

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.02.005

RDX/GAP 纳米复合含能材料的制备及热性能

李国平, 刘梦慧, 申连华, 罗运军

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘 要:以聚叠氮缩水甘油醚(GAP)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为原料, 二月桂酸二丁基锡(T-12)为催化剂, 通过溶胶-凝胶法及溶液结晶法制备了 RDX/GAP 纳米复合含能材料。用 BET 法、X-射线粉末衍射、扫描电镜对其结构进行了表征, 用 TG/DSC 分析了其热性能。结果表明, RDX/GAP 纳米复合含能材料具有纳米网孔结构, 与 GAP 干凝胶相比, 其比表面积下降, 平均粒径为 20~50 nm。RDX/GAP 纳米复合含能材料中的 RDX 热分解峰温明显提前, 分解热显著高于 RDX/GAP 物理共混物的分解热。

关键词:材料科学; 溶胶-凝胶法; 纳米复合含能材料; RDX/GAP; 热性能

中图分类号: TJ55; TQ560

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2015)02-0025-05

Preparation and Thermal Properties of RDX/GAP Nano-composite Energetic Materials

LI Guo-ping, LIU Meng-hui, SHEN Lian-hua, LUO Yun-jun

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

Abstract: RDX/GAP composite energetic material was prepared by sol-gel method and solution crystallization method using glycidyl azide polymer (GAP) and hexamethylene-diisocyanate (HDI) as raw materials and T-12 as catalyst. Its structure was characterized by BET method, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy and its thermal properties were analyzed by TG/DSC. Results show that RDX/GAP composite energetic material has nano-grid structure and its surface area is much smaller than that of GAP xerogel. The mean particle size of RDX/GAP composite energetic material is 20~50 nm. The thermal decomposition peak temperature of RDX in the composite energetic material is greatly decreased, and the decomposition heat is much higher than that of the physical blend materials.

Key words: material science; sol-gel method; nano-composite energetic material; RDX/GAP; thermal properties

引 言

溶胶-凝胶法具有操作简单、不需要特殊的温度和仪器设备等优点, 在纳米复合含能材料合成方面应用广泛^[1]。国内外主要以金属氧化物(Fe₂O₃、MoO₃、CuO)^[2-4]或无机非金属氧化物(SiO₂)^[5]为凝胶骨架制备纳米复合含能材料。郭秋霞等^[6]采用溶胶-凝胶法, 以间苯二酚和甲醛为原料, 通过 RDX 在间苯二酚-甲醛树脂(RF)形成的纳米网格中结晶, 制备了 RDX/RF 纳米复合含能材料。结构分析表明, RDX/RF 凝胶中的 RDX 粒径为 38 nm, 与相同组分的机械混合物相比, 该复合物的热分解峰温提前约 25℃, 且机械感度有所降低。

聚叠氮缩水甘油醚(GAP)侧链具有叠氮基团, 每个叠氮基团能够提供约 314~398 kJ^[7]的正生成热, 且其燃烧产物相对分子质量低, 不产生烟雾, 既有利于提高能量和燃速, 又能降低火焰温度和烟雾信号, 故 GAP 与固化剂交联形成的凝胶骨架是本身具有高能量、低特征信号的含能骨架^[8]。这也是金属氧化物、二氧化硅、间苯二酚-甲醛(RF)等惰性基体所不具有的特性。采用溶胶-凝胶法制备的 GAP 凝胶具有纳米级网络孔洞结构, 这在制备复合含能材料的过程中将会限制炸药颗粒的生长, 使炸药颗粒的晶体在凝胶孔洞中达到纳米级复合, 从而达到提高含能材料的能量和燃速、降低其感度、使其分解更加完全等目的。

本研究以 GAP 为凝胶基质的前驱物, 采用溶

收稿日期: 2014-09-26; 修回日期: 2015-01-08

基金项目: 火炸药科研专项(20140946032); 总装预研(51328050211)

作者简介: 李国平(1978-), 女, 副教授, 从事含能材料和固体推进剂研究。

胶-凝胶法制备了 RDX/GAP 纳米复合含能材料,并用比表面积分析、X-射线粉末衍射、扫描电镜、热失重分析和差示扫描量热仪对其结构和热性能进行分析,以期为合成具有能量释放的高度可控性、更强大的功效性能、钝感和环境友好等优点的新型含能材料提供参考。

1 实 验

1.1 仪器与试剂

丙酮,北京化工三厂,分析纯,均用分子筛干燥;二月桂酸二丁基锡(T-12),天津市博迪化工有限公司;聚叠氮缩水甘油醚(GAP),湖北航天化学动力研究所,数均相对分子质量 3380,羟值 0.646 mmol/g;六亚甲基二异氰酸酯(HDI),上海市晶纯试剂有限公司;RDX,工业品,甘肃银光化学工业集团有限公司。

Thermo 公司 Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪;瑞士 Mettler-toledo 公司 TGA/DSC1 SF/417-2 型热失重分析仪,温度范围 30~500℃,升温速率 10℃/min,氮气流速 40 mL/min;日本岛津公司 DSC-60 差示扫描量热仪,氮气气氛,流速 40 mL/min,升温速率为 10℃/min,试样质量约 1 mg;日本日立公司

S-4800 型场发射扫描电镜;ASAP2020M 比表面积分析仪;Philips XPERT PROX 粉末衍射仪;Data-physics 公司 DCAT21 型表面界面张力仪。

1.2 样品制备

RDX/GAP 纳米复合含能材料的制备:将 GAP 与 HDI 按摩尔比 5:9 混合后,加入溶剂丙酮,使 GAP 质量分数为 10%~20%,通过磁力搅拌,待完全溶解后滴加适量的催化剂 T-12;然后加入 RDX 继续搅拌 30min 至完全溶解后得到淡黄色的溶胶,密封后转移到 40℃的水培箱中老化 5d,得到深黄色 RDX/GAP 湿凝胶。然后用自制的冷冻干燥机在乙醇液氮混合浴中冷冻干燥 24h,最后得到颗粒状 RDX/GAP 纳米复合含能材料。

RDX/GAP 物理共混物的制备:将原料 RDX 与 GAP 凝胶骨架通过研磨混合得到。其中 RDX 的含量与 RDX/GAP 纳米复合含能材料中的相同。

2 结果与讨论

2.1 RDX 含量对 RDX/GAP 纳米复合含能材料性能的影响

研究了 RDX 含量对 RDX/GAP 纳米复合含能材料凝胶化时间、机械强度及密度的影响,结果见表 1。

表 1 RDX 含量对 RDX/GAP 纳米复合含能材料的性能影响

Table 1 Influence of the content of RDX on properties of RDX/GAP composite energetic materials

样品名称	$w(\text{RDX})/\%$	t/h	颜色	机械强度	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
GAP 空白凝胶	0	6	亮黄色	弹性好	1.173
RDX/GAP 复合材料	20	12	深黄色	有弹性	1.312
RDX/GAP 复合材料	30	24	深黄色	弹性差	1.365
RDX/GAP 复合材料	40	48	深黄色	松软	1.415

由表 1 可以看出,GAP 空白凝胶为亮黄色透明块状凝胶,具有较好的弹性,而 RDX/GAP 纳米复合含能材料由透明变为不透明的深黄色块状凝胶,与 GAP 空白凝胶相比其机械强度明显降低。随着 RDX 含量的增加,形成凝胶的时间延长。这是因为炸药粒子是在溶剂中溶解后以分子的形式存在,在一定程度上对溶胶起到了稀释作用,降低了单位体积的活性胶质粒子的密度,减少了活性胶质粒子的碰撞几率。同时炸药粒子自身的存在也阻碍了活性胶质粒子的碰撞,活性胶质粒子 GAP 与异氰酸酯的交联更为困难,所以凝胶时间延长。

GAP 空白凝胶的密度为 1.173 g/cm³。随着 RDX 含量的提高,RDX/GAP 纳米复合含能材料的密度逐渐增加。当 RDX 质量分数为 40%时,RDX/GAP 纳米复合含能材料的密度达到 1.415 g/cm³。图 1 为 RDX/GAP 纳米复合含能材料和物理共混物的密度随 RDX 含量的变化曲线。

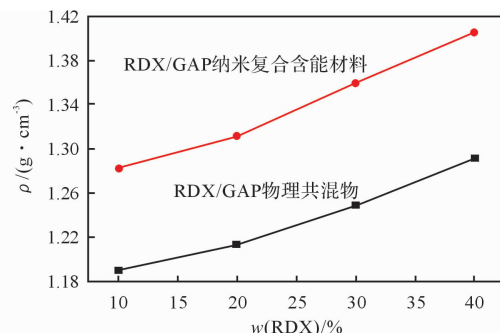


图 1 RDX/GAP 纳米复合含能材料及物理共混物的密度与 RDX 含量的关系曲线

Fig. 1 Curves of RDX/GAP composite energetic materials and physical blend materials vs the content of RDX

由图 1 可知,与物理共混物相比,溶胶-凝胶法制备的 RDX/GAP 纳米复合含能材料密度较大,这是因为在纳米复合含能材料制备过程中,GAP 凝胶的纳米孔洞限制了 RDX 的增长,并在 GAP 凝胶的孔洞中达到纳米级复合。而 RDX/GAP 物理共混

物中的 RDX 是在 GAP 凝胶的外部复合, 并没有进入凝胶孔洞中, 因此纳米复合含能材料的密度大于其物理共混物。

2.2 SEM 形貌分析

用扫描电镜观察 RDX/GAP 纳米复合含能材料的形貌, 结果见图 2。

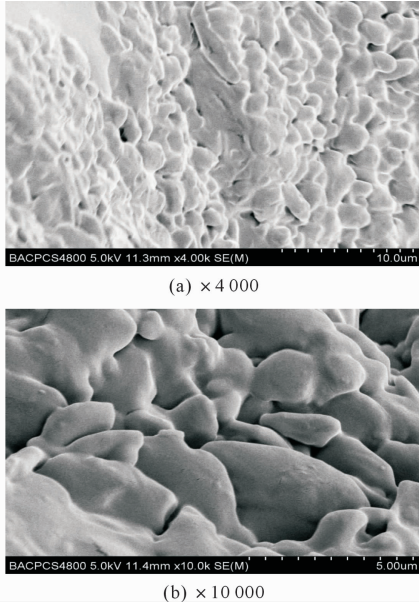


图 2 RDX/GAP 纳米复合含能材料的 SEM 图片
Fig. 2 SEM images of RDX/GAP nano-composite energetic material

由图 2(a)可以看出, 干燥后的 RDX/GAP 纳米复合含能材料表面有很多凹凸和少量的孔洞, 其中光滑黑暗的区域主要是聚合物凝胶骨架, 而明亮粗糙的区域主要是 RDX。由图 2(b)可进一步看出, 这些表面的凹凸并不光滑, 比较粗糙, 表明 RDX 颗粒进入到了 GAP 凝胶的孔洞中。

2.3 比表面积与孔径分析

RDX/GAP 纳米复合含能材料的孔径分布见图 3, 吸附脱附等温曲线见图 4。

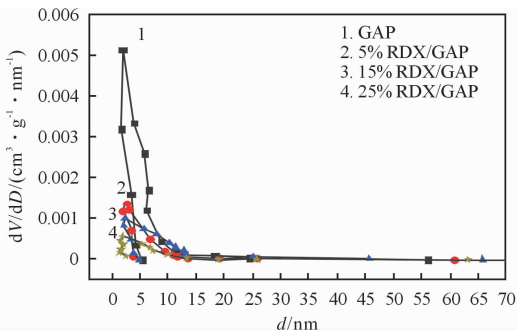


图 3 GAP 空白凝胶和 RDX/GAP 复合含能材料的孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of GAP blank gel and RDX/GAP composite energetic materials

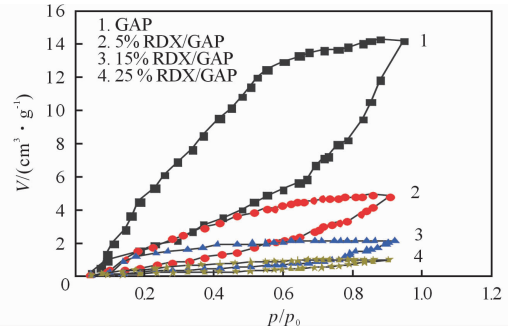


图 4 GAP 空白凝胶和 RDX/GAP 复合含能材料的吸附脱附曲线

Fig. 4 Adsorption and desorption curves of GAP blank gel and RDX/GAP composite energetic materials

由图 3 可知, 不同 RDX 含量的 RDX/GAP 纳米复合含能材料的孔径分布曲线基本相同, 在 5~30 nm, 曲线的峰形比较尖锐, 大于 30 nm 的孔很少。随 RDX 含量的增加, 纳米复合含能材料的孔径分布峰越来越低矮。且 GAP 空白凝胶在最高峰的微分孔体积分别是 RDX 质量分数为 5%、15% 和 25% 的 RDX/GAP 复合含能材料在最高峰的微分孔体积的 3.5 和 11 倍, 可知 RDX 的加载导致纳米复合含能材料的孔体积减小, 孔径明显变大。这是因为 RDX 侵占了一定数量的孔洞导致总孔体积减小。

比表面积参数可以反映材料的孔隙率, GAP 与 HDI 的溶胶胶质粒子交联形成凝胶骨架中的纳米级孔洞, 这是 GAP 空白凝胶比表面积的主要贡献。由于 GAP 湿凝胶干燥的特殊性, 所制备的干凝胶骨架中的孔洞在干燥过程中会有一定程度的收缩和坍塌, 所以测定的孔洞比表面积比实际的偏低。由图 4 吸附脱附等温曲线计算 GAP 空白凝胶的比表面积为 $43.651 \text{ m}^2/\text{g}$, 当 RDX 质量分数为 5%、15%、25% 时, RDX/GAP 纳米复合含能材料的比表面积分别为 14.508 、 11.376 、 $4.656 \text{ m}^2/\text{g}$, 比表面积比空白凝胶降低了 67% 以上。且随着 RDX 含量的增加, 比表面积依次减小。这是因为 RDX 的填充占据了凝胶骨架中一定数量的孔洞, 导致孔洞的比表面积随着 RDX 的增加而减小。

2.4 X-射线衍射分析

分别对 GAP 空白凝胶、RDX 和 RDX/GAP 纳米复合含能材料进行 X-射线粉末衍射分析, 结果见图 5。

从图 5(a)中可以看出, GAP 空白凝胶的 XRD 曲线是完全弥散的弧形衍射峰, 没有结晶峰, 而 RDX 的 XRD 谱图中有明显的晶体衍射峰。从图 5(b)中可知, 当 RDX 的质量分数为 5% 时, RDX/GAP 纳米复合含能材料的衍射峰主要体现了 GAP

空白凝胶非晶态面包峰的特征,由于 RDX 在复合物中含量较少,其衍射峰被 GAP 凝胶的衍射峰所掩盖。随着 RDX 含量的增加,纳米复合含能材料中 GAP 凝胶的面包峰逐渐变弱,RDX 衍射峰的结晶峰显著增强,且比纯 RDX 的衍射结晶峰明显宽化,呈现出超细/纳米粒子的特性。由谢乐公式^[9]计算可知,当 RDX 质量分数为 5%、15%、25%、35% 时,RDX/GAP 纳米复合含能材料的平均粒径分别为 20.71、23.32、26.90、45.56 nm。可见随着 RDX 含量的增加,RDX/GAP 纳米复合含能材料的平均粒径也逐渐增大。这是因为 RDX 在 GAP 凝胶基体的孔洞中结晶析出,凝胶孔洞的大小限制了 RDX 晶体的生长,从而限制了 RDX 晶体的大小,同时凝胶孔洞的大小也受填充在其中的 RDX 数量的影响。相同条件下,RDX 含量高的纳米复合含能材料,其单位孔体积内含有的 RDX 数量也相对较多,致使孔洞孔径增加,填充其中的 RDX 的粒径也增大。

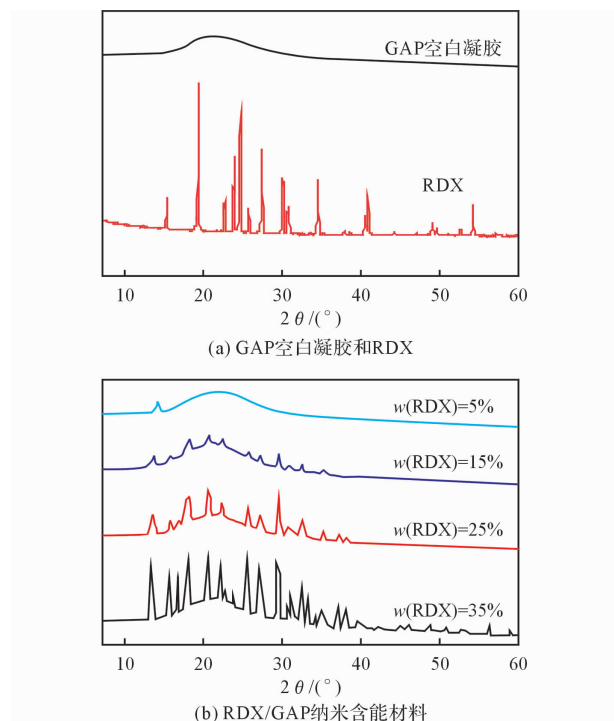


图 5 GAP 空白凝胶、RDX 和 RDX/GAP 纳米复合含能材料的 XRD 图

Fig. 5 XRD images of GAP xerogel, RDX and RDX/GAP composite energetic materials

2.5 热性能分析

图 6 为 RDX 质量分数均为 40% 时 RDX/GAP 物理共混物和 RDX/GAP 纳米复合含能材料的 TG 曲线,图 7 为 RDX、GAP 空白凝胶和 RDX/GAP 纳米复合含能材料的 DSC 曲线。

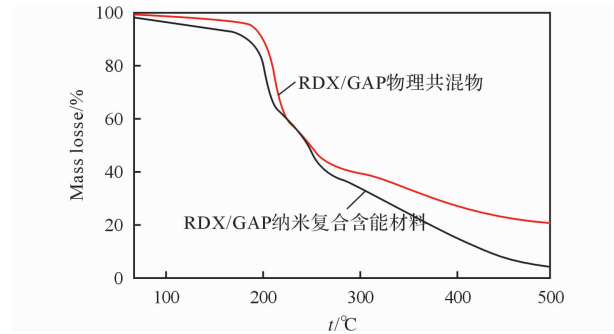


图 6 RDX/GAP 物理共混物和 RDX/GAP 纳米复合含能材料的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of RDX/GAP physical blend materials and RDX/GAP composite energetic materials

由图 6 可看出,RDX/GAP 物理共混物和 RDX/GAP 纳米复合含能材料的 TG 曲线均大致分为 3 个阶段,第 1 阶段热质量损失为 40%,温度在 168°C~237°C,这一阶段为 RDX 的热分解失重。第 2、3 阶段热失重温度在 237°C~498°C,为 GAP 凝胶骨架的特征热失重^[10]。比较两条曲线可看出,纳米复合含能材料的起始热失重温度为 168.8°C,较物理共混物的起始热失重温度 195.9°C 提前了 27.1°C。这是由于在纳米复合含能材料中 RDX 被凝胶骨架的纳米级孔洞限制生长,致使 RDX 的晶体尺寸也相应为纳米级,纳米粒子效应导致了纳米复合含能材料的热失重峰温大大提前。

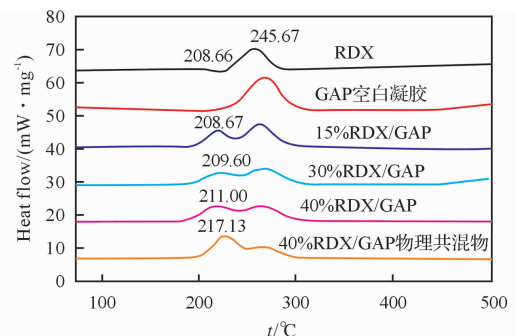


图 7 RDX、GAP 空白凝胶、RDX/GAP 纳米复合含能材料及 RDX/GAP 物理共混物的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of RDX, GAP blank gel, RDX/GAP composite energetic materials and RDX/GAP physical blend materials

由图 7 可知,在 RDX/GAP 纳米复合含能材料 DSC 曲线上看不到 RDX 的熔融吸热峰(208.667°C),其 RDX 的热分解峰温比原料 RDX 提前了约 33~37°C。随着纳米复合含能材料中 RDX 含量的降低,其热分解峰温提前越多。RDX 含量相同时,纳米复合含能材料中的 RDX 热分解峰温比物理共混物中的 RDX 低,这主要和纳米复合含能材料中 RDX 晶体的大小有关。由 XRD 谱图分析可知,

RDX/GAP 纳米复合含能材料中 RDX 的平均粒径为纳米级。由于纳米粒子粒径很小, 处于表面的原子比例大, 纳米粒子的体积效应、表面(界面)效应效果显著, 其表面原子的热焓和熵焓较相内的原子有较大区别, 使得其在热性能和化学活性等方面都较普通颗粒有很大变化。纳米粒子效应导致的纳米复合含能材料晶体放热峰提前温度正好与 RDX 的熔融吸热峰温度范围相当, 放热峰将熔融峰掩盖, 表现为熔融吸热峰的消失。粒径越小, 受到的纳米粒子效应越显著。而 RDX 含量较少时, 纳米复合含能材料中的 RDX 平均粒径相对更小, 因此受到的纳米粒子效应更显著, 热分解峰温提前更多。

当 RDX 质量分数为 40% 时, RDX/GAP 物理共混物的放热量为 1890.81 J/g, 而 RDX/GAP 纳米复合含能材料的放热量为 2152.57 J/g, 比物理共混物的放热量多 262 J/g, 这是因为纳米复合含能材料中 RDX 与 GAP 在凝胶中纳米级复合, 两者的接触面积较物理共混物大大提高, 从而使分解放热更为完全, 致使放热量显著提高。

3 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备出 RDX/GAP 纳米复合含能材料。纳米复合含能材料的凝胶时间随 RDX 含量的增加而增大, 机械性能变差。

(2) GAP 空白凝胶比表面积较 RDX/GAP 纳米复合含能材料的比表面积大。纳米复合含能材料中 RDX 晶体颗粒平均粒径为 20~46 nm, 且随着 RDX 含量的增加, 晶体颗粒尺寸变大, 孔体积变小, 比表面积变小。

(3) RDX/GAP 纳米复合含能材料中的 RDX 热分解峰温明显提前, 且随着 RDX 含量的降低, 分解峰温提前的越多。RDX/GAP 纳米复合含能材料的分解放热量明显高于 RDX/GAP 物理共混物。

参考文献:

- [1] 王昕. 纳米含能材料研究进展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 29-33.
WANG Xin. Advance in nanometric ingredients and nanocomposites of energetic materials [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(2): 29-33.
- [2] Naud Darren L, Hiskey Michael A, Son Steven F, et al. Feasibility study on the use of nanoscale thermites for lead-free electric matches[J]. Journal of Pyrotechnics, 2003, 17: 65 - 75.
- [3] 王毅, 李凤生, 姜炜, 等. Fe₂O₃/Al 纳米复合铝热剂的制备及其反应特性研究[J]. 火工品, 2008(4): 11-14.
WANG Yi, LI Feng-sheng, JIANG Wei, et al. Synthesis of Fe₂O₃/Al nanocomposite and research on its thermite reaction [J]. Initiators and Pyrotechnics, 2008(4): 11-14.
- [4] Davin G. Nanoscale aluminum-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2010, 7(2): 126-128.
- [5] 陈人杰, 李国平, 孙杰, 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(6): 667-674.
CHEN Ren-jie, LI Guo-ping, SUN Jie, et al. Preparation of RDX/AP/SiO₂ composite energetic materials [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2010(6): 667-674.
- [6] 郭秋霞, 聂福德, 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, NIE Fu-de, 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, 2006, 14(4): 268-271.
- [7] 施明达. GAP 与 GAP 推进剂的研究进展[J]. 火炸药学报, 1994(1): 10-16.
SHI Ming-da. Research progress of GAP and GAP propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1994(1): 10-16.
- [8] 张腊莹, 刘子如, 王晓红, 等. 傅立叶红外光谱法研究 GAP/AP 混合体系的快速热裂解[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(1), 14-17.
ZHANG La-ying, LIU Zi-ru, WANG Xiao-hong, et al. An investigation of fast thermolysis of GAP/AP system by FTIR spectroscopy [J]. Spectroscopy and spectral Analysis, 2013, 33(1), 14-17.
- [9] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [10] 赵一搏, 罗运军, 李晓萌, 等. BAMO-GAP 三嵌段共聚物的热分解动力学及反应机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(11) 42-45.
ZHAO Yi-bo, LUO Yun-jun, LI Xiao-meng, et al. Kinetics and mechanism of thermal decomposition reaction of BAMO/GAP tri-block copolymer [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(11) 42-45.