

文章编号:1006-9941(2018)10-0881-07

溶液参数对 n-Al/F2604 复合粒子微观形貌的影响机制

甘璐瑶¹,李 宁²,李亚宁¹,韩志伟¹,王伯良¹

(1. 南京理工大学, 江苏 南京 210094; 2. 无锡市公安局, 江苏 无锡 214002)

摘要: 为了揭示氟橡胶对纳米铝粉的包覆机理,以静电喷雾技术,利用不同溶剂(乙酸乙酯和丙酮)制备了不同氟橡胶(F2604)含量的复合粒子,用扫描电子显微镜(SEM)表征了复合粒子的形貌,采用实验与分子动力学模拟相结合的方法研究了溶液参数对 n-Al/F2604 复合粒子微观形貌的影响。结果表明,丙酮作为溶剂可使得复合粒子形貌更为均匀规整,氟橡胶含量小于 13% 时,复合粒子直径随着氟橡胶比例增加而增大;当氟橡胶含量继续增加,复合粒子粒度分布变得不均,形状不规则,出现明显的纺丝现象。氟橡胶在溶剂中的扩散系数是影响其包覆纳米铝粉时分子链形态的重要因素之一,因此,在选择溶剂时应当遵循“氟橡胶扩散系数大”原则;氟橡胶与纳米铝粉的单位结合能主要由静电力作用能(75%~93%)和范德华作用能(6%~22%)组成,氟橡胶含量通过分子间静电力作用对复合粒子微观形貌产生影响。

关键词: 氟橡胶(F2604);溶液参数;微观形貌;扩散系数;静电力作用;纳米铝粉

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018160

1 引言

高稳定性的含氟材料在一定条件下能与铝粉反应生成 AlF_3 , 其生成焓高于单纯的 Al-O 反应并且可以缩短铝粉反应的诱导期^[1], 被广泛用于制备高反应活性的纳米铝粉(n-Al)复合材料, 从而改善 n-Al 在火炸药中应用的综合性能。其中, 氟橡胶易溶解、氟含量高(66%)、成本低, 包覆在 n-Al 表面时可以显著改善 n-Al 的放热特性^[2-3]。研究表明, 形貌规整、粒径分布均匀的含能复合粒子是发挥其优良放热性能的首要条件, 包覆材料的溶液参数是影响复合粒子微观形貌的重要因素之一^[4]。李梦尧^[5]利用静电喷雾技术在不同溶剂体系下制备六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)微

球, 观察到经丙酮溶剂制得的颗粒直径较小且为实心结构, 经乙酸乙酯溶剂制得的粒径较大且为空心结构。Ye M Q 等^[3]选用氟橡胶对 n-Al 进行包覆, 通过透射电镜(TEM)观察发现包覆比例越大, 铝粉再团聚的程度就越高。

上述研究中涉及的溶液参数(包括溶剂和溶液浓度)导致复合粒子微观形貌上的差异, 有关学者对其中的影响机制开展了研究。Meng F Z 等^[6]认为复合粒子的形貌特征取决于“液滴中溶剂的挥发”和“聚合物在液滴中的扩散”之间的竞争, 当液滴中聚合物的扩散速度更快时, 更容易形成实心颗粒。但是通过实验手段无法直观地描述聚合物在溶剂中的扩散行为, 分子动力学(MD)模拟从微观上提供了表征途径。Mei L Y 等^[7]计算了聚丙烯腈(PAN)在不同溶剂中的回转半径(R_g)、特性黏度($[\eta]$)和均方位移(MSD), 以此比较其伸展性和移动性, 结果表明 R_g 值越大, 则 $[\eta]$ 越大, 表明伸展性越大; MSD 值越大, 则扩散系数越大, 表明移动性越好。而对于 F2604/铝粉这样一个体系, 溶液浓度通过改变表面张力影响着复合粒子的微观形貌^[8], 高培^[9]通过 MD 模拟计算与表面张力相关的铺展系数和结合能来表征液体在固体表面的铺展情况和固液界面之间的相互作用, 结果表明铺展系数越大, 铺展效果越好, 而他认为结合能是基于能量的计算, 忽略了“黏

收稿日期: 2018-06-19; 修回日期: 2018-07-29

网络出版日期: 2018-09-06

基金项目: 国家自然科学基金资助(11702142); 江苏省自然科学基金资助(BK20170825)

作者简介: 甘璐瑶(1994-), 女, 硕士, 主要从事含能材料开发研究。e-mail: ganluyao@njjust.edu.cn

通信联系人: 王伯良(1964-), 男, 教授, 主要从事爆炸理论及其应用研究。e-mail: bolianwang@163.com

韩志伟(1984-), 男, 讲师, 主要从事含能材料开发与应用研究。e-mail: hanzhiwei@njjust.edu.cn

引用本文: 甘璐瑶, 李宁, 李亚宁, 等. 溶液参数对 n-Al/F2604 复合粒子微观形貌的影响机制[J]. 含能材料, 2018, 26(10):881-887.

GAN Lu-yao, LI Ning, LI Ya-ning, et al. Influence Mechanism of Solution Parameters on the Micro-morphology Structure of Nano-Aluminum/F2604 Composite Particles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2018, 26(10):881-887.

附张力”,不能表征界面的粘结性质。但是他所计算的是氟聚合物在不同晶面上的铺展系数,而铺展系数跟界面接触的面积大小有关,因此当仅考虑溶液浓度在相同晶面上的作用力时,选用结合能作为表征参数更佳。曹强^[10]、张径晗^[11]等通过计算结合能表征聚合物浓度对界面结合强度的影响,结果表明浓度越高,结合能值越大,界面结合得更为紧密。

目前来看,将包覆材料的宏观性能和复合粒子的微观结构紧密结合的系统性研究仍处于起步性阶段,且研究手段单一,因此,本研究在前人研究的基础上,采用实验和MD模拟相结合的方法,探究了氟橡胶分子在不同溶剂体系中的扩散系数和与铝表面氧化铝的相互作用,揭示溶液参数对n-Al/F2604复合粒子微观形貌的影响机制。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

纳米铝粉,纯度99.5%,粒径为20~200 nm,阿拉丁试剂,经热重(TG)分析其活性铝含量为73%;氟橡胶F2604,分子式为 $(C_2F_2H_2)_x(C_3F_6)_y$ (其中 $x:y=80:20$),上海三爱富新材料股份有限公司;乙酸乙酯,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;丙酮,分析纯,江苏永华精细化学品有限公司。

KH-50B型超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;静电喷雾装置自行组建而成,主要组成部分包括东文DW-P303型高压电源和雷弗TYD01-02型高精度注射泵;NDJ-1型旋转式黏度计,上海庚庚仪器设备有限公司;TGA/SDTA951E热失重分析仪,瑞士的Mettler Toledo公司;Quanta 250 FEG场发射环境扫描电镜,美国FEI公司。

2.2 实验过程

分别制备 $0.25\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氟橡胶-乙酸乙酯溶液和氟橡胶-丙酮溶液,以 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度旋转30 s,重复三次。根据公式(1)测得两种高聚物溶液的动力黏度 η :

$$\eta = K \cdot \bar{A} \quad (1)$$

式中,特定系数 $K=40$, \bar{A} 为三次指针读数的平均值。

再按照氟橡胶质量占整个复合体系的3%、8%、13%、18%、23%称取氟橡胶溶液,并向溶液中缓缓加入纳米铝粉,超声分散30 min后使用0.41 mm内径的针头以 $16.6\ \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的推进速率,19 kV的电压对分散液进行静电喷雾,在距离针头15 cm处设置铝箔接收板收集样品。

3 数值仿真部分

3.1 氟橡胶分子在不同溶剂中扩散模型的建立与模拟过程

利用Materials Studio 6.0^[12]软件中的Visualizer模块构建一条重复单元数目为20的F2604分子链,两端分别以H和F饱和,再使用Amorphous Cell模块,分别构建F2604/acetone、F2604/ethyl acetate的扩散模型(如图1所示),为保证模型的目标密度与实际溶液密度 $0.25\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 一致,设置扩散模型中F2604和溶剂的质量比分别为1:3.2和1:3.6,总原子数分别为1014和1174。

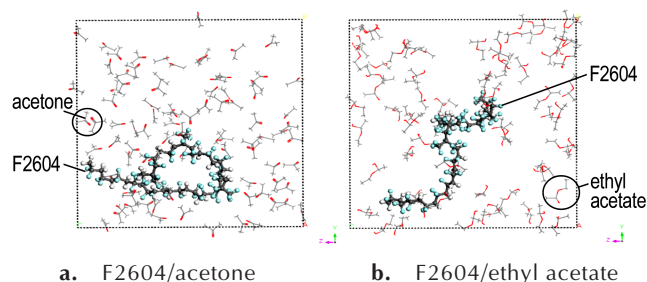


图1 F2604在不同溶剂中的扩散模型

Fig.1 Diffusion models of F2604 in different solvents

采用Smart Minimizer方法对模型进行10000步的能量优化,选择Compass力场进行MD模拟,分别用Atom-based和Ewald方法求范德华作用和静电作用,控温方式选择Andersen方法,温度设置为298 K,控压方式选择Berensen方法,压力设置为0.1 MPa,步长为1 fs。对优化后的模型在NVT(粒子数 N 、体积 V 、温度 T 固定不变)系综下进行200 ps的MD模拟,用于弛豫分子结构。再取平衡运算的最后一个构象在NVE(粒子数 N 、体积 V 、能量 E 固定不变)系综下进行200 ps的MD模拟,每50步输出一次构型。

在MD模拟生成的轨迹文件中标记F2604分子链,根据牛顿运动方程可以得到F2604分子链的连续位移与时间的函数关系^[13],即均方位移 $\text{MSD}(t)$:

$$\text{MSD}(t) = \left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle \quad (2)$$

式中, $r(0)$ 指的是F2604分子链的初始位置坐标, $r(t)$ 指的是F2604分子链在时间 t 的位置坐标,括号 $\langle \rangle$ 表示对所有原子进行平均。根据Einstein方程^[14],可以用一段时间足够长的MSD曲线的斜率来表征其扩散系数 D :

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dMSD(t)}{dt} \quad (3)$$

由公式(3)可知,MSD曲线的斜率越小,说明扩散系数越小,F2604分子链在溶剂中的移动性就越差^[15]。根据 Flory-Fox 方程^[16],也可以通过计算 F2604 分子链在溶剂中的回转半径 R_g ,比较特性黏度 $[\eta]$ 的大小,以表征 F2604 分子链在不同溶剂体系中的伸展性^[17]。

$$[\eta] = \frac{2}{3} \frac{\alpha R_g^3}{M} \quad (4)$$

式中, $\alpha = \frac{10\pi N_A}{3}$, N_A 为阿伏伽德罗常数,一般取 6.02×10^{23} , M 为 F2604 的摩尔质量。由公式(4)可见, R_g 值越大, $[\eta]$ 值就越大,表明 F2604 分子链在此溶剂体系中越为伸展。

3.2 氟橡胶/氧化铝界面模型的建立与模拟过程

由于氟橡胶包覆铝粉时,实际上是直接与表面氧化铝产生相互作用关系,故构建包覆模型时,考虑 F2604/ Al_2O_3 的界面结构。从 Materials Studio 6.0 软件数据库中导入 Al_2O_3 晶体,切割出 (0 0 1) 晶面,建立超晶胞 (6×6) 体系。在氧化铝表面添加 30 Å 的真空层,利用 Build Layers 工具分别加入链长为 30、87、150、220、300 的 F2604 分子链。因构建的模型图示彼此相似,选取包覆比例 13% 的中间值,即 F2604/ Al_2O_3 模型为例,如图 2 所示。此处的包覆比例指的是氟橡胶占整个包覆体系 (含 F2604、Al、 Al_2O_3) 的比例,故构建界面模型时,需要根据公式(5)将氟橡胶与金属铝的配比换算成氟橡胶与氧化铝的配比。

$$W(F2604) = \frac{81.2n + 20}{81.2n + 20 + 22034/(1 - \varphi)} \quad (5)$$

式中, n 表示 F2604 分子链的聚合度,即 F2604 分子链的链长, φ 表示纳米铝粉的活性铝含量。

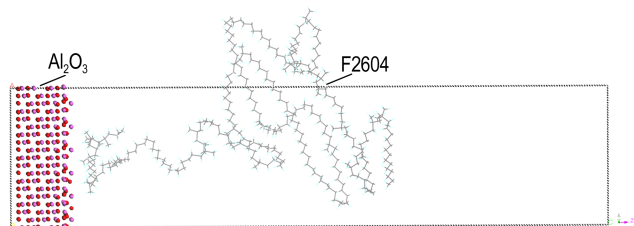


图 2 13% 包覆比例的 F2604/ Al_2O_3 (0 0 1) 界面模型
Fig.2 The interface model of F2604/ Al_2O_3 (0 0 1) with coating ratio of 13%

对优化后的模型在 NVT 系综下进行 200 ps 的 MD 模拟,温度设置为 298 K,步长为 1 fs,每 50 步输出一次构型。通过公式(6)计算不同包覆体系的界面结

合能 E_{bind} 大小^[18],从而判定氟橡胶的比例对体系稳定性的影响,结合能越大,说明组分之间的相互作用越强,F2604/ Al_2O_3 界面结构越稳定。

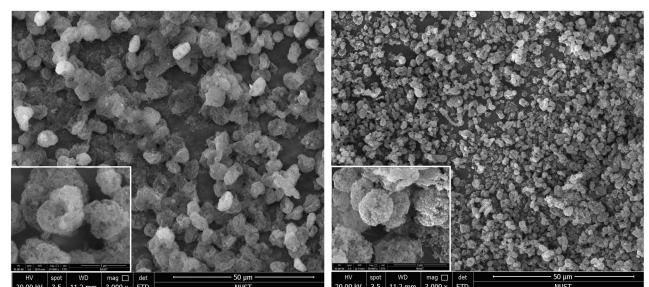
$$E_{bind} = -E_{inter} = -[E_{total} - (E_{Al_2O_3} + E_{F2604})] \quad (6)$$

式中, E_{bind} 为界面结合能; E_{inter} 为界面之间的相互作用能; E_{total} 表示平衡结构的单点能; $E_{Al_2O_3}$ 表示仅有氧化铝表面的单点能; E_{F2604} 表示去掉氧化铝的氟橡胶单点能,单位均为 $kJ \cdot mol^{-1}$ 。

4 结果与讨论

4.1 溶剂种类对包覆体系形貌的影响机制

一般来看,聚合物包覆形成的复合粒子实际为液滴中溶剂挥发后剩下的残骸。图 3 为不同溶剂体系下,3% F2604 包覆纳米铝粉形成的复合粒子 (在所有样品的扫描电镜图像中,3% 这一包覆比例的对比图最能清晰地比较出不同溶剂体系对复合粒子微观形貌的影响),从图 3 中可以明显地观察到,溶解在乙酸乙酯中的氟橡胶包覆后的纳米铝粉粒径分布不均匀且形貌多样化,有不规则的球状,也有中空的环状,而溶解在丙酮中的氟橡胶包覆后的纳米铝粉形成的颗粒粒径更小,分布更为规整。



a. ethyl acetate b. acetone

图 3 不同溶剂体系下 3% F2604/n-Al 复合粒子的 SEM 图

Fig.3 The SEM images of 3% F2604/n-Al composite particles in different solvent systems

首先,从宏观上结合静电喷雾的工作原理分析出现这种微观形貌上显著差异的原因:静电喷雾是使用雾化结晶法通过喷雾的方法使 n-Al/F2604 悬浮液雾化,形成雾化的小液滴,再移向收集装置,同时溶剂快速挥发,微小液滴进入过饱和状态,n-Al/F2604 快速成核析出,形成干燥的 n-Al/F2604 复合粒子。采用一定的经验模型进行理论假设和计算,由此得到复合粒子的直径 d_1 与液滴直径 d 之间的关系如公式(7)所示^[19]。

$$d_1 = d \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/3} = k \eta^2 \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/3} \quad (7)$$

式中, k 为相关系数, η 为溶液的动力黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$, c 为溶液浓度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ρ 为材料密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 即液体黏度对颗粒直径的影响远大于溶液浓度的影响。根据黏度计测试得到氟橡胶丙酮溶液的黏度为 $292 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 氟橡胶乙酸乙酯溶液的黏度为 $560 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 故乙酸乙酯溶剂体系下的氟橡胶/铝粉液滴直径较大, 进而得到的复合粒子直径也就较大。

再从微观上结合不同溶剂对 F2604 的溶解能力差异进行分析: F2604 在两种溶剂中的回转半径值分别为 $R_g(\text{acetone})=1.004 \text{ nm}$, $R_g(\text{ethyl acetate})=1.133 \text{ nm}$, 则特性黏度 $[\eta](\text{ethyl acetate}) > [\eta](\text{acetone})$, 即 F2604 分子链在乙酸乙酯溶剂中较为伸展, 从图 1 也可以看出。通过 MD 模拟得到的均方位移 (MSD) 曲线如图 4 所示, MSD 曲线的斜率即代表着 F2604 在溶剂中的扩散系数。

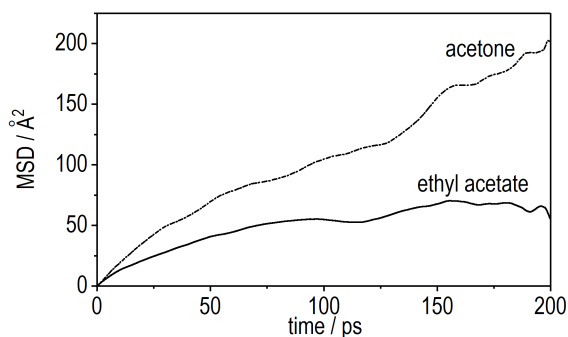


图 4 F2604 分子链在不同溶剂体系中的均方位移曲线

Fig. 4 Mean square displacement curve of F2604 molecular chain in different solvent systems

从图 4 中可以看出, 当氟橡胶溶液浓度相同时, F2604 分子链在丙酮溶剂中的扩散系数明显高于其在乙酸乙酯溶剂中的扩散系数, 说明氟橡胶在丙酮溶剂中移动性更大, 与特性黏度分析得到的结论一致。综合实验与模拟的分析, 在利用静电喷雾法将 F2604 包覆在纳米铝粉上时, 应当优先考虑氟橡胶在其中特性黏度小、扩散系数大的丙酮溶剂, 以得到形貌更为规整的复合粒子。

4.2 丙酮溶剂下氟橡胶质量分数对包覆体系微观形貌的影响机制

为了保证制得的复合粒子形貌更为规整, 在丙酮溶剂体系下制备 3%、8%、13%、18%、23% 5 个包覆比例的复合粒子, 并进行 SEM 表征, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 在氟橡胶的包覆作用下, 纳米铝

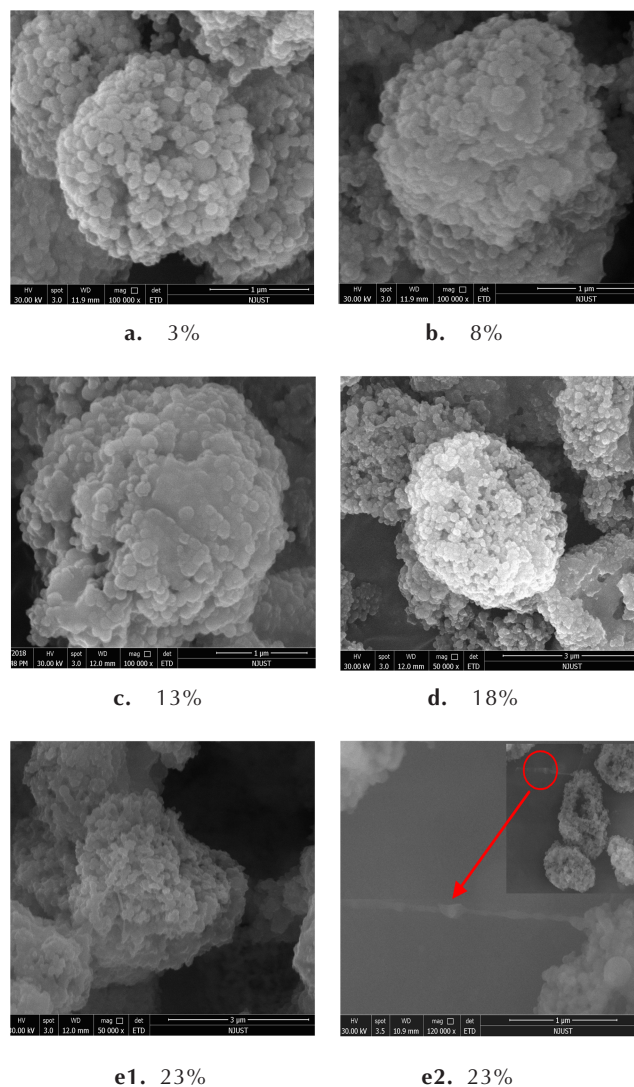


图 5 3%~23% 包覆比例的 F2604/n-Al 复合粒子 SEM 图

Fig. 5 SEM images of F2604/n-Al composite particles with coating ratio of 3%–23%

粉颗粒紧紧地结合在一起, 形成了 n-Al/F2604 复合粒子, 随着复合粒子中氟橡胶的比例增大, 铝粉表面粘附的氟橡胶增多, 复合粒子边缘逐渐模糊, 复合粒子直径增加 ($2, 2.3, 2.8 \mu\text{m}$), 但是随着氟橡胶比例继续增大 (超过 13%), 形状开始变得不规则 (如图 5d、图 5e1 所示), 且在包覆比例为 23% 时, 出现纺丝纤维 (如图 5e2 所示), 这是由于影响静电喷雾形成的复合粒子微观形貌的主要因素除了前面所述的聚合物扩散, 还有“聚合物链缠结 (polymer chain entanglements)”和“库伦分裂 (Coulomb fission)”^[20]。在液滴溶剂挥发的过程中, 如果聚合物缠结现象强于并先于库伦分裂发生时, 就会产生尺寸均一的球形颗粒。相反, 假如库伦分裂先行发生, 液滴中溶剂很快挥发, 紧接着聚合物固化形

成不规则的颗粒^[21],产生纤维的直接原因则是由于液滴在氟橡胶的缠绕拉伸下出现了变形^[22]。纳米颗粒之间本身存在较大的范德华力和静电力,容易引起纳米铝粉团聚,对于平均粒径 80 nm 的纳米铝粉来说,其团聚体平均尺寸为 3~6 μm ^[23]。当包覆比例低于 13% 时,利用静电喷雾法将氟橡胶包覆在铝粉表面组装成的微米级复合粒子的平均粒径均小于 3 μm ,进一步说明丙酮溶剂下氟橡胶包覆纳米铝粉得到的复合粒子包覆效果更佳,但需要控制包覆比例。

通过 MD 模拟不同 F2604 含量复合体系的结合能,尝试验证在实验选择的 5 个包覆比例中,临界点是否为 13%,并通过分析分子间作用力探究其原因,结果列于表 1。

表 1 F2604 浓度对结合能的影响

Table 1 Influence of the concentration of F2604 on binding energy

concentration / %	$E_{\text{bind}} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E'_{\text{bind}} / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	W/%		
			E_{vdW}	$E_{\text{electrostatic}}$	$E_{\text{vdW}} + E_{\text{electrostatic}}$
3	2786.59	8.24	22.07	75.48	97.55
8	4662.64	2.61	11.94	85.04	96.98
13	4317.07	0.98	5.07	91.37	96.44
18	7652.88	0.95	7.75	92.25	100
23	8447.59	0.66	6.95	93.05	100

Note: E_{bind} is the binding energy. E'_{bind} is the binding energy per molar mass of composites. E_{vdW} is van der Waals interaction energy. $E_{\text{electrostatic}}$ is the electrostatic interaction energy. W is the proportion of E_{vdW} or $E_{\text{electrostatic}}$ or $E_{\text{vdW}} + E_{\text{electrostatic}}$ in E_{bind} .

从表 1 中不难发现 F2604/ Al_2O_3 的结合能主要由静电力作用能和范德华作用能组成,两者之和占比均达到 96% 以上,这与文献[24]吻合。另外,随着氟橡胶比例的增大,体系的结合能逐渐增大,这是因为结合能是容量单位^[25],要比较其大小,应当换算成单位质量的结合能才有意义,故利用公式(8)将其处理为 E'_{bind} ^[26]。

$$E'_{\text{bind}} = E_{\text{bind}} / M_{\text{composite}} \quad (8)$$

式中, $M_{\text{composite}}$ 是根据质量比求得的 F2604/ Al_2O_3 的平均摩尔质量。

将处理后的数据绘成图 6。由图 6 可见,13% 是这五个包覆比例下单位结合能变化趋势的一个临界点。当包覆比例从 3% 增大到 13% 时,氟橡胶分子链之间的交联作用增强,导致单位质量的氟橡胶与铝粉表面相互作用减弱,表现为复合体系的单位结合能降低,当包覆比例超过 13% 时,静电力作用趋于稳定,此时复

合粒子的微观形貌受静电力作用的影响不再显著。

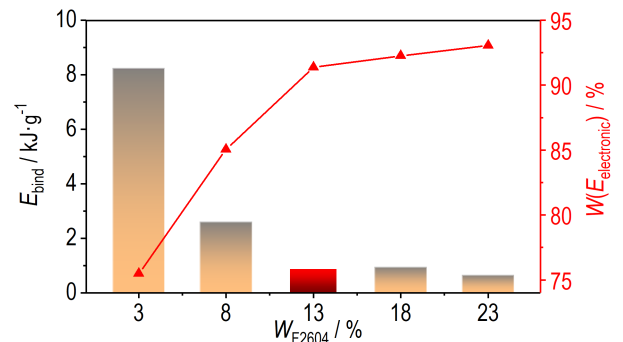


图 6 不同比例 F2604 与 Al_2O_3 复合体系的单位结合能和静电力作用变化图

Fig. 6 Changes in E'_{bind} and electrostatic interaction of composite system with different proportions of F2604 and Al_2O_3

5 结论

(1) 扩散系数是导致氟橡胶溶解在不同溶剂中包覆纳米铝粉形成的复合粒子微观形貌差异的主要因素之一。氟橡胶分子链在丙酮溶剂中的扩散系数大于其在乙酸乙酯溶剂中的扩散系数,特性黏度更小,导致丙酮溶剂体系下的复合粒子更为均匀规整,粒径更小,因此在利用静电喷雾技术制备 n-Al/F2604 复合粒子时,应当选择氟橡胶在其中移动的扩散系数更大的溶剂体系。

(2) 当包覆比例小于 13% 时,复合粒子粒径增大主要由分子间静电力作用能增强引起的。随着包覆比例的增大,氟橡胶对结合能的贡献增强,结合能增大,意味着复合体系的界面结合得更为紧密,但单位质量的氟橡胶与铝粉表面的相互作用减弱,单位结合能降低。

(3) 当包覆比例超过临界点 13% 时,复合粒子的微观形貌不再受静电力作用控制,不规则的颗粒和纺丝的出现,主要由氟橡胶缠结行为使得液滴变形导致。故利用静电喷雾技术制备复合粒子时应当控制包覆比例小于 13%。

参考文献:

- [1] Mulamba O, Pantoya M L. Exothermic surface chemistry on aluminum particles promoting reactivity [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 315(1): 90-94.
- [2] 叶明泉, 刘松松, 任成露, 等. 一种氟橡胶包覆纳米铝粉复合粒子的制备方法: CN103506621.A[P], 2014.
YE Ming-quan, LIU Song-song, REN Cheng-lu, et al. A preparation method of fluoro rubber coated nano-sized aluminum powder composite particles: CN103506621.A[P], 2014.

- [3] YE Ming-quan, ZHANG Shu-ting, LIU Song-song, et al. Preparation and characterization of pyrotechnics binder-coated nano-aluminum composite particles[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(3): 300-313.
- [4] Trunov M A, Schoenitz M, Zhu X, et al. Effect of polymorphic phase transformations in Al_2O_3 film on oxidation kinetics of aluminum powders[J]. *Combustion and Flame*, 2005, 140(4): 310-318.
- [5] 李梦尧. 微纳米 CL-20/NC 的静电射流法制备[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- LI Meng-yao. Fabrication of nano and micro particulates CL-20/NC by electrospinning and electro spray methods[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [6] MENG Fan-zheng, JIANG Yi, SUN Zhi-hui, et al. Electrohydrodynamic liquid atomization of biodegradable polymer microparticles: Effect of electrohydrodynamic liquid atomization variables on microparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(1): 526-534.
- [7] MEI Lin-yu, ZHANG Meng-yun, LIN Ye-ping, et al. Molecular dynamics simulation of polyacrylonitrile in different solvents[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(4): 110-114.
- [8] ZHANG Chun-xue, YUAN Xiao-yan, WU Li-li, et al. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(3): 423-432.
- [9] 高培. RDX 及 CL-20 / TNT 共晶复合体系结构与性能的 MD 模拟研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- GAO Pei. Molecular dynamics simulation study on the structure and properties of RDX and CL-20/TNT cocrystal and their composites [D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016.
- [10] 曹强. CL-20 / TNT 共晶、RDX 缺陷晶体及其复合体系结构与性能的 MD 模拟研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- CAO Qiang. Molecular dynamics simulation study on the structure and performance of CL-20 / TNT cocrystal, RDX defective crystal and their composite materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [11] 张径晗. 二氧化硅/聚丙烯酰胺-丙烯酸核壳微球的分子动力学模拟与实验研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- ZHANG Jing-han. Molecular dynamics simulation and experimental study of silicon dioxide/polyacrylamide-acrylate nucleated shell microspheres [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [12] 苑世领, 张恒, 张冬菊. 分子模拟-理论与实验[M]. 北京: 化工工业出版社, 2016: 271-284.
- YUAN Shi-ling, ZHANG Heng, ZHANG Dong-ju. Molecular simulation-theory and experiment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016: 271-284.
- [13] 李惠, 范小平, 岳淑丽, 等. 水在环氧树脂中扩散的分子动力学模拟[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(6): 696-700.
- LI Hui, FAN Xiao-ping, YUE Shu-li, et al. Molecular dynamics simulation of water diffusion in epoxy resin[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2014, 31(6): 696-700.
- [14] 李强国, 陈新, 张卓, 等. 实验与分子模拟法结合探究防老剂对天然橡胶热氧老化的防护机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 106-118.
- LI Qiang-guo, CHEN Xin, ZHANG Zhuo, et al. Protection mechanism of antioxidant for thermo-oxidative ageing of natural rubber with combination of experimental and molecular dynamics simulation[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2018, 34(1): 106-118.
- [15] 王惠厦, 姚林, 丁彬, 等. 疏水改性聚丙烯酰胺溶液的分子模拟[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1295-1302.
- WANG Hui-xia, YAO Lin, DING Bin, et al. Molecular simulation study on hydrophobically modified polyacrylamide solutions[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(5): 1295-1302.
- [16] WU Chao-fu. Multiscale modeling of glass transition in polymeric films: Application to stereoregular poly(methyl methacrylate)s[J]. *Polymer*, 2018, 146: 91-100.
- [17] 刘艳艳, 陈攀科, 罗建辉, 等. 聚丙烯酰胺稀溶液的分子模拟[J]. 物理化学学报, 2010, 16(11): 2907-2914.
- LIU Yan-yan, CHEN Pan-ke, LUO Jian-hui, et al. Molecular simulation of dilute polyacrylamide solutions[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 16(11): 2907-2914.
- [18] Nityanshu K, Gaurav M. Molecular dynamics simulations of polyvinyl acetate-perfluorooctane based anti-stain coatings[J]. *Polymer*, 2016, 100: 194-205.
- [19] 曾贵玉, 聂福德, 杨志剑, 等. 微纳米含能材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2015: 32-39.
- ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, YANG Zhi-jian, et al. Micro/nano energetics materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015: 32-39.
- [20] Almería B, Deng W, Fahmy T M, Gomez A. Controlling the morphology of electro spray-generated PLGA microparticles for drug delivery [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(1): 125-133.
- [21] 王海洋. 纳米含能材料的静电喷雾法制备与燃烧特性制备[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.
- WANG Hai-yang. Electro spray formation of nano energetic materials and characterization of the combustion properties[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [22] YANG Hong-tao, HUANG Chuan, CHEN Hou-he. Tuning reactivity of nanoaluminum with fluoropolymer via electro spray deposition [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127(3): 2293-2299.
- [23] Valverde J M, Castellanos A. Fluidization of nanoparticles: a simple equation for estimating the size of agglomerates [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1): 296-304.
- [24] 陶俊, 王晓峰, 王彩玲, 等. 含氟聚合物包覆铝粉的分子动力学计算[J]. 火炸药学报, 2014, 37(6): 24-30.
- TAO Jun, WANG Xiao-feng, WANG Cai-ling, et al. Molecular dynamic calculation of aluminum powder coated by fluoropolymer [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(6): 24-30.
- [25] 李松远. RDX 及其缺陷晶体和他们为基 PBXs 的 MD 模拟[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- LI Song-yuan. Molecular dynamics study on defective RDX and their PBXs[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2012.
- [26] 李登辉, 李丽洁, 兰贯超, 等. SBS 增韧石蜡/增塑剂共混相容性的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2018, 26(3): 223-229.
- LI Deng-hui, LI Li-jie, LAN Guan-chao, et al. Molecular dynamics simulation on compatibility of SBS toughened paraffin wax/plasticizer blends[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(3): 223-229.

Influence Mechanism of Solution Parameters on the Micro-morphology Structure of Nano-Aluminum/F2604 Composite Particles

GAN Lu-yao¹, LI Ning², LI Ya-ning¹, HAN Zhi-wei¹, WANG Bo-liang¹

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Public Security Bureau of Wuxi, Wuxi 214002, China)

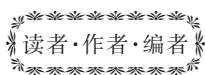
Abstract: To reveal the coating mechanism of fluorine rubber(F2604) on nano-aluminum powder(n-Al), by using electrostatic spray technology, the composite particles with different content of F2604 were prepared in different solvents (ethyl acetate and acetone). The morphology of the composite particles was characterized by scanning electron microscope (SEM). The influence of solution parameters on the micro-morphology of nano-Al/F2604 composite particles was studied by means of experiment and molecular dynamics simulation. Results show that acetone as a solvent can make the composite particles more uniform and regular in morphology. When the content of fluorine rubber is less than 13%, the particle diameter increases with increasing the proportion of fluorine rubber. When the content of fluorine rubber continues to increase, the particle size distribution of composite particles becomes uneven. The shape is irregular and obvious spinning phenomenon is appeared. The diffusion coefficient of fluorine rubber in the solvent is one of the important factors affecting the molecular chain morphology when coating nano-aluminum powder using fluorine rubber, thus the principle of “large diffusion coefficient of fluorine rubber” should be followed when selecting solvents. The unit binding energy between fluorine rubber and nano-aluminum powder is mainly composed of electrostatic interaction energy (75%–93%) and van der Waals interaction energy(6%–22%). The effect of fluorine rubber content on the micro-morphology of composite particles is affected by intermolecular electrostatic interaction.

Key words: fluorine rubber(F2604); solution parameters; micro-morphology; diffusion coefficient; electrostatic interaction; nano-aluminum powder

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018160



《含能材料》“损伤与点火”专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部