

层层自组装法制备 复合含能材料基础研究

吕春玲 著

中国原子能出版社

层层自组装法制备 复合含能材料基础研究

吕春玲著

中国原子能出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

层层自组合法制备复合含能材料基础研究 / 吕春玲 著. —北京: 中国原子能出版社, 2011.7

ISBN 978-7-5022-5394-3

I. ①层… II. ①吕… III. ①新技术应用—弹药材料—炸药装药—研究 ②新技术应用—弹药材料—制备—研究 IV. ①TJ410.4-39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 257833 号

层层自组合法制备复合含能材料基础研究

出版发行 中国原子能出版社

(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 王裕新

技术编辑 丁怀兰

责任印制 潘玉玲

印 刷 中国文联印刷厂

开 本 850mm×1168mm 1/32

字 数 156 千字

印 张 6

版 次 2011 年 7 月第 1 版 2011 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-5394-3

经 销 全国新华书店

定 价 18.00 元

版权所有 侵权必究 <http://www.aep.com.cn>

前 言

随着高新技术特征新概念武器装备的不断涌现,各种精确制导、高效毁伤弹药以及各种新概念、多功能弹药将取代传统弹药成为杀伤武器的主体。其中炸药的纳微化、复合化和功能化技术就是实现新概念武器弹药的关键技术之一,对于提高武器系统性能、作战能力和效费比,实现未来武器装备进步和创新具有重要的军事价值和意义。

本书以新概念武器弹药军事需求为背景设计了新型纳微材料组装体系,即以高聚物微胶囊为沉积炸药微粒的三维空间,通过控制炸药在微胶囊中的晶体成核与生长将炸药的化学与形态信息直接“书写”在相对稳定的微反应器结构内,从而得到纳微复合炸药材料体系。这样在实现炸药纳微化的同时,还可以利用高聚物对纳微米炸药粒子的表面修饰来解决微粒表面的不稳定和聚集的体相化问题,并通过高聚物壳层对纳微炸药颗粒的复合化达到实际应用的目的。

本书共分六章,第一章综述了国内外纳微复合含能材料及高聚物微胶囊包埋技术的研究状况;第二章研究并阐述了两种不同组装模板的制备和形貌控制技术,是层层自组装技术制备高聚物微胶囊的第一步,也是有效控制高聚物微胶囊形貌的关键技术;第三章研究并阐述了组装模板的表面电荷修饰技术,是层层自组装技术制备高聚物微胶囊容器的第二步,其目的是保证模板颗粒的良好单分散性和高聚物在模板颗粒表面的有效组装;第四章研究并阐述了高聚

物在经电荷修饰后模板颗粒表面的层层组装方法和过程，是层层自组装技术制备高聚物微胶囊容器的第三步，也是成功制备微胶囊容器的关键过程；第五章研究并阐述了炸药在高聚物微胶囊内的可控沉积和包埋技术，并成功制备出核壳结构的纳微复合含能材料体系。

本书是在高等学校博士学科点专项科研基金项目“分子自组装纳米结构化新概念传爆药技术研究”资助下完成的，在此表示衷心感谢。

在本书的完成过程中，曾得到了许多老师、同学的指导和帮助。在此真诚地感谢中北大学张景林教授在研究过程中给予的学术指导和帮助；感谢中北大学高保娇教授在实验研究方面给予的热心帮助和支持；感谢中北大学允妮硕士、蔡天富硕士、王蕊欣硕士等在实验研究相关工作中给予的协助和支持；感谢中北大学曹雄教授、王晶禹教授、刘玉存教授曾经给予的许多鼓励和帮助；感谢中国原子能出版传媒有限公司各部门人员在本书出版过程中给予的大力帮助和支持！

限于作者的水平，本书中不妥甚至错误之处势难避免，期望读者斧正。

作者

2011 年 5 月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究目的和意义	1
1.2 国内外研究现状	3
1.2.1 纳微复合火炸药技术研究现状	3
1.2.2 高聚物微胶囊技术研究现状	6
1.2.3 高聚物微胶囊包埋技术现状	11
1.2.4 高聚物微胶囊应用现状	17
1.3 本书研究内容	17
第二章 组装模板制备及形貌控制	20
2.1 MnCO_3 模板制备及形貌控制	20
2.1.1 MnCO_3 模板制备原理	20
2.1.2 实验药品与仪器	21
2.1.3 实验装置	22
2.1.4 实验方法	24
2.1.5 分析与测试	26
2.1.6 影响因素分析	26

2.1.7 模板颗粒形貌表征与分析·····	34
2.1.8 MnCO_3 模板的稳定性测定·····	37
2.1.9 本节小结·····	39
2.2 膜分散-溶剂萃取法制备 PS 模板·····	40
2.2.1 膜分散-溶剂萃取法实验原理·····	40
2.2.2 实验药品与仪器·····	40
2.2.3 实验装置·····	41
2.2.4 实验方法·····	42
2.2.5 分析与测试·····	43
2.2.6 影响因素分析·····	43
2.2.7 模板颗粒形貌表征与分析·····	45
2.2.8 本节小结·····	49
2.3 溶剂萃取法制备 PS 模板·····	49
2.3.1 溶剂萃取法实验原理·····	49
2.3.2 实验药品与仪器·····	50
2.3.3 实验装置·····	50
2.3.4 实验方法·····	50
2.3.5 分析与测试·····	51
2.3.6 影响因素分析·····	51
2.3.7 模板颗粒形貌表征与分析·····	53
2.3.8 本节小结·····	56
2.4 本章研究结论·····	57

第三章 模板表面电荷修饰·····	59
3.1 模板表面电荷修饰机理分析·····	59
3.1.1 模板表面电荷修饰原理·····	59
3.1.2 修饰剂吸附等温模型和吸附动力学模型·····	62
3.1.3 模板表面电荷修饰表征方法·····	63
3.2 表面电荷修饰剂的选择·····	64
3.3 实验部分·····	64
3.3.1 药品与仪器·····	65
3.3.2 实验方法·····	65
3.3.3 分析与测试·····	67
3.4 影响因素分析与讨论·····	67
3.4.1 柠檬酸浓度的影响·····	67
3.4.2 pH 对柠檬酸吸附的影响·····	70
3.4.3 吸附时间的影响·····	71
3.4.4 吸附温度的影响·····	72
3.5 模板颗粒表面电荷修饰表征与分析·····	73
3.5.1 MnCO_3 颗粒表面修饰的红外表征·····	73
3.5.2 MnCO_3 颗粒表面电荷密度表征·····	75
3.6 表面改性 MnCO_3 模板的稳定性测定·····	76
3.7 本章研究结论·····	78
第四章 高聚物微胶囊容器设计与制备·····	80
4.1 高聚物微胶囊容器设计·····	80

4.1.1 设计原则	80
4.1.2 高聚物选择	80
4.2 层层自组装法制备高聚物微胶囊理论研究	82
4.2.1 聚电解质层层自组装机理分析	82
4.2.2 聚电解质层层自组装理论模型	83
4.3 实验部分	90
4.3.1 药品与仪器	90
4.3.2 实验原理	91
4.3.3 实验装置	92
4.3.4 实验方法	93
4.3.5 分析测试	94
4.4 影响因素分析与讨论	95
4.4.1 溶液盐度对 PDADMAC/PSS 组装行为的影响分析	95
4.4.2 浓度对 PDADMAC/PSS 组装行为的影响分析	104
4.4.3 PDADMAC/PSS 壳层组装机理探讨	114
4.5 核壳微结构及微胶囊表征与分析	118
4.5.1 XPS 表征	118
4.5.2 ξ -电位表征	119
4.5.3 TEM 表征	120
4.5.4 FTIR 表征	123
4.6 本章研究结论	127
第五章 炸药微粒在高聚物微胶囊容器中的封装沉积研究	130

5.1 炸药微粒在微胶囊容器中的封装沉积方法设计·····	130
5.1.1 炸药在微胶囊容器中的封装沉积控制方法·····	130
5.1.2 炸药选择·····	130
5.1.3 溶剂选择·····	131
5.2 溶质分子在高聚物微胶囊溶液中的渗透和扩散机理···	131
5.2.1 炸药分子在高聚物微胶囊中的渗透扩散模型···	132
5.2.2 层层自组装高聚物微胶囊的渗透性描述·····	136
5.3 实验部分·····	137
5.3.1 药品与仪器·····	137
5.3.2 实验原理·····	138
5.3.3 实验方法·····	139
5.3.4 分析测试·····	141
5.4 影响因素分析与讨论·····	141
5.4.1 溶液 pH 对 RDX 在胶囊内封装沉积的影响·····	141
5.4.2 溶液盐浓度对 RDX 在胶囊内封装沉积的影响···	144
5.5 RDX/PDADMAC/PSS 核壳微结构表征与分析·····	146
5.5.1 TEM 表征与分析·····	146
5.5.2 荧光表征与分析·····	150
5.5.3 紫外表征与分析·····	153
5.6 PDADMAC/PSS 微胶囊渗透性定量表征·····	156
5.7 RDX/PDADMAC/PSS 核壳结构含能材料定量表征·····	157
5.8 本章研究结论·····	158

第六章 结束语·····	161
6.1 研究结论·····	161
6.1.1 层层自组装技术制备高聚物微胶囊研究结论···	161
6.1.2 炸药在高聚物微胶囊中的封装沉积研究·····	162
6.2 不足和展望·····	163
6.2.1 不足之处·····	164
6.2.2 延伸与展望·····	164
附录A 主要符号说明·····	165
附录B 图表说明·····	167
参考文献·····	173

第一章 绪论

1.1 研究目的和意义

自 20 世纪末以来,军事高技术的迅猛发展使武器装备发生了革命性变化,随着一批具有高新技术特征的新概念武器装备的不断涌现,有效打击敌方机场、深层坚固目标、航空母舰、潜艇、飞机、巡航导弹、C4ISR 等高价价值新型目标成为未来战争的主要任务,防区外投送的各种精确制导、高效毁伤弹药以及各种新概念、多功能弹药将取代传统弹药成为杀伤武器的主体。

显然,以未来我军武器装备的发展为背景,研究和发展新概念炸药制备技术,对于提高武器系统性能、作战能力和效费比,对于实现未来武器装备进步和创新具有重要的军事价值和意义。

而目前,无论国外还是国内关于新概念炸药制备技术的研究主要集中在以下几个方面:

(1)利用超细化材料技术和纳微材料技术获得介观尺度的单质炸药。利用该方法,目前已可以获得亚微米级和微米级炸药,并研究证实了该介观尺度炸药的某些特殊性能。而纳米级炸药研制和应用的有关研究报道几乎没有。

(2)利用纳微复合材料技术获得含有纳米添加剂的炸药。利用该方法,目前已可以获得纳微复合炸药,并得出了一些有意义的结果。

但由于研究范围较窄，还无法得出系统的研究结论。另外，其纳微复合技术的科学性、重复性及其性能表征技术都存在诸多质疑。

(3) 利用纳微材料的表面改性技术改善纳微炸药的实际应用性能。目前，该方面的研究主要集中在超临界技术领域，并得出了一些有意义的研究成果。

显然，炸药的纳微化、复合化和功能化技术既是实现新概念武器弹药的关键技术，同时该研究领域还只是起步阶段，需要做大量的研究工作。

与此同时，利用分子的自组织特性来合成功能材料是目前材料和化学研究的前沿和热点，其中基于层层自组装技术的高聚物微胶囊具有独特的微环境，可以作为特殊用途的微容器或微反应器。显然，这种微反应器体系为我们通过镶嵌、组装或沉积等手段，设计和实现炸药的纳微化、复合化提供了可能。

另外，微反应器的高聚物壳层材料在复合炸药体系方面具有很多的优点：

(1) 纳微炸药粒子与高聚物壳层材料的复合可以提高微粒的稳定性，同时炸药微粒的粒度可以在很大范围内得到控制；

(2) 高聚物壳层材料可以稳定纳微炸药粒子的表面修饰层结构，实现对纳微炸药粒子特殊性质的微观调控；

(3) 高聚物良好的可塑性可同时改善纳微炸药材料的可塑性。

所以本书的研究目的在于根据新概念武器和弹药的实际需要设计新的纳微材料组装体系，即以高聚物微反应器为沉积炸药微粒的三维空间，将炸药的化学与形态信息直接“书写”（即炸药在微反应器中的晶体成核与生长）在相对稳定的微反应器结构内，从而得到纳微复合炸药材料体系。这样在实现炸药纳微化的同时，还可以有效解决纳微米炸药颗粒表面不稳定与聚集的体相化问题（即利用高聚物对纳微米炸药粒子的表面修饰来解决微粒表面的不稳定问题），并通过高聚物壳层对纳微炸药颗粒的复合化达到实际应用的目的。

显然，本书的研究意义在于在进一步认识和研究分子自组装、纳米结构功能化相关理论和技术的基礎上，推动纳米组装技术在含能材料领域内的应用，实现含能材料的纳米化、复合化和功能化，对于新概念含能材料的研制和开发具有重要意义。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 纳微复合火炸药技术研究现状

纳米科技推动了火炸药超细化技术的发展，其中所谓的纳米单质含能材料的制备与应用、含纳米金属炸药的研制与应用等方面的研究报道较多^[1-8]。但是超细化单质炸药及纳米金属添加剂颗粒容易与邻近颗粒或杂质结合发生团聚现象，无法充分发挥纳米粒子大比表面、高表面能、高表面活性等优点。另外许多材料在超细化后活泼性大大提高，极易与空气或与之接触的材料发生氧化还原反应，从而影响火炸药的安定性。因此纳微复合火炸药技术成为目前火炸药领域的研究热点之一。

20 世纪 90 年代初，国外开始了复合炸药的研究，其基本思想是根据所要求制备的材料（结构或功能材料）的宏观物理力学性能或光、磁、声、电等功能及这些功（性）能所对应的细观结构，对原始材料进行有目的的表面掺杂、表面包覆等处理，赋予粒子某种物理化学性能，即实现粒子初步多功能复合化，从而制备出相应功（性）能的新材料。复合的材料可以是以下几种结构：纳米—纳米、纳米—亚微米、纳米—微米（或微米以上）、微米—微米、亚微米—微米、亚微米—亚微米，由于超细粒子具有体积效应、表面效应、小尺寸效应、量子隧道效应，从而表现出与常规材料迥异的特性，

因此利用纳微米复合技术可以控制粉体的团聚状态,改善其分散特性,提高混合均匀程度,改变材料中的异相结合状态,降低界面残余应力,改性粉体表面,调整粉体胶体特性等。

目前,纳微复合火炸药的研究方法主要有高能球磨法、溶胶凝胶法、纳米多孔基镶嵌法等。

1.2.1.1 高能球磨法制备纳米复合粒子

南京理工大学的郁卫飞等人以水和乙醇为研磨介质,将粒径为 $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 的铝粉和粒径为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的黑索今(RDX)的混合物通过高效研磨,制备出RDX包覆铝粉的超细复合粒子^[9]。其研究结果表明:在水中研磨有助于粒子的复合,而在乙醇中研磨则有利于粒子的超细化和分散。在乙醇中研磨样品由于高能物质 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$ 的生成,其爆热提高明显。为了解释这些现象,提出了符合实验结果的超细复合模型及超细RDX/Al复合炸药热分解模型^[10]。

1.2.1.2 溶胶凝胶法(sol-gel)制备纳米含能材料复合物

纳米铝热剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 是用溶胶凝胶法制备的典型纳米含能材料复合物。这种纳米复合材料在标准的撞击、火花、摩擦感度测试中钝感,而燃烧更快速,热点火感度比对照材料更敏感,气凝胶样品比干凝胶更易点火。使用时剧烈放热,温度可以超过 3500°C ^[10, 11]。另外,美国LLNL实验室含能材料中心采用高精密度溅射铝/镍合金的方法沉积制作了纳米层状复合金属箔,单层厚度 $2\sim 1000\text{ nm}$,在这种铝/镍多层复合合金箔片表面用sol-gel化学方法涂覆一层纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料,层厚仅 $0.1\sim 500\text{ }\mu\text{m}$,且 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 的粒径在纳米到微米级别之间可调。这种纳米复合材料的老化特性极好,制作与使用过程无毒、无害、环境友好。由这两部分纳米材料复合而成的箔片具有很

好的力学性能和能量输出,用于火工品点火器和传爆药的制备水平已经达到应用需求^[10, 12]。

Tillotson等人将含能材料溶解在溶剂中,用溶剂控制凝胶密度,在惰性凝胶孔内诱导含能材料纳米结晶,成功制备出了硅胶/RDX炸药和硅胶/PETN(太安)炸药纳米晶体^[11],这种晶体粒径非常小,不散射可见光且半透明。与普通粒度RDX、PETN外观完全不一样。含能材料粉体常用于点火药、起爆药的配方,但目前对其进行均匀混合却非常困难,难以形成精密的形状,压制也非常危险。若使用硅胶/纳米炸药晶体,则可以克服这些难题,而且这种复合物的感度明显低于常规混合物的感度,因而有可能具有一些特定的优势^[10, 11]。

美国LLNL研究人员以粒径为20~200nm的CL-20炸药球形粒子为核,使用sol-gel方法在其表面均匀包覆上一层硝化纤维为壳,得到了CL-20/硝化纤维核壳型纳米复合物^[13],这种纳米粒子的热分解过程表现出外层硝化纤维壳的特性,但当CL-20含量高于50%时,复合粒子一定程度上表现出CL-20的分解特性。这种纳米复合粒子的落锤撞击感度与单独的CL-20或硝化纤维都不一样。所以选用适当的壳、核材料,利用sol-gel方法制备得到的纳米复合含能粒子有可能兼具核材料的高能特性和壳材料的低感特性,实现纳米复合技术制造高能钝感含能材料的设想^[10]。

Bryce等人还用低温sol-gel方法制备了二高氯酸胍盐纳米或亚微米晶粒为核,外层包覆间苯二酚/甲醛聚合物的核壳型纳米复合粒子^[14],核成分含量高达88%,与数微米粒径的这两种成分粒子进行常规物理混合的样品相比,纳米复合材料的能量相似,但表观燃烧速率增加较多,撞击感度较低。这是由于纳米尺度复合减弱了降解过程中热传导和质量迁移因素的控制,增强了化学动力学因素的作用^[15]。

1.2.1.3 多孔金属基复合含能材料

南京理工大学的郁卫飞和黎学明等人正在研究一种以纳米结构多孔硅为骨架的纳米复合物^[16, 17], 它以多孔硅为骨架, 采用适当的方式将硝酸盐等氧化剂的溶液加入到纳米孔洞中, 形成粒径小于孔洞尺寸的氧化剂纳米晶体。多孔金属具有的纳米孔洞结构和极高的比表面积决定了氧化剂和还原剂具有极高的接触面积, 产生出不同于传统的还原剂/氧化剂混合物的性能, 多孔硅/硝酸盐复合材料具有爆炸和传爆特性^[18], 已成为一类潜在的高能量密度材料。

从以上分析可以看出:

(1) 建立在纳微粉体技术基础上的超细晶复合含能材料技术是含能材料的重要研究方向;

(2) 在研究深度方面, 与纳微含能材料相关的研究起步晚, 还处于理论探索阶段, 距离实际应用还有较大距离;

(3) 在研究方法方面, 还需要开拓思路, 利用最前沿的纳微粉体技术推动新概念炸药制备技术的发展。

1.2.2 高聚物微胶囊技术研究现状

1.2.2.1 高聚物微胶囊制备方法

常用的高聚物微胶囊制备方法主要有两嵌段共聚物自组合法、微乳化聚合法和层层自组合法。

两嵌段共聚物自组合法制备高聚物微胶囊的基本原理如图 1.1 所示。即将带有聚合功能基团的两亲聚合物溶解在特定的溶液中, 当两亲聚合物浓度达到第一临界浓度时, 憎水基互相紧密结合形成胶核, 亲水基均匀分布在球壳上形成核壳体系的球状胶束。为了避免当两亲聚合物浓度达到第二临界浓度时, 胶束的形状由球状胶束向棒状胶束转变, 当球状胶束的溶度达到最大的时候, 即两亲聚合物浓度接近第二临界浓度时, 用特定能量的紫外线照射, 诱发两亲