

文章编号: 1006-9941(2021)04-0300-08

F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的静电纺丝制备及性能

郭凯歌¹, 宋小兰¹, 高小慧¹, 寇勇¹, 王毅²

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 通过静电纺丝工艺制备了氟橡胶/聚叠氮缩水甘油醚/六硝基六氮杂异伍兹烷(F₂₆₀₂/GAP/CL-20)复合纤维, 研究了不同溶液浓度、黏结剂含量、纺丝电压以及注射速率的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)观察其微观形貌, 发现在溶液质量浓度为20%、黏结剂F₂₆₀₂/GAP含量为10%、纺丝电压为14 kV、注射速率为 $5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 制备的F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合纤维呈三维网状结构, 表面均匀且光滑。采用X射线衍射(XRD)分析、红外光谱(IR)分析、差示扫描量热仪(DSC)分析以及机械感度测试分析了F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合纤维以及原料CL-20的性能。静电纺丝后复合纤维中的CL-20晶型由 α 型转变成 β 型, 且静电纺丝过程中CL-20与F₂₆₀₂/GAP未发生化学反应。经静电纺丝后, F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合纤维的表观活化能($374.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)比原料CL-20($178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)提高了 $196.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 热稳定性得到提高。F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合纤维的撞击感度 H_{50} (62.6 cm)比原料CL-20(21.2 cm)提高了41.4 cm, 摩擦感度(52%)比原料CL-20(84%)降低了32%, 降感效果显著。

关键词: 氟橡胶/聚叠氮缩水甘油醚/六硝基六氮杂异伍兹烷(F₂₆₀₂/GAP/CL-20); 静电纺丝; 复合材料

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020221

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种具有笼型多环硝铵结构的化合物, 其密度高达 $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 同时也是目前公认的能够投入使用的能量最高的单质炸药^[1-2]。CL-20自合成以来一直都是含能材料领域的研究热点, 在推进剂以及高能炸药方面具有广阔的应用前景, 但其因感度较高而在实际应用中受到很大限制^[3]。因此, 目前研究重点多为降低CL-20的感度。例如, 叶宝云^[4]等使用聚叠氮缩水甘油醚(GAP)和硝化棉(NC)为复合包覆剂, 采用水悬浮法对CL-20进行表面包覆, 有效地降低了其机械感度。金韶华^[5]等分别采用挤出造粒法、溶液悬浮法和水悬浮法使用氟橡胶对CL-20进行包覆, 发现不同包覆手段得到的包覆

效果也有较大差异。结果显示这几种包覆工艺较为复杂, 制备出的样品较松散, 降感效果有待提高。

相比于以上几种方法, 静电纺丝法操作简单、工艺可控、成本低廉、绿色安全^[6], 且能够连续制备聚合物纳米纤维^[7]。通过静电纺丝技术制备的纳米纤维材料具有小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应等特点^[8-9], 以及优异的热稳定性、力学性能、光电导性能等^[10]。调节静电纺丝过程中的实验参数, 可制备出形貌较好的纳米纤维。目前已有大量研究者利用静电纺丝技术制备出尺寸微小、比表面积大的含能纤维, 为推进剂及高能炸药的发展提供了潜在的价值。Li^[11]通过静电纺丝技术制备了NC/CL-20。但单一的NC作为黏结剂和炸药间的键合作用力较小, 仅是物理吸附作用, 一旦受到外力影响, 黏结剂容易失效而从固体颗粒表面脱离^[4]。Luo^[12]采用静电纺丝法制备了具有优异能量性能的NC/GAP/nano-LLM-105复合纳米纤维, 但SEM测试显示将纳米LLM-105负载到NC/GAP上后, 纤维直径增大且表面粗糙。聚叠氮缩水甘油醚(GAP)因具有正生成热、密度大、氮含量高等优点^[13-14], 是发展钝感推进剂的重要黏结剂之一。然而, 由于GAP分子结构中较大的一 CH_2N_3 侧链的存在, 使其主链承载原

收稿日期: 2020-08-17; 修回日期: 2020-01-27

网络出版日期: 2021-02-08

基金项目: 武器装备预研基金(6140656020201)

作者简介: 郭凯歌(1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事纳米含能材料制备研究。e-mail: guokaige109@163.com

通信联系人: 宋小兰(1977-), 女, 副教授, 主要从事火炸药微纳米化研究。e-mail: songxiaolan00@126.com

引用本文: 郭凯歌, 宋小兰, 高小慧, 等. F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的静电纺丝制备及性能[J]. 含能材料, 2021, 29(4):300-307.

GUO Kai-ge, SONG Xiao-lan, GAO Xiao-hui, et al. Preparation and Properties of F₂₆₀₂/GAP/CL-20 Composite Fiber through Electrospinning Process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4):300-307.

子数少,分子间作用力很小,给配方力学性能的调节带来了极大的难度^[15]。氟橡胶具有优异的耐热性、耐化学腐蚀性、低表面能、低吸湿性和超强的抗氧化特性^[16-17],将氟橡胶与 GAP 共混可改善 GAP 的力学性能。氟橡胶作为黏结剂可降低炸药的感受度,同时它的能量特性还有望提升推进剂体系的能量释放^[18]。

因此,本研究将 GAP 和氟橡胶(F₂₆₀₂)作为黏结剂,通过静电纺丝法与 CL-20 复合制备 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维,并通过溶液浓度及黏度、纺丝电压、注射速率等因素探究静电纺丝工艺对制备 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合含能材料的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),分析纯,北京理工大学;聚叠氮缩水甘油醚(GAP, Mn=4000),分析纯,中国航天科技集团第四研究院第四十二所;2602 型氟橡胶(F₂₆₀₂),分析纯,东莞市宝聚莱塑胶原料有限公司氟材料部;丙酮,分析纯,天津广福化工有限公司。MIRA 3 LMH 扫描电子显微镜(分辨率:1 nm,放大倍数:~100 万倍,加速电压:200~30 kV);Advance D8 X 射线粉末衍射仪(德国布鲁克公司,采用 Cu Ka 靶辐射,管电压为 40 kV,电流为 30 mA);Nicolet 6700 红外光谱仪(美国 Thermo 公司);同步热分析仪(日本岛津公司),升温速率分别为 5, 10, 15 °C·min⁻¹ 和 20 °C·min⁻¹。WL-1 撞击感度仪,参照 GJB772A-97 方法 601.3,落锤质量为 2.5 kg,药量为 35 mg;MGY-1 摩擦感度仪,参照 GJB772A-97 方法 602.1,摆角 90°,压力 3.92 MPa,药量 20 mg。

2.2 实验步骤

称取一定量的 F₂₆₀₂、GAP 和 CL-20 溶于适量丙酮中,均匀搅拌后静置 12 h,待溶质完全溶解得到 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 前驱体溶液。把制备好的 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 前驱体溶液放入注射器中作为供给装置连接电源正极,铝箔纸为接收装置连接负极,调节实验参数,进行纺丝制备 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维。静电纺丝装置示意图如图 1 所示。综合考虑静电纺丝过程中影响因素,制备了 10 种 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合材料,相关条件见表 1。表 1 采取控制变量法,分别对前驱体溶液浓度(5%、10%、20%、30%)、F₂₆₀₂/GAP 在溶剂中的含量(5%、10%、15%)、纺丝电压(8, 14, 22 kV)和注射速率(1×10⁻³, 3×10⁻³, 5×10⁻³ L·h⁻¹)四个影响电纺产

物的因素进行实验。

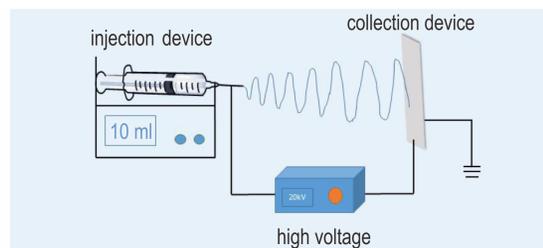


图 1 静电纺丝装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning device

表 1 不同条件下 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合材料制备方案

Table 1 Preparation schemes of F₂₆₀₂/GAP/CL-20 composites under different conditions

samples	precursor solution concentration / %	the ratio of F ₂₆₀₂ /GAP in the solute / %	spinning voltage / kV	injection rate / ×10 ⁻³ L·h ⁻¹
1#	5	10	14	5
2#	10	10	14	5
3#	20	10	14	5
4#	30	10	14	5
5#	20	5	14	5
6#	20	15	14	5
7#	20	10	8	5
8#	20	10	22	5
9#	20	10	14	1
10#	20	10	14	3

3 结果与讨论

3.1 溶液浓度对 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 形貌的影响

由于溶液浓度能影响分子链在溶液中的缠结程度,为探究溶液浓度对 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 形貌的影响,控制其它条件一定,对溶液浓度为 5%、10%、15% 和 20%,即表 1 中电纺产物 1#、2#、3# 和 4# 进行 SEM 测试,结果如图 2 所示。

由图 2a 可以看出,溶液浓度为 5% 时,产物呈无规则、大颗粒形状,部分为微球状,黏结现象严重。这是因为当溶液浓度过低时,丙酮溶剂不能及时挥发而随 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 大量沉积在接收装置上。当溶液浓度增加至 10% 时,如图 2b 所示,电纺产物呈棒状结构,平均直径约 370 nm,微球大量消失,有少量纺锤体存在。溶液浓度为 20% 时,如图 2c 所示,纺锤体消失,产物呈纤维状,表面光滑且均匀。当溶液浓度进一步增至 30% 时(图 2d),产物依然为纤维状,但纤维直

径分布不均匀。这是因为电纺稀溶液时,分子链缺乏足够的缠结,溶液在喷头末端不足以形成射流,从而获得的是聚合物珠粒。随着溶液浓度的增加,分子链缠结程度逐渐提高,产物呈带有珠粒的纤维。当溶液浓度达到一定程度时,产物中珠粒数量急剧减少,形成有一定排列取向的纤维。但溶液浓度过高时,分子链过度缠结,外力拉伸困难,使得制备的纤维粗细不均。由此可见当其它条件一定,溶液浓度为20%时的电纺产物形貌较好,因此制备 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维的溶液浓度选择20%。

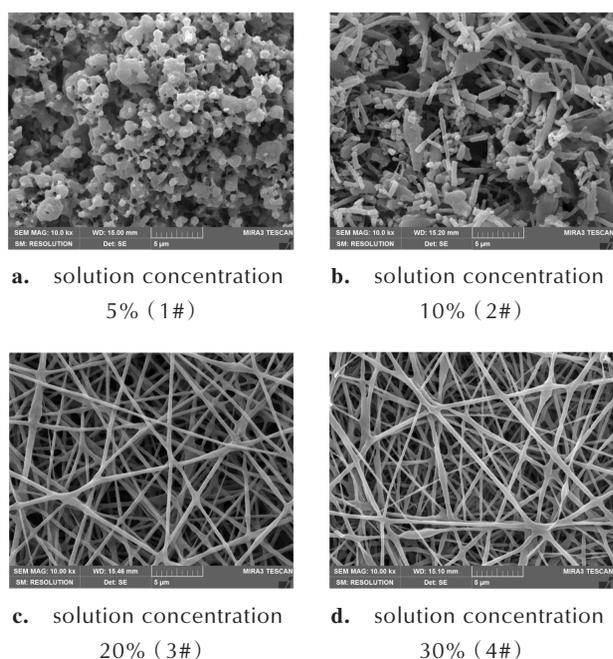


图2 不同溶液浓度条件下的 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 电纺产物的SEM图

Fig. 2 SEM images of electrospun products of $F_{2602}/GAP/CL-20$ with different solution concentration

3.2 F_{2602}/GAP 含量对 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 形貌的影响

F_{2602} 和 GAP 作为黏结剂是影响溶液黏度的主要因素,为探究溶质中 F_{2602}/GAP 含量对 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 形貌的影响,控制其它条件一定,对 F_{2602}/GAP 含量为5%、10%和15%,即表1中电纺产物5#、3#和6#进行SEM测试,结果如图3所示。

图3a是 F_{2602}/GAP 在溶剂中含量为5%时的SEM图,可以看到此时电纺产物呈微球状,粒径多分布在 $0.2\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间。当溶剂中 F_{2602}/GAP 的含量增加到10%时,如图2c所示,电纺产物呈纤维状分布,且表面光滑。当溶剂中 F_{2602}/GAP 的含量提高到15%时,如图3b所示,电纺产物仍呈纤维状,但纤维表面粗糙,排

列较为杂乱,且有较多纤维黏结现象。 F_{2602}/GAP 的含量对溶液黏度具有明显的影响,当 F_{2602}/GAP 含量较低时,溶液黏度较低,使得分子链的缠结程度较低,聚合物溶液射流在静电场中无法抵抗外力拉伸作用,从而发生断裂形成微球。当溶液黏度逐渐增加时,分子链的缠结程度随之提高,当其足以抵抗静电场中的拉伸作用时,电纺产物会形成纤维^[19-20]。但溶液黏度过高时,会因分子链缠结程度过高导致出现纤维黏结现象。由此可见当其它条件一定,溶剂中 F_{2602}/GAP 含量为10%时的电纺产物形貌较好,因此制备 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维时 F_{2602}/GAP 的含量设置为10%。

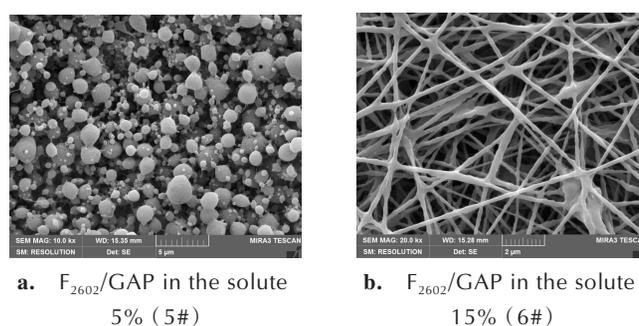


图3 不同 F_{2602}/GAP 含量的 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 电纺产物的SEM图
Fig. 3 SEM images of electrospun products of $F_{2602}/GAP/CL-20$ with different F_{2602}/GAP proportions

3.3 纺丝电压对 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 形貌的影响

为探究纺丝电压对 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 形貌的影响,控制其它条件一定,对纺丝电压为8,14 kV和22kV,即表1中电纺产物7#、3#和8#进行SEM测试,结果如图4所示。

当电压为8 kV时,如图4a所示,由于施加在聚合物溶液上的静电斥力过小,不足以克服其表面张力,因此产物出现少量微球结构,团聚现象严重。图2c和

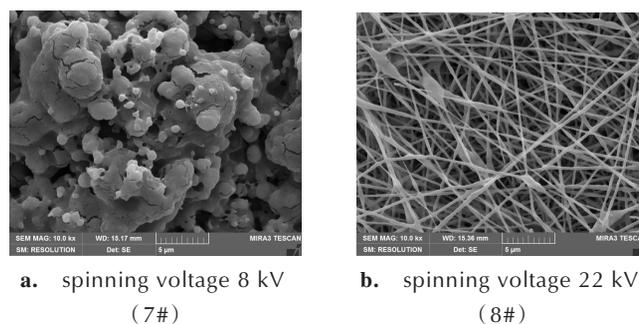


图4 不同纺丝电压条件下的 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 电纺产物的SEM图

Fig. 4 SEM images of electrospun products of $F_{2602}/GAP/CL-20$ with different spinning voltage

图 4b 分别是纺丝电压为 14 kV 和 22 kV 的 SEM 图,其电纺产物均呈纤维网状结构,但平均直径约由 300 nm 减小到 240 nm,且图 2c 中纤维相较图 4b 更加规整、光滑。这是因为当其它条件一定时,电压升高会增加射流表面的电荷密度,射流的鞭动增强,最终导致纤维直径减小。由此可见当其它条件一定,纺丝电压为 14 kV 时的电纺产物形貌较好,因此制备 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的纺丝电压设置为 14 kV。

3.4 注射速率对 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 形貌的影响

为探究注射速率对 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维形貌的影响,控制其它条件一定,对注射速率为 1×10^{-3} 、 3×10^{-3} L·h⁻¹ 和 5×10^{-3} L·h⁻¹,即表 1 中电纺产物 9#、10# 和 3# 进行了 SEM 测试,结果如图 5 所示。

图 5a 是注射速率为 1×10^{-3} L·h⁻¹ 时的 SEM 图,由图 5a 可知电纺产物呈带有珠粒的纤维状;当注射速率升至 3×10^{-3} L·h⁻¹ 时,其 SEM 图如图 5b 所示,产物大部分呈短棒状,有部分黏结现象;当注射速率为 5×10^{-3} L·h⁻¹ 时,如图 2c 所示,可得到光滑均匀的纤维。这是因为注射速率在一定程度上可以决定电纺过程中的可纺溶液量,其大小会影响喷头末端的泰勒锥稳定性。当注射速率太低时,泰勒锥不稳定,增加了射流的不稳定性,使得电纺产物中有较多的珠粒存在,纤维粗细不均且发生断裂,而无法得到光滑均匀的纤维。由此可见当其它条件一定,注射速率为 5×10^{-3} L·h⁻¹ 时的电纺产物形貌较好,因此制备 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的注射速率设置为 5×10^{-3} L·h⁻¹。

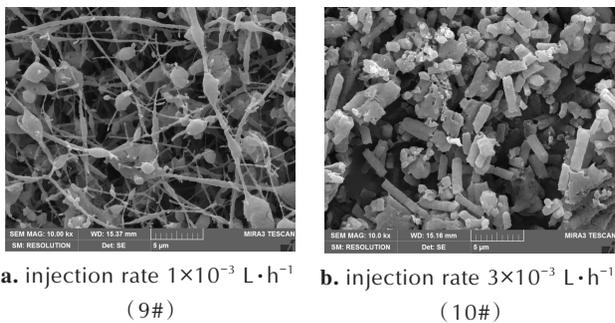


图 5 不同注射速率条件下的 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 电纺产物的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of electrospun products of F₂₆₀₂/GAP/CL-20 with different injection rates

综上所述,当溶液质量浓度为 20%、溶剂中 F₂₆₀₂/GAP 含量为 10%、纺丝电压为 14 kV、注射速率为 5×10^{-3} L·h⁻¹ 时,即电纺产物 3#,得到的 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 电纺产物形貌较好,然后对该样品的粒径分布进行分

析,并将其结构和性能与原料 CL-20 进行对比。

3.5 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的表征与性能分析

3.5.1 形貌分析

图 6 为 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维(电纺产物 3#)的 SEM 图,采用 Nano Measurer 1.2 软件对图 6 中大约 100 个纤维的直径进行统计,得到 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的频度分布曲线与累积分布曲线,分别如图 7a 和图 7b 所示。

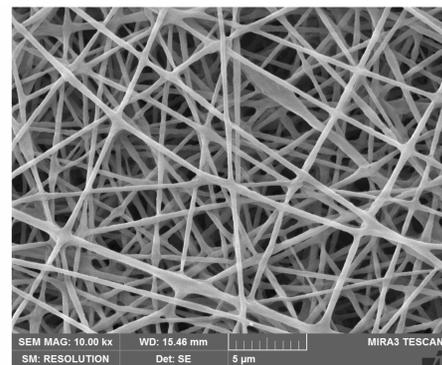


图 6 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的 SEM 图

Fig. 6 SEM image of F₂₆₀₂/GAP/CL-20 composite fiber

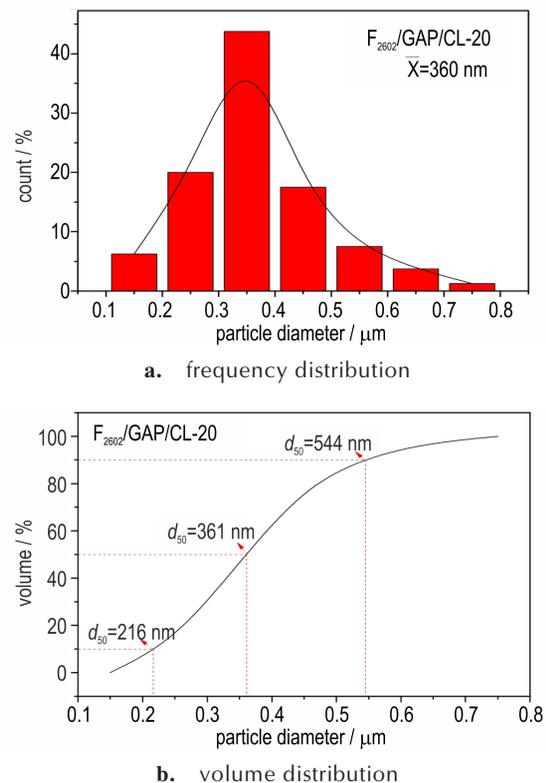


图 7 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的粒径分布图

Fig. 7 Diameter distribution of F₂₆₀₂/GAP/CL-20 composite fiber

从图6可以看到 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维呈三维立体网状结构, 纤维表面光滑, 分布均匀。由图7a可知 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维粒径呈正态分布, 其平均粒径为360 nm, 该值与图7b中的中位粒径($d_{50}=361$ nm)基本一致。

3.5.2 XRD分析

通过XRD探究了 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维和原料CL-20的晶体结构, 结果如图8所示。

由图8可知, $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维的特征峰与原料CL-20的特征峰不一致, 将其分别与不同晶型的CL-20标准卡片进行比较, 发现原料CL-20的特征峰与 ϵ -CL-20标准谱图(PDF#00-050-2045)^[21]一致, $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维的衍射峰与 β -CL-20的标准谱图(PDF#00-052-2432)^[22]一致, 说明静电纺丝后CL-20由 ϵ 型转变为了 β 型。

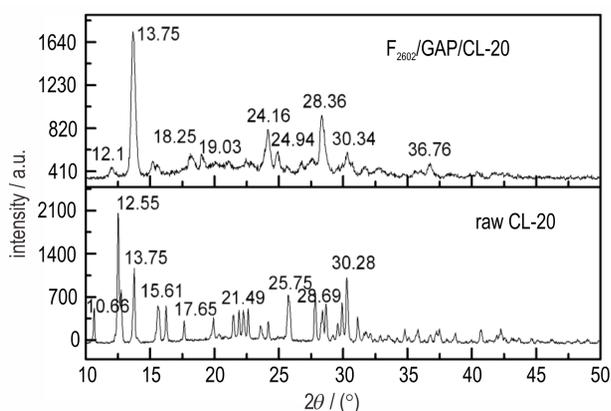


图8 原料CL-20和 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维的XRD图谱
Fig.8 XRD spectra of raw CL-20 and $F_{2602}/GAP/CL-20$ composite fiber

3.5.3 IR分析

为探究组成复合纤维的分子结构之间的相互作用, 采用IR分析静电纺丝前后样品分子结构中包含的基团, 结果如图9所示。

由图9可知, 在 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维中, 位于 3039.11 cm^{-1} 处的吸收峰与原料CL-20中C—H键的伸缩振动峰相对应; 1599.86 cm^{-1} 和 1325.22 cm^{-1} 处出现的吸收峰与原料CL-20中 $-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰相一致; 1269.83 cm^{-1} 处的吸收振动峰与原料CL-20中N—N键的振动峰一致; 位于 1050.38 cm^{-1} 处的衍射峰与CL-20中环的面内弯曲振动峰相对应; 在 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维的IR图谱中出现了位于 2094.83 cm^{-1} 处较强的衍射峰, 在原料CL-20中没有与之对应的峰, 这是GAP中 $-\text{N}_3$ 键的典

型特征峰。与原料CL-20相比, $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维中没有出现新的衍射峰, 即没有产生新的官能团, 这说明在静电纺丝制备 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维时, F_{2602} 、GAP与CL-20之间没有发生化学反应, 没有生成新物质。

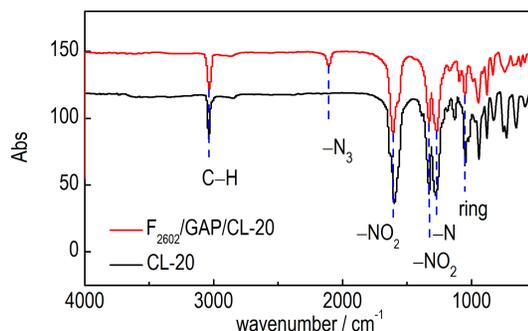


图9 原料CL-20和 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维的IR图谱
Fig.9 IR spectra of raw CL-20 and $F_{2602}/GAP/CL-20$ composite fiber

3.5.4 热分析

为研究 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维的热分解性能, 对静电纺丝前后的样品在不同升温速率下进行DSC测试, DSC曲线如图10所示。

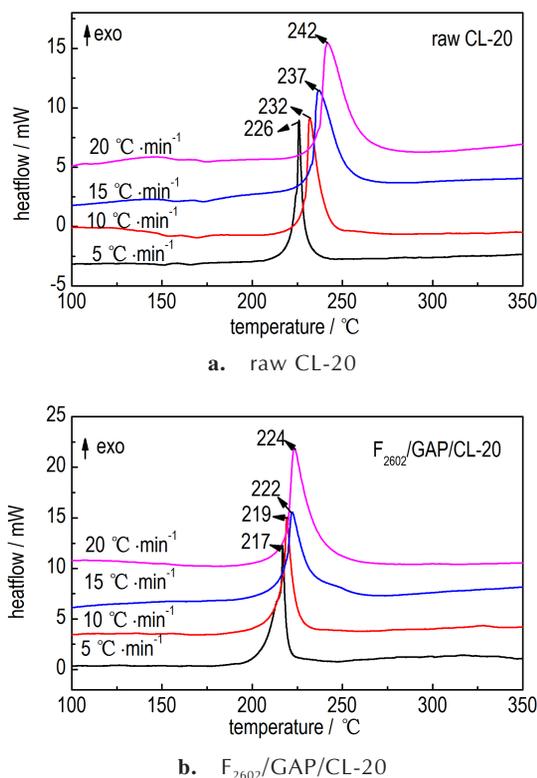


图10 原料CL-20和 $F_{2602}/GAP/CL-20$ 复合纤维的DSC图谱
Fig.10 DSC spectra of raw CL-20 and $F_{2602}/GAP/CL-20$ composite fiber

由图 10 可知, 纺丝前后样品的放热峰值温度均随升温速率的加快而增大, 且 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的峰温提前于原料 CL-20。图 10b 显示 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维只有一个放热峰, 说明 F₂₆₀₂、GAP 和 CL-20 的分解是同时进行的。由此可以看出静电纺丝制备的 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维各组分之间紧密结合, 热分解相互促进。分别采用 Kissinger 法^[23]、Ozawa 法^[24] 和 Starink 法^[25] 计算样品的表观活化能 (E), 三种方法的通用方程如公式 (1)。取三种方法计算的表观活化能平均值, 利用公式 (2)~(4) 得到样品的活化焓 (ΔH^*)、活化自由能 (ΔG^*) 和活化熵 (ΔS^*)。结果如图 11 和表 2 所示。

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^s}\right) = -\frac{BE}{RT_p} + C \quad (1)$$

$$A \exp\left(-\frac{E_k}{RT_p}\right) = \frac{K_B T_p}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT_p}\right) \quad (2)$$

$$\Delta H^* = E_k - RT_p \quad (3)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_p \Delta S^* \quad (4)$$

式中, E 为热分解的表观活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 T_p 为热分解的放热峰温, K 。 ϕ 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 R 为气体常数, $8.314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在 Kissinger 方法中, $s=2, B=1$; 在 Ozawa 方法中, $s=0, B=1.0518$; 在 Starink 方法中, $s=1.8, B=1.0070-1.2\times 10^{-8}E$ 。

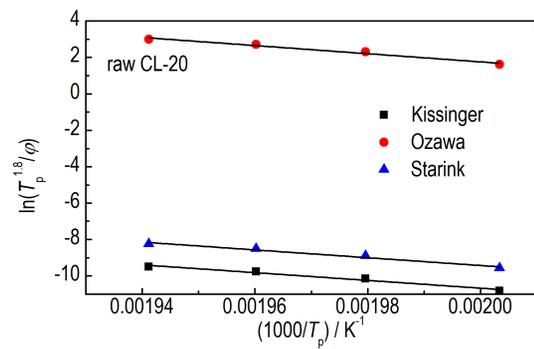
由图 11 可得, 对于原料 CL-20, Kissinger 法、Ozawa 法和 Starink 法三种方法对应的相关系数 R 分别为 0.988、0.989、0.988, 对于 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维, 三种方法对应的相关系数 R 分别为 0.973、0.974、0.973, 说明三种方法计算的结果相差较小, 具有一致性。从表 2 可知, 样品的活化自由能 (ΔG^*) 均为正值, 这表明它们从常态到活化状态需吸收能量, 是非自发进行的。F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的活化熵 (ΔS^*) 远高于原料 CL-20, 意味着 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维从常态被加热到活化态后有更高的自由度, 更易分解成气体。此外, F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的活化焓 (ΔH^*) 和表观活化能 (E) 均高于原料 CL-20, 这说明

表 2 样品的热力学和动力学参数

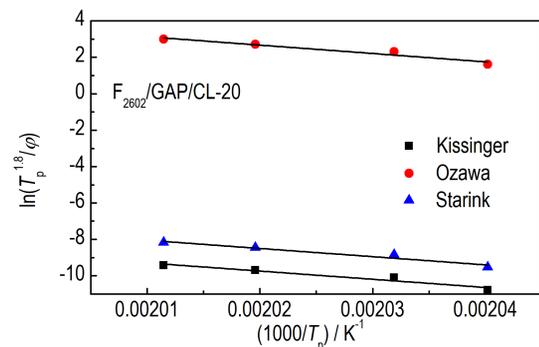
Table 2 Thermodynamics and kinetics derived of samples

samples	T_p / K	thermodynamics			$E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
		$\Delta H^* / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^* / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^* / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Kissinger	Ozawa	Starink
raw CL-20	510.15	172.9	122.4	99.1	177.2	178.0	176.5
F ₂₆₀₂ /GAP/CL-20	495.15	369.4	115.2	513.5	373.5	374.3	362.9

Note: ΔH^* is activation enthalpy; ΔG^* is activation free energy; ΔS^* is activation entropy; E is apparent activation energy.



a. Kinetic plots of raw CL-20



b. Kinetic plots of F₂₆₀₂/GAP/CL-20

图 11 raw CL-20 和 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的动力学直线图

Fig. 11 Kinetic plots of raw CL-20 and F₂₆₀₂/GAP/CL-20 composite fiber

F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合含能纤维加热到过渡态的活化分子需要更多能量。由此可见, F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合含能纤维相比原料 CL-20 具有更高的热稳定性。

3.5.5 感度分析

表 3 中列出了静电纺丝前后样品的撞击感度和摩擦感度。与原料 CL-20 相比, F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维的 H_{50} 增加了 41.4 cm, 摩擦感度 P 降低了 32%, 表明体系中加入 F₂₆₀₂/GAP 后可改善 CL-20 的安全性。这是因为 F₂₆₀₂ 和 GAP 作为钝感黏结剂, 与高感度炸药 CL-20 复合可降低其机械感度, 并且静电纺丝制备的 F₂₆₀₂/GAP/CL-20 复合纤维表面光滑均匀, 在一定程度上改善了 CL-20 由于粒径大且边缘粗糙而感度高的问题。

表3 原料CL-20和F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合纤维的感度测试结果Table 3 Sensitivity test results of raw CL-20 and F₂₆₀₂/GAP/CL-20 composite fiber

samples	H ₅₀ /cm	P/%
raw CL-20	21.2	84
F ₂₆₀₂ /GAP/CL-20	62.6	52

Note: H₅₀ is impact sensitivity; P is friction sensitivity.

4 结论

本研究通过探究溶液浓度、F₂₆₀₂/GAP含量、纺丝电压、注射速率等参数对静电纺丝法制备F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合含能纤维的影响,得到结论如下:

(1)溶液浓度小于20%、F₂₆₀₂/GAP含量小于10%时,分子链缺乏足够的缠结,获得的主要是聚合物微粒;溶液浓度大于20%、F₂₆₀₂/GAP含量大于10%时,制得的复合纤维直径分布不均。

(2)纺丝电压为8 kV时,施加在聚合物溶液上的静电斥力不足以克服其表面张力,产物主要为微球状;纺丝电压为22 kV时,射流更加不稳定,导致制得的纤维表面不均匀。

(3)注射速率小于5×10⁻³ L·h⁻¹时,泰勒锥不稳定,从而射流不稳定性增加,产物中存在大量黏结现象;注射速率为5×10⁻³ L·h⁻¹时,喷头末端的射流较为稳定,可获得分布均匀的纤维。

(4)F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合纤维呈三维立体网状结构,表面光滑均匀,平均粒径320 nm。XRD测试显示,静电纺丝后CL-20的晶型发生了改变,即由ε型转变成β型。

(5)F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合纤维具有较高的表观活化能和活化焓,相比原料CL-20有更高的热稳定性。F₂₆₀₂/GAP/CL-20复合纤维的撞击感度H₅₀为62.6 cm,比原料CL-20高41.4 cm,摩擦感度由84%降低到52%,提升了原料CL-20的安全性能。

参考文献:

- [1] 欧育湘, 孟征, 刘进全. 高密度化合物CL-20的合成和制备工艺进展[J]. 化工进展, 2007, 6: 762-768.
- [2] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) and CL-20-based formulations [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(2):121-132.
- [3] 屈晨曦, 葛忠学, 张敏, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷降感技术研究进展[J]. 化学试剂, 2019, 41(2): 33-37.
- [4] 叶宝云, 王晶禹, 安崇伟, 等. CL-20基复合含能材料的制备及性能[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(2): 199-203.
- [5] 金韶华, 于昭兴, 欧育湘, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷包覆钝感的探索[J]. 含能材料, 2004, 3: 147-150.
- [6] 于法鹏, 秦大可. 静电纺丝制备一维纳米材料研究进展[J]. 现代丝绸科学与技术, 2012, 27(6):245-248.
- [7] 刘雍. 气泡静电纺丝技术及其机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- [8] 夏和生, 王琪. 纳米技术进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(4): 1-6.
- [9] 傅杰财. 静电纺丝中形貌控制及其应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- [10] 任小玲, 李红, 刘运荣. 接地电极对静电纺丝制备取向纤维的影响[J]. 合成纤维, 2014, 43(11): 32-35.
- [11] LI M Y, Huang R H, Yan S. Preparation of NC/CL-20 composite fibers by electrospinning[C]//2016 International Workshop on Material Science and Environmental Engineering (IWM-SEE2016). 2016.
- [12] Luo T, Wang Y, Huang H, et al. An electrospun preparation of the NC/GAP/Nano-LLM-105 nanofiber and its properties[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(6): 854.
- [13] 王天放, 李疏芬. 新型高能聚合物GAP的热分解和燃烧[J]. 火炸药学报, 2005, 1:5-8.
- [14] 刘建新, 汪存东, 潘洪波, 等. 含能叠氮高分子粘合剂的研究进展[J]. 高分子通报, 2014, 9: 10-18.
- [15] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. GAP推进剂粘合剂固化体系力学性能的研究[J]. 精细化工, 2007, 24(11): 1128-1130.

- properties of GAP propellant binder curing system [J]. *Fine Chemicals*, 2007, 24(11): 1128-1130.
- [16] Mccollum J, Morey A M, Iacono S T. Morphological and combustion study of interface effects in aluminum-poly(vinylidene fluoride) composites [J]. *Materials & Design*, 2017, 134: 64-70.
- [17] Wagh P B, Ingale S V, Kumar R, et al. Impact sensitivity of RDX and viton compositions prepared by co-precipitation method[J]. *Defence ence Journal*, 2015, 65(4): 287.
- [18] 闫涛, 任慧, 马爱娥, 等. 氟橡胶包覆层对纳米铝粉性能的影响研究[J]. *兵工学报*, 2019, 40(8): 1611-1617.
YAN Tao, REN Hui, MA Ai-e, et al. Effect of fluororubber coating on the properties of nano-aluminum powders[J]. *Acta Armamentarii*, 2019, 40(8): 1611-1617.
- [19] 邓永茂. 静电纺丝/喷雾技术制备PVDF多孔纤维/微球及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
DENG Yong-mao. Preparation and properties of porous PVDF Fibers/Microspheres via a electrospinning/electrospraying method[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016.
- [20] 杨豆, 张卫波, 刘锰钰, 等. 静电纺丝制备纳米纤维的影响因素研究进展[J]. *合成技术及应用*, 2017, 32(1): 25-29.
YANG Dou, ZHANG Wei-bo, LIU Meng-yu, et al. Research progress on the influence factors of preparing nanofibers by electrospinning [J]. *Synthetic Technology & Application*, 2017, 32(1): 25-29.
- [21] 徐洋, 焦清介, 崔庆忠, 等. 喷雾和超声辅助制备超细球形化ε-CL-20[J]. *含能材料*, 2016, 24(11): 1075-1079.
XU Yang, JIAO Qing-jie, CUI Qing-zhong, et al. Preparation of ultrafine and spherical ε-CL-20 by spray and ultrasound-assisted method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1075-1079.
- [22] Yan S, Li M, Sun L, et al. Fabrication of nano- and micron-sized spheres of CL-20 by electro spray [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15(4): 572-589.
- [23] Wang Y, Song X, Song D, et al. Synthesis, thermolysis, and sensitivities of HMX/NC energetic nanocomposites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312: 73-83.
- [24] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics in solids [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1997, 48(1): 125-149.
- [25] 宋小兰, 王毅, 刘丽霞, 等. 机械球磨法制备纳米HNS及其热分解性能[J]. *含能材料*, 2016, 24(12): 1188-1192.
SONG Xiao-lan, WANG Yi, LIU Li-xia, et al. Thermal decomposition performance of nano HNS fabricated by mechanical milling method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(12): 1188-1192.

Preparation and Properties of F₂₆₀₂/GAP/CL-20 Composite Fiber through Electrospinning Process

GUO Kai-ge¹, SONG Xiao-lan¹, GAO Xiao-hui¹, KOU Yong¹, WANG Yi²

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Fluororubber/glycidyl azide polymer/hexanitrohexaazaisowurtzitane (F₂₆₀₂/GAP/CL-20) composite fibers were prepared through electrospinning process, and the effects of solution concentration, binder ratio, spinning voltage and injection rate on the morphology were explored. Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology of composite fibers prepared under different conditions. It is found that when the solution concentration is 20%, the binder F₂₆₀₂/GAP content is 10%, the spinning voltage is 14 kV, and the injection rate is $5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, the F₂₆₀₂/GAP/CL-20 composite fiber exhibits a three-dimensional network structure and its surface is uniform and smooth. X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), differential scanning calorimeter (DSC) and mechanical sensitivity tests were performed on the F₂₆₀₂/GAP/CL-20 composite fiber and raw CL-20. The results show that the crystal form of CL-20 in the composite fiber changes from ϵ to β after electrospinning. There is no chemical reaction between CL-20 and F₂₆₀₂/GAP during the electrospinning process. After electrospinning, the apparent activation energy of F₂₆₀₂/GAP/CL-20 increases from $178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ of the raw CL-20 to $374.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, indicating that the composite possesses better thermal stability. The impact sensitivity H_{50} increases from 21.2 cm to 62.6 cm, and the friction sensitivity decreases from 84% to 52%. Therefore, the effect of sensitivity reduction is significant.

Key words: fluororubber/glycidyl azide polymer/hexanitrohexaazaisowurtzitane (F₂₆₀₂/GAP/CL-20); electrospinning; composite material

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020221

(责编:高毅)