

文章编号: 1006-9941(2013)06-0743-06

Al/HTPB 含能复合粒子的制备及表征

刘松松, 叶明泉, 韩爱军, 陈 昕, 潘功配

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为保护铝粉在固体火箭推进剂中的活性, 增加超细铝粉与固体推进剂其它组分的相容性, 以端羟基聚丁二烯 (HTPB) 为包覆剂, 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 为固化剂, 包覆了表面活化、粒径为 2 μm 左右的超细铝粉, 制备了 Al/HTPB 含能复合粒子。研究了氨基硅烷偶联剂 KH-550 改性铝粉及包覆剂用量对包覆铝粉形貌和粒径的影响。用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、红外光谱 (FTIR)、激光粒度仪、热重-差热分析 (TG-DTA) 表征了 Al/HTPB 复合粒子。结果表明: 超细铝粉经 KH-550 改性且包覆剂用量为 1.5% 时, Al/HTPB 含能复合粒子的包覆膜更均匀, 低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, HTPB 包覆层能防止铝粉的氧化, 在 400 ~ 525 $^{\circ}\text{C}$ 范围内 HTPB 能迅速燃烧, 迅速释放出包覆的活性铝。

关键词: 材料学; 超细铝粉; 包覆; 复合粒子; 端羟基聚丁二烯; 固体推进剂

中图分类号: TJ763; V512

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.011

1 引言

金属粉作为高能燃料广泛应用于火炸药, 微纳米金属粉能提高炸药做功能力、改善火药燃烧性能^[1]。超细铝粉, 因其比表面积大, 反应活性高, 易被氧化, 添加到固体推进剂后不利于推进剂能量和燃烧性能的提高^[2]。另外, 在较小的粒子尺寸下, 颗粒间更易团聚, 这使得它们与其它推进剂组分的混合过程困难, 影响了其应用性能。

对铝粉表面进行包覆, 形成核/壳结构的微胶囊, 能阻止铝粉氧化并改善其在推进剂中分散性和燃烧性能。目前, 国内外研究者已对铝粉表面包覆材料进行了大量的研究^[3], 比如碳包覆^[4], 油酸包覆^[5], Ni 包覆^[6], 聚苯乙烯包覆^[7], Kwon 等^[5]制得了由硝化棉 (NC) 包覆的纳米铝粉, 郭连贵等^[8]利用激光-感应复合加热法, 分别以端羟基聚丁二烯 (HTPB) 和癸二酸二辛酯 (DOS) 为涂层, 原位直接制备了包覆的纳米铝粉。Huang Kai-jin 等^[9-10]分别以 HTPB 和 DOS 为包覆剂, 通过捏合机制备了 HTPB 和 DOS 包覆的纳米铝粉。但是, 以上两种 HTPB 包覆纳米 Al 的方法中对设备的依赖性大, 成本较高。

上述包覆材料中除 NC、HTPB、DOS 可作为火箭推进剂的组分外, 其它包覆材料多为惰性材料且与推进剂组分的相容性不佳, 大量使用会影响推进剂的性能。因此, 本课题组用化学方法在液相中, 采用 HTPB 对超细铝粉进行表面包覆改性, 形成具有核-壳结构的含能复合粒子, HTPB 壳层能阻止铝粉的氧化, 同时增加与推进剂其它组分的相容性, 制备过程简单且成本较低。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

HTPB, 工业级, 黎明化工研究院; 超细铝粉, 粒径 2 μm 左右, 河南远洋铝业有限公司; 氨基硅烷偶联剂 KH-550, 工业级, 南京曙光化工有限公司; 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 分析纯, 上海晶纯实业有限公司; 乙酸乙酯、无水乙醇、NaOH 等试剂均为市售分析纯。

复合粒子的形貌与分散状况等采用日本 JEOL JSM-6300 型扫描电子显微镜 (SEM) 和日本 JEM-2100 型透射电子显微镜 (分散介质乙醇) 表征; 复合粒子晶型结构采用德国布鲁克公司 D8 型 X 射线衍射仪分析, Cu K α 射线, 扫描范围 10 $^{\circ}$ ~ 90 $^{\circ}$; 复合粒子的红外光谱采用美国赛默飞世尔公司的 Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试; 复合粒子粒度分布采用英国 Malvern 公司 Mastersizer Microplus 型激光粒度测试仪进行表征; 采用北京恒久有限公司 HCT-2 型 TG-DTA 综合热分析仪对包覆前后的样品进行热分析测试, 测试

收稿日期: 2012-12-10; 修回日期: 2013-03-03

基金项目: 国家部委科研项目 (40406010201)

作者简介: 刘松松 (1987 -), 男, 在读硕士生, 主要从事含能材料的研究。e-mail: liusongcg@163.com

条件: 试样量 4.5 mg 左右, 升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 空气气氛, 陶瓷坩埚, 测温范围: $25 \sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 实验过程

(1) 铝粉预处理: 称取一定质量的铝粉, 将其超声分散到一定量的 NaOH ($0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液 (据 GJB 1738-1993 所测铝粉活性铝含量计算 Al_2O_3 的质量, 再据 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 计算而得) 中进行氧化膜去除处理, 然后迅速将活化后的铝粉超声分散到无水乙醇中。接着在三口烧瓶中加入占铝粉质量 5% 的偶联剂 KH-550, 超声分散均匀后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 3 h, 最后离心、洗涤、 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥。

(2) HTPB 包覆改性: 按不同的包覆量 (分别占铝粉质量的 1.0%, 1.5%, 2.0%) 量取 HTPB 的乙酸乙酯溶液 ($0.01\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)、等体积的无水乙醇和经偶联剂 KH-550 改性后的铝粉放入三口烧瓶中, 快速搅拌同时超声分散 2 h, 整个过程控制水浴温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 减压蒸馏除去溶剂后, 将剩余固体分散于 30 mL 无水乙醇中后快速加入到恒压分液漏斗中。

(3) HTPB 包覆层固化: 在持续搅拌超声条件下将步骤 (2) 分液漏斗中的混合液以 2 滴/s 的滴加速率缓慢滴加到 $0.09\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ IPDI 的丙酮溶液 (IPDI 的加入量由步骤 2 中 HTPB 的量来确定, 固化参数 $n(\text{-NCO}): n(\text{-OH}) = 1.5: 1$) 中, 滴加完毕后 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴固化 8 h。固化后离心分离出固相, 回收丙酮, 洗涤, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥后得到固体粉末。

3 实验结果与讨论

3.1 不同包覆剂用量对包覆效果的影响

图 1 是铝粉用偶联剂改性后包覆剂用量占铝粉的

质量分数分别为 1.0%、1.5%、2.0% 时制得的 Al/HTPB 复合粒子的 SEM 图, 原料铝粉及制备的复合粒子的粒度分布表征结果见表 1。从表 1 可看出, 随着包覆剂用量的增加复合粒子的中位径 D_{50} , D_{10} , D_{90} 均逐渐增大, 同时从图 1 可看出, 包覆剂 HTPB 用量为 1.0% 时包覆不完全且不均匀 (图 1a); 当包覆剂用量为 1.5% 时, 颗粒表面包覆较为均匀, 颗粒形状较规则, 包覆效果较好 (图 1b); 当包覆剂用量为 2.0% 时, 铝粉表面包覆完整但包覆层较厚, 颗粒之间粘连现象较严重, 分散性不好 (图 1c)。因此, 在满足铝粉完全包覆的条件下尽可能使包覆层的厚度薄, 尽量减少对推进剂综合性能的影响, 综合考虑选择包覆量为 1.5%。根据样品中位径 D_{50} 可估算出此时包覆层厚度为 $0.31\text{ }\mu\text{m}$ 。下文分析讨论中 Al/HTPB 复合粒子中 HTPB 包覆剂用量除特别说明外均为 1.5%。

表 1 不同包覆量对 Al/HTPB 复合粒子粒径的影响

Table 1 Effects of different coating quantity on Al/HTPB composite particle size

HTPB/%	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
0	0.13	1.59	4.02
1.0	0.15	1.90	5.49
1.5	0.17	2.20	5.66
2.0	1.89	5.71	14.72

3.2 铝粉表面包覆效果分析

图 2 是铝粉包覆前后的 SEM 图。从图 2a 可以看出原料铝粉颗粒分布不太均匀, 大部分颗粒都呈球形, 颗粒表面较光滑。由图 2b 及图 2c 可看出经包覆处理后的复合粒子颗粒分散性良好, 由于 HTPB 粘度较

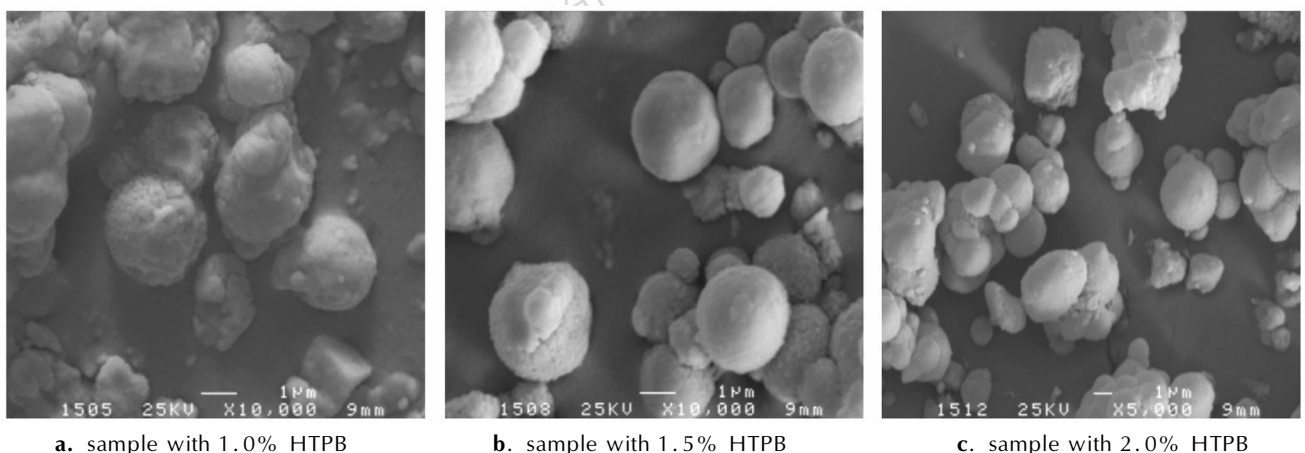


图 1 Al/HTPB 复合铝粉经 KH-550 改性的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Al/HTPB composite particles obtained with Al modified by KH-550 and different content of HTPB

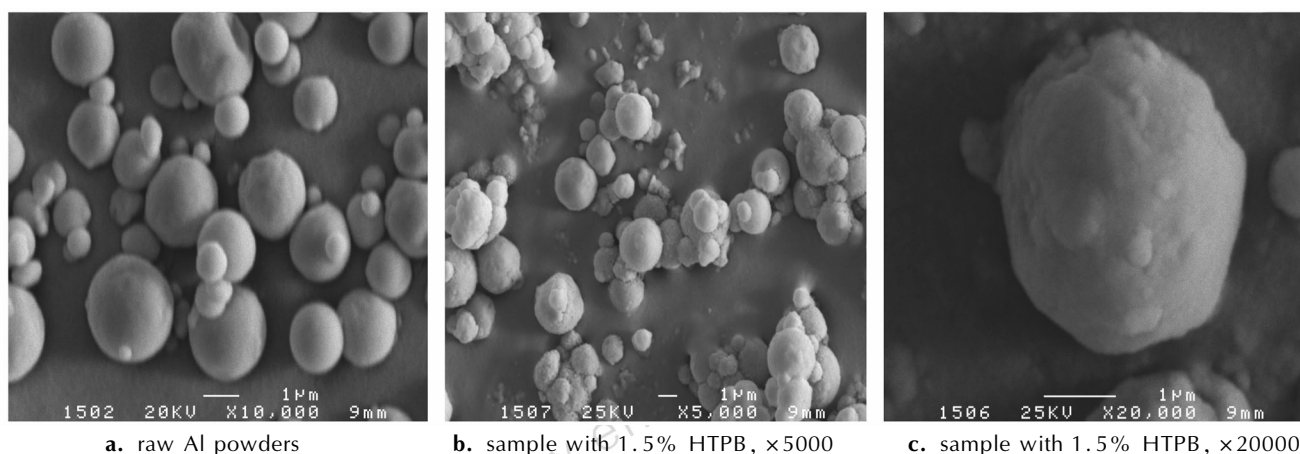


图2 原料铝粉和 Al/HTPB 复合粒子的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Al powders and Al/HTPB composite particles

大,部分颗粒之间出现了粘连,但并无大块粘连存在,铝粉表面明显粗糙了很多,可以看出其表面包裹了一层物质。通过单个颗粒表面 SEM 图对比,可以看出其表面的包覆层是连续致密的。从图 2c 中还可看出经 HTPB 包覆后有些铝粉的表面凹凸不平,这是由于原料铝粉表面粘连一些小的粒子而造成的。

图 3 是原料铝粉和 Al/HTPB 复合粒子的 TEM 图。从图 3 中可看出,包覆前后铝粉的形貌没有太大变化,基本还是球形。由图 3a 及 3b 对比可知,在 Al 粉的外围附有一层透明的膜状物质 HTPB,而由图 3b 可看出 Al 粉表面的包覆层较薄且呈明显的核-壳结构,与未包覆的铝粉表面有明显的区别。

3.3 铝粉偶联剂改性对包覆效果的影响

图 4 所示是铝粉用 KH-550 改性前后而制备的 Al/HTPB 复合粒子的 SEM 图,图 4a 中的铝粉未用偶联剂改性,制备的复合粒子包覆不均匀,形状很不规则;图 4b 中铝粉经过偶联剂改性,制备的复合粒子表面相对平整均匀,规整度高。由 KH-550 水解生成硅醇,后与铝粉表面羟基反应,使偶联剂形成网状结构的膜覆盖在铝粉表面,改变了铝粉表面特性,增加了铝粉与 HTPB 的相容性,使包覆更易进行,包覆效果更好。文中其余各小节的 Al/HTPB 复合粒子中的 Al 粉均经过偶联剂改性。

3.4 XRD 分析

图 5 是原料铝粉及 Al/HTPB 复合粒子的 XRD 衍射图,从图 5a 中可以看出,HTPB 包覆后的铝粉的谱图中五条衍射峰的角度 38.54° , 44.77° , 65.12° , 78.28° , 82.45° 都与标准 Al 的衍射峰一致,对应的衍射晶面分别为 (111)、(200)、(220)、(311) 及 (222),

其晶体结构为面心立方晶系结构,说明经 HTPB 包覆后,衍射峰的位置基本无明显变化,另外图 5a 中 $10^\circ \sim 15^\circ$ 之间由于 HTPB 的包覆出现了较弱的非晶弥散峰,且对比图 5a 及图 5b 可知 HTPB 包覆后铝的衍射峰强度有所减弱。

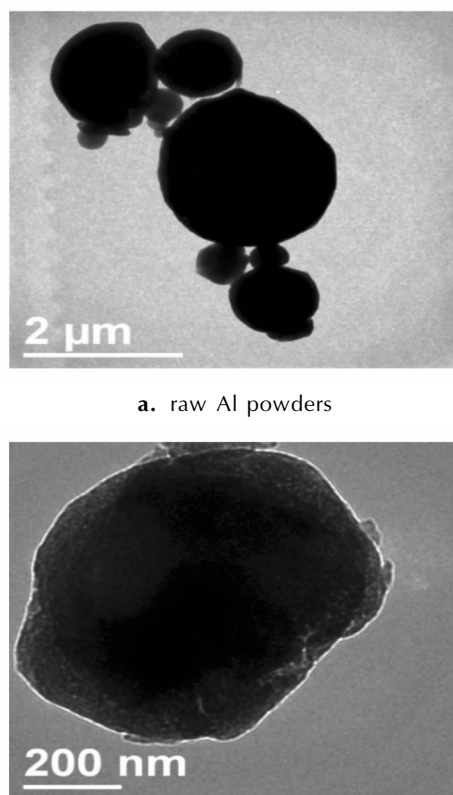
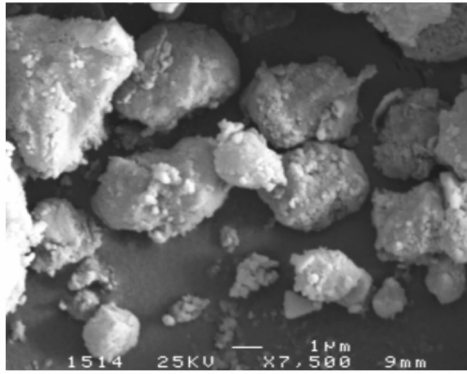
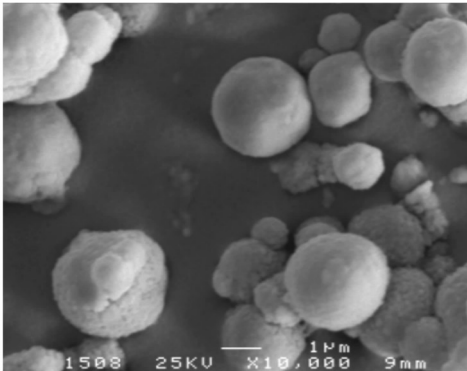


图3 原料铝粉和 Al/HTPB 复合粒子的 TEM 图

Fig.3 TEM images of Al powders and Al/HTPB composite particles



a. samples with Al unmodified by KH-550



b. samples with Al modified by KH-550

图4 铝粉经偶联剂改性前后的 Al/HTPB 复合粒子的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of Al/HTPB composite particles with Al unmodified and modified by silane coupling agent

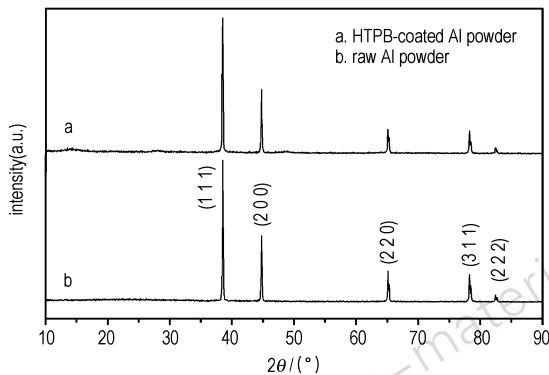
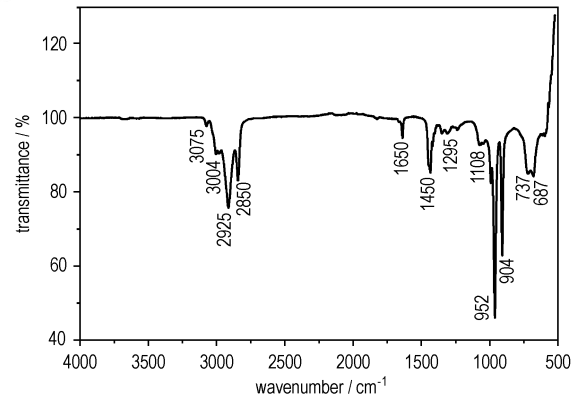


图5 原料铝粉及 Al/HTPB 复合粒子的 XRD 图
Fig. 5 XRD pattern of Al powders and Al/HTPB composite particles

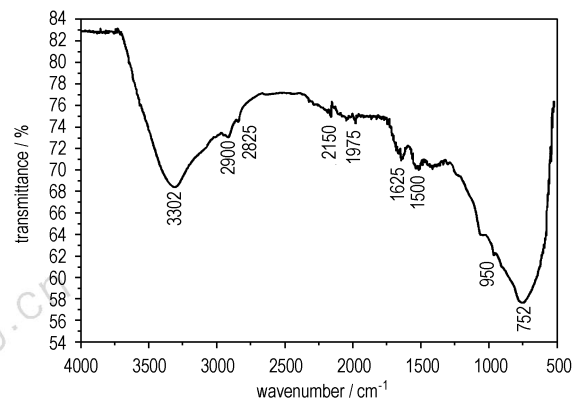
3.5 样品的 FTIR 分析

图 6 是纯 HTPB 及 Al/HTPB 复合粒子的傅里叶红外光谱。从图 6b 可以看出 3302 cm^{-1} 处有一特征吸收峰,此吸收峰主要是 HTPB 与固化剂 IPDI 间发生化学键合生成二缩合体的—OH 吸收峰; 2900 cm^{-1} 和 2825 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应于 HTPB 中—CH₂

基团中 C—H 的伸缩振动特征吸收峰; 1625 cm^{-1} 为 C=C 的伸缩振动特征吸收峰; 1500 cm^{-1} 处的峰对应于 NH 弯曲振动峰,可确认样品中 HTPB 的—OH 与 IPDI 的—NCO 发生了化学键合; 2150 cm^{-1} 处的峰为 IPDI 的 NCO 伸缩振动特征吸收峰,表明还有部分 IPDI 未参与化学键合过程。 $950, 752\text{ cm}^{-1}$ 为烯烃中 C—H 的弯曲振动特征吸收峰。这些振动峰与图 6a 纯 HTPB 的 FTIR 图并不完全一致,这些特征吸收峰的存在证明 HTPB 已包覆在铝粉表面。



a. pure HTPB



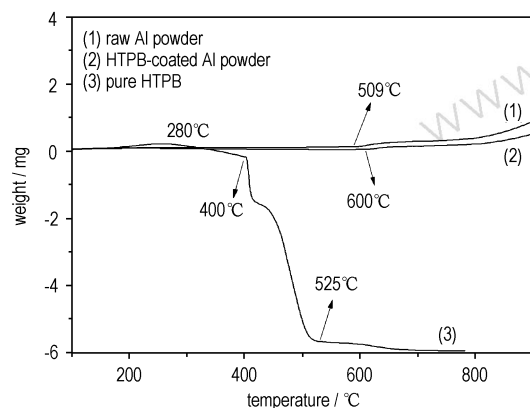
b. HTPB-coated Al powder

图6 纯 HTPB 和 Al/HTPB 复合粒子的红外光谱图
Fig. 6 FTIR spectra of pure HTPB and Al/HTPB composite particles

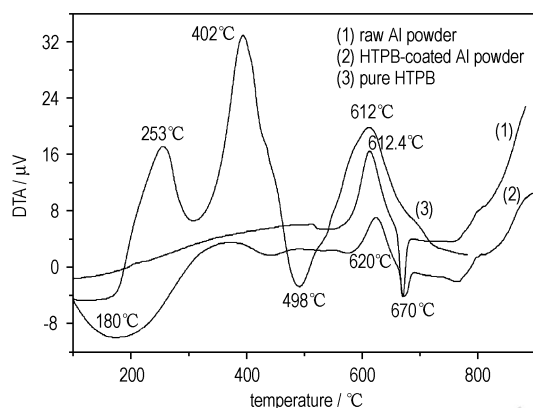
3.6 TG-DTA 分析

图 7 是原料铝粉、Al/HTPB 复合粒子及纯 HTPB 的 TG(a) 和 DTA(b) 曲线,从图 7a 原料铝粉 TG 曲线可看出低于 $509\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,由于铝粉表面覆盖一层较稳定的 Al₂O₃ 薄膜,阻止了铝粉进一步氧化,铝粉重量变化不明显,高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 铝粉开始有少量的氧化增重, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后铝粉还有继续反应并增重的现象; Al/HTPB 复合粒子在 $280\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间失重较明显,

这是包覆层中的 HTPB、偶联剂的热分解及 HTPB 的氧化燃烧引起的,由于 HTPB 包覆层的存在,对铝粉的氧化有一定抑制作用,600 °C 左右铝粉表面的有机物已基本燃烧完全,高于 600 °C 铝粉继续氧化增重。从图 7a 中 HTPB 的 TG 曲线可看出,在 250 °C 左右发生增重现象,300 ~ 400 °C 是慢速失重区,400 ~ 525 °C 是快速失重区,这主要是 HTPB 的分解燃烧引起的,高于 525 °C 还有缓慢失重现象,650 °C 左右 HTPB 已基本燃烧完全。



a. TG curves



b. DTA curves

图 7 原料铝粉、Al/HTPB 复合粒子及 HTPB 的 TG 和 DTA 图
Fig. 7 TG and DTA curves for raw Al powder, Al/HTPB composite particles and pure HTPB

从图 7b Al/HTPB 复合粒子的 DTA 曲线看出,复合粒子在 180 °C 左右有一个范围较宽的吸热峰,这是残留有机溶剂挥发及偶联剂分解等引起的;原料铝粉及 Al/HTPB 复合粒子的 DTA 曲线在 610 ~ 630 °C 范围内都有一个较明显的放热峰,这主要是由于铝粉尺寸较小,出现少量的氧化而引起的,但对比发现 Al/HTPB 复合粒子的放热峰温度比原料铝粉的放热峰温度滞后约 8 °C,这是因为铝粉表面包覆的 HTPB 对

铝粉的氧化有所抑制,由 HTPB 分解产生的微量含碳残余物^[11]吸附在铝粉表面而不利于铝粉与氧气的反应。图 7b 的原料铝粉及 Al/HTPB 复合粒子 DTA 曲线在 670 °C 左右都有强的吸热峰,是因为铝粉的熔化吸热导致的,高于 670 °C 以后铝粉氧化放出较多热量。从图 7b HTPB 的 DTA 曲线可看出低于 600 °C HTPB 的热分解主要是由两个连续的放热过程和一个吸热过程构成。

4 结论

(1) 以固体推进剂有机组分 HTPB 和相应的固化剂 IPDI 为包覆材料,在液相中对表面活化的且经偶联剂改性过的粒径为 2 μm 左右铝粉表面进行包覆改性。结果表明,经硅烷偶联剂 KH-550 改性且 HTPB 包覆剂用量为 1.5% (占铝粉质量) 时可制备出包覆效果较好的具有核-壳结构的 Al/HTPB 含能复合粒子,铝粉表面包覆的膜层基本均匀致密,包覆层厚度为 0.31 μm 左右,颗粒整体分散较为均匀。XRD 及 FTIR 测试表明超细铝粉表面包覆了一层新物质,粒度分布测试表明随包覆剂用量的增加,复合粒子的粒径逐渐增大。

(2) HTPB 包覆层作为一种含能推进剂组分,低于 400 °C 时一定程度上能阻止铝粉的氧化;在 400 ~ 525 °C 范围内 HTPB 能迅速燃烧掉,将包覆的铝粉释放出来,且 HTPB 作为含能物质燃烧的产物也可增加推进剂的能量。

参考文献:

- [1] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239.
XU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. Review on application of nano-metal powders in explosive and propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232-239.
- [2] 杨毅, 刘宏英, 李凤生. 推进剂用纳米膜包覆金属 Al 粉研究[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 178-180.
YANG Yi, LIU Hong-ying, LI Feng-sheng. Study on the coating technique of Al with nanometer film [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (suppl.): 178-180.
- [3] 姚二岗, 赵凤起, 安亭. 纳米铝粉表面包覆改性研究的最新进展[J]. 纳米科技, 2011, 8(2): 81-90.
YAO Er-gang, ZHAO Feng-qi, AN Ting. Research progress of the surface coating modification of aluminum nanopowder [J]. *Nanotechnology*, 2011, 8(2): 81-90.
- [4] GUO Lian-gui, SONG Wu-lin, XIE Chang-sheng, et al. Characterization and thermal properties of carbon-coated aluminum nanopowders prepared by laser-induction complex heating in

- methane[J]. *Materials Letters*, 2007, 61:3211–3214.
- [5] Kwon Y S, Gromov A A, Strokova J I. Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 273(12): 5558–5564.
- [6] Foley T J, Johnson C E, Higa K T. Inhibition of oxide formation on aluminum nanoparticles by transition metal coating[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(16):4086–4091.
- [7] 张凯, 傅强, 范敬辉, 等. 纳米铝粉微胶囊的制备及表征[J]. 含能材料, 2005, 13(1):4–7.
ZHANG Kai, FU Qiang, FAN Jing-hui, et al. Preparation and characterization of nano-aluminium microcapsules[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(1): 4–7.
- [8] GUO Lian-gui, SONG Wu-lin, XIE Chang-sheng, et al. Preparation and reactivity of aluminum nanopowders coated by hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB)[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254:2413–2417.
- [9] HUANG Kai-jin, TAN Chao-dong. Preparation and exothermic characterization of dioctyl sebacate (DOS) coated aluminum nanopowders[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 79: 65–70.
- [10] Huang K J, Tan C D and Xie C S. Preparation and exothermic characterization of hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) coated aluminum nanopowders [J]. *Materials Science Forum*, 2011, 694:189–194.
- [11] 张德元, 杜廷发, 童乙青. 端羟基聚丁二烯(HTPB)的热分解研究[J]. 推进技术, 1987, 10(5):52–58.
ZHANG De-yuan, DU Ting-fa, TONG Yi-qing. The study of thermal decomposition of hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB)[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1987, 10(5): 52–58.

Preparation and Characterization of Al/HTPB Energetic Composite Particles

LIU Song-song, YE Ming-quan, HAN Ai-jun, CHEN Xin, PAN Gong-pei

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

Abstract: In order to protect the activity of aluminum powder in solid rocket propellants and increase the compatibility between the superfine aluminum powder and the other compositions of solid propellants, the superfine aluminum powder with activated surface and particle size about 2 μm were coated using hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) as coating agent and isophorone diisocyanate (IPDI) as curing agent. Al/HTPB energetic composite particles were prepared. Effects of Al powder modified by silane coupling agent KH-550 and coating quantity on the morphology and composite particle size of coated aluminum powder were investigated. Composite particles were characterized by SEM, TEM, XRD, FTIR, laser particle size analyzer, TG-DTA. Results show that when the superfine aluminum powders are modified by silane coupling agent and the coating quantity of HTPB is 1.5%, the coating film of the ultrafine composite particles of Al/HTPB are homogeneous, meanwhile the energetic composite particles are spherical with core-shell structures. The coating film of HTPB can prevent the oxidation of aluminum before 400 $^{\circ}\text{C}$ and burn quickly and release coated active aluminum between 400 ~ 525 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: material science; superfine aluminum powder; coating; composite particles; hydroxyl-terminated polybutadiene; solid propellants

CLC number: TJ763; V512

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.011