energetic materials by sol-gel method [J]. *China Powder Science and Technology*, 2012, 18(2): 47–54.
- [8] LI Jun, Thomas B B. Nanostructured Energetic composites of CL-20 and binders Synthesized by sol gel methods[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31 (1): 61–69.
- [9] Bryce C T, Thomas B B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 86. Cryogel synthesis of nanocrystalline CL-20 coated with cured nitrocellulose [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003(28): 223–230.
- [10] Ulrich T. Energetic Materials [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [11] 苗勤书, 徐更光, 王廷增. 铝粉粒度和形状对含铝炸药性能的影响[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 2–4, 8.
MIAO Qin-shu, XU Geng-guang, WANG Ting-qiang. Mechanism analysis of the influence of Al shape and size on the detonation properties of aluminized explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(2): 2–4, 8.
- [12] 格雷格 S J, 辛 K S W. 吸附、比表面积与孔隙率[M]. 高敬琮. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [13] Sovizi M R, Hajimirsadeghi S S, Naderizadeh B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009(168): 1134–1139.
- [14] 梁磊, 王晶禹, 董军, 等. 纳米铝粉对硝铵炸药热分解催化性能的影响[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 75–78.
LIANG-Lei, WANG Jing-yu, DONG Jun, et al. Effects of nano-Al powder on the thermal decomposition catalytic performance of nitroamine explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 75–78.

Preparation and Characterization of NC/Al Nano-composite Energetic Materials

JIN Miao-miao, LUO Yun-jun

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

Abstract: In order to utilize the full potentials of the existing energetic materials, nitrocellulose/Al (NC/Al) nano-composite materials were prepared through sol-gel and supercritical carbon dioxide drying methods. The structures of nano-composite materials were characterized by FTIR, BET, SEM and DSC methods. Experimental results show that the nano-composite materials belong to mesoporous material and the nano-aluminum powders is well-distributed in the gel matrix. The specific surface area of the material decreases with the Al powders content increasing. When Al: NC (mass ratio) equals to 5: 10, the decomposition heat per unit mass of NC component increases to 2408.07 J · g⁻¹ from 1689.21 J · g⁻¹.

Key words: materials science; nitrocellulose; nano-aluminum powders; sol-gel; nano-composite energetic materials; supercritical fluid drying

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.015