

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.06.005

F2604/AP 复合物制备及性能研究*

周天泓 刘飞翔 花肖航 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)为包覆材料的 F2604/AP(高氯酸铵)复合物。通过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)、差示扫描量热(DSC)及机械感度检测分析,研究超细 AP 复合物包覆效果、热分解特性及感度特性。结果表明,由静电喷雾技术所制备的复合含能材料颗粒尺寸小、分布均匀、包覆效果良好;与 AP 样品颗粒相比,AP 复合含能材料样品颗粒的放热峰温度有大约 70 ~ 80 ℃ 的延后,热分解温度有所提高,有利于其热稳定性;随着 F2604 含量的增加,F2604/AP 复合颗粒的机械感度逐渐降低,F2604 的添加可以有效降低 AP 的机械感度。

[关键词] 静电喷雾;复合含能材料;高氯酸铵;机械感度

[分类号] TJ55

Preparation and Properties of the F2604/AP Composite

ZHOU Tianhong, LIU Feixiang, HUA Xiaohang, LI Bin

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

[ABSTRACT] F2604/AP composite with fluororubber F2604 as cladding material was prepared by electrospray method. SEM, FTIR, DSC and mechanical sensitivity tests were conducted to investigate coating effect, thermal decomposition characteristics and sensitivity of ultrafine AP composites. Results show that the composite prepared by electrospray method has small uniform sizes with good coating performance. Compared with that of AP particles, exothermic peak of the composite particles has a delay of 70-80 ℃ leading to increased thermal decomposition temperature and thermal stability. Mechanical sensitivity of F2604/AP composites decreased with the increase of F2604. Addition of F2604 could reduce mechanical sensitivity of AP.

[KEYWORDS] electrospray; composite energetic materials; ammonium perchlorate (AP); mechanical sensitivity

引言

高氯酸铵(AP)是一种常用的氧化剂,常作为推进剂的原料之一。为提高含 AP 推进剂储存运输的本质安全化程度,有不少专家学者对 AP 进行了表面包覆,以降低其机械感度^[1]。南海等^[2]通过相分离法将石蜡和磷酸二异辛酯(DOP)包覆于 AP 表面,使 AP 复合物具有较低的机械感度。施金秋等^[3]通过气流粉碎工艺,以十八烷胺包覆 AP。李玉斌等^[4]通过水悬浮法,利用石蜡和热塑性聚氨酯(TPU)包覆 AP,复合物机械感度显著降低。裴浩^[5]通过溶剂蒸发与溶剂悬浮法制备 TNT/AP 复合物,

复合物摩擦感度较低;同时,通过减压蒸馏法制备了 GAP/AP 复合物,复合物体系中 GAP 越多,越有利于热分解。胡俊^[6]通过溶剂-非溶剂法和共沉淀法制备了 R-80/AP 复合物,复合物机械感度有所下降;利用蒸发溶剂法制备氟橡胶/AP 复合物,复合物吸湿率和机械感度显著降低。制备 AP 复合物的方法有很多,但是部分方法制备的复合物形貌并不规整,尺寸并不均一。

静电喷雾是一种利用电场作用破碎带电液滴的方法,可以用来制备超细复合材料。Wang 等^[7-9]利用静电喷雾法制备了 Al/NC(硝化棉)、Al/CuO/NC、Al/CuO/AP/NC 等多种复合含能材料,发现静电喷雾法制备的复合颗粒内部混合燃料和氧化剂接

* 收稿日期:2017-06-20

作者简介:周天泓(1996-),女,学士,主要从事材料方向研究。E-mail:398096092@qq.com

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

触紧密,既保留了纳米颗粒高比表面积、高反应活性的优点,又实现了其微米尺寸下的易操作、易混合的特性,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^[10]通过静电喷雾法制备了 RDX/CeO₂ 复合物,复合物为尺寸均匀的球体,粒径在 2 μm 左右。

本研究中,通过静电喷雾技术制备复合含能材料,实现含能材料的超细化和钝感化。以氟橡胶 (F2604) 为包覆材料,对 AP 进行钝感包覆,对所制备的 AP 复合物进行形貌与尺寸分析以及官能团分析,并对复合物热分解性能与机械感度进行测试。

1 试验

1.1 原料及设备

原料:高氯酸铵,纯度 99.0%,江苏永丰机械有限责任公司提供;F2604,纯度 99.9%,上海三爱富新材料股份有限公司提供;丙酮 (AR),纯度 99.5%,国药集团化学试剂有限公司提供。

主要设备:保定雷弗流体科技有限公司 TYD01-02 注射泵;东文高压电源 (天津) 有限公司电子分析天平、磁力搅拌器等。

主要检测与表征设备:美国 FEI 公司 QUANTA 250 FEG 型扫描电镜;布鲁克公司 VERTEX70 型傅里叶红外光谱仪;梅特勒-托利多公司 DSC1 型差示扫描量热仪;MGY-1 型摆式摩擦仪;HGZ 型撞击感

度仪。

1.2 制备过程

F2604/AP 复合物中 AP 与 F2604 的质量比分别为 99 : 1、97 : 3 和 95 : 5。以制备含 5% (质量分数) F2604 的 F2604/AP 复合物为例,取 50 mg F2604 溶于 70 mL 丙酮,充分溶解后,加入 950 mg AP 制备混合溶液。混合溶液通过注射器进行静电喷雾,调节注射流量为 1 mL/h,高压直流电源输出电压为 19 kV,平口针头与铝箔距离为 10 cm。复合物制备过程如图 1 所示,喷雾结束后收集铝箔表面样品。

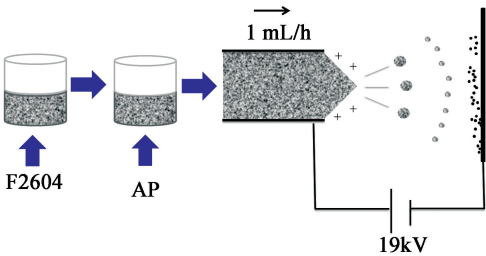


图 1 制备过程示意图

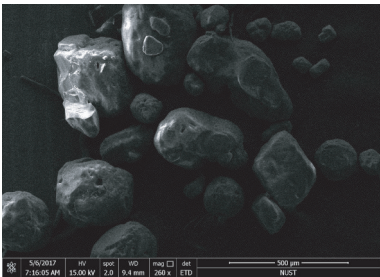
Fig. 1 Preparation process

2 结果与讨论

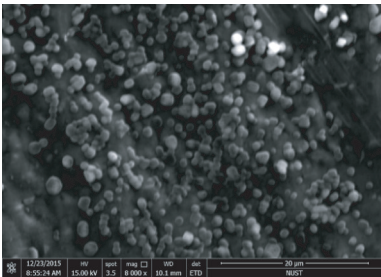
2.1 SEM 结果分析

不同配比的 F2604/AP 复合物扫描电镜 (SEM) 照片如图 2 所示。

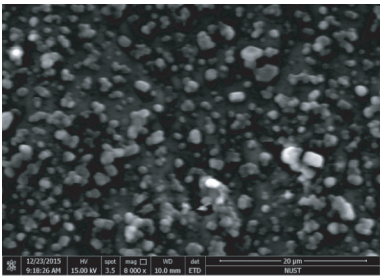
图 2(b) ~ 图 2(d) 分别为不同 F2604 质量分数



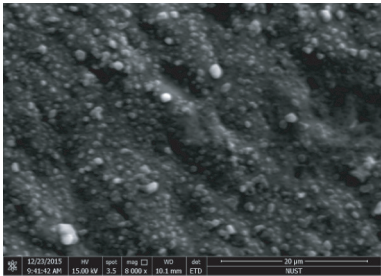
(a) AP



(b) 1% (质量分数) F2604/AP



(c) 3% (质量分数) F2604/AP



(d) 5% (质量分数) F2604/AP

图 2 SEM 测试结果

Fig. 2 SEM results

复合物的 SEM 图像,可以看出,复合物颗粒大小均一,形貌规整,粒径在 1~2 μm 左右。图 2(a)为原 料 AP,粒径在 200 μm 左右,远远大于复合物颗粒尺 寸。这说明静电喷雾法可以有效地降低复合物尺 寸,实现复合含能材料的超细化。AP 颗粒为不规则 的几何体,而复合物表面相对平滑,这也说明了 F2604 可以很好地包覆 AP。

2.2 FTIR 结果分析

对含 5% (质量分数) F2604 的 AP 复合物进行 红外光谱(FTIR)分析,结果如图 3 和表 1 所示。

由图3和表1可以看出,5% (质量分数) F2604/AP 红外吸收谱图包含了 F2604 和 AP 的相关官能团

表 1 主要红外吸收峰

Tab.1 Main peaks of infrared absorption

吸收峰位置/cm ⁻¹	所属基团
3 274	N—H 的伸缩振动
2 921,2 747	F2604 特征吸收峰
1 410	N—H 的弯曲振动
1 038	ClO ₄ ⁻ 的吸收峰
619	O—H 的弯曲振动

的特征吸收峰,这也说明静电喷雾法所制备的 F2604/AP 复合物具有较好的纯度。而且,由于 F2604 的加入,复合物中 ClO₄⁻ 的特征吸收峰(1 038 cm⁻¹)相对于 AP 原料发生了红移。

2.3 DSC 结果分析

为表征不同样品热稳定性,进行 DSC 测试, AP 及其复合物在 10 ℃/min 的升温速率条件下的 差示扫描量热(DSC)曲线如图 4 所示。具体的 DSC 测试结果见表 2。

由图4可以看出,AP原料的DSC曲线主要有3 个峰,其中,吸热峰为AP晶型转换,两个放热峰分 别为AP的低温分解和高温分解。1% (质量分数) F2604/AP与3% (质量分数) F2604/AP复合物的 DSC曲线上有两个放热峰,与AP原料一致,但是第

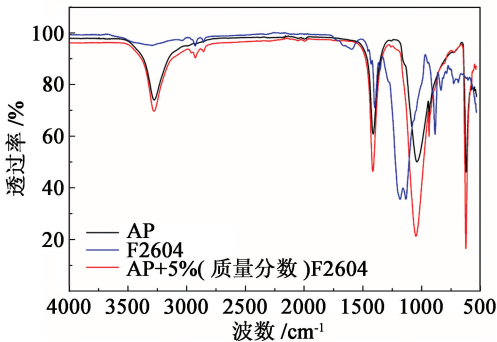
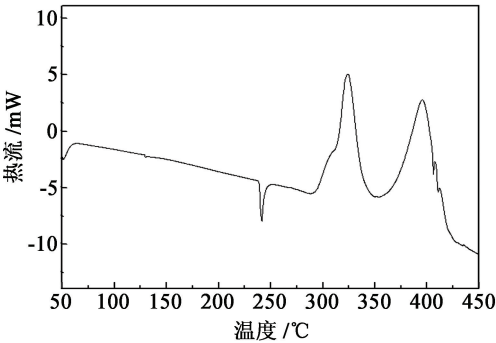
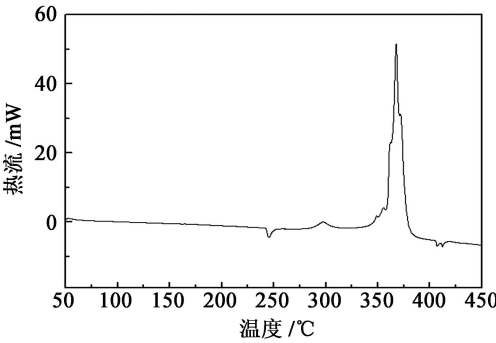


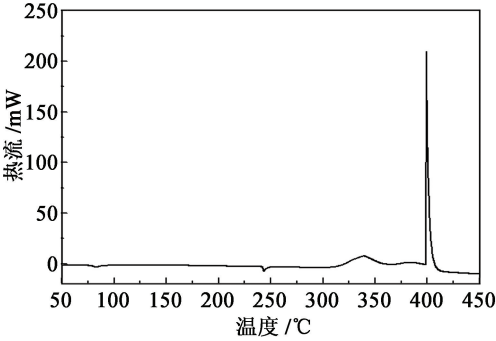
图 3 红外测试结果
Fig.3 FTIR results



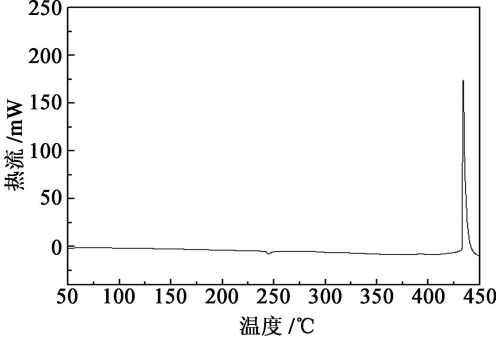
(a) AP



(b) 1% (质量分数) F2604/AP



(c) 3% (质量分数) F2604/AP



(d) 5% (质量分数) F2604/AP

图 4 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves

表 2 DSC 测试结果
Tab. 2 DSC results

样品	升温速率/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	质量/ mg	吸热峰 温度/ $^{\circ}\text{C}$	放热峰 温度 I/ $^{\circ}\text{C}$	放热峰 温度 II/ $^{\circ}\text{C}$
AP	10	0.94	241.67	324.64	396.35
1% (质量分数) F2604/AP	10	0.99	245.00	297.33	370.94
3% (质量分数) F2604/AP	10	1.00	243.17	338.50	411.47
5% (质量分数) F2604/AP	10	1.00	244.33	—	445.69

一个峰较弱,放热反应主要集中在高温分解过程。5% (质量分数) F2604/AP 复合物的 DSC 曲线上仅有一个放热峰,只有高温分解过程。一方面,复合物尺寸远远小于 AP 原料,复合物粒径越小,比表面积越大,越容易吸附有大量的 NH_3 和 HClO_4 气体,越有利于高温分解反应^[11];另一方面,F2604 本身对 AP 的分解有一定影响。

由表 2 DSC 测试结果可知,复合颗粒热分解温度相对于 AP 原料有一定的提高,且随着 F2604 增加,温度升高。

2.4 机械感度结果分析

复合物摩擦感度和撞击感度分别采用 MGY-1 型摆式摩擦感度仪和 HGZ 型撞击感度仪进行检测。撞击感度所采用的测试方法为 GJB772A—97 601.1 爆炸概率法,具体测试条件为:2 kg 落锤,(30±1) mg 药量,25 发一组,共两组。摩擦感度所采用的测试方法为 GJB772A—97 602.11 爆炸概率法,具体测试条件为:1.5 kg 摆锤,(20±1) mg 药量,90°摆角,3.92 MPa 表压,25 发一组,共两组。检测结果如图 5 所示。

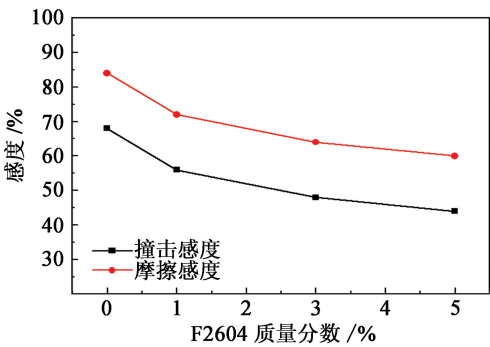


图 5 机械感度测试结果

Fig. 5 Results of mechanical sensitivity tests

由图 5 可知,F2604/AP 复合颗粒的机械感度随 F2604 含量的增加而降低,并小于 AP 原料的机械感度。在 F2604 质量分数为 5% 时,复合物机械感度最低,摩擦感度和撞击感度分别为 60% 和 44%。这也说明 F2604 对于 AP 具有较好的钝感效应。

3 结论

分别以 F2604 为包覆剂,通过静电喷雾技术制得了超细 AP 复合含能材料颗粒,并进行一系列性能检测分析,得到结论:

- 1) 由静电喷雾技术所制备的 F2604/AP 复合含能材料颗粒尺寸小、分布均匀、包覆效果良好。
- 2) 与 AP 相比,由静电喷雾技术所制备的超细复合含能材料样品颗粒的放热峰温度延后,包覆剂提高了热分解温度,有利于其热稳定性。
- 3) F2604/AP 复合颗粒的机械感度随 F2604 含量的增加而降低。

参 考 文 献

[1] 邓重清,党永战,张亚俊,等. 高氯酸铵复合物研究概况[J]. 化学推进剂与高分子材料,2013, 11(3): 5-8, 14.
DENG C Q, DANG Y Z, ZHANG Y J, et al. Research situation of ammonium perchlorate composites[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(3): 5-8,14.

[2] 南海,郭昕,孙培培,等. 包覆材料对高氯酸铵 (AP) 药粉撞击感度影响[J]. 火工品, 2013(6): 39-41.
NAN H, GUO X, SUN P P, et al. The influence of coating material on the impact sensitivity of AP powder[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2013(6): 39-41.

[3] 施金秋,邓国栋,朱陈森,等. 降低超细高氯酸铵感度的方法研究[J]. 爆破器材, 2014, 43(3): 9-13.
SHI J Q, DENG G D, ZHU C S, et al. Study on the method of reducing the sensitivity of ammonium perchlorate superfine powder[J]. Explosive Materials, 2014, 43 (3): 9-13.

[4] 李玉斌,黄辉,潘丽萍,等. 高氯酸铵的包覆降感与应用研究[J]. 含能材料,2014,22(6):792-797.
LI Y B, HUANG H, PAN L P, et al. Desensitizing technology of AP by coating and its application[J]. Chinese

- [5] Journal of Energetic Materials, 2014,22(6):792-797.
 - [5] 裴浩. 超细高氯酸铵表面包覆及其性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2013.
PEI H. Study on the surface coating and properties of superfine ammonium perchlorate [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
 - [6] 胡俊. 超细高氯酸铵复合改性及性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2014.
HU J. Study on the compound modification and performance of superfine ammonium perchlorate[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
 - [7] WANG H Y, JIAN G Q, YAN S, et al. Electro spray formation of gelled nano-aluminum microspheres with superior reactivity[J]. Applied Material & Interfaces, 2013, 5(15): 6797-6801.
 - [8] 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.
 - [9] 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 energetic micro-/nano-particle and its explosion and combustion performance[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2015.
 - [10] HAN Z W, WANG D, WANG H Y, et al. Electro spray formation of RDX/ceria mixture and its thermal decomposition performance[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(1):1-7.
 - [11] 樊学忠,李吉祯,付小龙,等. 不同粒度高氯酸铵的热分解研究[J]. 化学学报,2009,67(1):39-44.
FAN X Z, LI J Z, FU X L, et al. Thermal decompositions of ammonium perchlorate of various granularities [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(1):39-44.

(上接第20页)

 - HUANG L Y, CAO W G, XU S, et al. Experimental research on minimum ignition energy of lycopodium[J]. Explosive Materials, 2012,41(5):9-11,16.
 - [6] American Society for Testing Material. Standard test method for minimum ignition energy of a dust cloud in air: E2019 [S]. Pennsylvania: Standards Press of America, 2002.
 - [7] 李莉,张赛,何强,等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索,2015,34(8):41-45.
LI L, ZHANG S, HE Q, et al. Application of response surface methodology in experiment design and optimization [J]. Research and Exploration in Laboratory, 2015, 34(8):41-45.
 - [8] 姚笛,马萍,王颖,等. 响应面法优化玉米芯中木聚糖的提取工艺[J]. 食品科学,2011,32(8):111-115.
YAO D, MA P, WANG Y, et al. Optimization of extraction process for xylan from corncob by response surface methodology[J]. Food Science, 2011, 32(8):111-115.
 - [9] 樊月,秦芳玲,王倩,等. 响应面法优化硫酸盐还原菌培养条件[J]. 油田化学,2015,32(3):406-410.
FAN Y, QIN F L, WANG Q, et al. Optimization of culture conditions for sulfate-reducing bacteria by response surface methodology [J]. Oilfield Chemistry, 2015, 32(3):406-410.
 - [10] 张树林,翁建男,陈思文,等. 响应面法优化酵母菌处理餐饮废水[J]. 环境工程学报,2015,9(7):3141-3146.
ZHANG S L, WENG J N, CHEN S W, et al. Optimizing conditions for treatment of restaurant wastewater by yeasts using response surface methodology [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(7):3141-3146.
 - [11] BUAH W K, CUNLIFFE A M, WILLIAMS P T. Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2007, 85(5):450-457.
 - [12] CHEN W, WANG W P, ZHANG H S, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of water-soluble polysaccharides from *Boletus edulis* mycelia using response surface methodology [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1):614-619.
 - [13] FAN T, HU J G, FU L D, et al. Optimization of enzymolysis-ultrasonic assisted extraction of polysaccharides from *Momordica charantia* L. by response surface methodology [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115:701-706.
 - [14] LI J, AN T, LIU N, et al. Optimization of the extraction of apple polyphenols by response surface-microwave methodology [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6:2029-2035.
 - [15] DUFAUD O, TRAORÉ M, PERRIN L, et al. Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2010, 23(2):226-236.
 - [16] AMYOTTE P R, CLONEY C T, KHAN F I, et al. Dust explosion risk moderation for flocculent dusts [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2012, 25(5):862-869.