

文章编号:1006-9941(2022)04-0341-08

微流控组装 nAl@PVDF@CL-20 复合含能微颗粒的制备与表征

成雅芝,王前,任慧,闫涛

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 含六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和铝粉的炸药及推进剂表现出优良的能量性能,Al/CL-20基含能材料已成为研究的热点。以聚偏二氟乙烯(PVDF)作为黏结剂,以纳米铝粉和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)为原料,采用微流控技术制备了nAl@PVDF和nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒。采用扫描电子显微镜(SEM)和激光粒度分析仪对两种复合微颗粒进行形貌和粒径分析,并用扫描电镜观察复合微颗粒的剖面表征其内部结构,采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)进行结构分析,采用热重-差示扫描量热仪(TG-DSC)进行热分析。结果表明,制备的两种复合微颗粒球形度高,分散性好,粒度分布均匀,粒径为10~20 μm;复合微颗粒内部各组分分布均匀,各组分之间是物理复合,不存在化学键。热分析结果表明,nAl@PVDF和nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒中PVDF和nAl表面的氧化层之间均发生了预点火反应,预点火反应放出的热量能够促进PVDF的分解;与nAl和PVDF复合能够促进CL-20的分解反应;与机械混合的nAl/PVDF/CL-20材料相比,微流控技术制备的nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒各组分分布更加均匀。

关键词: 微流控;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);复合微颗粒;黏结剂

中图分类号: Tj55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021317

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)由美国人Nielsen于1987年首次合成^[1],以其高密度(2.04 g·cm⁻³)、高爆速(9600 m·s⁻¹)和高爆热(6230 kJ·kg⁻¹)的优良性能成为最具发展前景的高能炸药之一^[2-3]。含铝炸药是目前广泛使用的高威力混合炸药,铝粉在爆轰环境中释放大量的热,可提高炸药的爆热,增大对目标的破坏作用^[4]。研究表明,在CL-20基炸药或推进剂中添加铝粉可以提高含能材料的能量性能和密度水平^[5-10],因此Al/CL-20基含能材料成为研究的热点,具有良好的发展前景。

微流控芯片也称作芯片实验室,是近十几年来发展迅速的多学科交叉研究领域,它是一种以在微米尺

度空间对流体进行操控为主要特征的科学技术^[11]。在微流控芯片基础上发展起来的微流控芯片液滴技术为微纳米含能材料的制备提供了新的思路^[12-14]。已有的Al/CL-20基含能材料通常采用浇注等传统工艺方法,这些工艺制备过程冗繁,并且通常用于大规模制备颗粒较大的含能材料,难以满足新型武器弹药系统对含能材料提出的微型化要求。

为了解决这一问题,本研究首先依据与铝黏结的难易程度以及黏结作用的强弱选择合适的黏结剂,采用微流控技术制备黏结剂@nAl双组元复合微颗粒,然后加入CL-20组分制备黏结剂@nAl@CL-20三组元复合微颗粒;采用扫描电镜和粒度分析仪观察两种复合微颗粒的表观形貌,采用热分析方法表征其能量性能。

2 黏结剂的遴选

由于微流控技术制备的特殊性,复合含能微颗粒的所有组分必须在流体中完成组装,再加以固化得到最终的微颗粒,因此黏结剂扮演了非常重要的角色,黏结剂的遴选也至关重要。根据课题组前期研究基础,优选出6种与CL-20晶体具有较好润湿性和黏结效果

收稿日期:2021-11-30;修回日期:2021-12-29

网络出版日期:2022-02-23

基金项目:国家自然科学基金资助(21975024)

作者简介:成雅芝(1999-),女,硕士研究生,主要从事纳米含能材料制备、表征、分析与应用。e-mail:Cheng_yz0413@163.com

通信联系人:任慧(1973-),女,教授,主要从事微纳米含能材料研究。e-mail:renhui@bit.edu.cn

引用本文:成雅芝,王前,任慧,等.微流控组装nAl@PVDF@CL-20复合含能微颗粒的制备与表征[J].含能材料,2022,30(4):341-348.

CHENG Ya-zhi, WANG Qian, REN Hui, et al. Preparation and Characterization of nAl@PVDF@CL-20 Composite Energetic Particles Assembled via Microfluidic Method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(4):341-348.

的黏结剂进行研究,选择的6种黏结剂为热塑性聚氨酯弹性体(Estane5703)、26型氟橡胶(F2602)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、丁二烯橡胶(BR)、硝化棉(NC)和聚叠氮缩水甘油醚(GAP),其分子结构式见表1。分别计算6种黏结剂与铝晶面的吸附能以及铝/黏结剂界面热力学参数并进行比较,采用微流控技术制备黏结剂单相微颗粒并观察其形貌,以此为依据对黏结剂进行进一步遴选。

表1 黏结剂及其分子结构式

Table 1 Binders and their molecular structures

binder	structural formula
Estane5703	
F2602	
PVDF	
BR	
NC	
GAP	

Note: Estane 5703: thermoplastic polyurethane; F2602: 26 type fluororubber; PVDF: polyvinylidene fluoride; BR: butadiene rubber; NC: nitrocellulose; GAP: glycidyl azide polymer.

2.1 吸附能

通过 Materials And Processes Simulations (MAPS)材料设计平台对高聚物及Al(111)表面进行构建和分子动力学模拟,使用不同的力场对晶胞结构进行优化,确定采用 Polymer Consistent Force-field (PCFF)力场,利用MAPS模拟结果根据式(1)分别计算6种黏结剂与Al(111)表面的吸附能(E_{ads}),结果如图1所示。

$$E_{ads} = E_{tot} - (E_{sur} + E_{poly}) \quad (1)$$

式中, E_{tot} 是高聚物与Al(111)表面的总能量, $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{\AA}^2)^{-1}$; E_{sur} 是除去高聚物后Al(111)表面的能量, $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{\AA}^2)^{-1}$; E_{poly} 是除去Al(111)表面后高聚物的能量, $\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{\AA}^2)^{-1}$ 。

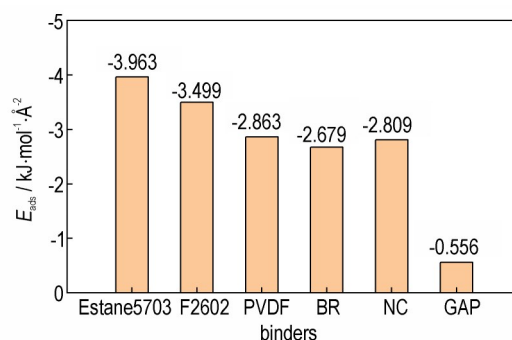


图1 黏结剂与Al(111)表面的吸附能

Fig.1 E_{ads} between binders and Al(111) surface

2.2 界面热力学参数

采用接触角测量法检测液体在黏结剂表面的接触角,进而根据 Owens 与 Wendt 法^[15]计算黏结剂的表面能参数,然后根据铝和黏结剂的表面能数据计算铝与黏结剂的界面张力和黏附功。

Owens 等根据物质表面存在色散力和包括氢键在内的极性作用力提出了包含极性作用的公式,如式(2)~(4)。

$$(1 + \cos \theta)\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} \quad (2)$$

固体和液体的表面自由能、色散力和极性力的关系为:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (4)$$

式中, γ_s 为固体的表面自由能, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$,可分解为色散力 γ_s^d 和极性力 γ_s^p , $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; γ_L 为液体的表面自由能,也可分解为色散力 γ_L^d 和极性力 γ_L^p , $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

对于铝和5种室温下为固态的黏结剂,分别测出水、甘油和二碘甲烷在待测固体表面的接触角,将接触角数据分为水-二碘甲烷(W-D)和甘油-二碘甲烷(G-D)两种组合,通过式(2)~(4)分别计算出待测固体的色散力、极性力和表面能,并求得两种组合的平均值作为其表面能数据,然后根据几何平均方程式(5)和式(6)计算出铝和黏结剂的界面张力和吸附功,结果如图2所示。

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (5)$$

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} = 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (6)$$

式中, γ_{12} 、 W_A 分别为黏结剂与铝界面处的界面张力及黏附功; γ_1 为黏结剂的表面能, γ_2 为铝的表面能, γ_1^d 为黏结剂色散作用的表面能分量, γ_2^d 为铝色散作用的表面能分量, γ_1^p 为黏结剂极性作用的表面能分量, γ_2^p 为铝极性作用的表面能分量,单位均为 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

GAP在室温下为液态,直接测试了其在铝表面形成的接触角为 64.24° ,并查阅到其液/气界面自由能 $\gamma_{LV}=25.51 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。通过前文计算得到的铝表面能数据及式(7)和式(8),可直接计算出 GAP/铝的界面张力和黏附功分别为 $21.86 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $36.60 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

$$\gamma_{SL} = \gamma_s - \gamma_L \cos \theta \quad (7)$$

$$W_A = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} = (1 + \cos \theta)\gamma_L \quad (8)$$

式中, θ 为 GAP在铝表面形成的接触角, $(^\circ)$; γ_{SL} 为固/液界面自由能,即 Al/GAP的界面张力, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; γ_L 为液体的表面自由能,即 GAP的 γ_{LV} , $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; γ_s 为固体铝的表面自由能, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; W_A 为固液间黏附功,即 Al/GAP的黏附功, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

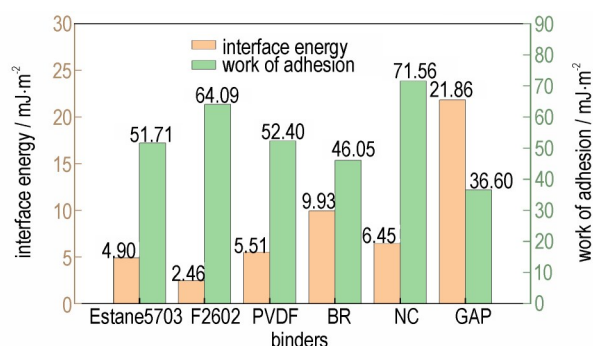


图2 黏结剂与Al界面的界面张力和黏附功

Fig.2 Interface energy and work of adhesion between binders and Al

吸附能越大、界面张力越小,铝与黏结剂之间更容易结合;黏附功越大,铝与黏结剂能形成更强的黏结作用。综合比较铝和6种黏结剂的吸附能、界面张力及黏附功,认为F2602和PVDF表现出与铝较易的结合能力以及较强的黏结作用,可以作为黏结剂的备选材料。

2.3 黏结剂微颗粒

采用流动聚焦型微通道分别制备了F2602和PVDF微颗粒,并用光学显微镜和扫描电镜观察其形貌,如图3和图4所示。F2602微颗粒在收集的初始阶段尚能保持良好的完好的球形度,但在洗涤干燥后无法成球,从图3可以看出,F2602颗粒表面存在大幅度的坍塌和面积较大孔洞,且团聚现象严重。这说明通过普通的反溶剂作用配合洗涤干燥的收集手段无法使F2602很好地固化,因此F2602不适合作为黏结剂组分用于微流控技术制备复合微颗粒。图4表明PVDF微颗粒球形度很高,颗粒表面无破损和皱褶,且分散性较好。综上,选择PVDF作为制备复合微颗粒的黏结剂。

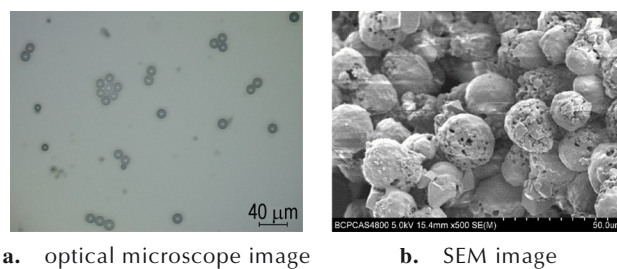


图3 F2602的光学显微镜图像和扫描电子显微镜图像
Fig.3 Optical microscope and SEM images of F2602

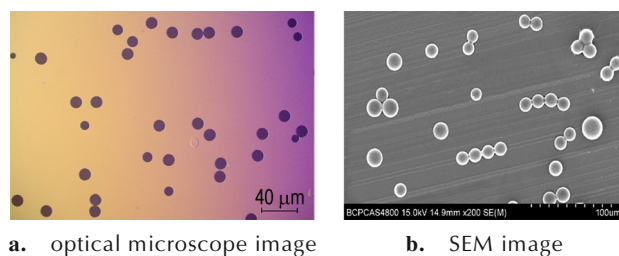


图4 PVDF的光学显微镜图像和扫描电子显微镜图像
Fig.4 Optical microscope and SEM images of PVDF

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

试剂:nAl,100nm,纯度 $\geq 99.5\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; ϵ -CL-20,特制,辽宁庆阳特种化工有限公司;PVDF,惠州浩源塑料有限公司;乙酸乙酯、丙酮、十二烷基硫酸钠(SDS),均为分析纯,天津韦斯化学试剂有限公司。

实验仪器:微流控系统,英国DOLOMITE公司;85-2A磁力搅拌器,郑州恒岩仪器有限公司;JY92-II DW超声波细胞粉碎机,宁波新艺超声设备有限公司;Sensorturn培养皿自动转盘,德国维根仪器有限公司;GZX-9070MBE电热鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司。

分析表征仪器:BX63光学显微镜,日本奥林巴斯公司;S-4800扫描电子显微镜,日本日立公司;NANO-FLEX激光粒度分析仪,美国麦奇克有限公司;STA449F3TG-DSC同步热分析仪,德国耐驰有限公司;D8 Advance X射线衍射仪,德国Bruker仪器公司;AL104傅里叶红外光谱仪,德国梅特勒-托利多仪器有限公司。

3.2 实验过程

首先采用T型微通道制备了nAl@PVDF复合微颗粒,T型微通道制备微液滴的过程如图5所示。制备nAl@PVDF复合微颗粒的实验步骤如图6所示。观察到芯片中微液滴生成稳定后,收集产生的微液滴,并用

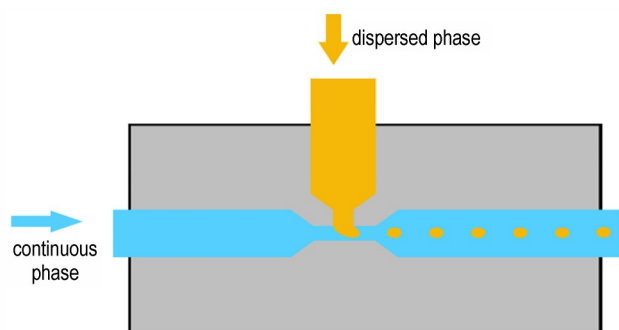


图5 T型微通道微液滴形成图

Fig.5 Schematic illustration of microdroplet formation in a microfluidic T-junction

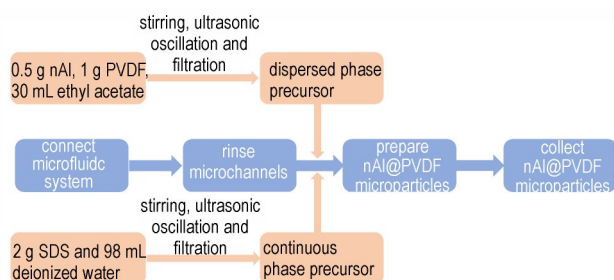


图6 制备nAl@PVDF复合微颗粒的实验步骤

Fig.6 Experimental procedures of preparing nAl@PVDF composite microparticles

去离子水反复冲洗至不出现泡沫,过滤后再置于50℃的烘箱中烘干,即得到nAl@PVDF复合微颗粒。

将CL-20组分添加到复合微颗粒中,制备nAl@PVDF@CL-20三相微颗粒,其制备过程与双组元微颗粒类似。在制备分散相前驱液时,称取0.5 g nAl、1 g PVDF和1 g CL-20置于烧杯中,加入30 mL乙酸乙酯配置成溶液,其余步骤与图6一致,收集产生的微液滴,并用去离子水反复冲洗至不出现泡沫,过滤后再置于50℃的烘箱中烘干,即得到nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒。

为了与微流控技术制备的复合微颗粒的性能进行比较,按照与nAl@PVDF微颗粒相同的投料比,即nAl与PVDF的质量比为1:2,通过机械混合的方式制备得到nAl/PVDF材料;按照与nAl@PVDF@CL-20微颗粒相同的投料比,即nAl:PVDF:CL-20的质量比为1:2:2,通过机械混合的方式制备得到nAl/PVDF/CL-20材料。

4 结果与讨论

4.1 nAl@PVDF复合微颗粒的分析表征

4.1.1 形貌分析

nAl@PVDF复合微颗粒的扫描电子显微镜(SEM)

测试结果如图7所示。由图7可以看出,nAl@PVDF复合微颗粒的球形度较高,分散性良好,粒度分布均匀,颗粒粒径约为10~20 μm。

nAl@PVDF复合微颗粒的粒度分析结果如图8所示。结果表明,复合微颗粒粒径分布窄,中位粒径 $d_{50}=14.18\ \mu\text{m}$,与扫描电镜的结果吻合。

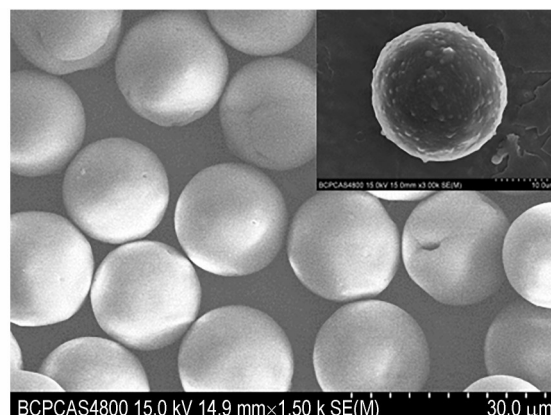


图7 nAl@PVDF复合微颗粒的SEM图像

Fig.7 SEM images of nAl@PVDF composite microparticles

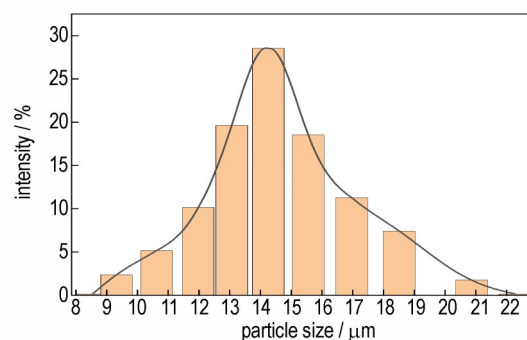


图8 nAl@PVDF复合微颗粒粒度分布

Fig.8 Particle size distribution of nAl@PVDF composite microparticles

4.1.2 热分析

在氩气气氛($50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)、升温速率 $5\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下对PVDF原料、制备的nAl@PVDF复合微颗粒以及nAl/PVDF材料进行了TG-DSC测试,结果如图9所示。

TG-DSC结果表明,PVDF在159.58℃存在一个吸热峰,这是其自身熔化造成的,此过程没有质量变化;在474.09℃出现一个明显的放热峰,对应于PVDF的分解,此时TG曲线发生明显的质量损失,质量减少74.87%。nAl@PVDF复合微颗粒以及机械混合得到的nAl/PVDF材料,均在151.81℃出现了PVDF的熔化过程,此后出现了两个尖锐的放热峰,对应于TG曲线也有两段质量损失过程。300~420℃的

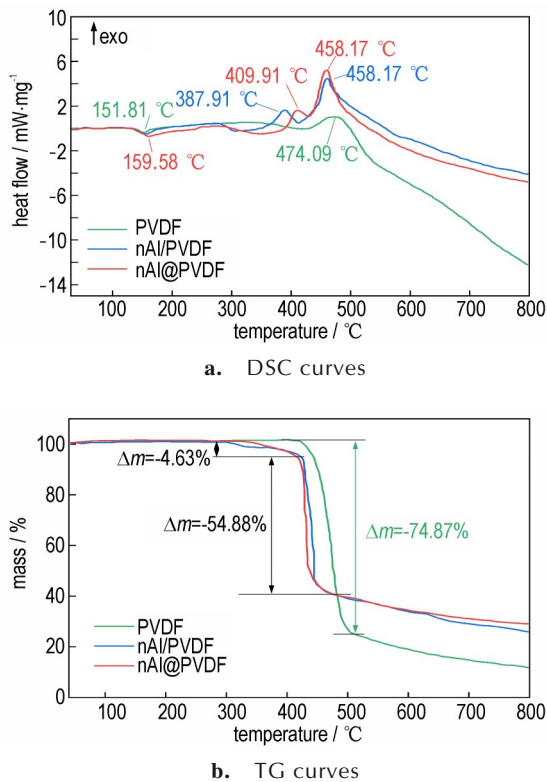


图9 nAl@PVDF复合微颗粒、nAl/PVDF材料及原料PVDF的TG-DSC曲线

Fig.9 TG-DSC curves of nAl@PVDF composite microparticles, nAl/PVDF material, and PVDF

第一个放热峰对应的是预点火反应^[16],在高温下PVDF会分解并放出具有强氧化性、极度活泼的游离态氟原子和含氟气体,这些氟原子和含氟气体与nAl表面的氧化层发生反应并生成 AlF_3 ,预点火反应产生的热量促进了PVDF的部分分解,因此产生了4.63%的质量损失^[17]。第二段质量损失54.88%的过程对应于未反应的PVDF的分解,此时的放热峰峰温为458.17 °C,相较于PVDF原料的474.09 °C有所降低,说明预点火反应可以使PVDF分解提前^[16];同时由于预点火反应消耗掉nAl表面的氧化层,铝核暴露,因此这一阶段可能还包括nAl与PVDF分解产物的反应,生成的 AlF_3 为凝聚相,因此对TG曲线没有太大的影响。nAl@PVDF复合微颗粒的质量损失与机械混合的nAl/PVDF材料一致,但是放热峰面积更大,说明nAl@PVDF复合微颗粒中nAl和PVDF分解产物反应放出更多的热量。

4.2 nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒的分析表征

4.2.1 形貌分析

nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒的扫描电镜测试结

果如图10所示。由图10可以看出,nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒颗粒表面平整光滑,无明显的破损和坑洞,也未出现nAl颗粒的团聚现象和CL-20小晶粒的凸起。同时微颗粒分散性较好,粒度分布较为均匀,颗粒粒径约为15~20 μm。

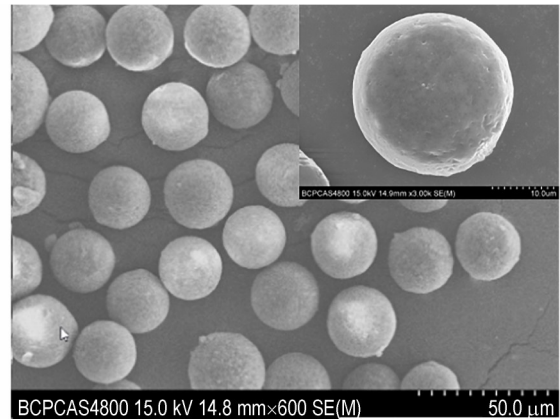


图10 nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒的SEM图像

Fig.10 SEM images of nAl@PVDF@CL-20 composite microparticles

4.2.2 结构分析

为了观察nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒内部结构,对微颗粒进行冷冻切片并用扫描电镜观察得到其球剖面图,如图11所示。结果表明,复合微颗粒内部结构较为密实且均匀,由于PVDF是偏氟乙烯单体聚合而成的高分子链结构,这种高分子链结构使微颗粒内部存在孔隙。



图11 nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒的球剖面SEM图

Fig.11 SEM image of nAl@PVDF@CL-20 composite microparticles in sphere section

nAl@PVDF@CL-20复合微颗粒剖面的X射线能谱(EDS)如图12所示。由图12可知,F、Al和N元素在剖面中分布均匀,说明PVDF、nAl和CL-20在微颗粒内部分布均匀。

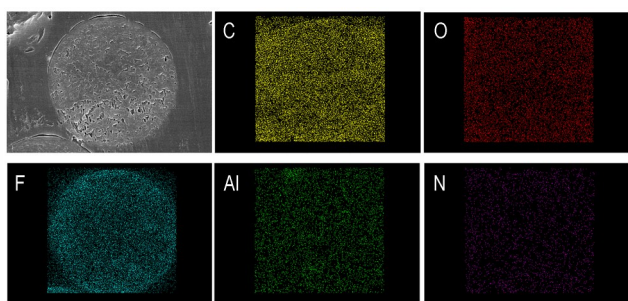


图 12 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒的球剖面 EDS 图

Fig.12 EDS images of nAl@PVDF@CL-20 composite microparticles in sphere section

为了测定制备样品中 CL-20 的晶型,分别对 nAl、PVDF、CL-20 原料和 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒进行了 XRD 测试,结果如图 13 所示。结果表明,样品中的 CL-20 为 ϵ -晶型(PDF 卡片号:50-2045)。

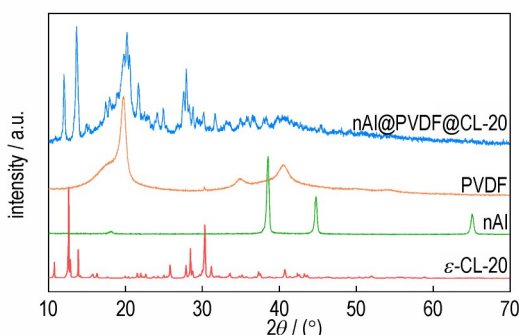


图 13 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒及其原料的 XRD 图谱

Fig.13 XRD patterns of nAl@PVDF@CL-20 composite microparticles and raw materials

红外光谱图也可以判断 CL-20 的晶型,对 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒及其 PVDF、CL-20 原料进行了红外光谱测试,如图 14 所示。结果表明,在 3000 cm^{-1} 附近有一组双峰,且高波数的吸收较强; $780\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 内还有一组典型的四重峰,进一步确定 CL-20 为 ϵ -晶型^[18-19]。

如图 14 所示, $3016\sim 3045\text{ cm}^{-1}$ 附近均为 C—H 的伸缩振动,这部分峰是 CL-20 中的 C—H 和 PVDF 中 C—H 的总和^[20-21]; $1617\sim 1664\text{ cm}^{-1}$ 处是 CL-20 中 N—O 的不对称伸缩振动^[22-23]; $1006\sim 1509\text{ cm}^{-1}$ 的峰较为复杂,主要包括了 PVDF 中 —CH₂ 的弯曲振动 ($1428\sim 1509\text{ cm}^{-1}$)、CL-20 中 N—O 的对称伸缩振动 ($1329\sim 1428\text{ cm}^{-1}$)、PVDF 中 C—F 的伸缩振动 ($1204\sim 1329\text{ cm}^{-1}$)、CL-20 中的笼式拉伸振动 ($1006\sim 1159\text{ cm}^{-1}$)^[22-23]; 800 cm^{-1} 附近均为 CL-20 中 O—N—O 的伸缩振动。红外光谱分析显示制备得到的复合微颗粒组分中包含了原料中的 CL-20 和 PVDF,同时复合微颗粒的红外特

征峰没有发生迁移,说明各组分之间只是物理复合,不存在化学键。

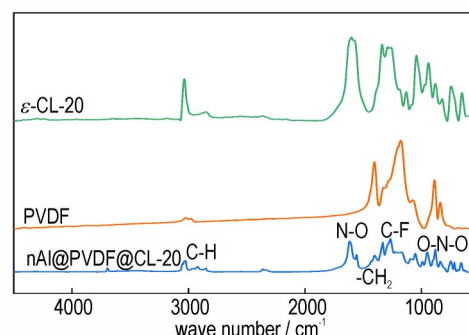


图 14 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒与原料的红外光谱图

Fig.14 FTIR spectra of nAl@PVDF@CL-20 composite microparticles and raw materials

4.2.3 热分析

在氩气气氛 ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)、升温速率 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下对 CL-20 原料、PVDF 原料、制备的 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒以及 nAl/PVDF/CL-20 材料进行了 TG-DSC 测试,结果如图 15 所示。

TG-DSC 结果表明,CL-20 原料在 $232.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处有一尖锐的放热峰,这是 CL-20 的分解过程,相应地在 TG 曲线上表现出质量损失为 81.59% 。而机械混合 nAl/PVDF/CL-20 材料分解放热峰为 $229.77\text{ }^{\circ}\text{C}$, nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒分解放热峰为 $216.16\text{ }^{\circ}\text{C}$,与 CL-20 原料相比均有所提前,说明与 nAl 和 PVDF 混合可以促进 CL-20 的分解,而微流控技术制备的复合微颗粒比机械混合得到的材料各组分相分布更加均匀,因此促进效果更好。

TG 曲线中 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒和 nAl/PVDF/CL-20 材料均有三段质量损失过程,且两者的质量损失相等。第一段质量损失 33.72% ,对应 CL-20 的分解过程。与 nAl@PVDF 复合微颗粒类似,第二段和第三段质量损失过程分别对应 DSC 曲线中的两个放热峰,在 $370\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生 PVDF 与氧化铝的预点火反应,质量损失 7.15% , $430\sim 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为未反应的 PVDF 分解过程,同时可能存在铝核与 PVDF 分解产物反应的过程,质量损失为 23.91% 。对于第二个放热峰, nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒比 nAl/PVDF/CL-20 材料提前了 $23.02\text{ }^{\circ}\text{C}$,且放热量更高,可能是因为与 nAl/PVDF/CL-20 材料相比, nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒各组分相分布更加均匀,CL-20 分解的热量进一步促进了未反应 PVDF 的分解,同时加剧了 nAl 与 PVDF 分解产物的反应。

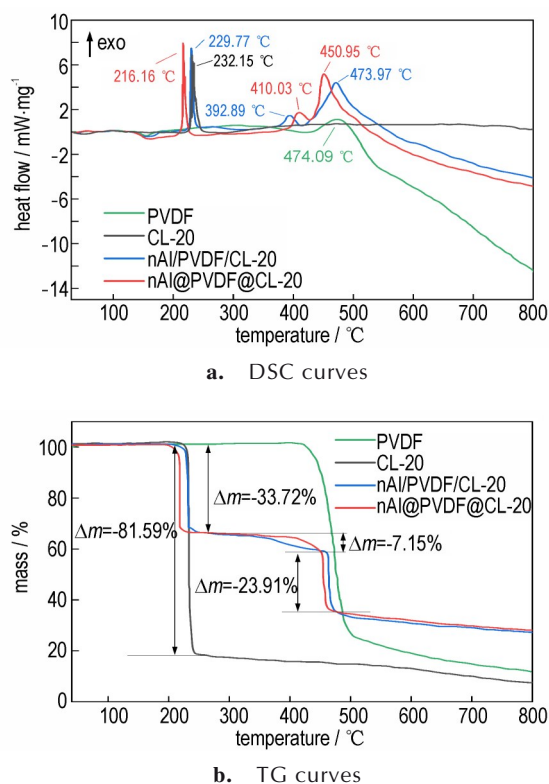


图 15 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒、nAl/PVDF/CL-20 材料及原料 PVDF、CL-20 的 TG-DSC 曲线

Fig. 15 TG-DSC curves of nAl@PVDF@CL-20 composite microparticles, nAl/PVDF/CL-20 material, PVDF, and CL-20

5 结论

(1) 根据分子动力学计算铝与黏结剂之间的吸附能,根据热力学计算黏结剂与铝界面处的界面张力和黏附功,并采用流动聚焦型微通道制备黏结剂微颗粒观察其形貌,综合遴选出 PVDF 作为制备复合微颗粒的黏结剂。

(2) 采用微流控技术制备了 nAl@PVDF 双组元复合微颗粒和 nAl@PVDF@CL-20 三组元复合含能微颗粒。扫描电镜和粒度分析结果表明, nAl@PVDF 和 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒球形度较高,分散性良好,粒径分布窄,粒度分布均匀,粒径为 10~20 μm。球剖面扫描电镜及 EDS 结果表明, nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒中各组分分布均匀。红外光谱表明各组分之间是物理复合,不存在化学键。

(3) TG-DSC 结果表明,在 nAl@PVDF 和 nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒中, PVDF 和铝表面的氧化层发生了预点火反应,能够促进 PVDF 的分解。同时,与 nAl 和 PVDF 复合还能促进 CL-20 的反应,使

其分解温度提前。与 nAl/PVDF/CL-20 材料相比, nAl@PVDF@CL-20 复合微颗粒各组分相分布更加均匀,因此对 CL-20 分解的促进效果更加显著,第二个放热峰提前 23.02 °C,对应的未反应的 PVDF 分解以及 nAl 与 PVDF 分解产物反应的过程也放出更多热量。

参考文献:

- [1] Nielsen A T. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines[J]. *Tetrahedron*, 1987, 54: 11793-11812.
- [2] 孙晓乐,万力伦,杨琢钧,等. 铝氧比对 CL-20 基含铝炸药水下能量输出结构的影响[J]. 兵工自动化, 2020, 39(7): 76-78. SUN Xiao-le, WAN Li-lun, YANG Zhuo-jun, et al. Influence of Al/O on underwater energy output structure of CL-20-based aluminized explosives [J]. *Ordnance Industry Automation*, 2020, 39(7): 76-78.
- [3] 曾贵玉,聂福德,刘晓东,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的研究进展[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 130-134. ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Xiao-dong, et al. The Developments of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2000, 8(3): 130-134.
- [4] 王秋实,聂建新,焦清介,等. 不同铝氧比六硝基六氮杂异伍兹烷基含铝炸药水下爆炸实验研究[J]. 兵工学报, 2016, 37(增刊2): 23-28. WANG Qiu-shi, NIE Jian-xin, JIAO Qing-jie, et al. Experimental research on underwater explosion of CL-20-based aluminized explosives with different Al/O ratios [J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(Suppl.2): 23-28.
- [5] MAO Xiao-xiang, JIANG Long-fei, ZHU Chen-guang, et al. Effects of aluminum powder on ignition performance of RDX, HMX, and CL-20 explosives [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018: 1-8.
- [6] 冯焜,饶国宁,彭金华. CL-20 基含铝炸药水下爆炸实验研究与数值模拟[J]. 含能材料, 2018, 26(8): 686-695. FENG Song, RAO Guo-ning, PENG Jin-hua. Experimental study and numerical simulation of CL-20-based aluminized explosive in underwater explosion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(8): 686-695.
- [7] 沈飞,王辉,袁建飞,等. CL-20 基含铝炸药爆轰波阵面法向速度与曲率的关系[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 8-11. SHEN Fei, WANG Hui, YUAN Jian-fei, et al. Relationship between normal velocity and curvature of detonation wave front for CL-20-based aluminized explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2015, 38(1): 8-11.
- [8] 宋振伟,严启龙,李笑江,等. CL-20 对 Al/HMX-XLDB 推进剂燃烧凝聚产物的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2013, 19(3): 241-247. SONG Zhen-wei, YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, et al. Effects of CL-20 on the condensed combustion products of Al/HMX-XLDB propellants [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2013, 19(3): 241-247.
- [9] 吴浩明,陈林泉,董新刚,等. Al 和 AP 粒径对 CL-20 推进剂燃面团聚及凝聚产物特性的影响[J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 367-371. WU Hao-ming, CHEN Lin-quan, DONG Xin-gang, et al. Effects of particle size of Al and AP on agglomeration and properties of condensed combustion products of CL-20 propellant

- [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2021, 44(3): 367-371.
- [10] 王瑛,王正明,赵昱,等. CL-20 粒度对 GAP/AP/Al 高能推进剂燃烧性能的影响[J]. *火炸药学报*, 2021, 44(3): 336-341.
WANG Ying, WANG Zheng-ming, ZHAO Yu, et al. Effects of CL-20 particle size on combustion on performances of GAP/AP/Al high-energy propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2021, 44(3): 336-341.
- [11] 申峰,李易,刘赵森,等. 基于微流控技术的微液滴融合研究进展[J]. *分析化学*, 2015, 43(12): 1942-1954.
SHEN Feng, LI Yi, LIU Zhao-miao, et al. Advances in micro-droplets coalescence using microfluidics [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(12): 1942-1954.
- [12] 刘换敏,李兆乾,王彦君,等. 微流控技术制备球形发射药及其表征[J]. *含能材料*, 2017, 25(9): 717-721.
LIU Huan-min, LI Zhao-qian, WANG Yan-jun, et al. Preparation and characterization of spherical propellant by microfluidic technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(9): 717-721.
- [13] ZHOU J, WU B, WANG M, et al. Accurate and efficient droplet microfluidic strategy for controlling the morphology of energetic microspheres [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021: 1-18.
- [14] LIU S, WU B D, LI Z, et al. Multilevel strategies for composition and formation of DAAF/HNIW composite crystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2021, 23(44): 7750-7759.
- [15] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [16] Huang C, Jian G, Delisio J B, et al. Electrospray deposition of energetic polymer nanocomposites with high mass particle loadings: A prelude to 3D printing of rocket motors [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(1): 95-101.
- [17] Osborne D T, Pantoya M L. Effect of Al particle size on the thermal degradation of Al/Teflon mixtures [J]. *Combustion Science and Technology*, 2007, 179(8): 1467-1480.
- [18] 孙璐,闫石,焦清介. 纳米可燃剂对 ϵ -CL-20 晶型转变的影响[J]. *兵工学报*, 2017, 38(增刊1): 220-225.
SUN Lu, YAN Shi, JIAO Qing-jie. Effects of nano-combustible fuels on ϵ -CL-20 crystal transition [J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(Suppl.1): 220-225.
- [19] Von Holtz E, Ornellas D, Foltz M F, et al. The solubility of ϵ -CL-20 in selected materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 206-212.
- [20] Kholod Y, Okovytyy S, Kuramshina G, et al. An analysis of stable forms of CL-20: A DFT study of conformational transitions, infrared and Raman spectra [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2007, 843(1-3): 14-25.
- [21] 黄宁. PVDF 氟碳涂料的红外谱图解析及其组分分析[J]. *涂料工业*, 2003, 33(12): 45-48.
HUANG Ning. Infrared spectrum and component analysis of PVDF fluorocarbon coatings [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2003, 33(12): 45-48.
- [22] Holtz E V, Ornellas D, Foltz M F, et al. The Solubility of ϵ -CL-20 in Selected Materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 206-212.
- [23] ZHU W H, XIAO H M, XU X J. DFT studies on the four polymorphs of crystalline CL-20 and the influences of hydrostatic pressure on ϵ -CL-20 crystal [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(8): 2090-2097.

Preparation and Characterization of nAl@PVDF@CL-20 Composite Energetic Particles Assembled via Microfluidic Method

CHENG Ya-zhi, WANG Qian, REN Hui, YAN Tao

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The explosives and propellants containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and aluminum (Al) powders show excellent energy properties, and Al/CL-20-based energetic materials have become the focus of research. By using polyvinylidene fluoride (PVDF) as binder combined with nano-aluminum (nAl) powders and CL-20, the nAl@PVDF and nAl@PVDF@CL-20 composite energetic particles could be prepared via microfluidic technology. The morphology, internal structure, and particle size of two composite particles were observed by scanning electron microscope (SEM) and laser particle size analyzer. Chemical structure of composite particles was analyzed by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). Thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) was used for thermal analysis. The results show that the as-prepared composite particles exhibit high sphericity, good dispersibility, and uniform particle size distribution with the particle size of 10–20 μm . The components of composite particles are well-distributed, and there is no chemical bond between the components. Thermal analysis results display that both nAl@PVDF and nAl@PVDF@CL-20 composite particles exhibit pre-ignition reaction between PVDF and surface oxidation layer of nAl. The heat released from the pre-ignition reaction could promote the decomposition of PVDF. The decomposition reaction of CL-20 could be accelerated by combining with nAl and PVDF. Compared with nAl/PVDF/CL-20 material acquired by mechanical mixing, nAl@PVDF@CL-20 composite particles prepared by microfluidic method possess homogeneous component distribution.

Key words: microfluidic method; hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); composite particle; binder

CLC number: Tj55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021317

(责编: 王艳秀)