

# 溶胶-凝胶法制备 RDX/AlOOH

王金英, 王瑞浩, 纪晓飞

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:**以氯化铝为前驱物, N,N-二甲基甲酰胺为  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 RDX 的溶剂, 1,2-环氧丙烷为胶凝剂, 常温常压下, 采用溶胶-凝胶法制备 RDX/AlOOH 复合炸药, 产物用超临界流体干燥后得固体粉末。用扫描电镜和 DSC 研究了复合炸药的形貌分析和热分解特性。测试了复合炸药的撞击感度、摩擦感度。结果表明, 溶胶-凝胶法与超临界流体干燥技术相结合, 可以较好地保持凝胶的多孔结构; 其热分解过程不同于物理掺杂的混合炸药, DSC 曲线上熔化吸热峰几近消失, RDX/AlOOH 复合炸药的撞击感度和摩擦感度均较低。

**关键词:**物理化学; 溶胶-凝胶法; 超临界流体干燥技术; RDX; AlOOH

**中图分类号:** TJ55; O641

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2012)02-0023-04

## Preparation of RDX/AlOOH by Sol-gel Method

WANG Jin-ying, WANG Rui-hao, JI Xiao-fei

(College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The composite explosive of RDX/AlOOH was prepared by sol-gel method under normal temperature and pressure, using  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as the precursors, N,N-DMF as the solvent for  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and RDX and 1,2-epoxypropane as gelating agent. The composite explosive of RDX/AlOOH was dried by supercritical  $\text{CO}_2$  fluid. The appearance of RDX/AlOOH was analyzed by SEM. The impact sensitivity, friction sensitivity were tested and thermal decomposition characteristics of RDX/AlOOH was analyzed by DSC. The results showed that the coupling route of sol-gel method with supercritical fluid drying technology could keep the multi-pore structure of the gel. The impact sensitivity and friction sensitivity of RDX/AlOOH were lower. The thermal decomposition process of RDX/AlOOH was different from the mechanical doping of RDX and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which the endothermic peak almost vanished away from the DSC curve.

**Key words:** physical chemistry; sol-gel method; supercritical fluid drying technology; RDX; AlOOH

## 引言

纳米复合含能材料由于其优良的性能越来越引起人们的关注。溶胶-凝胶法具有反应条件温和、产品纯度高、粒径分布均匀、粒度分布窄、可以通过改变溶胶-凝胶过程参数来控制纳米材料的微观结构等优点, 成为目前合成纳米材料及纳米复合材料的重要方法。美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的 Simpson 和 Tillotson 等<sup>[1]</sup>最先将该方法用于制造含能材料纳米复合物。

Tillotson 等人<sup>[1]</sup>用质量分数为 90% 的 RDX 或 PENT 与 10% 的  $\text{SiO}_2$  制备出 RDX/AlOOH 纳米复

合炸药, 可用作钝感雷管装药。Gorge<sup>[2]</sup>等人用溶胶-凝胶法制备出  $\text{Al}/\text{MoO}_3$  纳米复合含能材料, 并制成环境友好、无铅组分的冲击起爆雷管。Teipel<sup>[3]</sup>等人用氧化剂和添加剂制备出硝基甲烷/ $\text{SiO}_2$  凝胶火箭推进剂。Livermore 国家实验室<sup>[4]</sup>用溶胶-凝胶工艺制备了多种纳米含能复合材料。郭秋霞<sup>[5]</sup>以间苯二酚和甲醛为原料,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为催化剂, 采用溶胶-凝胶法, 通过 RDX 在间苯二酚-甲醛树脂(RF)形成的纳米网格中结晶, 制备出 RDX/RF 纳米复合含能材料, 其中 RDX 的平均粒径为 38 nm。王世锋<sup>[6]</sup>等人以硝酸铝、硝酸铜、钛酸丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法低温合成亚微米氧化铝粉体。

收稿日期: 2011-08-08; 修回日期: 2011-12-28

基金项目: 中北大学科学基金

作者简介: 王金英(1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 新型火工药剂技术。

本研究基于溶胶-凝胶法制备纳米复合含能材料的原理,通过超临界流体干燥技术制备出 RDX/AIOOH 复合炸药粉末,并进行了形貌表征和性能测试。

## 1 实 验

### 1.1 材料及仪器

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,天津申泰化学试剂有限公司; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (环氧丙烷),分析纯,成都科龙化工试剂厂;DMF(N,N-二甲基甲酰胺),分析纯,天津天大化工试剂厂;RDX(A级),甘肃银光化工集团。

S4700 型场发射扫描电镜,日本日立公司;超声波震荡仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;超临界流体干燥装置,江苏南通市华安超临界萃取有限公司;WL-1 型落锤仪,中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室;WM-1 型摩擦感度仪,中国兵器工业传爆药性能检测中心实验室。

### 1.2 RDX/AIOOH 复合炸药的制备

称取 2.174 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  固体粉末放入烧杯中,加入一定量的 N,N-二甲基甲酰胺溶液,用超声波震荡仪震荡使  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  固体粉末完全溶解。加入 3 g RDX,完全溶解后,再加入胶凝剂 1,2-环氧丙烷,使其在溶液中分散均匀,最后用保鲜膜密封,静置数小时,得凝胶。采用超临界流体干燥法得到 RDX/AIOOH 复合炸药粉末。

### 1.3 感度测试

按照 GJB2178-2005 和 GJB772A-1997 对样品进行撞击感度和摩擦感度试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶凝剂用量对胶凝效果的影响

控制  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液浓度为 0.1 mol/L,胶凝剂 1,2-环氧丙烷的用量对胶凝效果的影响如表 1 所示。

表 1 胶凝剂用量对胶凝过程的影响

Table 1 Effect of the amount of gelating agent on the gelating process

$n_{\text{Al}^{3+}} : n_{1,2\text{-环氧丙烷}}$	胶凝效果
1 : 4	24 h 后无凝胶出现
1 : 5	6 h 后出现少量凝胶,久置后始终未完全胶凝,且凝胶体松软无弹性
1 : 6	3 h 后完全胶凝,凝胶体弹性较好
1 : 7	2 h 后完全胶凝,凝胶体弹性良好
1 : 8	2 h 后完全胶凝,凝胶体弹性良好

从表 1 中可看出,随  $\text{Al}^{3+}$  与 1,2-环氧丙烷摩尔比从 1 : 4 到 1 : 8,体系的胶凝时间变短,且胶凝效果越来越好,但当摩尔比增大到一定程度时,增加胶凝剂用量对胶凝时间和效果均无影响。为避免胶凝剂与溶液混合不均而影响胶凝效果, $\text{Al}^{3+}$  与 1,2-环氧丙烷的摩尔比取 1 : 10。

### 2.2 干燥方法对凝胶网络结构的影响

在凝胶网络结构中存在大量液体,液体在凝胶网络的毛细孔中形成弯曲液面,产生附加压力<sup>[7]</sup>,使得凝胶中的粒子相互挤压、聚集和凝并,从而使凝胶网络结构坍塌。因此,采用常规的干燥方法很难阻止凝胶的收缩和碎裂。目前,普遍认为消除液体表面张力对凝胶破坏作用的最有效办法是在超临界条件下驱除凝胶孔隙中的液体。超临界流体兼具气体和液体的性质,气液界面消失,表面张力不存在,此时凝胶孔隙中就不存在毛细管附加压力,因此超临界条件下的干燥就可以保持凝胶原先的网络结构,防止纳米粒子的团聚和凝并<sup>[8]</sup>。

本研究将所得凝胶置于密闭高压萃取釜中,通入超临界二氧化碳(温度 42℃,压力 15 MPa)萃取凝胶内的三甲基甲酰胺。通气萃取 30 min,然后保压 10 min,再缓慢放气至常压得到粉末状 RDX/AIOOH 复合炸药。

### 2.3 RDX/AIOOH 复合炸药的形貌

用 S4700 型扫描电镜观察 RDX/AIOOH 复合炸药的形貌,结果如图 1 所示。

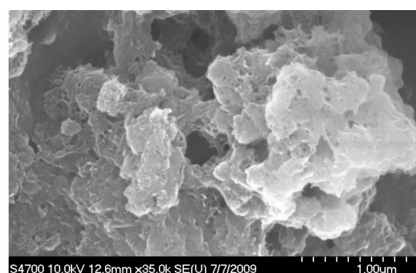


图 1 RDX/AIOOH 复合炸药的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photo of the RDX/AIOOH composite explosive

从图 1 可以看出,RDX 颗粒在 AIOOH 凝胶中均匀分散。

### 2.4 红外光谱分析

用 Nicolet6700 型傅里叶红外光谱仪观察分析 RDX/AIOOH 复合炸药,并与 AIOOH 和 RDX 的红外光谱图做比较,结果显示 3600~3200  $\text{cm}^{-1}$  为 Al 原子的缔合氢键的伸缩振动,640  $\text{cm}^{-1}$  为 ( $\text{AlO}_6$ ) 八面体中的 Al-O 的弯曲振动<sup>[9]</sup>。3070.5  $\text{cm}^{-1}$  为 RDX 上  $\text{CH}_2$  的伸缩振动吸收峰,1267.3  $\text{cm}^{-1}$  是

RDX 上硝胺的强特征谱带,  $1600 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$  是 RDX 上  $-\text{NO}_2$  强的伸缩振动谱带。

## 2.5 机械感度

纯 RDX、物理掺杂的混合炸药 RDX/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (质量分数) (RDX 85%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  15%) 与 RDX/AIOOH 复合炸药 (RDX 85%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  15%) 的机械感度的测试结果如表 2 所示。

表 2 不同样品的机械感度

Table 2 Mechanical sensitivity of different explosives

炸药样品	$H_{50}/\text{cm}$	$P/\%$ <sup>(3)</sup>
RDX	22.8 <sup>(1)</sup>	100
混合炸药 (RDX 85%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 15%)	40.7 <sup>(1)</sup>	100
复合炸药 (RDX 85%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 15%)	55.0 <sup>(2)</sup>	0

注: (1) 落锤质量 2.5 kg; (2) 落锤质量 5.0 kg; (3) 摆角 ( $90 \pm 1^\circ$ ), 表压 3.92 MPa。

从表 2 可看出, 复合炸药的撞击感度明显低于纯 RDX 和掺杂试样的撞击感度。原因在于, 在炸药撞击感度实验中, 决定炸药撞击感度高低的关键是“热点”形成的难易<sup>[10-11]</sup>。落锤撞击引起的炸药晶体间的摩擦、剪切等剧烈相对运动在粒子表面之间产生强烈摩擦而产生高度活化的分子, 同时在活化分子产生的过程中还伴有炸药晶体的破裂, 物质的范性流变, 空气杂质的压缩等, 在这一复杂过程中, 撞击产生的应力集中点即为“热点”。由于 AIOOH 凝胶框架的存在, 使 RDX 在 AIOOH 基体中的分布较均匀, 撞击压力平均分配, 在“热点”形成的初始阶段, “热点”的表面积与体积之比增大, 热散失速度大于热产生速度, “热点”不易形成, 从而起到降低感度的作用。

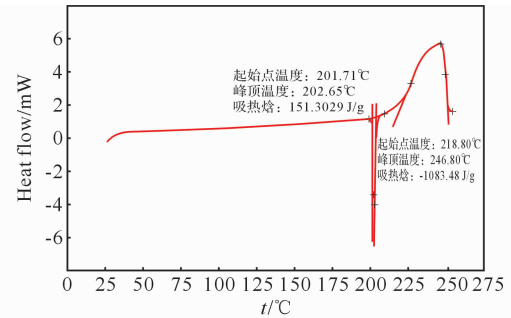
由表 2 可知, 纯 RDX、RDX/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合炸药在试验条件下全部发火, 而 RDX/AIOOH 复合炸药在试验条件下全部不发火, 其摩擦感度远低于纯 RDX 和 RDX/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合炸药, 主要是因为复合炸药中凝胶骨架对 RDX 的屏障保护, 降低了摩擦对 RDX 的直接作用, 使炸药的摩擦感度下降。

## 2.6 热分解特性

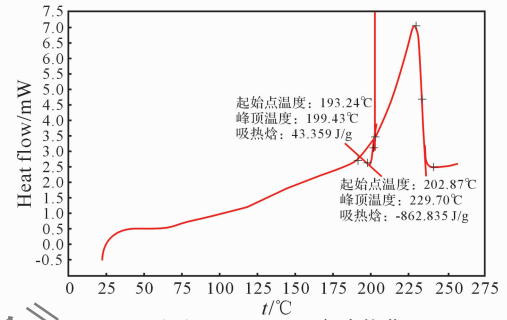
图 2 为物理掺杂的混合炸药 RDX/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (RDX 85%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  15%) 和 RDX/AIOOH 复合炸药的 DSC 曲线。

从图 2 可以看出, RDX/AIOOH 复合炸药与物理掺杂的混合炸药 RDX/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  相比, 其熔化吸热的起始点温度和分解放热的起始温度分别提前了  $8.47^\circ\text{C}$  和  $15.93^\circ\text{C}$ , 且前者的熔化吸热量仅为后者的 28.7%。结果表明, RDX/AIOOH 复合炸药的微结构的特殊性使其热传导更为均匀, 使 RDX 的熔

化吸热量和分解放热量均明显下降, 且分解放热峰较尖锐陡峭。



(a) RDX/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合炸药



(b) RDX/AIOOH 复合炸药

图 2 炸药的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of different explosives

## 3 结论

(1) 常温常压下, 以  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为前驱物, 极性非质子溶剂 N,N-二甲基甲酰胺为溶剂, 1,2-环氧丙烷为胶凝剂, 用溶胶-凝胶法制备出 RDX/AIOOH 凝胶, 用超临界  $\text{CO}_2$  流体进行干燥后得到 RDX/AIOOH 复合炸药粉末。RDX 在 AIOOH 构成的三维网状结构中分布均匀。

(2) RDX/AIOOH 复合炸药的撞击感度和摩擦感度均低于 RDX 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  物理掺杂的混合炸药。其热分解过程熔化吸热大幅下降。

### 参考文献:

- [1] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nano-structured energetic materials using sol-gel methodologies [J]. Journal of Non-Cryst Solids, 2001(285): 1-3.
- [2] Dixon, George P, Martin, et al. Lead-free percussion primer mixes based on metastable interstitial composite (MIC) technology: US, 5717159[P], 1998.
- [3] Teipel U, Foerter-Barth. Mechanical properties of gel propellants with nano-particles [J]. Journal of Energetic Materials, 2004(22): 69-82.
- [4] Simpson R. Nano-scale chemistry yields better explosive [R]. Livermore: The Lawrence Livermore National

- Laboratory, 2000; 19-21.
- [5] 郭秋霞, 聂福德, 李金山. RDX/RF 纳米结构复合含能材料的孔结构研究[J]. 含能材料, 2007, 15(5): 478-481.  
GUO Qiu-xia, NIE Fu-de, LI Jin-shan. Preparation of RDX/resorcinol-formaldehyde (RF) nano-composite energetic materials by sol-gel method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(5): 478-481.
- [6] 王世锋, 王焕平, 周广森, 等. 溶胶-凝胶法低温合成亚微米  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的制备与表征[J]. 化工学报, 2010, 61(12): 3290-3296.  
WANG Shi-feng, WANG Huan-ping, ZHOU Guang-miao, et al. Preparation and characterization of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  submicron powders synthesized at low temperature by sol-gel method [J]. CIESC Journal, 2010, 61(12): 3290-3296.
- [7] 詹国武, 王宏涛. 应用超临界流体干燥技术制备气凝胶的研究进展[J]. 干燥技术与设备, 2008, 6(4): 171-175.  
ZHAN Guo-wu, WANG Hong-tao. Progress on research of the application of supercritical fluid drying technology to preparation aerogels[J]. Drying Technology and Equipment, 2008, 6(4): 171-175.
- [8] 廖传华, 柴本银. 超临界流体与新材料制备[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 47-48.
- [9] 吕勇. 若干  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  特殊形貌结构的可控水热合成[D]. 上海: 上海大学, 2009: 28.  
Lü Yong. The shape-controlled synthesizing by hydrothermal method of special appearance and microstructure of  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ [D]. Shanghai: Shanghai University, 2009: 28.
- [10] 安崇伟, 郭效德, 谢五喜, 等. HTPB/HMX 复合粒子的制备及其机械感度研究[J]. 南京理工大学学报, 2009, 33(2): 267-271.  
AN Chong-wei, GUO Xiao-de, XIE Wu-xi, et al. Preparation and mechanical sensitivity of HMX/HTPB composite particles [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2009, 33(2): 267-271.
- [11] 郑贤旭, 王荣波, 谭多望, 等. 蓝宝石内部缺陷点在冲击压缩下的热点效应[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 12-15.  
ZHENG Xian-xu, WANG Rong-bo, TAN Duo-wang, et al. Hot spot effect of local defects in shocked sapphire crystal[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(3): 12-15.

## 中国宇航学会固体火箭推进专业委员会第二十九届学术年会征文通知

中国宇航学会固体推进专业委员会拟定于 2012 年 8 月召开“中国宇航学会固体推进专业委员会第二十九届学术年会”, 会议由中国兵器工业第二〇四研究所、北京理工大学宇航学院、火炸药燃烧国防科技重点实验室共同承办。

### 征文内容:

实现能量更高、使用更安全、环境更友好的固体动力技术的有效方法和技术途径; 固体推进技术发展的新思路、新概念、新技术、新材料、新工艺、新途径; 固体推进技术基础理论及设计方法; 固体发动机设计技术、试验与仿真技术; 固液混合发动机基础理论、设计方法、试验技术; 冲压发动机技术基础理论、设计方法、试验技术; 特种推进技术; 固体推进剂配方和工艺技术; 绝热层、衬层配方及工艺技术; 新型含能材料及功能材料合成与应用; 推进剂绿色制造技术; 固体推进剂性能检测及评估新技术; 固体推进剂装药新技术。

会议地点: 宁波 时间: 2012 年 8 月

### 稿件寄送地址:

地址: 西安市 18 号信箱科技委

邮编: 710065

联系人: 王文珺 安 亭

联系电话: 029-88291297, 88291263

传真: 029-88220423

E-mail: tjhy29@163.com

(具体排版格式及征文通知登陆《火炸药学报》网站查看)