



溶胶-凝胶法制备 HMX-AP-SiO₂ 纳米复合含能材料

陈 星^{1,2}, 宋功保¹, 孙 杰²

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:以正硅酸乙酯为前驱物,采用溶胶-凝胶法制备奥克托金(HMX)-高氯酸铵(AP)-SiO₂ 纳米复合含能材料,采用扫描电镜、X 射线衍射分析、BET 比表面积等方法对其结构进行表征。结果表明,HMX-AP-SiO₂ 纳米复合含能材料是以 SiO₂ 为凝胶骨架,HMX 与 AP 进入凝胶孔洞形成的,其具有纳米网孔结构;差热分析表明,溶胶-凝胶法制备的复合材料的热分解峰温度较物理混合相比大大提前,分解热高于物理混合物。

关键词:溶胶-凝胶法; 纳米复合材料; 含能材料

中图分类号:TQ564

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2012)02-0047-04

Preparation of HMX-AP-SiO₂ Nano-composite Energetic Materials by Sol-Gel Method

CHEN Xing^{1,2}, SONG Gongbao¹, SUN Jie²

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest

University of Science and Technology, Mianyang 621010;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering

Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: HMX-AP-SiO₂ nano-composite energetic materials were prepared by sol-gel method, using tetraethylorthosilicate as precursor. Its structure was characterized by SEM, XRD, BET surface area. The results show that SiO₂ gel and HMX-AP are the matrix and filler respectively, HMX-AP-SiO₂ nano-composite materials have nano-grid structure. Using thermal analysis (DSC), compared to physical mixtures, the thermal decomposition temperature of HMX-AP-SiO₂ nano-composite materials decrease.

Key words: sol-gel; nano-composite materials; energetic materials

超细化和复合化是含能材料领域的研究热点,纳米复合含能材料因其各组分之间充分接触,大幅提高各组分的反应速率,能够提高能量利用率和组分间协

同反应速率。由于纳米复合含能材料其自身的特点(如制造过程的安全性、纳米粒子易聚集、纳米复合技术难度大等)的影响,可用来制备的方法较少。目前,用于制备纳米复合含能材料的方法可以分为物理法和化学法^[1-7]。物理法指用外加物理手段如气流、液流或其他机械力冲击含能材料的颗粒,使其在外加力场(如冲击、挤压、碰撞、剪切、摩擦等)作用下,发生颗粒断裂、破碎,从而达到细化、分散的目的。化学法指的是采用各种化学原理,通过化学过程中控制含能组分颗粒的长大,使其细化并分散均匀。其中化学法中的溶胶-凝胶法具有操作简单,对仪器设备要求不高,制备过程温和等优点。

美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)于1995年将溶胶-凝胶法引入到含能材料研究中^[8-11],研究结果表明,该法能对复合组分进行精确控制,进而为得到密度可控且分布均匀的纳米复合含能材料提供了可行性。奥克托金(HMX)能量较高,综合性能好,在核武器和常规武器中,均得到广泛应用。HMX为负氧平衡炸药,若能与具有正氧平衡的高氯酸铵(AP)按一定比例均匀复合,达到或接近零氧平衡,可望进一步提高能量。但文献^[12]中 HMX-AP 含量偏低,不利于达到高能的目的。本文中利用溶胶-凝胶法制备了 HMX-AP-SiO₂ 纳米复合含能材料,将 HMX-AP 质量分数提高至 90%,并对其形貌、结构、热性能等方面进行表征,且对复合含能材料和物理共混物在性能上进行对比。

1 实验部分

1.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,成都市联合化工试剂研究所;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,成都市联合化工试剂研究所;氨水,分析纯,成都市联合化工试剂研究所;浓硝酸,分析纯,成都联合化工试剂研究所;高氯酸铵(AP),分析纯,成都市方舟化学试剂厂;奥克托金(HMX),工业品,甘肃银光集团。

1.2 制备过程

溶胶-凝胶法制备 HMX-AP-SiO₂ 复合物:以 TEOS

收稿日期:2011-08-19,修回日期:2011-10-11。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:10876004;中国工程物理研究院科学技术发展基金,编号:2011B0302048。

第一作者简介:陈星(1986-),男,硕士研究生,从事含能材料的制备研究。E-mail:chenxing860823@yahoo.com.cn。

通信作者:孙杰(1972-),男,博士,研究员,主要从事含能材料的制备与表征工作。E-mail: zhuoshisun@sohu.com。

为前驱物, $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:8:4$ (物质的量比) 的比例混合, 质量分数为 4% 的 HNO_3 为催化剂, 并加入一定量 HMX 与 AP ($m(\text{HMX}):m(\text{AP})=1.57$, 质量比) 搅拌混合均匀后置于烧杯中水解形成溶胶, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 密闭放置使其进一步水解、缩聚形成凝胶, 然后冷冻干燥得到。本实验制备出 HMX-AP 质量分数分别为 50%、70%、90% 的复合材料, 编号依次为: Gel-50, Gel-70, Gel-90。

HMX-AP- SiO_2 共混物: HMX、AP、 SiO_2 干燥后研磨混合得到, HMX-AP 的质量分数为 90%, 编号为 Mix-90。

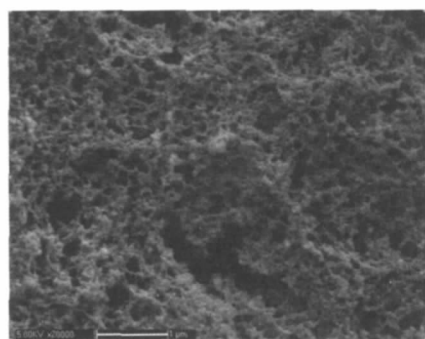
1.3 仪器设备及测试条件

APOLLO 300 扫描电子显微镜 (SEM), 英国 CamScan 公司, 测试电压 2 kV; NOVA2000 型比表面积分析仪 (BET), 美国 Quantachrome 公司, 脱气条件为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司, 步进为 0.02° , 步速为 $0.2\text{ }(^{\circ})/\text{s}$; ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 英国 ThermoFisher 公司, 铝靶; NETZSCH STA 449C 热分析仪 (DSC), 德国 NETZSCH 公司, N_2 流速为 $30\text{ mL}/\text{min}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

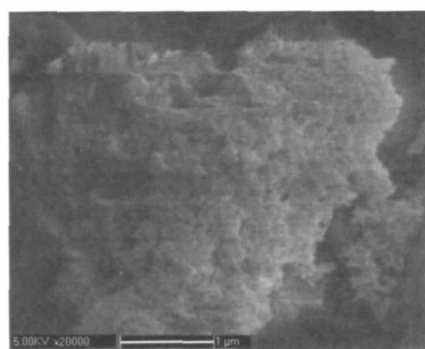
2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

图 1 为 SiO_2 凝胶和 HMX-AP- SiO_2 复合样品的



(a) SiO_2 凝胶



(b) Gel-90

图 1 SiO_2 凝胶和样品 Gel-90 的扫描电镜图像

Fig.1 SEM images of SiO_2 gel and sample Gel-90

扫描电镜 (SEM) 图像。从图 1(a) 中可以看出, SiO_2 凝胶呈现蓬松的多孔网络结构, 孔径大小从几十纳米到几百纳米之间, 分布均匀。从图 1(b) 观察得到, 大部分 HMX-AP 进入 SiO_2 凝胶孔洞中, 但也有少量 HMX-AP 粒子团簇形成较大颗粒。分析原因是由于在干燥过程中的表面张力, 导致孔坍塌, 从而使填充于其中的炸药粒子发生聚合。

2.2 BET 比表面积分析

SiO_2 凝胶是多孔材料, 比表面积参数可以反映凝胶的孔率, 从而反映凝胶的结构和孔径大小。BET 法测定的空白 SiO_2 凝胶与各种含量 HMX-AP 凝胶样品比表面积如表 1 所示。空白 SiO_2 凝胶的比表面积为 $401.7\text{ m}^2/\text{g}$, 填充 HMX-AP 的质量分数为 50% 时, 复合材料的比表面积下降为 $100.8\text{ m}^2/\text{g}$; 随着 HMX-AP 量增大, 比表面积值下降, 表明 HMX-AP 填充进入了 SiO_2 凝胶中, 并引起比表面积的减小。

表 1 SiO_2 凝胶和 HMX-AP- SiO_2 复合材料的比表面积

Tab.1 BET of SiO_2 gel and HMX-AP- SiO_2 composite materials

样品	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
SiO_2 凝胶	401.7
Gel-50	100.8
Gel-70	23.9
Gel-90	21.1

2.3 X 射线粉末衍射分析

对不同 HMX-AP 含量的 HMX-AP- SiO_2 复合材料进行 X-射线粉末衍射 (XRD) 分析, 结果见图 2。可以看出, 谱图中有明显的 HMX 晶体与 AP 衍射峰, 且明显宽化, 呈现典型的纳米粒子衍射特性。

2.4 X 射线光电子能谱分析

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 HMX-AP 含量 90% 的凝胶复合材料和同样含量的机械混合物进行表面分析。复合材料与相同组分的混合物的表面元素 C、N、O、Cl 的原子分数如表 2 所示。

对比表 2 中 C、Si、Cl、N 元素的含量可以看出,

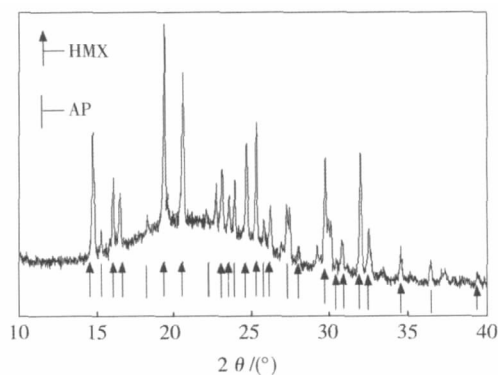


图 2 HMX-AP- SiO_2 复合材料 (Gel-90) 的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD pattern of HMX-AP- SiO_2 composite materials (Gel-90)

表 2 HMX-AP-SiO₂ 凝胶复合材料(Gel-90)和机械混合试样(Mix-90)的表面元素含量分析

Tab.2 Surface atom content of HMX-AP-SiO₂ composite materials (Gel-90) and physical mixtures (Mix-90)

元素	x/%	
	Gel-90	Mix-90
C1s	20.77	23.36
O1s	46.93	44.13
Cl2p	3.69	5.06
N1s	21.25	23.29
Si2p	7.26	4.15

HMX-AP-SiO₂ 凝胶复合材料中的 C 元素比混合物中含量小, 因为在整个复合物中 C 元素只存在于 HMX 中,说明凝胶复合物表面 HMX 含量比物理混合物少; 而其中的 Si 元素远大于机械混合物中量,说明在混合物的表面 SiO₂ 比凝胶中的多;Cl 元素只存在于 AP 内, 对比说明凝胶复合物表面 AP 含量低于物理混合物;N 元素为 HMX 和 AP 共同提供, 其两者对比也说明在其表面凝胶复合物低于物理混合物。综合 4 种元素在样品表面含量可看出,在凝胶复合物中,大部分 HMX-AP 被包裹在 SiO₂ 凝胶网络结构内, 与 SEM 观察的结果一致。

2.5 差热扫描量热分析

分别对 HMX-AP-SiO₂ 凝胶复合物和 HMX-AP-SiO₂ 物理共混试样进行差热扫描量热分析 (DSC)测试, DSC 曲线分别如图 3、4 所示。

对比图 3、4 可知, 在 HMX-AP-SiO₂ 的物理共混物和其凝胶复合物中的 DSC 曲线中均看不到 HMX 的分解峰(281.84 ℃),且 AP 的低温峰与高温分解峰也不明显, 说明 HMX 的分解因 AP 的存在而大大提前,同时 HMX 也影响 AP 的分解过程。

对比两者的分解热,溶胶-凝胶法制备的复合材料分解热为 857.06 J/g, 而物理混合的分解热 387.60 J/g, 可以看出凝胶复合物的分解热较物理混合分解热显著提高。分析其原因, 凝胶复合材料实现了 HMX 与 AP 的均匀复合, 增大了两者间的接触面积, 减少了 HMX 与 AP 发生反应时的扩散距离;同时由于 SiO₂ 凝胶的多孔结构和吸附特性,也有助于两者之间的相互作用,故其热释放效率增大,外在表现为分解热显著提高。

通过比较还可以看出,相比于物理共混物,凝胶复合物得分解峰温度显著提前,而且只呈现一个分解峰, 说明 AP 与 HMX 确定之间确实发生了分子间协同分解反应。一般来说,物质的热分解峰随粒子尺寸的减小而有所提前。由于粒子粒径小,处于表面的原子比例大,其表明原子振动的热焓和熵与体相内的原子有较大区别,表现为分解放热峰的提前。

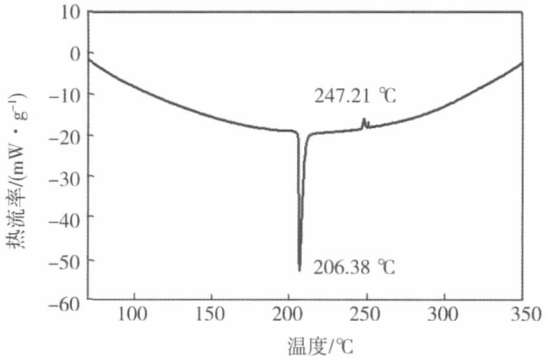


图 3 HMX-AP-SiO₂ 凝胶复合材料(Gel-90)差热曲线
Fig.3 DSC curve of HMX-AP-SiO₂ composite materials (Gel-90)

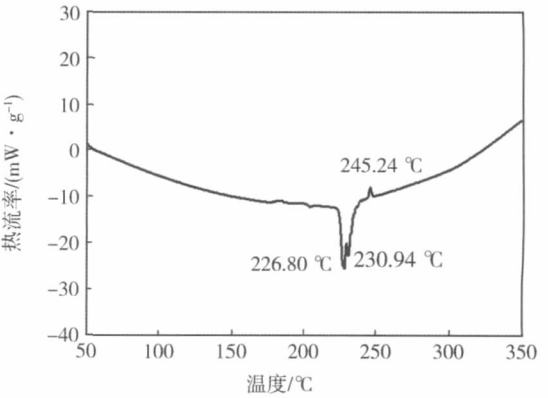


图 4 HMX-AP SiO₂ 物理共混试样(Mix-90)的差热曲线
Fig.4 DSC curve of HMX-AP-SiO₂ physical mixtures (Mix-90)

3 结论

1)应用溶胶-凝胶法制备了 HMX-AP-SiO₂ 纳米复合含能材料,SiO₂ 骨架胶颗粒和其形成的孔隙在纳米尺度范围内。相比于空白 SiO₂ 凝胶,Gel-90 比表面积下降到 21.1 m²/g,XPS 分析表明 HMX-AP 填充在凝胶孔洞中。

2)与物理共混物相比,HMX-AP-SiO₂ 凝胶复合物热分解峰显著提前, 且分解热显著高于物理共混物, 说明 HMX-AP-SiO₂ 凝胶复合材料在热分解时, HMX 与 AP 发生了分子间的协调分解反应。

参考文献 (References) :

[1] 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 年火炸药技术及钝感弹药学术研讨会论文集, 2002: 147-150
[2] 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
[3] 曾贵玉, 黄辉, 徐容, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米含能材料[C]// 中国材料研究学会. 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] 郭秋霞, 聂福德, 杨光成, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX-RF 纳米复合

(下转第 54 页)

表 2 二氧化硅消光剂性能比较

Tab.2 Performance comparison of amorphous silica

二氧化硅 来源	d_{50} / μm	吸油值 / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容积 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	折光 系数
实验室制备	5.70	3.05	376.4	1.52	1.46
Grace 公司 C-906	5.32	3.03	350.2	1.79	1.46
国内某知名品牌	6.12	2.98	325.6	1.21	1.46

注： d_{50} 为粉体粒度分布中累积体积分数为 50% 时对应的粒径。

交实验可以得出各因素对产品吸油值影响的主次关系依次为加料时间、搅拌速度、反应温度、保温时间、硫酸酸化量，各因素对产品粒度影响的主次因素依次为搅拌速度、反应温度、加料时间、硫酸酸化量、保温时间。获得涂料用二氧化硅的理想实验条件是：反应温度为 85 ℃，加料时间为 25 min，保温时间为 60 min，转速为 600 r/min，硫酸酸化量为 18 mL。在该工艺条件下获得的二氧化硅为无定形，分散均匀的纳米颗粒，产品性能指标与进口产品相近。

参考文献 (References):

[1] DORCHEH S A, ABBASI M H. Silica aerogel, synthesis, properties

and characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1/2/3): 10–26

- [2] DEPLA Anouschka, CHRISTINE Kirschhock, JOHAN Martens. Sol-gel synthesis of micro- and mesoporous silica in strong mineral acid[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2010, 175: 801–804
- [3] PIJARM Nuchanaporn, ANGKHANA Jaroenworarluck, WEERAWAN Sunsaneeyametha, et al. Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions[J]. Powder Technology, 2010, 203(3): 462–468
- [4] DIETER Kerner, ADOLF Wagner, FELIX Schmidt, et al. Finely divided, precipitated silica with high structure, method of its preparation and use: US, 5123964[P]. 1991–05–16
- [5] CART wright, SIMON McKeown, IANP Stanier, et al. Silicas: US, 5637636[P]. 1995–06–15
- [6] DIETER Kerner, ADOLF Wagner, FELIX Schmidt, et al. Finely divided precipitated silicas with a high structure, process for their preparation and their use: EP, 0341383[P]. 1989–02–22
- [7] 陈正平. 白炭黑消光剂在溶剂型涂料中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 2004(2): 45–48
- [8] 赵柄国, 郭锴, 谢小平. 白炭黑制备工艺对比表面积和吸油值的影响[J]. 无机盐工业, 2006, 38(5): 23–26

(上接第 46 页)

- [2] 周晓东, 孙道兴, 李仓, 等. 有机氟聚合物的研究进展[J]. 有机氟工业, 2003(2): 24–29
- [3] BANKS R E, SMART B E, TATLOW J C. Characteristics of C-F systems in organofluorine chemistry: principles and commercial applications[M]. New York: Plenum Press, 1994: 57–88
- [4] 徐祖顺, 陈中华, 涂伟萍, 等. 含氟聚合物乳液的研制及应用[J]. 功能高分子学报, 2000, 13(2): 229–232
- [5] ASAKAWA A, UNOKI Masao, HIRONO Takao. Waterborne fluoropolymers for paint use [J]. J Fluorine Chem, 2000, 104: 47–51
- [6] 王猛, 施宪法, 王静芝. 水性含氟树脂涂料[J]. 有机氟工业, 2002(2): 3–7
- [7] 倪玉德. 含氟聚合物及含氟涂料 [J]. 现代涂料与涂装, 2000(5): 23–27
- [8] 夏正斌, 涂伟萍, 陈焕钦. 水性含氟聚合物涂料的制备及其应用[J]. 涂料工业, 2003, 33(3): 36–40
- [9] AMIRINEJAD M, MADAENI S S. Solvent-free nanocomposite

proton-conducting membranes composed of cesium salt of phosphotungstic acid doped PVDF-CTFE-PEO blend[J]. Ionics, 2010, 8(16): 681–687

- [10] 杨秦欢, 李正军, 张廷有. 阳离子型含氟聚丙烯酸酯无皂乳液聚合的研究[J]. 皮革科学与工程, 2009, 19(1): 5–8
- [11] 巩永忠, 温嘉琪, 王巧玲. 溶剂型 FEVE 氟碳树脂质量控制与品质提升[J]. 涂料工业, 2008(11): 54–58
- [12] 黄之祥. 倡导开发环保型氟树脂涂料[J]. 涂料工业, 2002(9): 34–36
- [13] 姜才兴, 周福根. FEVE 氟碳涂料质量及其特性探讨和应用[J]. 中国涂料, 2006, 47(03): 14–17
- [14] 巩永忠. 我国 FEVE 氟涂料近 10 年研发述评[J]. 上海涂料, 2009, 47(12): 35–38
- [15] 周福根, 聂通元. FEVE 溶剂型氟碳涂料耐酸碱碱性试验及其应用[J]. 中国涂料, 2004, 45(8): 24–26
- [16] 于翔, 孔红春, 孙兰波. 叔碳酸酯衍生物在涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2002(11): 38–41

(上接第 49 页)

- 含能材料[J]. 含能材料, 2006(4): 268–271
- [6] 池钰, 黄辉, 李金山, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX-SiO₂ 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 16–18
- [7] 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]. 固体火箭推进技术, 2010, 33(6): 667–669
- [8] HRUBESH Lawrence. A shared award in aerogel process technology[J]. LLNL Science and Technology Review, 1995(11/12): 22–25
- [9] PARKER Ann. Nanoscale chemistry yields better explosives[J]. LLNL

Science and Technology Review, 2000(10): 19–21

- [10] TILLOTSON T M, HRUBESH L W, GASH A E, et al. Nano-structured energetic materials using sol-gel methods [J]. Journal of Non-crystal Solids, 2001, 285(2): 338–345
- [11] SIMPSON R L, LEE R S, TILLOTSON T M, et al. Sol-gel manufactured energetic materials: US, 6666935[P]. 2003–12–13
- [12] 张娟, 聂福德, 曾贵玉, 等. HMX-AP-SiO₂ 纳米复合含能材料的 sol-gel 法制备[J]. 火工品, 2008(3): 8–11