

文章编号: 1006-9941(2009)06-0689-05

溶胶-凝胶法制备 RDX/SiO₂ 传爆药薄膜技术研究

姜夏冰¹, 梁逸群², 张景林², 陈建申³

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081;

2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051;

3. 山西江阳化工有限公司, 山西 太原 030041)

摘要:通过在二氧化硅(SiO₂)溶胶向凝胶转变过程中,依次加入黑索今(RDX)的丙酮-*N,N*-二甲基酰胺(DMF)混合溶液和氟橡胶(FPM₂₆₀₂)的乙酸乙酯溶液,采用提拉法和手工旋转涂抹法制备了白色半透明状质量分数为 80% 的 RDX/SiO₂ 传爆药薄膜。结果表明,当正硅酸乙酯(TEOS)和乙醇摩尔比为 1:4 时,随醇水摩尔比的适当减小,膜的韧性降低并且成膜后 RDX 粒径变小;溶胶在 60 °C 陈化时,随陈化时间增加,溶胶粘度由 3 Pa·s 增至凝胶点时的 13 Pa·s,此时涂膜,所得薄膜表面平整。扫描电镜表明,在薄膜内部,300~500 nm 的球状 SiO₂ 黏附在 RDX 表面,形成 3~5 μm 且呈块状的 RDX/SiO₂ 复合膜单元,是一种新型的膜状传爆药。

关键词:应用化学;溶胶凝胶法;黑索今;凝胶点;传爆药薄膜

中图分类号: TJ55; O648

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.012

1 引 言

炸药的超细化是当今材料科学领域的一个热点,与常规粉体炸药相比,亚微米级炸药具有感度选择性和爆轰成长期短并且更完全,同时还具备高安全性和可靠性^[1]。为满足微小型火工元件对钝感高能、安全可靠火工药剂的需求,迫切要求研究超细化炸药的制备工艺和机理,而溶胶-凝胶法以其工艺简单、成本较低、组分易控等优点^[2],为制备超细复合含能材料提供了一个新的途径,美国 Livermore 国家实验室用溶胶-凝胶工艺设计和制备了多种纳米含能复合材料^[3]。在溶胶-凝胶工艺中最常用的是溶液结晶法^[4],当硅凝胶基体与炸药精密混合后,撞击感度显著降低;Tillotson^[5]等人用溶胶-凝胶法制备出质量分数为 80% 的 RDX/SiO₂ 造型粉,并用于雷管装药;池钰^[6]按一定的比例将水、RDX 的丙酮饱和溶液以及适量的氟硼酸加入到硅酸甲酯的丙酮溶液中,形成溶胶凝胶,采用超临界 CO₂ 干燥制备了含 RDX 为 80%、粒径为 40~50 nm 的 RDX/SiO₂ 复合含能材料。

目前溶胶-凝胶法制备的大多是粉体材料,而关于含能材料复合膜的报道却很少,王晓丽^[7]用物理气相沉积法(PVD)制备出钝化 RDX 薄膜;Omkar A.

Nafday^[8]用 DPN 技术将 HMX 和 PETN 旋涂成纳米薄膜,但是气相蒸发沉积法使用真空蒸发器等专用设备,结构复杂,并且所得薄膜的能量输出主要取决于单质炸药的特性。而溶胶-凝胶法成膜均匀性好,与衬底附着力强,易于分子级掺杂,可精确控制掺杂水平等优点^[9],郁卫飞^[10]用溶胶-凝胶法制备纳米 RDX/RF 薄膜,为溶胶-凝胶法制备含能材料薄膜提供了新途径,笔者在此基础上,采用溶胶-凝胶法制备出 80% RDX/SiO₂ 传爆药薄膜。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

黑索今, E 级, 甘肃银光化工集团; 正硅酸乙酯(TEOS), 分析纯, 符合津 Q/HG3-529-99, 天津市大茂化学试剂厂; 丙酮, 分析纯, 符合 GB/T686-1989, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 乙醇(EtOH), 分析纯, 符合 GB/T678-2002, 天津市东丽区天大化学试剂厂; 氟橡胶(FPM₂₆₀₂), 天津升华实业公司; 乙酸乙酯, 分析纯, 符合 GB/T12589-1990, 天津市北辰方正试剂厂; 纯水(自制); 盐酸、氨水, 太原宏达试剂有限公司。DT-100A 单盘分析天平, 北京光学设备有限责任公司; DGSY-II 电热恒温水浴箱, 上海医疗器械仪表厂; XP-800C 型偏光显微镜, 上海蔡康光学仪器厂; S-4700 型冷场扫描电镜, 日本日立公司。

2.2 制备 SiO₂ 溶胶-凝胶体系

按摩尔比 TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 4, 配制溶

收稿日期: 2008-12-10; 修回日期: 2009-04-10

作者简介: 姜夏冰(1983-), 男, 博士研究生, 研究方向为新型火工药剂技术。

胶反应体系,待反应一段时间后,加入溶有一定量 FPM_{2602} 的乙酸乙酯,搅拌使其完全混合,倒入锥形瓶中密封,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴恒温搅拌 2 h 使之充分混合,加入少量盐酸后搅拌 3 h,使 TEOS 在 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 条件下水解 3 d 后,然后滴加适量稀氨水 ($\text{pH} = 10$),调节体系 pH 值在 $9 \sim 10$ 之间,保证硅溶胶缩聚胶链,置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下密封陈化 5 d,即达到胶凝点。

2.3 制备 RDX/SiO₂ 膜

向达到胶凝点的 SiO₂ 溶胶,加入一定量的 RDX 丙酮-*N,N*-二甲基酰胺混合溶液,待均匀混合后时,再加入一定量的 FPM_{2602} 乙酸乙酯溶液,搅拌使其均匀混合,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下陈化至涂膜的粘度,缓慢在胶液中提拉玻璃基片成膜,也可将胶液涂在玻璃皿表层,手工旋涂成膜,冷冻干燥即得到含量 80% RDX 的 RDX/SiO₂ 薄膜。

3 结果讨论

3.1 形貌表征

旋涂法和提拉法制备出的 RDX/SiO₂ 膜,分别如图 1 所示。

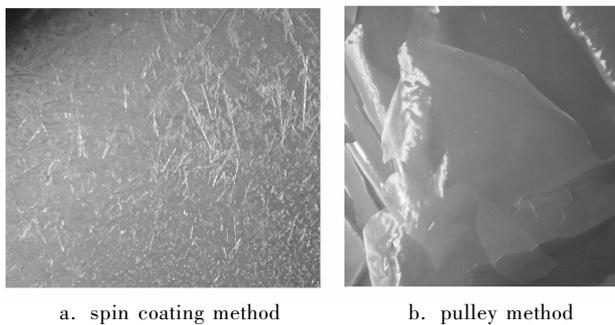


图 1 RDX/SiO₂ 膜数码照片

Fig. 1 The photographs of RDX/SiO₂ membrane by two method

从图 1a 旋涂成膜的外观来看,膜呈白色半透明状,厚度在几十个微米,表面平整,有一定韧性,而图 1b 提拉成膜呈白色透明状,厚度在 $100 \sim 200\ \mu\text{m}$ 不等,易卷曲且脆裂。可知旋涂法制膜比提拉法均匀,为进一步观测膜内部结构,对旋涂法成膜的 RDX/SiO₂ 薄膜扫描电镜,分别如图 2、图 3 所示,图 2 为添加 3% FPM_{2602} 的 80% RDX/SiO₂ 旋涂成膜扫描电镜照片,照片中显示 RDX 近似呈球形,粒径大多在 $1 \sim 3\ \mu\text{m}$,表面包覆一层亮的 SiO₂, FPM_{2602} 将 RDX/SiO₂ 粘结在一起。图 3 为图 2 中局部亮区域扫描电镜,其中 RDX 和 SiO₂ 已粘合在一起呈块状,大约 $300 \sim 500\ \text{nm}$ 的球状 SiO₂ 黏附在 RDX 表面,形成 $3 \sim 5\ \mu\text{m}$ 且呈块状的/

SiO₂ 复合膜单元,而由于 RDX 含量高, FPM_{2602} 除加固 SiO₂ 干凝胶网格外,还作为成膜剂将部分散落的 RDX 粘合在一起, RDX 直接从溶剂中结晶出来,在溶剂蒸发过程中膜内避免不了出现空隙,为有效阻止膜开裂,仍需对制膜工艺进行优化。

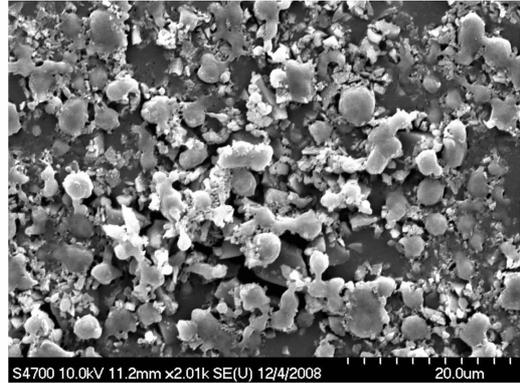


图 2 添加 3% FPM_{2602} 的 RDX/SiO₂ 旋涂成膜扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photograph of RDX/SiO₂ membrane with 3% FPM_{2602} prepared by spin coating method

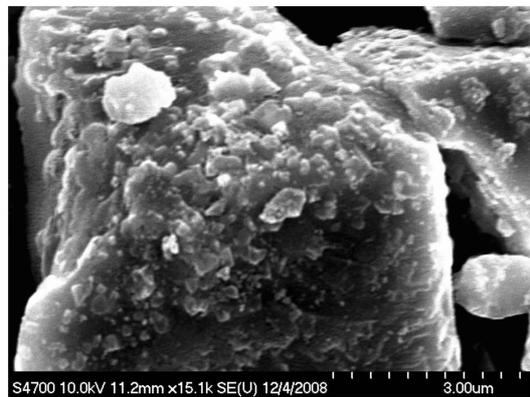


图 3 旋涂法制备 RDX/SiO₂ 膜局部扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photograph for RDX/SiO₂ membrane prepared by spin coating method

3.2 醇水摩尔比及 pH 值对凝胶时间和成膜质量的影响

本实验按摩尔比 $\text{TEOS} : \text{EtOH} = 1 : 4$, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在不同的醇水摩尔比及 pH 值条件下制备 SiO₂ 溶胶,其达到凝胶点时间如表 1 所示。本实验在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时研究 TEOS 水解缩聚过程,发现水的加入量和体系 pH 值是影响凝胶时间的重要参数。

从表 1 可看出,凝胶时间随溶胶 pH 值的增加而减小,体系的 pH 值大于 11 时,凝胶太快,凝胶膜结构疏松,因为 SiO₂ 溶胶在 $\text{pH} = 9.5$ 条件下以 $(\text{SiO}_2)_n \cdot m(\text{OH}^-)$ 胶粒形式存在,适当降低 pH 值可增加其成膜性^[11],但

降低过多时会使部分 $(\text{SiO}_2)_n \cdot m(\text{OH}^-)$ 胶粒与局部的 H^+ 结合成 $(\text{SiO}_2)_n \cdot m\text{H}^+$, 造成 $(\text{SiO}_2)_{2n}$ 聚合物沉淀, 而随着 pH 值降低, SiO_2 胶粒溶解度增加, 同时粒子表面电荷增加, 使团聚和凝胶化过程推延。因此, 在 SiO_2 溶胶体系 pH 值控制在 9~10 为宜。

在调节体系 pH 值同时, 向溶胶体系加水量也是影响成膜的重要因素。适当增加水量可以使溶胶中产生足够的水解产物, 从而得到聚合物胶体, 获得较好的成膜性, 王剑华^[12]认为要制备均匀的 SiO_2 薄膜, 硅水摩尔比宜为 1 : (7~10), 而黄剑锋^[13]认为硅水摩尔比在 1 : (10~20) 时, 制备 SiO_2 薄膜不开裂。实验在 pH=9, 调节 TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10 (摩尔比), 并制备出 SiO_2 薄膜 (50 °C 干燥), 扫描电镜如图 4 所示。

表 1 SiO_2 溶胶的制备条件及凝胶时间

Table 1 Preparation conditions of silica sol

sample	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
molar ratio(EtOH : H ₂ O)	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 2.5
pH value	2	4	7	9	11
gelatinization time/day	14	12	10	6	3



图 4 SiO_2 薄膜扫描电镜

Fig. 4 The SEM photograph of SiO_2 membrane

图 4 中 SiO_2 表面平整, 粘附少量 SiO_2 碎片, 可能是干燥过程中少部分开裂所致, 从右下角裂纹可看出膜厚度在 1~2 μm , 可作为制备 RDX/ SiO_2 膜的基础。

3.3 溶胶陈化时间对成膜影响

随着 TEOS 的水解缩合, 胶体颗粒和缩合的 SiO_2 类物质就会随时间逐渐联结成三维网格结构, 而网格结构主要取决于粒子大小和胶凝前的胶链程度, 在胶凝时, 体系黏度迅速增加。实验中研究了 TEOS : EtOH : H₂O = 1 : 4 : 10, pH=9, 在 60 °C 和 20 °C 下,

SiO_2 溶胶体系粘度随陈化时间变化关系, 如图 5 所示。

由图 5 可知, 温度对溶胶胶凝时间影响显著, 60 °C 时, 待 SiO_2 溶胶陈化 5 d 即达到凝胶点, 此时向体系中加入 RDX 的丙酮和 DMF 混合溶液, 搅拌混合均匀后陈化, 待体系粘度在 9~15 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 由于 RDX 含量高, 为提高成膜性, 在旋涂制膜之前需要加入少量粘结剂和控制干燥的添加剂。

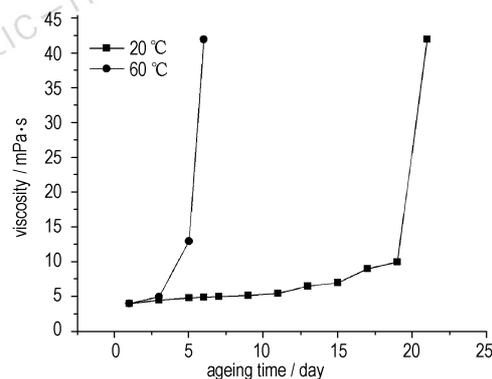


图 5 SiO_2 溶胶粘度随陈化时间变化曲线

Fig. 5 Curve of viscosity of silica sol vs aging time

3.4 加入粘结剂及干燥方式对成膜的影响

为增加成膜韧性及强度, 需要加入微量的粘结剂, 本实验向溶胶中加入最终成膜质量 3% 的 FPM₂₆₀₂ 可以增加凝胶的粘度。在 SiO_2 的凝胶时, 向凝胶中滴加 RDX 的丙酮溶液, RDX 溶液将渗透到凝胶的网孔内, 与网孔内非溶剂 (水) 接触, 即发生溶剂-非溶剂的重结晶, RDX 在 SiO_2 凝胶网格内结晶出来, FPM₂₆₀₂ 起到加固凝胶网格强度的作用, 有效阻止凝胶膜的开裂。DMF 溶液作为控制干燥的添加剂, 也可以减少干燥过程中凝胶破裂, 同时又是 RDX 的优良溶剂 (60 °C 溶解度为 33.3 g/100 g)^[14]。一般认为 DMF 阻开裂机理, 是 DMF 能抑制 TEOS 的水解速率同时提高缩聚速率, 另外 DMF 增大了凝胶孔径尺寸且使其尺寸分布均匀, 大大降低了凝胶干燥时不均匀的毛细管张力, 从而提高 SiO_2 溶胶成膜性^[15]。

凝胶干燥时, 由于其结构中含有大量结合水, 干燥过程中要注意升温速率和环境湿度, 升温速率太快容易致使膜开裂, 同时保证环境相对湿度宜在 40%~65%, 超过 65% 又出现裂纹现象^[16], 可能是相对湿度较大时, 膜层局部区域在水汽的冲击下销溶, 在该处的应力集中产生裂纹铺展。由于 80% RDX/ SiO_2 作为一种含能材料, 只能采用在低于 100 °C 进行干燥, 在常温和冷冻干燥条件下制得 80% RDX/ SiO_2 膜扫描电镜如

图6和图7所示。

图6中在室温下,随膜内溶剂的不断减少,凝胶孔结构也会逐渐坍塌,RDX根本不受 SiO_2 凝胶网络的限制,直接从溶剂中结晶,晶形极不规则,颗粒极不均匀,并且空隙率大,仅是RDX和 SiO_2 的机械掺杂。图7中,在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 低温下,膜内溶剂凝固成固态,在真空条件下,饱和蒸汽压极低,溶剂直接从固相升华至气相,保持 SiO_2 凝胶网络的完整性,限制了RDX的晶形和粒径,图中近似球形大颗粒为RDX,其尺寸在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 左右,原因是冷凝干燥过程中凝胶冷却到溶剂的正常熔点之下,溶剂结晶,晶核生成于凝胶表面,孔内液体会流向晶核,凝胶内就形成与蒸发干燥相似的流动,并因此产生形似的应力,导致凝胶孔结构破坏,另外,孔内液体结晶排斥溶胶网格,导致凝胶网格断裂,凝胶结构坍塌。

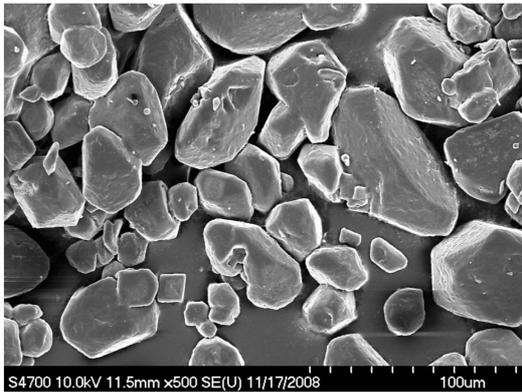


图6 常温干燥条件下制得RDX/ SiO_2 膜的扫描电镜图

Fig. 6 The SEM photograph of RDX/ SiO_2 membrane acquired by drying at room temperature

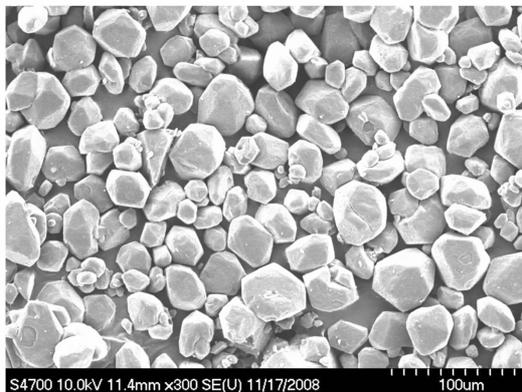


图7 冷冻干燥条件下制得RDX/ SiO_2 膜的扫描电镜图

Fig. 7 The SEM photograph of RDX/ SiO_2 membrane acquired by freeze drying at $-50\text{ }^\circ\text{C}$

4 结论

基于溶胶—凝胶制膜原理,采用手工旋涂法制得80% RDX/ SiO_2 传爆药薄膜,膜呈白色半透明状,厚度在几十个微米,表面平整,有一定韧性。扫描电镜表明,RDX近似呈球形,粒径大多在 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$,表面包覆一层亮的 SiO_2 ,FPM₂₆₀₂将RDX/ SiO_2 粘结在一起构成复合膜。

制膜保证在 SiO_2 溶胶的凝胶点时,加入RDX的丙酮-DMF混合溶液,DMF既作为溶剂又作为阻止膜开裂的添加剂。作为膜主体的RDX,其溶液加入 SiO_2 溶胶-溶胶相变体系后,RDX是否能在 SiO_2 凝胶模板内实现可控沉积仍需进一步研究。

涂膜后的干燥方式直接影响成膜性,控制缓和的干燥条件可有效阻止膜开裂,使用冷冻干燥和超临界干燥为减少开裂提供了新途径。

致谢:中北大学杨继华为样品提供扫描电镜技术支持。

参考文献:

- [1] 张景林,吕春玲,王晶禹,等. 亚微米炸药的感受度选择性[J]. 爆炸与冲击,2004,24(1): 59-62.
ZHANG Jing-lin, Lü Chun-ling, WANG Jing-yu, et al. Selectivity of sensitivity of the sub-micron explosive [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(1): 59-62.
- [2] 李宁,卢迪芬,陈森凤. 溶胶-凝胶法制备薄膜的研究进展[J]. 玻璃与搪瓷,2004,32(6): 50-55.
LI Ning, LU Di-fen, CHEN Sen-feng. Development in preparation of thin films by sol-gel method [J]. *Glass & Enamel*, 2004, 32(6): 50-55.
- [3] Randy Simpson. Nano-scale chemistry yields better explosive [R]. *Science & Technology Review*, 2000.
- [4] 池钰,黄辉,李金山. 溶胶-凝胶法制备纳米含能复合材料的研究进展[J]. 火工品,2006(2): 46-50.
CHI Yu, HUANG Hui, LI Jin-shan. Progress in preparation of energetic nano-composites by sol-gel method [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006(2): 46-50.
- [5] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using sol-gel methodologies [J]. *Non-Cryst Solids*, 2002, 285(1-3): 338-345.
- [6] 池钰,黄辉,李金山,等. 溶胶-凝胶法制备RDX/ SiO_2 纳米复合含能材料[J]. 含能材料,2007,15(1): 16-22.
CHI Yu, HUANG Hui, LI Jin-shan, et al. Preparation of RDX/ SiO_2 nano-composite energetic materials by sol-gel method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 16-22.
- [7] 王晓丽,焦清介,李国新,等. 钝化黑索今薄膜及其感度的研究[J]. 火工品,2003(3): 23-26.
WANG Xiao-li, JIAO Qing-jie, LI Guo-xin, et al. Study on desensitizing RDX film and its sensitivity [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2003(2): 23-26.

- [8] Omkar A Nafday, Rajasekar Pitchimani, Brandon L Weeks. Patterning high explosives at the nanoscale[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(5): 376-380.
- [9] 肖宗湖, 张萌, 郭米艳. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜的特性研究[J]. *人工晶体学报*, 2008, 37(4): 1003-1006.
XIAO Zong-hu, ZHANG Meng, GUO Mi-yan. Investigation on zinc oxide thin films prepared by sol-gel progress[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2008, 37(4): 1003-1006.
- [10] 郁卫飞, 黄辉, 张娟, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米 RDX/RF 薄膜技术研究[J]. *含能材料*, 2008, 16(4): 391-394.
YU Wei-fei, HUANG Hui, ZHANG Juan, et al. Study on the preparation technic of nano-sized RDX/RF film by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 391-394.
- [11] 殷明志, 姚熹, 吴小清, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅溶胶和多孔二氧化硅薄膜[J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(6): 766-770.
YIN Ming-zhi, YIAO Xi, WU Xiao-qing, et al. Microporous silica films derived by sol-gel granular silica sol[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2002, 30(6): 766-770.
- [12] 王剑华, 郭玉忠, 刘荣佩. 溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 薄膜的研究[J]. *材料科学与工艺*, 1999, 7(3): 1-5.
WANG Jian-hua, GUO Yu-zhong, LIU Rong-pei. SiO₂ coatings prepared by sol-gel processing[J]. *Materials Science & Technology*, 1999, 7(3): 1-5.
- [13] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 69-74.
HUANG Jian-feng. Principle and technique of sol-gel[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 69-74.
- [14] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 197-198.
OU Yu-xiang. Explosives[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006: 197-198.
- [15] 吴东兵, 刘羽, 牛志睿. 溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 的溶胶粘度性能研究[J]. *陕西科技大学学报*, 2008, 26(2): 53-56.
WU Dong-bing, LIU Yu, NIU Zhi-rui. Study on the viscosity of silica sol for preparing SiO₂ film by sol-gel process[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2008, 26(2): 53-56.
- [16] 方平安, 吴召平. 溶胶-凝胶法制备二氧化硅薄膜的开裂问题研究[J]. *玻璃与搪瓷*, 2000, 28(3): 13-18.
FANG Ping-an, WU Zhao-ping. Study on the cracking of silica films prepared by sol-gel process[J]. *Glass & Enamel*, 2000, 28(3): 13-18.

Preparation of RDX/SiO₂ Booster Membrane by Sol-Gel Method

JIANG Xia-bing¹, LIANG Yi-qun², ZHANG Jing-lin², CHEN Jian-shen³

(1. School of Mechatronics Engineering, Beijing Institute of Technology Beijing 100081, China;

2. Chemical Industry and Ecology School of North University of China, Taiyuan 030051, China;

3. Jiangyang Chemical Industry Limited Company of Shanxi Province, Taiyuan 030041, China)

Abstract: In the process of silica (SiO₂) sol transiting into gel, the definite mixture of acetone, *N,N*-dimethylformamide (DMF) and hexogen (RDX) and the mixture of acetic ester and fluorine rubber (FPM₂₆₀₂) were added sequentially, and the sub-transparent white 80% RDX/SiO₂ booster membranes were obtained by pulley and manual spin coating methods. Results show that when the molar ratio of silicic acid tetrachyl ester (TEOS) to ethanol is 1:4, with the proper decreasing of the molar ratio between ethanol and water, the ductility of membrane and the particle size of RDX decrease. When the sol ages at 60 °C, the viscosity of sol solution increases from 3 Pa·s to 13 Pa·s at gel point with the increasing of aging time, and the membranes acquired by spin coating is thin and smooth. The SEM photographs show that the spheroidal SiO₂ with particle size of 300-500 nm adheres on the surface of RDX and forms a blocklike composite membrane element of RDX/SiO₂ with size of 3-5 μm, which is a new-type booster membrane.

Key words: applied chemistry; sol-gel method; hexogen (RDX); gel point; booster membrane