

# HMX/AP/RF 纳米复合含能材料的 sol-gel 法制备

张娟, 聂福德, 曾贵玉, 郭秋霞

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳, 621900)

**摘要:** 首次用溶胶-凝胶(sol-gel)方法成功制备了 HMX/AP/RF 纳米复合含能材料。采用 SEM 扫描电镜、BET 比表面积分析、XRD 粉末衍射和 DSC 差示扫描量热法对复合材料的结构进行表征。结果表明: HMX/AP/RF 气凝胶具有纳米网孔结构, 比表面积为  $27.13\text{m}^2/\text{g}$ , 相比空白 RF 气凝胶明显下降; HMX/AP/RF 气凝胶中晶体的平均晶粒度为  $48\sim 93\text{nm}$ , HMX/AP/RF 气凝胶的热分解峰较原物质 HMX 相比有所提前。

**关键词:** 溶胶-凝胶; 纳米复合; 含能材料; 超临界干燥

中图分类号: TQ564 文献标识码: A

## Preparation of HMX/AP/RF Nano-composite Energetic Materials by Sol-gel Method

ZHANG Juan, NIE Fu-de, ZENG Gui-yu, GUO Qiu-xia

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang, 621900)

**Abstract:** HMX/AP/RF aerogel was prepared by sol-gel method, and its structure was characterized by SEM, BET, XRD and DSC. The results showed that HMX/AP/RF aerogel has nano-grid structure. The surface area of HMX/AP/RF is  $27.13\text{m}^2/\text{g}$  and much smaller than RF aerogel. The mean crystal size of HMX/AP/RF aerogel is from  $48\text{nm}$  to  $93\text{nm}$ . Compared to HMX, the thermal decomposition temperature of HMX/AP/RF aerogel is decreased.

**Key words:** Sol-gel; Nano-composite; Energetic material; Supercritical fluid drying

纳米复合含能材料兼有含能材料、纳米材料及复合材料的三重特性, 在起爆、传爆及钝感弹药(IM)等领域都具有重要作用和意义。目前纳米复合含能材料制备的方法主要有: 机械法、溶胶-凝胶法(sol-gel)、溶剂-非溶剂法、喷雾干燥法、冷冻干燥法等<sup>[1-5]</sup>。其中 sol-gel 法具有操作简单、仪器设备要求不高、凝胶结构一致性好的优势。所制备的纳米含能材料填充在凝胶的立体网格中, 确保了复合材料的均匀性, 有利于解决超细粒子易团聚、难分散的问题。其低温合成条件也保证了制备和后处理的安全性。

美国 LLNL 实验室率先将 sol-gel 法引入含能材料领域, 制备了多种类型的纳米结构复合含能材料。测

试表明, 这些复合含能材料具有了不同于传统材料的特性<sup>[6-8]</sup>。笔者对此开展了研究, 并初步制得了 RF 基纳米复合含能材料<sup>[9-10]</sup>。笔者在此基础上, 通过溶胶-凝胶技术将负氧平衡的高能炸药奥克托今(HMX)和强氧化剂高氯酸氨(AP)按一定配比设计, 复合制备出 HMX/AP/RF 纳米复合含能材料。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

间苯二酚、无水乙醇, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 甲醛溶液(37%-40%)、二甲基亚砷、高氯

收稿日期: 2008-05-07

作者简介: 张娟(1980-), 女, 硕士, 主要从事含能材料的制备和性能研究。

酸氨、十水碳酸钠,成都市方舟化学试剂厂。以上原料均为分析纯。HMX,银光化工集团,粒径为 $100\mu\text{m}$ 。

Leo440型SEM;Quantachrome NOVA2000比表面积分析仪;Philips XPERT PROX粉末衍射仪;NETZSCH STA 449C热分析仪(DSC)。

### 1.2 HMX/AP/RF 纳米复合含能材料的制备

间苯二酚、甲醛溶液按1:2的摩尔比混合,加入适量碳酸钠和二甲基亚砜(DMSO)搅拌混合均匀,控制反应物总量在10%~20%(g/mL)。再加入HMX和AP,继续搅拌至完全溶解后得到微黄色溶胶。将反应体系倒入锥形瓶密封, $90^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴5~7d得到鲜红色凝胶。用无水乙醇浸泡湿凝胶得乙醇凝胶。采用相同的方法制备未添加含能材料的RF乙醇凝胶。

将乙醇凝胶放入超临界干燥釜内, $4\sim 5^{\circ}\text{C}$ 低温条件下通入液态 $\text{CO}_2$ ,样品经液态 $\text{CO}_2$ 完全浸泡后进行溶剂置换,此过程需要10~12d。待凝胶内乙醇溶剂被完全置换后,升高温度进入 $\text{CO}_2$ 超临界状态(其临界点条件为 $31.0^{\circ}\text{C}$ , $7.4\text{MPa}$ ),保持超临界状态4h,使凝胶内液体完全成为超临界流体后,恒温条件下缓慢释放 $\text{CO}_2$ ,此过程要防止热应力变化过快破坏凝胶结构。当温度和压力降至室温时得到HMX/AP/RF气凝胶和RF气凝胶。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AP含量对凝胶化的影响

表1给出了AP含量对HMX/AP/RF气凝胶凝胶化时间和机械强度的影响。

表1 AP含量对HMX/AP/RF气凝胶的影响

样品号	$m_{\text{AP}}/\text{g}$	凝胶时间	颜色	机械强度
RF	-	24h	-	有弹性
70%HMX/AP/RF	3.60	40min	亮红色	弹性差
60%HMX/AP/RF	2.40	2h	桔红色	松软
50%HMX/AP/RF	1.52	2~4h	桔红色	柔软

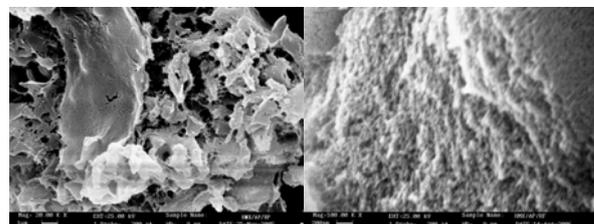
凝胶化反应结束后,HMX/AP/RF复合物呈透明亮红色。经乙醇浸泡后,复合物中的含能材料在RF凝胶的纳米孔洞中结晶析出,HMX/AP/RF复合物由透明变为不透明桔红色。从外形上看,RF气凝胶是红褐色透明块状凝胶,具有良好弹性。而HMX/AP/RF复合物如“果冻”般柔软,机械强度相比RF气凝胶明

显降低。含能材料占70%的HMX/AP/RF复合物为小颗粒状凝胶,弹性较差;含能材料占50%的HMX/AP/RF复合物只得到细小的粉末状凝胶。

由前期的实验工作可知,在溶胶凝胶转变过程中,随着炸药含量的增多,反应体系的凝胶化时间延长,这是因为炸药粒子加入后对溶胶起到稀释作用,使得单位密度的活性胶质粒子变少,减少了活性胶质粒子碰撞的几率。同时溶解在溶剂中的炸药是以分子形式存在,这些分子在一定程度上也阻碍了活性胶质粒子的碰撞,减小了它们的交联机会,从而导致凝胶时间延长。但HMX/AP/RF复合物中情况恰恰相反,随着含能材料的增加,凝胶时间明显缩短。分析认为这和复合物中AP的加入有关。AP的加入在某种程度上对凝胶化反应起到催化作用,随着其含量的增加,其催化能力也随之增强。但其具体影响机理还有待进一步研究。

### 2.2 SEM形貌分析

对HMX/AP/RF复合物进行SEM扫描电镜测试,图1给出了不同放大倍数下的SEM图。



(a) 放大 $2 \times 10^4$ 倍 (b) 放大 $10 \times 10^4$ 倍

图1 HMX/AP/RF气凝胶的SEM

Fig.1 The SEM photograph of HMX/AP/RF aerogel

由图1(a)(放大 $2 \times 10^4$ 倍)可知:低倍数下HMX/AP/RF气凝胶为层状片形结构,层间距不等,其表面有孔洞分布迹象。图1(b)(放大 $10 \times 10^4$ 倍)中,由RF胶质粒子相互团簇堆积形成的RF凝胶骨架和由凝胶骨架包围形成的纳米孔洞清晰可见。所形成的纳米孔洞大小均匀,孔径在几个纳米到几十个纳米之间。通过向凝胶中渗透含能材料的非溶剂使含能材料在凝胶的纳米孔洞中结晶析出,能够有效地控制含能材料的大小在纳米尺度,而凝胶网孔的均匀性也使炸药粒子分布均匀。图1中HMX/AP/RF气凝胶结构疏松,交联强力弱,这和宏观上气凝胶的机械强度差相符合。

### 2.3 BET 比表面积与孔径分析

图 2 给出了 HMX/AP/RF 气凝胶和 RF 气凝胶的  $N_2$  吸附脱附等温曲线。

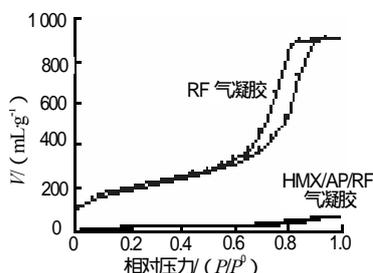


图 2 HMX/AP/RF 的吸附脱附曲线

Fig.2 Adsorption-desorption isotherm of HMX/AP/RF

Brunauer 对吸附等温线划分为 5 种类型<sup>[11]</sup>, HMX/AP/RF 气凝胶的吸附脱附等温曲线属于第 4 类吸附平衡等温线。这类吸附平衡等温线在较低的相对压力下发生的吸附主要是单分子层吸附, 然后是多层吸附, 至压力足以发生毛细管凝聚时, 在吸附等温线上表现为一个突跃。介孔的孔径越大, 毛细管凝聚发生的压力越高, 之后则是外表面吸附。根据 DeBoer 将吸附滞后环划分的 5 种类型<sup>[12]</sup>, 图 2 中出现的滞后环属于 E 类, 这类滞后环符合典型的“墨水瓶”理论, 所对应的孔结构都是口小腔大的孔, 如墨水瓶形状。因此认为 HMX/AP/RF 气凝胶的孔结构是口小腔大。

由吸附脱附等温曲线计算空白 RF 气凝胶的比表面积为  $654.6\text{m}^2/\text{g}$ , HMX/AP/RF 气凝胶的比表面积为  $27.13\text{m}^2/\text{g}$ , 相比空白 RF 气凝胶, HMX/AP/RF 气凝胶的比表面积要低一个数量级。通常比表面积参数可以反映多孔材料的孔隙率。RF 胶质颗粒团簇交联形成的大量纳米级孔洞是 RF 气凝胶比表面积的主要贡献。在 HMX/AP/RF 气凝胶中, 含能材料在 RF 的凝胶孔洞中结晶析出, 占据了一定数量的孔洞, 造成 HMX/AP/RF 气凝胶孔隙率降低, 比表面积下降。另一方面, HMX/AP/RF 气凝胶结构疏松, 交联强度弱, 干燥过程中仍然有部分凝胶骨架塌陷, 纳米孔洞结构遭破坏, 也造成其比表面积降低。

### 2.4 X-射线衍射分析

分别对 HMX、AP 和 HMX/AP/RF 复合物进行 X-射线粉末衍射分析, 结果见图 3。

图 3(b) 中 HMX/AP/RF 复合物具有相同的 XRD 衍射峰特征, 谱图中有明显的 HMX 晶体衍射峰, 且

明显宽化, 呈现出超细/纳米粒子的特性。在 HMX/AP/RF 复合物的衍射图谱中没有发现明显的 AP 晶体衍射峰, 分析认为是 AP 在整个复合体系中的比例较小, 加上在产品的后处理过程中有一定程度的损失, 因此造成 AP 的晶体衍射峰不明显。

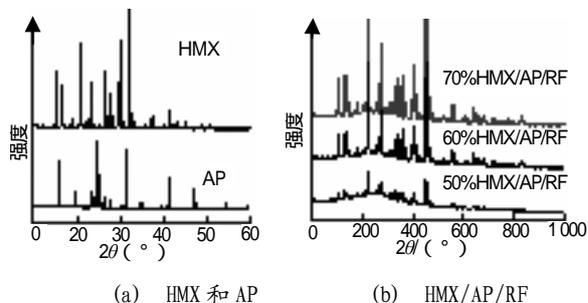


图 3 HMX, AP, HMX/AP/RF 气凝胶的 XRD 图

Fig.3 XRD of HMX, AP and HMX/AP/RF aerogel

由谢乐公式计算出 50% HMX/AP/RF 气凝胶的平均晶粒度为  $48\text{nm}$ , 60% HMX/AP/RF 气凝胶的平均晶粒度为  $61\text{nm}$ , 70% HMX/AP/RF 气凝胶的平均晶粒度为  $93\text{nm}$ 。随着 HMX/AP/RF 气凝胶中含能材料含量的增加, 其晶体的平均晶粒度也逐渐增大, 这是因为含能材料在 RF 凝胶基体的孔洞中结晶析出, 凝胶孔洞的大小和均匀性限制了含能材料的大小。同时, 凝胶孔洞的大小也受填充在其中的含能材料的数量影响。相同 RF 凝胶配比情况下, 含能材料含量高的凝胶, 其单位体积孔洞内含有的 HMX 和 AP 数量也相对增多, 致使孔洞孔径增加, 填充在其中的含能材料晶粒度也增大。

### 2.5 DSC 热分析

对 HMX、AP 以及 HMX/AP/RF 复合物进行 DSC 测试。图 4 给出了样品的 DSC 曲线。

对比图 4(a) 和图 4(b) 的 DSC 曲线可见, HMX/AP/RF 气凝胶的 DSC 曲线上观察不到 HMX 的晶型转变峰 ( $194.81^\circ\text{C}$ ) 和液相分解峰 ( $281.84^\circ\text{C}$ ), AP 和 RF 的热分解峰也被掩盖。相比原物质 HMX 的热分解峰, HMX/AP/RF 气凝胶中 HMX 的热分解峰温均有所提前; 且随着气凝胶中 HMX 含量的降低, 其热分解峰温提前程度越大, 这和气凝胶中 HMX 的大小有关。由 XRD 测试结果知, HMX/AP/RF 气凝胶的平均晶粒度在纳米尺度。由于纳米粒子粒径较小, 处于表面的原子比例大, 其表面原子振动的热焓和焓

与体相内的原子有较大区别,所以纳米粒子的热性能较常规颗粒有很大变化,表现为放热峰温的提前。且随着粒径的进一步降低,其受到的纳米粒子效应也越明显。HMX 含量少的气凝胶中 HMX 的平均晶粒度在更小的纳米尺度上,因此受到的纳米粒子效应也更为明显。

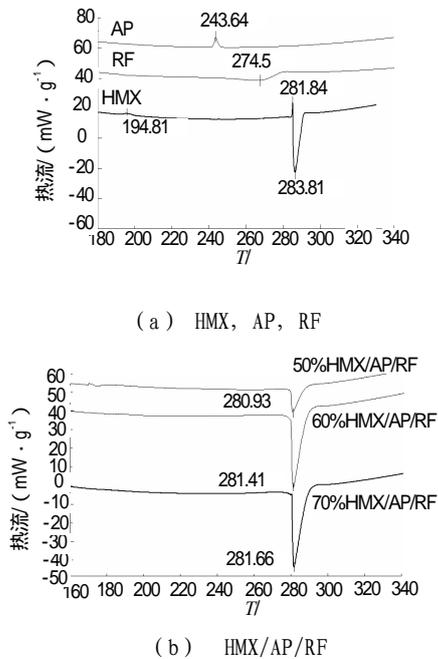


图4 HMX, AP, RF 和 HMX/AP/RF 气凝胶的 DSC 图

Fig.4 DSC photograph of HMX, AP, RF and HMX/AP/RF aerogels

### 3 结论

(1) 采用 sol-gel 方法成功制备出 HMX/AP/RF 纳米复合含能材料。RF 骨架胶体颗粒和其形成的孔隙都在纳米尺度范围内,确保了填充在孔隙内的含能材料也具有纳米尺寸。相比 RF 气凝胶, HMX/AP/RF 纳米复合含能材料的比表面积下降到  $27.13\text{m}^2/\text{g}$ 。XRD 分析测得复合物中含能材料的平均晶粒度在  $48 \sim 93\text{nm}$ 。DSC 测试表明 HMX/AP/RF 纳米复合含能材料的热分解峰有所提前。

(2) AP 的加入对凝胶化反应有催化作用,能够缩短凝胶化反应的时间,且凝胶化时间随着 HMX/AP/RF 纳米复合含能材料中 AP 含量的增加而降低。

AP 对凝胶化反应的具体催化机理有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] 张汝冰,刘宏英,李凤生.含能催化复合纳米材料的制备研究[J].兵器材料科学与工程,1999,22(5):27-32.
- [2] 杨光成,聂福德,曾贵玉,等.超细含能复合粒子制备及表征研究进展[C]//2002 火炸药技术及钝感弹药学术研讨会论文集.绵阳:中国工程物理研究院化工材料研究所,2002:147-150.
- [3] 曾贵玉,黄辉,徐容,等.溶胶-凝胶法制备纳米含能材料[C]//纳米材料与技术应用进展-第四届全国纳米材料会议论文集.北京:冶金工业出版社,2005:177-185.
- [4] 杨光成,聂福德,曾贵玉.超细 TATB-BTF 核-壳型复合粒子的制备[J].火炸药学报,2005,28(2):72-74.
- [5] 张光全,李金山.纳米复合含能材料的几种液相制备方法[J].含能材料,2006,14(1):71-76.
- [6] Schoenitz M, Ward T and Dreizin E L. Preparation of energetic metastable nanocomposite materials by arrested reactive milling[C]//Synthesis, Characterization and Properties of Energetic/Reactive Nanomaterials Symposium (Materials Research Society, Symposium Proceedings Vol.800). Boston: Materials Research Society, 2003: 85-90.
- [7] Simpson R L, Lee R S, Tillotson T M, et al. Sol-gel manufactured energetic materials[R]. WO9912870, 1999.
- [8] Simpson R L, Tillotson T M, Hrubesh L W, et al. Nanostructured energetic materials derived from sol-gel chemistry[R]. UCRL-JC-136924, 2000.
- [9] 郁卫飞,黄辉,聂福德,等.纳米复合含能材料的研究进展[J].含能材料,2005(5):340-343.
- [10] 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(4):268-271.
- [11] 侯万国,孙德军,张春光.应用胶体化学[M].北京:科学出版社,1998.
- [12] 顾惕人,李外郎,马季铭,等.表面化学[M].北京:科学出版社,2001.