

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.05.004

RDX基复合物静电喷雾法制备及性能研究^{*}

张冬冬 姚 箭 李 斌

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 采用静电喷雾技术制备了以氟橡胶(F2604)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)及三硝基甲苯(TNT)为包覆材料的黑索今(RDX)基复合颗粒,对所制备的复合颗粒进行扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和差示扫描量热仪(DSC)分析,得到超细包覆粒子的包覆效果及其热分解特性。结果表明:F2604/RDX与PVB/RDX复合颗粒为形貌规整、粒径均一的球形颗粒,而TNT/RDX复合颗粒为不规则多面体;F2604/RDX、PVB/RDX与TNT/RDX复合颗粒的红外吸收峰和X射线衍射峰位置与RDX一致;PVB/RDX复合物活化能最低,为137.059 kJ/mol。

[关键词] 静电喷雾;RDX;复合颗粒;DSC;活化能

[分类号] TJ55

Electrostatic Spraying Preparation and Properties of RDX-based Composites

ZHANG Dongdong, YAO Jian, LI Bin

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] RDX-based composites with F2604, PVB and TNT as additives were prepared by electrostatic spraying in this work. The properties and thermal decomposition of the composites were studied by SEM, FTIR, XRD and DSC respectively. The results show that F2604/RDX and PVB/RDX composites are spherical particles with uniform morphology and uniform particle size, while TNT/RDX composites present irregular polyhedrons. Infrared absorption spectrum and X-ray diffraction spectrum of F2604/RDX, PVB/RDX and TNT/RDX composites are similar to those of RDX. Addition of the additives reduces the activation energy of RDX. Activation energy of PVB/RDX is 137.059 kJ/mol, which is the lowest.

[KEYWORDS] electrostatic spraying; RDX; composite particles; DSC; activation energy

引言

环三亚甲基三硝胺(黑索今,RDX)是常见的硝胺炸药之一,能量密度高于三硝基甲苯(TNT),但是同样具有较高感度。通过较为简单的方法获取高能量密度和低感度的含能材料是相关科研工作者一直追求的目标^[1]。

为降低RDX感度,国内外学者做了很多相关研究。安崇伟等^[2]通过相分离法用高分子材料以及胺类物质包覆RDX,质量分数为1.0%的高分子材料和质量分数为0.5%的胺类物质的RDX基复合物特性落高比原料RDX上升17 cm,摩擦感度降低

34%。陆明等^[3]通过水悬浮法制备TNT包裹RDX的双层复合炸药,提高了RDX基混合炸药的稳定性和安全性。虽然这些方法都能成功制备RDX含能材料,提升安全度,但是操作比较复杂,复合物混合均匀性以及复合物颗粒均一性不能保证。

静电喷雾(electrospray)是一种利用静电力将液滴雾化的方法^[4-5]。液体从带电细金属管中流出,在静电力的作用下破碎成雾,随着溶剂挥发,溶质结晶或固化,最终变为固体颗粒。通过调节液体的流出速率、电压、接收距离、溶液导电性等参数来调整喷雾效果,可以制备出尺寸均一、形貌规整的固体颗粒。静电喷雾操作简单快捷、成本低、效率高,能够用于制备复合含能材料。近年来,国内关于静电喷

^{*} 收稿日期:2017-05-09

作者简介:张冬冬(1995-),男,学士,主要从事含能材料研究。E-mail: 392833182@qq.com

通信作者:李斌(1984-),男,讲师,主要从事含能材料研究。E-mail: libin@njust.edu.cn

雾在含能材料领域中的研究才起步。WANG 等^[6-8]利用静电喷雾法制备了 Al/NC(硝酸甘油)、Al/CuO/NC、Al/CuO/AP(高氯酸铵)/NC 等多种复合含能材料,发现所制备的复合颗粒内部燃料和氧化剂紧密接触,既保留了纳米颗粒比表面积大、反应活性强等优点,又实现了微米尺度易操作、易混合的特性。同时,纳米铝粉在燃烧过程中的团聚与烧结问题得到了有效解决。HAN 等^[9]通过静电喷雾法制备了 CeO₂/RDX 复合颗粒,并对其热分解性能进行了测试。

本文中,以氟橡胶(F2604)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和 TNT 为包覆材料,通过静电喷雾方法制备 RDX 基复合含能材料,实现 RDX 基复合材料的超细化和钝感化。并对超细 RDX 包覆粒子粒径、形貌、晶形进行分析比较,对热稳定性进行分析。

1 试验

1.1 材料

RDX,质量分数 99.9%, $D_{50}=50\text{ }\mu\text{m}$,江苏永丰机械有限责任公司;TNT,质量分数99.9%,片状,江苏永丰机械有限责任公司;F2604,质量分数99.9%,上海三爱富新材料股份有限公司;PVB,质量分数 99.5%,国药集团化学试剂有限公司;丙酮(AR),质量分数 99.5%,国药集团化学试剂有限公司;乙酸乙酯(AR),质量分数 99.5%,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

试验用静电喷雾系统主要由注射泵(TYD01-02,保定雷弗流体科技有限公司)、高压电源[东文高压电源(天津)有限公司]、注射器、平口针头和铝箔组成。为保证试验安全,整套装置处于有机玻璃罩内,底部有橡胶垫。操作时,先将电压升至预定值,再使用橡胶棒开启注射泵;试验结束后,先将电压降至 0,再进行其他操作,试验过程中需保证相关设备接地,以防触电事故。以制备 RDX/TNT 复合颗粒为例,取 30 mg TNT 溶于 50 mL 丙酮(对于 PVB,选用 70 mL 乙酸乙酯,在保证样品形貌的情况下,溶液越稀,越不容易发生样品堆积,试验操作越安全),加入 970 mg RDX 配制溶液;再将溶液注入注射器中,调节相关参数,进行静电喷雾法制备。制备过程中,注射泵推进速率为 1 mL/h,接收距离为 10 cm,电压为 19 kV,具体制备流程如图 1 所示。试验每进行 1 h,更换新铝箔,以防止样品堆积造成危险。铝箔上的样品采用牛角勺小心刮取,样品密闭

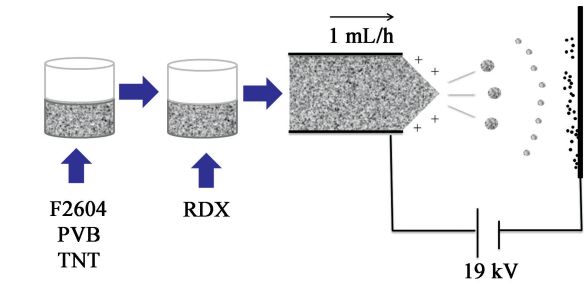


图 1 样品制备过程
Fig. 1 Preparation process of samples

保存。

1.3 样品性能表征

样品形貌与粒径主要通过美国 FEI 公司 Quanta 250 FEG 型扫描电镜进行测试,取表面含样品的铝箔小片进行测试,测试过程中电子束为 2.0,电压为 7~15 kV。

样品化学键与官能团主要通过德国 Bruker 公司 Vertex70 型傅里叶红外线光谱仪进行测试,波数范围为 4 000~500 cm⁻¹。

样品晶体结构主要通过德国 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射仪进行测试,测试范围为 10~60°。

样品热分解特性主要通过梅特勒-托利多公司 DSC1 型差示扫描量热仪进行测试,对不同样品分别以 1、2、4 K/min 和 10 K/min 的升温速率进行测试,采用 30 μL 不锈钢坩埚,其中样品质量为 0.75 mg 左右,高纯氮气气体流量为 50 mL/min,温度范围为 180~280 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 试验结果讨论与分析

2.1 SEM 结果与分析

图 2 中,F2604、PVB 与 TNT 的添加量均为质量分数 3%。由图 2 可以看出,原料 RDX 颗粒为不规则形状,粒径不均匀,均大于 10 μm 。而通过静电喷雾制备所得的 F2604/RDX、PVB/RDX 与 TNT/RDX 复合颗粒,粒径明显减小,在 1~5 μm 左右。F2604/RDX 与 PVB/RDX 复合颗粒为形貌规整、粒径均一的球形颗粒,而 TNT/RDX 复合颗粒为不规则多面体,这是因为氟橡胶 F2604 和聚合物 PVB 具有较强的黏结性,在复合物制备过程中容易与 RDX 颗粒黏结,通过高压电场可以形成形貌规整的球形颗粒,而 TNT 黏结性较差,与 RDX 的复合物成形性较差。

2.2 FTIR 结果与分析

图 3 为红外测试的结果,F2604/RDX、PVB/RDX

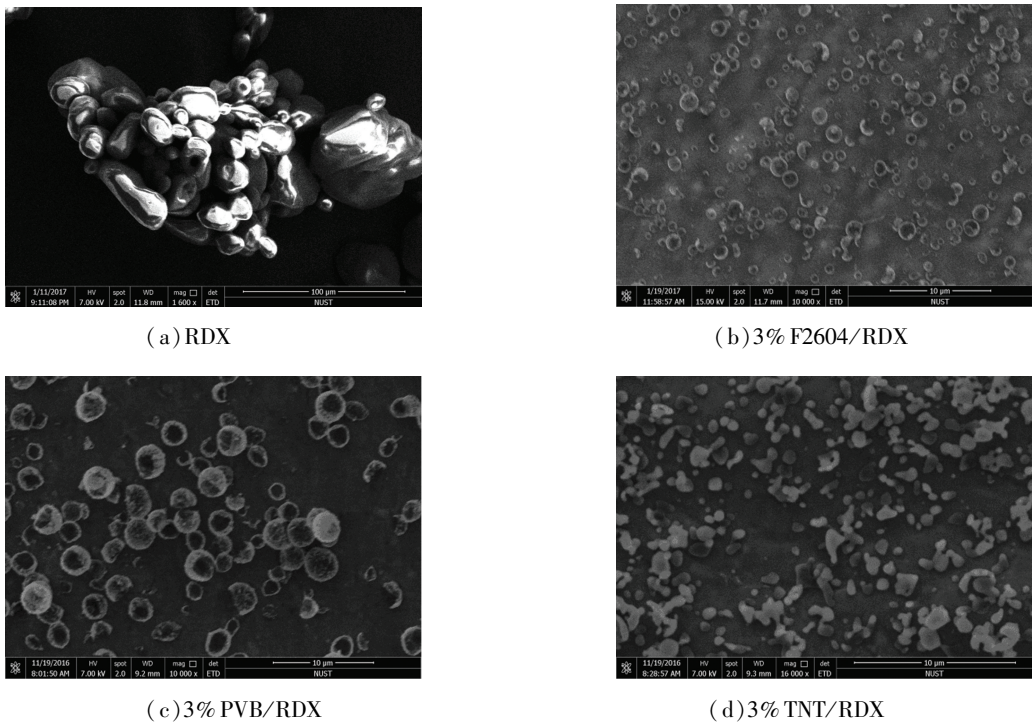


图 2 SEM 测试结果
Fig.2 SEM test results

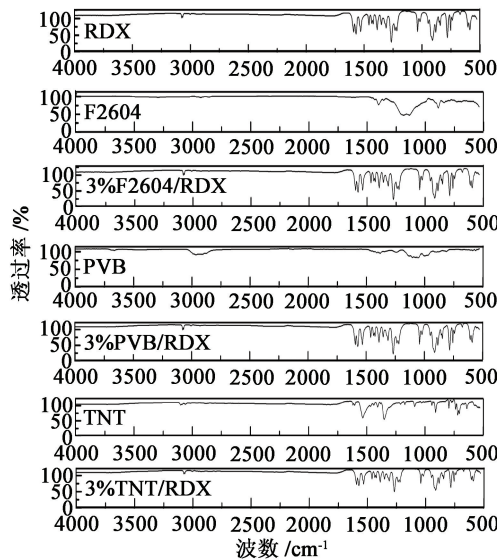


图 3 FTIR 测试结果
Fig.3 FTIR test results

与TNT/RDX复合颗粒的红外吸收谱图与RDX的红外吸收谱图一致,这也说明静电喷雾制备过程并不会影响产物的组成。

复合物红外谱图与RDX 差别不明显,这是因为RDX 在 $1\,750\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 指纹区域吸收峰较多、较杂,掩盖了添加剂对红外吸收的影响;同时,F2604、PVB 与TNT 添加量较少,仅为体系总质量的3%,产生红外吸收效果并不明显。

2.3 XRD 结果与分析

图 4 为 X 射线衍射测试结果,F2604/RDX、PVB/RDX 和 TNT/RDX 复合颗粒衍射图与 RDX 一致,衍射峰的位置与形状没有发生变化,表明静电喷雾制备过程并不会影响产物组成;同时,质量分数 3% 的黏合剂对 RDX 晶体结构影响较小。F2604/RDX、PVB/RDX 和 TNT/RDX 复合颗粒的衍射峰强度均小于原料 RDX 的强度,这也说明复合物颗粒尺寸小于 RDX,与 SEM 电镜结果一致。

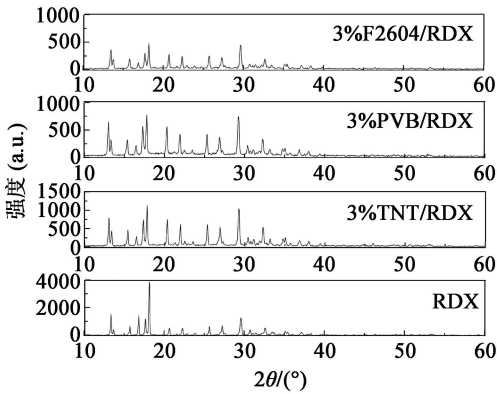


图 4 XRD 测试结果
Fig.4 XRD test results

2.4 DSC 结果与分析

图5 和图6 为 RDX、F2604/RDX、PVB/RDX 和

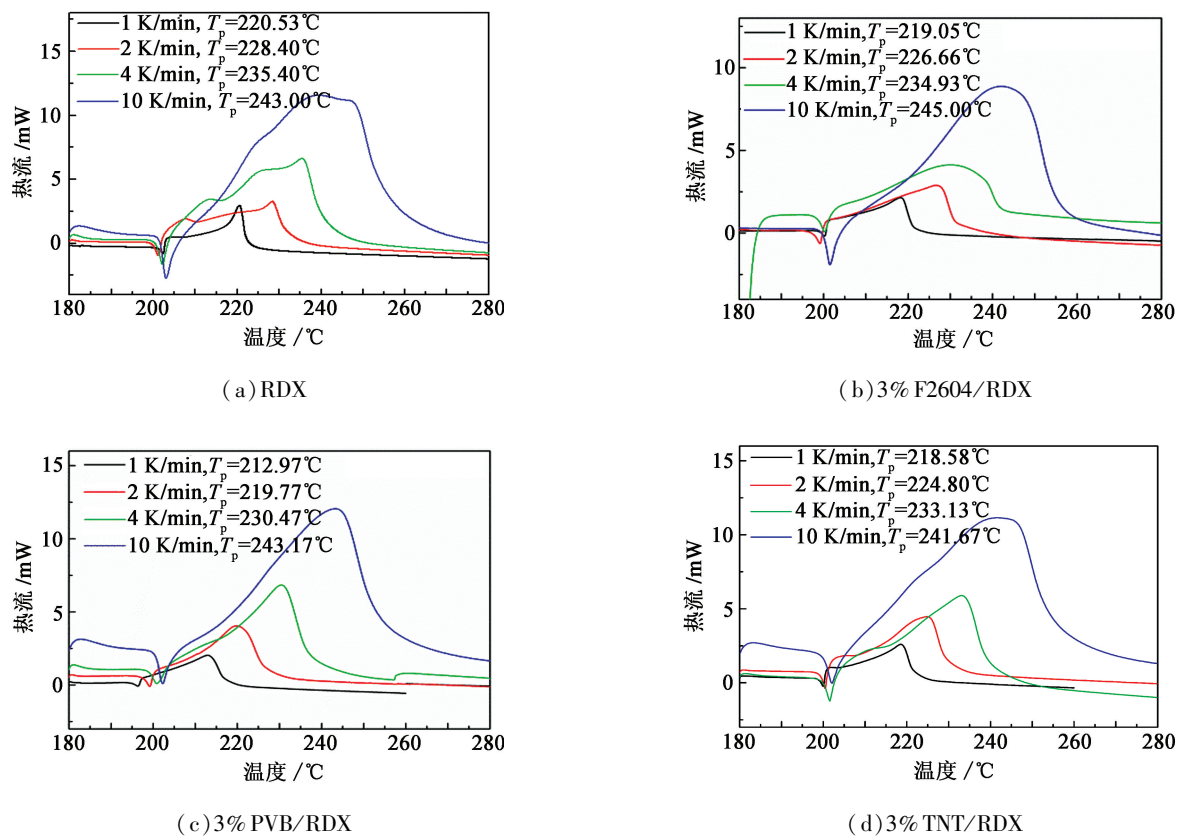


图 5 DSC 测试结果

Fig.5 DSC test results

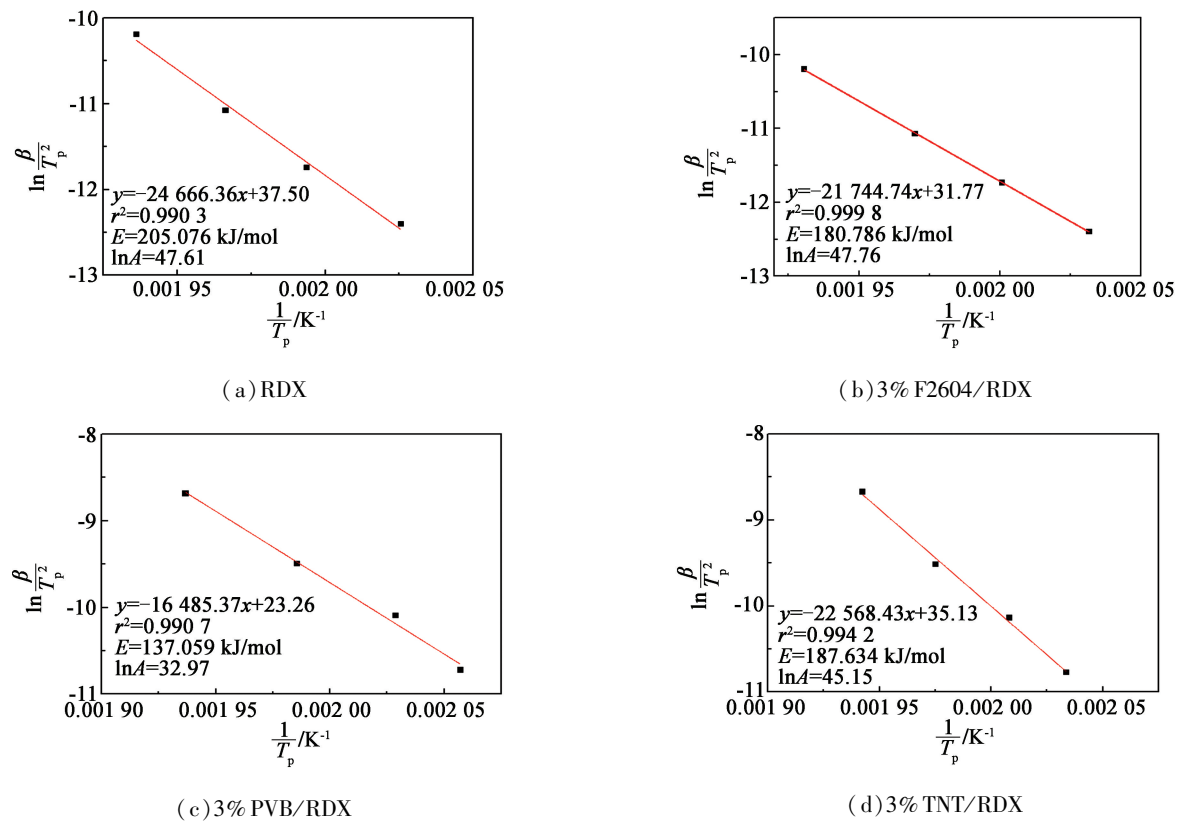


图 6 Kissinger 法拟合直线

Fig.6 Fitted line by Kissinger method

TNT/RDX 复合物在不同升温速率下的 DSC 曲线和 Kissinger 法拟合曲线。

从图 5 可以看出,复合物相应升温速率下的峰值温度 T_p 均低于原料 RDX,这也说明体系中添加剂 F2604、PVB 和 TNT 的存在。

对含能材料的热分解动力学可以通过 Kissinger 法^[10]进行分析,如式(1)所示。通过对 $\ln(\beta/T_p^2)$ 关于 $1/T_p$ 线性拟合,可以获得相应的表观活化能与指前因子。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

式中: A 为指前因子, s^{-1} ; E 为活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 J/(mol \cdot K)$; β 为升温速率, K/min ; T_p 为升温速率 β 对应的峰温, K 。

由图 6 可以看出,原料 RDX 与其复合物对应的 Kissinger 法拟合直线的相关系数 r^2 分别为 0.990 3、0.999 8、0.990 7 和 0.994 2,具有较好的线性关系。F2604/RDX、PVB/RDX 和 TNT/RDX 复合物表观活化能相对于 RDX 有所降低,其表观活化能大小顺序为 $RDX > TNT/RDX > F2604/RDX > PVB/RDX$ 。一方面是因为复合物粒径比原料 RDX 小得多;另一方面,TNT 同样属于含能材料,会提高 TNT/RDX 二元体系的热反应性;F2604 中含有的 F 元素为活性元素,能提高体系的反应活性;PVB 分子结构中含有醛基,有较强的极性,容易与 RDX 产生静电效应,提高体系的反应活性。

3 结论

以 F2604、PVB 和 TNT 为包覆剂,通过静电喷雾方法成功制备了 RDX 基超细复合含能材料颗粒,并对其性能进行测试分析,得出结论:

1) 通过静电喷雾制备所得的 F2604/RDX、PVB/RDX 和 TNT/RDX 复合颗粒,粒径明显减小,在 $1 \sim 5 \mu m$ 左右。F2604/RDX 与 PVB/RDX 复合颗粒为形貌规整、粒径均一的球形颗粒,而 TNT/RDX 复合颗粒为不规则多面体。

2) F2604/RDX、PVB/RDX 与 TNT/RDX 复合颗粒的红外吸收谱图与 X 射线衍射图和 RDX 一致,这表明在静电喷雾制备过程并不会影响产物组成。

3) 与原料 RDX 相比,F2604/RDX、PVB/RDX 和 TNT/RDX 复合物表观活化能有所降低,其中,PVB/RDX 复合颗粒活化能最低。

参 考 文 献

- [1] 王海洋. 纳米含能材料的静电喷雾法制备与燃烧特性表征[D]. 南京:南京理工大学, 2015.
WANG H Y. Electrospray formation of nano energetic materials and characterization of the combustion properties [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
- [2] 安崇伟, 宋小兰, 郭效德, 等. CMDB 推进剂 RDX 填料表面包覆对其机械感度和力学性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2002, 30(6): 521-524.
AN C W, SONG X L, GUO X D, et al. Influence of surface coating of RDX fillers on mechanical sensitivity and properties of CMDB propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 30(6): 521-524.
- [3] 陆明, 周新利. RDX 的 TNT 包覆钝感研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 16-18.
LU M, ZHOU X L. Research on insensitivity of RDX coated with TNT [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(6): 16-18.
- [4] ZELENY J. The Electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces[J]. Physical Review, 1914, 3(2): 69-91.
- [5] TAYLOR G. Disintegration of water drops in an electric field[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1964, 280(1382): 383-397.
- [6] WANG H Y, JIAN G Q, YAN J S, et al. Electrospray formation of gelled nano-aluminum microspheres with superior reactivity [J]. ACS Applied Material & Interfaces, 2013, 5(15): 6797-6801.
- [7] WANG H Y, JIAN G Q, EGAN G C, et al. Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(8): 2203-2208.
- [8] WANG H Y, ZACHARIAH M R, XIE L F, et al. Ignition and combustion characterization of nano-Al-AP and nano-Al-CuO-AP micro-sized composites produced by electrospray technique [J]. Energy Procedia, 2015, 66: 109-112.
- [9] HAN Z W, WANG D, WANG H Y, et al. Electrospray formation of RDX/ceria mixture and its thermal decomposition performance[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(1): 1-7.
- [10] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.