

doi: 10.7690/bgzdh.2017.07.004

## RDX-RF-NI 三元体系纳米复合含能材料制备工艺研究

雷 林, 伍凌川, 胡 翔, 张 博, 韩智鹏, 李全俊  
(中国兵器装备集团自动化研究所装药中心, 四川 绵阳 621000)

**摘要:** 为提高能源材料的燃烧、能量及爆炸性能, 在武器能源中引入纳米功能复合材料, 对 RDX-RF-NI 三元体系纳米复合含能材料制备工艺进行研究。采用溶胶-凝胶法制备基于间苯二酚甲醛树脂(RF)凝胶的 RDX-RF-Ni 三元体系纳米复合含能材料, 并进行实验验证。研究表明: 以 RF 凝胶为基, 同时采用水合肼( $N_2H_4 \cdot H_2O$ )还原溶液中的硫酸镍( $NiSO_4$ ), 可以制备出 RDX-RF-Ni 复合材料, RDX 含量可以达到 65%。

**关键词:** 纳米复合含能材料; RF 凝胶; 纳米镍; 超临界干燥

**中图分类号:** TJ410.5 **文献标志码:** A

Study on Preparation Technology of  
RDX-RF-Ni Ternary System Nano-composite Energetic Materials

Lei Lin, Wu Lingchuan, Hu Xiang, Zhang Bo, Han Zhipeng, Li Quanjun

(Center of Ammunition Charging, Automation Research Institute of China South Industries Group Corporation,  
Mianyang 621000, China)

**Abstract:** For improving energy material performances such as burning, energy and explosion, introduce nano-composite material in weapons energy, research on preparation technology of RDX-RF-Ni ternary system nano-composite energetic materials. Use sol-gel method to prepare the RDX-RF-Ni ternary system nano-composite energetic material based on resorcinol formaldehyde resin (RF) gel, then carry out experiment to verify. The result indicates that, based on the RF gel, use hydrazine hydrate ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) to reduce nickelous sulfate ( $NiSO_4$ ) in sol. The RDX-RF-Ni nano-composite energetic materials can be prepared. The RDX can reach up to 65%.

**Keywords:** nano-composite energetic materials; RF gel; nano-scale Ni; supercritical drying

## 0 引言

纳米功能复合含能材料指由 2 种或 2 种以上的物理或化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料, 其中至少有一种在 1 维方向上是处于纳米级的微粒、晶粒、薄膜或纤维; 这种纳米级的微粒、晶粒或薄膜及纤维必须具有与普通尺寸物质所不同的奇特性质; 与这些物质复合组成的含能材料通常称之为纳米复合含能材料。纳米复合含能材料的应用是近年来国内外的主要研究内容, 研究及实际应用结果表明: 武器能源中引入纳米功能复合材料后, 能改变这些能源材料的燃烧、能量及爆炸性能。按所需方向设计出的纳米功能复合材料, 能有效地提高这些能源的燃烧速度、热能及爆炸性能<sup>[1-3]</sup>。

秦志春等<sup>[4]</sup>利用纳米  $TiO_2$  对  $K_1K$  点火药进行了改性研究。结果表明: 纳米  $TiO_2$  对于  $K_1K$  点火药的点火能力有改善作用, 能够在一定程度上提高  $K_1K$  点火药的点火能力, 而且在一定范围内, 随点

火药中纳米  $TiO_2$  含量的增加,  $K_1K$  点火药的点火能力有所提高。陈潜等<sup>[5]</sup>利用均匀沉淀法制备得到纳米级氧化铁, 研究了不同粒度的氧化铁颗粒对 TNT 炸药爆热的影响。结果表明: 随着氧化铁颗粒度的减小, 它与 TNT 组成的混合炸药的爆热得到有效的提高。王保国等<sup>[6]</sup>用溶剂-非溶剂法制备超细 PYX 的影响因素研究制备了平均粒 1 038.0 nm 的超细 PYX, 探讨了制备工艺条件和干燥方式对 PYX 粒径的影响。PYX 细化后的钢凹值提高了 9.9%, 特性落高提高到原料 PYX 的 2.5 倍。笔者将纳米功能复合材料引入武器能源中, 改变这些能源材料的燃烧、能量及爆炸性能。

## 1 实验部分

## 1.1 实验用原材料和仪器设备

实验用主要原材料如表 1 所示。实验用主要仪器和设备如表 2 所示。

表 1 实验用主要药品和试剂

试剂名称	分子式	纯度	生产厂家
甲醛	HCHO	AP	成都市科龙化工试剂厂
无水碳酸钠	$Na_2CO_3$	AP	秦皇岛市化学试剂厂
$N,N$ -二甲基甲酰胺	$C_3H_7NO$	AP	天津市天大化工实验厂

收稿日期: 2017-04-03; 修回日期: 2017-05-28

作者简介: 雷 林(1986—), 男, 四川人, 工程师, 从事弹药装药装配工艺技术研究。

续表 1

试剂名称	分子式	纯度	生产厂家
无水乙醇	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	AP	湖南湘中化学试剂有限公司娄底
间苯二酚	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	AP	
黑素金	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>		
六水硫酸镍	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AP	
肼	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	AP	
氢氧化钠	NaOH	AP	

表 2 实验用仪器及设备

仪器名称	型号规格	生产厂家
超声振荡仪		天津奥特赛恩斯仪器有限公司
电子天平	DT02	常熟市意欧仪器仪表有限公司
超临界干燥仪		自研
搅拌器		山东德凯减速传动公司
激光粒度分析仪	90PLUS	美国 Brookhaven
傅里叶变换红外光谱仪	6700	美国 Nicolet

### 1.2 RDX-Ni-RF的制备

#### 1.2.1 利用溶胶凝胶点制备RDX-Ni-RF体系

在溶胶-凝胶点加入时的流程如图 1 所示。

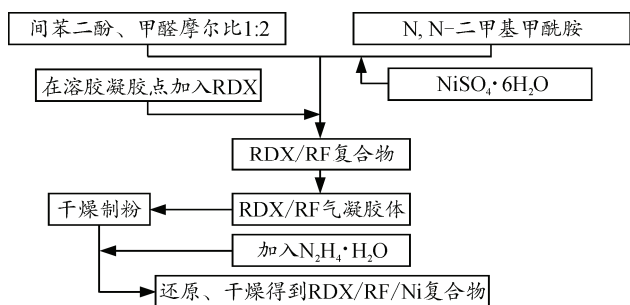


图 1 利用溶胶-凝胶点制备纳米 RDX 复合含能材料流程

1) 配制间苯二酚甲醛溶液，制取 RF 凝胶，并在其溶胶凝胶点加入饱和 RDX 溶液，使其完全溶解；2) 继续加热形成凝胶；3) 将所得的凝胶放入无水乙醇中浸泡；4) 将乙醇凝胶体系直接热干燥（鼓风干燥 60 °C）；5) 干燥完成后，放入研磨中研磨成粉末；6) 在 90 °C 条件下用水合肼还原所得粉末中的硫酸镍；7) 得到 RDX-Ni-RF 体系。

#### 1.2.2 利用虹吸原理制作RDX-RF-Ni体系

利用虹吸原理制作 RDX-RF-Ni 体系的流程如图 2 所示。

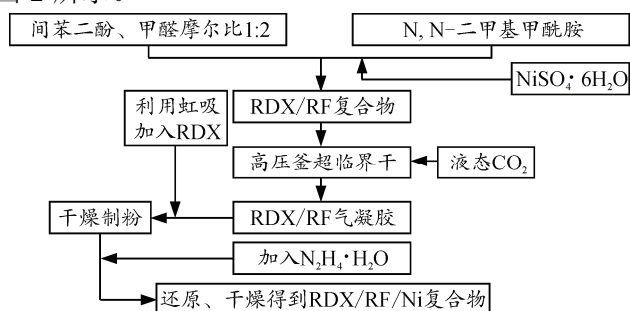


图 2 利用虹吸法制备纳米 RDX 复合含能材料流程

1) 配制间苯二酚甲醛溶液，制取 RF 凝胶；

- 2) 将制好的凝胶进行超临界干燥，制备气凝胶；
- 3) 干燥后用所得气凝胶，吸取 RDX 溶液；
- 4) 再用无水乙醇进行溶剂交换；
- 5) 对形成的乙醇凝胶进行鼓风干燥；
- 6) 干燥后研磨成粉，再将所得粉末用水合肼进行还原处理，将体系中的硫酸镍还原成为镍；
- 7) 洗去体系中的杂质及其他溶液，干燥得到所需的 RDX-Ni-RF 体系。

## 2 实验结果

### 2.1 RDX-RF 体系

在粘流态加入 10%RDX，经过一段时间形成凝胶如图 3，直接显微镜观察有颗粒较大的 RDX 包覆其中，但无论从粒度还是均匀性来讲都不太理想；将之前得到的凝胶用水浸泡，凝胶从血红色逐渐变成白色，塌缩很明显，容易成为粉状，RDX 在凝胶中很明显如图 4 所示，这是由于水把凝胶中的 N,N-二甲基甲酰胺置换出来，RDX 在凝胶空洞中结晶的结果（没有加 RDX 的凝胶浸泡后依然呈透明），当把得到的 RDX-RF 凝胶放置 1 d 后观察，之前所观察到的晶型发生了改变，晶粒长大且分布不太均匀。而当天干燥的 RDX-RF 在显微镜下观察后发现晶型及其分布没有太大的变化。

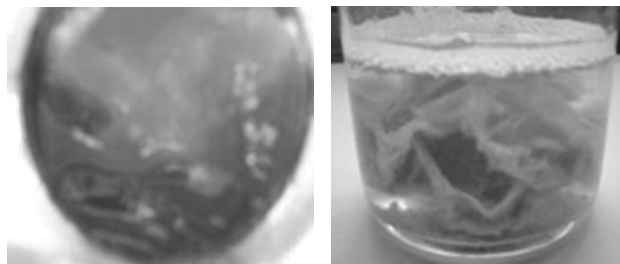


图 3 10%RDX 的 RF-RDX 图 4 浸泡后的 RF-RDX

利用在溶胶-凝胶点加入 RDX 得到 RDX/RF/Ni 体系。用偏光显微镜观察经过十二烷基磺酸钠分散的纳米 Ni 颗粒能较为均匀地分散在体系之中，

Ni 颗粒在显微镜下观察为绿色, 很容易辨识出来。

## 2.2 RF 凝胶的红外分析

如图 5 所示, 在  $3\ 250\ \text{cm}^{-1}$  有峰, 表明有酚氢键结合的羰基, 这主要是简本二酚的羟基氢与甲醛羰基上氢结合的原因。在  $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$  左右的峰表明有酰胺的形成, 这主要是由甲醛和溶剂 N, N-二甲基甲酰胺产生的副反应所致。

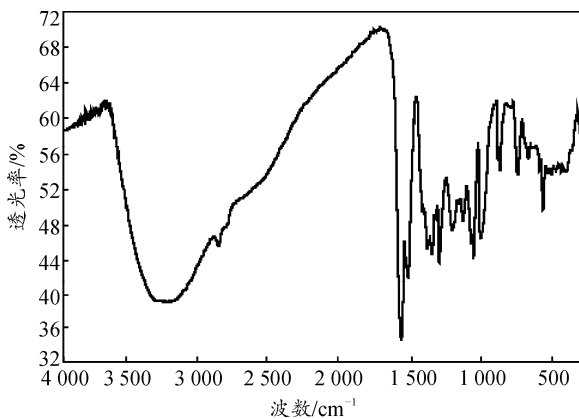


图 5 RF 凝胶红外

## 2.3 RDX/RF 的红外分析

从图 6 中可以看出: RF 凝胶依然保持了其原有峰形(在  $3\ 650, 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$  的特征峰), 而 RDX 的特征峰在  $1\ 350, 1\ 560\ \text{cm}^{-1}$  也很明显。红外分析结果表明: RF 凝胶与 RDX 进行了物理包覆, 并且未生成其他基团。

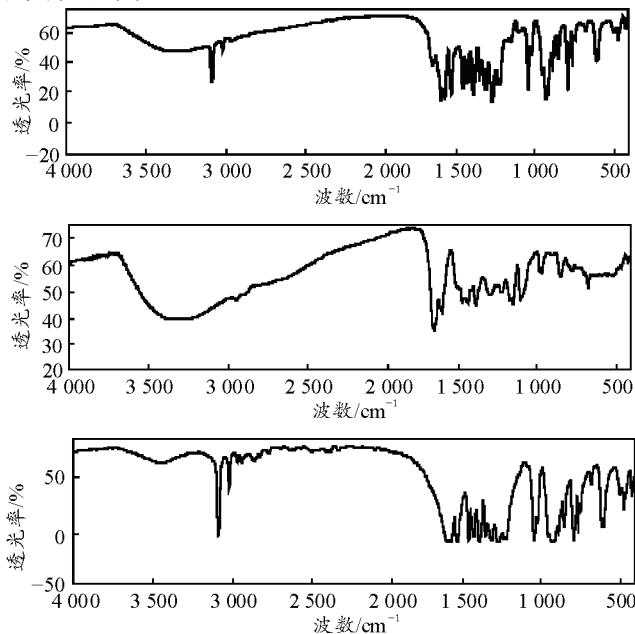


图 6 含 80%RDX 的 RDX/RF 红外图

## 3 结论与建议

### 3.1 结论

1) RF 凝胶的制备条件。RF 凝胶的制作要控制

好间苯二酚和甲醛的配比, 催化剂碳酸钠的用量要控制好 R/C 值, 这对于所制备的 RF 凝胶的孔径、孔洞率等方面都有很大影响, 一般控制在  $50\sim 200$ ; 溶剂 N, N-二甲基甲酰胺的含量影响到最终是否能形成凝胶, 其用量一般控制在 60%, 否则不能形成; 形成凝胶的温度一般控制在  $80\sim 90\ ^\circ\text{C}$  为宜。

2) 超临界干燥中超临界点的确定。RF 气凝胶制备首先要将 RF 凝胶中的 N, N-二甲基甲酰胺完全浸泡出来<sup>[7]</sup>; 其次 RF 凝胶作为块状可以先把它切成小块, 一方面可以方便浸泡, 另一方面有助于超临界干燥; 再其次由于超临界干燥时是用二氧化碳去置换其中的乙醇, 所以在考虑超临界点的时候应该考虑二氧化碳和乙醇相互影响后的超临界点, 综合超临界点在  $40\ ^\circ\text{C}$ 、 $10\ \text{MPa}$  处。

3) RDX 的加入量。形成 RDX-RF 体系要注意浓度, 在能够形成 RF 的前提下加入适量的 RDX。经过实验证明, 在不影响凝胶形成的前提下最多可以加入 65% 左右的 RDX。

### 3.2 建议

1) 在制得 RDX-RF 气凝胶的前提下, 控制好各方面条件<sup>[8]</sup>, 如 pH 等。运用液相还原法制备 RF-RDX-Ni 体系。

2) 在不破坏纳米 RDX 与纳米 Ni 均匀接触的条件下, 解聚 RF 凝胶, 从而得到高纯度的纳米复合含能材料。

### 参考文献:

- [1] Enhanced reactivity of nanoBAICuO MIC's K.sullivan G.young and M. R.Zachariah department of mechanical engineering and department of chemistry and Biochemistry[Z]. University of Maryland College Park, MD 20740 USA 2008, 9.
- [2] 彭嘉斌, 刘大斌, 吕春绪, 等. 反相微乳液-重结晶法制备纳米黑索今的工艺研究[J]. 火工品, 2004, 12(3): 8-10.
- [3] 张永旭, 吕春绪, 刘大斌. 溶剂-非溶剂法制备纳米复合含能材料[J]. 火炸药学报, 2005, 2(28): 1-4.
- [4] 秦志春, 陈西武, 周彬, 等. 纳米  $\text{TiO}_2$  对  $\text{K}_1\text{K}$  点火药点火能力的影响[J]. 含能材料, 2003, 11(1): 37-39.
- [5] 陈潜, 何得昌, 徐更光. 超细氧化铁对 TNT 炸药爆热的影响[J]. 爆炸与冲击, 2004, 24(3): 278-280.
- [6] 王保国, 陈亚芳, 张景林. 溶剂-非溶剂法制备超细 PYX 的影响因素[J]. 兵工学报, 2008, 29(9): 55-57.
- [7] 郁卫飞, 黄靖伦. 基于分级的单质含能材料合成工艺安全评价方法[J]. 兵器装备工程学报, 2016(9): 142-147.
- [8] 张霞, 陈志华, 张立华, 等. 玻璃/碳纤维增强聚合物基纳米复合材料冲击力学特性分析研究[J]. 机电工程, 2016, 33(5): 546-550.