

文章编号: 1006-9941(2021)10-0897-07

HTPB/Cu/ μ Al 的制备及其对 AP 热分解性能的影响

李廷润, 郭春雨, 包淑霞, 赵洋洋, 杜振国, 吴瑞凤

(内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010050)

摘要: 金属铝粉具有活性高、耗氧量低、燃烧焓高和密度大等优良性能, 广泛应用于提高火炸药和固体推进剂能量特性的研究中。过渡金属 Cu 对铝粉的燃烧具有良好的催化作用, 可以使铝粉燃烧更充分。端羟基聚丁二烯(HTPB)作为固体推进剂黏合剂组分, 均匀地包覆在铝基复合粒子表面, 可有效地阻止表面氧化和团聚, 且有利于药柱压装固化成型。以乙酰丙酮铜为铜源, 甲醛和肼为还原剂, 采用一锅法液相还原制备 HTPB/Cu/ μ Al 复合粒子。通过 IR、XRD、SEM 和 EDS 对样品的结构和形貌进行表征, 同时研究了 HTPB/Cu/ μ Al 对 AP 热分解的催化行为。结果表明, 还原出来的 Cu 以粒子形式散落在铝粉表面, HTPB 则均匀包覆在 Cu/ μ Al 的表面。HTPB/Cu/ μ Al 的 DSC 曲线在 150~350 °C 范围内同时出现过渡金属 Cu 的氧化放热峰和 HTPB 的分解放热峰, 但包覆对微米铝粉在 550 °C 的氧化放热峰基本没有影响。HTPB/Cu/ μ Al 的平均活化能为 287.2 kJ·mol⁻¹, 相比于 μ Al 平均活化能(323.55 kJ·mol⁻¹) 降低了 36.35 kJ·mol⁻¹。加入 HTPB/Cu/ μ Al 复合材料后, AP 的高温和低温分解峰均发生变化, 其中高温热分解温度较纯 AP 降低了 127 °C, 表明 HTPB/Cu/ μ Al 复合材料可促进 AP 的热分解行为。

关键词: 乙酰丙酮铜; 还原包覆; HTPB/Cu/ μ Al; 一锅法; 液相还原; 热分解

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021180

1 引言

随着科学技术的不断发展, 各种战术武器和航天飞机越来越先进, 国防和航天科学技术领域对推进剂的能量性能要求越来越高^[1-2]。其中提高固体推进剂性能的关键技术在于如何同时提高其能量利用率和燃烧速率^[1], 铝粉的加入为解决这一难题提供了新的思路。铝粉作为一种金属燃料, 具有能量密度高、氧化性能好等特点, 被广泛应用于涂料、火炸药、火箭推进剂等领域^[2-3]。但铝粉较活泼, 易和氧原子结合, 生成一层氧化铝薄膜覆盖在铝粉表面, 影响能量释放效果^[4]。因此, 如何防止铝粉表面发生氧化导致其活性含量下降成为了当今国内外的学者研究的重点。

铜由于具有良好的催化和反应活性, 在固体推进

剂中起着调节弹道性能和提高推进剂燃烧性能的作用^[5]。有研究表明, 加入少量铜粉, 可以保证推进剂组分在多种阻力下继续稳定燃烧^[6]。程志鹏^[7]等人在以明胶为保护剂、氟离子为络合剂的水溶液中, 采用 Al 直接置换还原铜盐的方法, 制备出核壳结构的 Cu/Al 复合粉末。姚冰洁^[8]等人用电爆炸铝粉和二水合氯化铜为原材料, 以聚乙二醇 400 为表面活性剂, 以乙二胺四乙酸二钠和酒石酸钾钠为络合剂, 同样采用置换反应法成功制备 Cu/Al 复合材料。而汪靖凯^[9]等人以柠檬酸钠和 β -糊精为稳定剂、以抗坏血酸为还原剂, 采用化学还原法制备 Cu/Al 复合纳米粒子。这些方法虽然成功制备了 Cu/Al 复合粒子, 但制备过程中引入各种非推进剂组分, 不利于推进剂组分的稳定燃烧。

端羟基聚丁二烯(HTPB)因价格低廉, 综合性能好, 常作为高聚物黏合剂用于复合推进剂中^[10]。雷瑞琛^[11]等人采用 HTPB 通过悬浮法和溶剂蒸发法包覆 RDX, 研究了 HTPB 的含量及工艺条件对包覆效果的影响。结果表明, 悬浮法中 HTPB 所占比例的增大会显著改善包覆效果, 减小撞击感度; 溶剂蒸发法中在 HTPB 质量分数为 10% 和 15% 时, 采用 TDI 与 HTPB

收稿日期: 2021-07-03; 修回日期: 2021-07-19

网络出版日期: 2021-08-21

作者简介: 李廷润(1995-), 男, 硕士研究生, 主要从事复合功能材料研究。e-mail: 1224817608@qq.com

通信联系人: 吴瑞凤(1970-), 女, 教授, 主要从事复杂体系的物理化学研究。e-mail: rfwu02@imut.edu.cn

引用本文: 李廷润, 郭春雨, 包淑霞, 等. HTPB/Cu/ μ Al 的制备及其对 AP 热分解性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(10):897-903.LI Ting-run, GUO Chun-yu, BAO Shu-xia, et al. Preparation of HTPB/Cu/ μ Al and Its Effect on the Thermal Decomposition Properties of AP[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(10):897-903.

一起加入会明显改善包覆效果。徐娟^[12]等人采用陶瓷膜-反溶剂法制备纳米CuO/AP复合颗粒,然后用溶剂蒸发法在其表面包覆HTPB,制得纳米CuO/AP/HTPB复合颗粒。用溶剂蒸发法将HTPB包覆在粒子表面,不需要加入其它试剂,操作简单,所得样品包覆均匀^[13]。

上述研究表明,Cu包覆可以提高铝粉的燃烧性能,而HTPB的包覆既可以阻止粒子的表面氧化和粒子的团聚,又有利于金属粉体的压装成型。为此采用一锅法,以甲醛和肼为还原剂制备了Cu/ μ Al复合物,又以推进剂黏合剂组分HTPB为包覆剂制备了HTPB/Cu/ μ Al复合粒子。该方法在不加入各种稳定剂和络合剂的情况下,还原和包覆一锅完成,方法简便,可操作性强。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:Al粉(μ Al),1 μ m,上海攀田粉体材料;乙酰丙酮铜($C_{10}H_{14}CuO_4$),天津永晟精细化工有限公司;端羟基聚丁二烯(HTPB),淄博齐龙化工有限公司;氢氧化钠(NaOH),上海实验试剂有限公司;甲醛

(HCHO),中天精细化工有限公司;水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$),山东德亨国际贸易有限公司;无水乙醇(CH_3CH_2OH),天津鑫铂特化工有限公司;无水乙醚(CH_3OCH_3),上海阿拉丁化学试剂公司。

仪器:红外测试仪器为日本岛津公司IRTracer-100傅里叶红外光谱仪;XRD测试仪器为日本理学(Rigaku)公司SmartLab 9KW的X射线衍射仪;SEM-EDS测试仪器为荷兰Phenom公司Phenom LE型场发射扫描电子显微镜;DSC测试仪器为北京恒久科学仪器厂HSC-1型热流式差示扫描量热仪。

2.2 Cu/ μ Al复合粒子的制备

称取2.045 g乙酰丙酮铜($C_{10}H_{14}CuO_4$)于250 mL烧杯中,加入25 mL无水乙醇溶解,40 $^{\circ}C$ 下加入3 mL甲醛溶液,配成溶液A放置备用;在另一个250 mL烧杯中加入1 g μ Al粉,40 $^{\circ}C$ 下加入用无水乙醇溶解的NaOH调节溶液的pH至10,配成溶液B;将上述备用溶液A用滴液漏斗滴入溶液B中,15 min滴加完毕。加入1 mL水合肼进行二次还原。2 h后用无水乙醇将样品反复离心洗涤,置于60 $^{\circ}C$ 烘箱中干燥2 h,得到粉末状复合材料Cu/ μ Al。制备流程见图1。

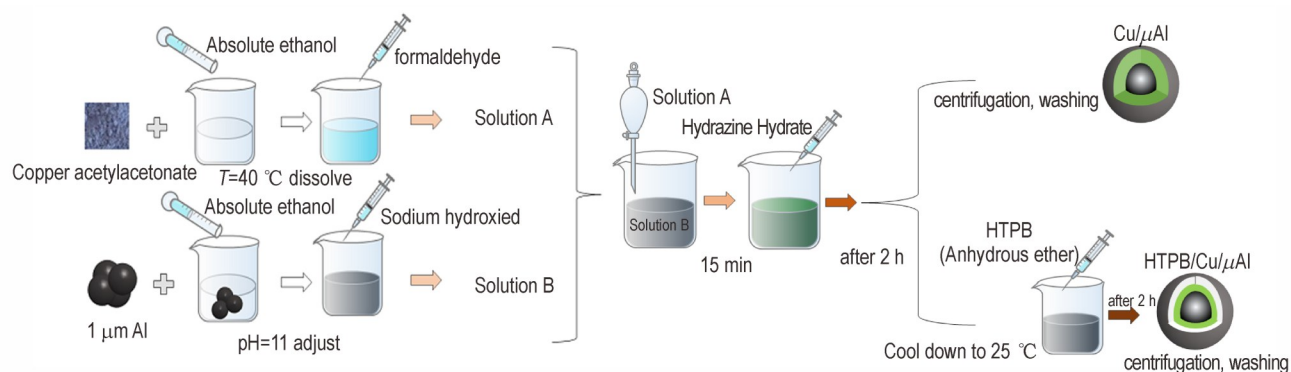


图1 Cu/ μ Al和HTPB/Cu/ μ Al复合粒子制备流程图

Fig.1 Flow chart of preparation of Cu/ μ Al and HTPB/Cu/ μ Al composite particles

2.3 HTPB/Cu/ μ Al复合粒子的制备

在上述反应进行2 h后,将体系温度降至25 $^{\circ}C$,加入0.15 g无水乙醚溶解的HTPB,持续搅拌反应。2 h后用无水乙醇将样品反复离心洗涤,置于60 $^{\circ}C$ 烘箱中干燥2 h,得到双包覆复合材料HTPB/Cu/ μ Al粉末。制备流程见图1。

2.4 对AP热分解的影响

采用文献方法^[14],将所得样品与AP按1:10的比例置于玛瑙研钵中搅拌研磨,加入适量的无水乙醇混合均匀,使复合粉末充分接触,置于60 $^{\circ}C$ 烘箱中干燥2 h,得到 μ Al/AP、Cu/ μ Al/AP和HTPB/Cu/ μ Al/AP复合

粉末。采用DSC法探究所得样品对AP热分解性能的影响。

3 结果与讨论

3.1 红外表征(FT-IR)

为研究HTPB的包覆情况,对HTPB/Cu/ μ Al的FT-IR光谱进行了分析,如图2所示。2845 cm^{-1} 和2915 cm^{-1} 分别对应了HTPB中 $-CH_2-$ 的C-H键对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰;1638 cm^{-1} 对应了HTPB中 $C=C$ 键的伸缩振动峰;1435 cm^{-1} 和3445 cm^{-1} 分别为HTPB中 $-OH$ 的弯曲振动吸收峰和

伸缩振动吸收峰; 970 cm^{-1} 为 -OH 的摇摆振动吸收峰。与 $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 相比, $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 中位于 970 cm^{-1} 的 -OH 摇摆振动吸收峰消失不见, 推测认为 HTPB 中的羟基与铝金属发生反应。在 767 cm^{-1} 和 618 cm^{-1} 处出现两个新峰, 分别推测为 Al-O 和 Cu-O 键。在 1579 cm^{-1} 附近仍有明显的 -C=C- 键的特征吸收峰, 说明包覆未改变 HTPB 的骨架结构。因此, 通过对比可初步证明 HTPB 包覆到 $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 复合粒子的表面。

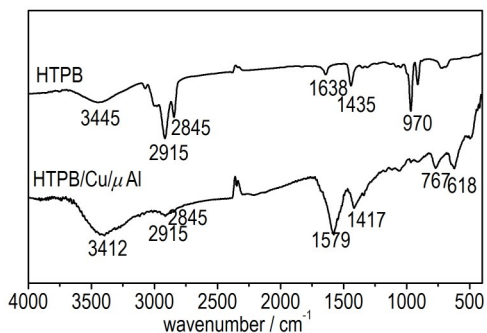


图2 HTPB 和 $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of HTPB and $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$

3.2 X 射线衍射分析(XRD)

$\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 和 $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 在 $2\theta=38.47^\circ$ 、 44.74° 、 65.13° 、 78.28° 、 82.44° 等归属于金属铝的衍射峰, 这些衍射峰对应于面心立方 (fcc) 结构金属铝的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面的衍射, 与标准相卡片 (PDF#04-0787) 相一致, 说明复合材料中含有晶体物质铝。在 $2\theta=43.30^\circ$ 、 50.43° 、 74.13° 等处归属于金属铜的衍射峰, 这些衍射峰对应于面心立方 (fcc) 结构金属铜的 (111)、(200) 和 (221) 晶面的衍射, 与标准相卡片 (PDF#04-0836) 相一致, 说明铜离子被还原成单质铜。

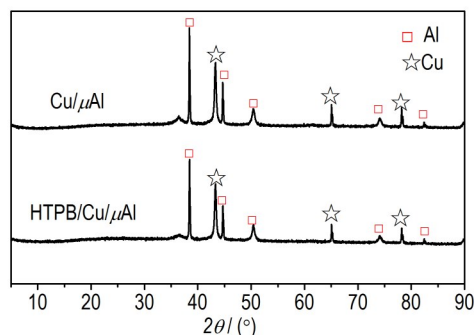
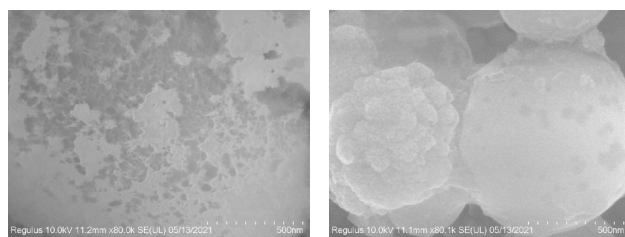


图3 $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 和 $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ and $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$

3.3 扫描电子显微镜表征(SEM)

$\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 和 $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 的 SEM 照片如图 4 所示。从图 4a 可以看出 $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 粒子有颜色不同的物质存在, 推测是还原出来的铜附着在 μAl 表面, 且部分颗粒间发生团聚。图 4a 与图 4b 对比可得, $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 的外表面颜色较深, $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 的外表面颜色较浅, 推测 HTPB 包覆在 $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 复合粉末表面, 导致颜色变浅。



a. $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ composite

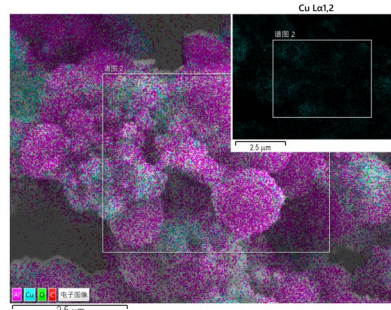
b. $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ composite

图4 $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 和 $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 的 SEM 照片

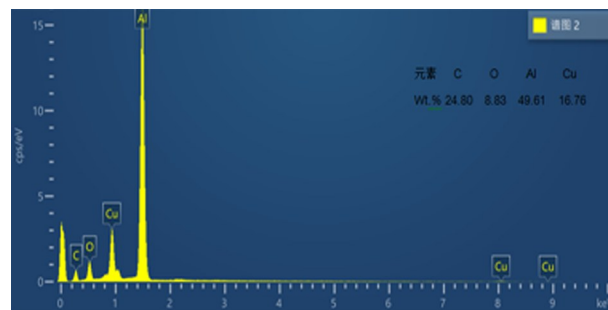
Fig.4 SEM images of $\text{Cu}/\mu\text{Al}$ and $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$

3.4 能谱分析(EDS)

$\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 复合粉末的 EDS 表征结果如图 5 所示。从元素分布图可以看出, 单质铜在铝粉的表面分布不太均匀。由 EDS 图可以看出, 制备的 $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 复合粉末中含有 Cu、Al、C、O 4 种元素, 其中 Al 含量为 49.61%, Cu 含量为 16.76%。理论上还原出的单



a. Element distribution map



b. EDS spectrum

图5 $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$ 的 EDS 谱图

Fig.5 EDS spectrum of $\text{HTPB}/\text{Cu}/\mu\text{Al}$

质Cu与加入铝粉的质量比为1:2,实际还原出Cu的量低于理论值,推测导致铜含量较少原因可能是实验过程中未完全还原,且存在部分氧化。

3.5 差示扫描量热分析(DSC)

在空气气氛下,选取5 mg样品,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率对 μAl 、Cu、Cu/ μAl 和HTPB/Cu/ μAl 在50~720 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的热行为进行探究,结果如图6所示。

由图6可见, μAl 的DSC曲线在500~600 $^{\circ}\text{C}$ 之间有一放热峰,峰顶温度为555 $^{\circ}\text{C}$,放热量为 $1900\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,该峰为 μAl 的氧化特征峰。相同反应条件下还原得到的单质Cu的DSC曲线在208 $^{\circ}\text{C}$ 和328 $^{\circ}\text{C}$ 存在两个氧化放热峰。从Cu/ μAl 的DSC曲线可以看出,在50~720 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现两个放热峰,其中在150~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间存在一个比较宽的氧化放热峰,峰顶温度为280 $^{\circ}\text{C}$,放热量为 $2477\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,推测为复合物中铜的氧化放热峰;在500~600 $^{\circ}\text{C}$ 之间仍然存在 μAl 的氧化放热峰,峰顶温度为571 $^{\circ}\text{C}$,放热量为 $1307\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从HTPB/Cu/ μAl 的DSC曲线中可以发现,在200~450 $^{\circ}\text{C}$ 之间有三个放热峰,峰顶温度分别为233 $^{\circ}\text{C}$,289 $^{\circ}\text{C}$,352 $^{\circ}\text{C}$,总放热 $9513\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,推测其可能是铜的氧化与HTPB的分解放热峰。在500~600 $^{\circ}\text{C}$ 之间的放热峰为Al的氧化放热峰,放热量为 $1673\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在Cu/ μAl 样品制备中,理论上还原出单质Cu的质量与 μAl 的质量比为1:2,HTPB/Cu/ μAl 理论上还原出单质Cu、 μAl 和HTPB的质量比为10:20:3。因此,5 mg Cu/ μAl 和HTPB/Cu/ μAl 中 μAl 的质量均低于5 mg,导致Cu/ μAl 和HTPB/Cu/ μAl 中 μAl 的放热量低于 μAl 的放热量($1900\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)。将两者中的 μAl 按质量比(总5 mg)衡算后发现,Cu/ μAl 和HTPB/Cu/ μAl 中 μAl 的放热量分别为 $1960.5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3186.15\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,初步表明HTPB包覆阻止了复合粒子的进一步氧化,提高了其氧化放热量。

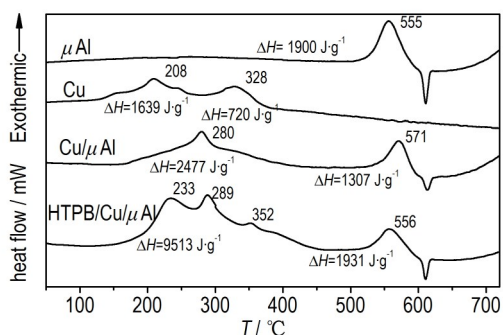


图6 Cu/ μAl 和HTPB/Cu/ μAl 的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of Cu/ μAl and HTPB/Cu/ μAl

3.6 热氧化动力学性能分析

为对比研究包覆前后微米铝粉在550 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化放热反应动力学,在空气气氛下,分别以5,10,15,20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和25 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率测定了 μAl 、Cu/ μAl 和HTPB/Cu/ μAl 的DSC曲线(见图7)。

采用Ozawa法和Kissinger法分别对微米铝及包覆的微米铝粉在500~600 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化过程进行动力学计算分析,其通式如(1)式^[8]:

$$\ln \frac{\beta}{T^s} = -\frac{BE_a}{RT} + C \quad (1)$$

式中, R ,普适气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; β ,升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; B , C 为常数; E_a 为表观活化能。当 $s=2$, $B=1$ 时为Kissinger法方程;当 $s=0$, $B=1.0516$ 时为Ozawa法方程。计算结果如表1所示。

由表1可得, μAl 粉的氧化放热峰主要集中在540~600 $^{\circ}\text{C}$ 之间, μAl 的平均活化能为 $323.55\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,Cu/ μAl 的平均活化能为 $291.35\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,相比 μAl 平均活化能降低 $32.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。HTPB/Cu/ μAl 的平均活化能为 $287.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,相比 μAl 活化能降低 $36.35\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比Cu/ μAl 平均活化能降低了 $4.15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明HTPB和Cu包覆可以显著降低铝粉的氧化活化能。

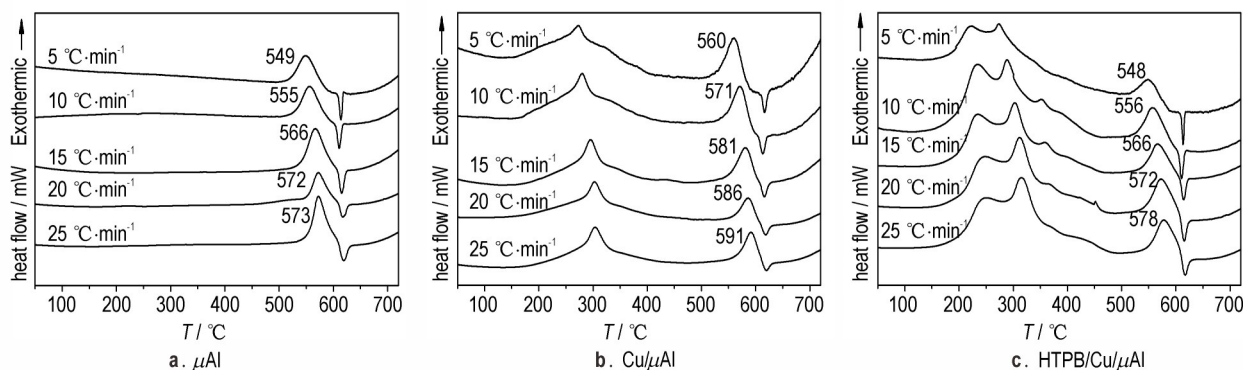


图7 μAl 、Cu/ μAl 和HTPB/Cu/ μAl 不同升温速率的DSC曲线

Fig.7 DSC curves of μAl , Cu/ μAl and HTPB/Cu/ μAl at different heating rates

表 1 μ Al、Cu/ μ Al 和 HTPB/Cu/ μ Al 的动力学参数Table 1 Kinetic parameters of μ Al, Cu/ μ Al and HTPB/Cu/ μ Al

Initial data	$\beta/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$					Calculated values of kinetic parameters					
	5	10	15	20	25	Kissinger's method		Ozawa's method		Average	
						$E_k/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_k	$E_o/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_o	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r
μ Al	549	555	566	572	573	324.90	0.9750	322.20	0.9769	323.55	0.9760
Cu/ μ Al	560	571	581	586	591	291.80	0.9970	290.90	0.9973	291.35	0.9972
HTPB/Cu/ μ Al	548	556	566	572	578	287.60	0.9857	286.80	0.9870	287.20	0.9864

Note: Subscript K, data obtained by Kissinger's method; Subscript O: data obtained by Ozawa's method.

3.7 对 AP 热分解性能分析

高氯酸铵 (AP) 作为复合固体推进剂的主要成分, 一般占整个推进剂配方的 65%~71%, 其热分解特性与推进剂的燃烧特性密切相关^[15]。因此, 研究金属对 AP 热分解的催化作用可以预估其对推进剂的催化效果^[16]。采用 DSC 法 (升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 测定 μ Al、Cu/ μ Al 和 HTPB/Cu/ μ Al 对 AP 热性能影响分析, 其 DSC 曲线如图 8 所示。

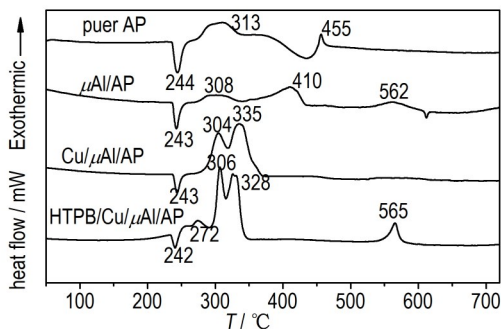


图 8 AP、 μ Al/AP、Cu/ μ Al/AP 和 HTPB/Cu/ μ Al/AP 的 DSC 曲线
Fig.8 DSC curves of AP, μ Al/AP, Cu/ μ Al/AP and HTPB/Cu/ μ Al/AP

如图 8 所示, 可以看出纯 AP 的热分解分为三个过程: 第一个过程是晶型转变过程, 由斜方晶型转为立方晶型, 对应 244°C 处的吸热峰; 第二个过程是低温分解过程, 对应 313°C 的放热峰; 第三个过程是高温分解过程, 对应 455°C 的放热峰, 直至 AP 完全分解^[17]。加入 μ Al、Cu/ μ Al 和 HTPB/Cu/ μ Al 后, AP 的晶型转变温度没有发生明显的变化, 复合物中 AP 的热分解仍然分为高、低温两个连续的分解阶段; 低温热分解温度仅发生微小的变化, 而高温热分解温度则显著降低。相比于纯 AP, μ Al 使 AP 的高温热分解温度由 455°C 降低到 410°C ; Cu/ μ Al 使 AP 的高温热分解温度由 455°C 降低到 335°C ; HTPB/Cu/ μ Al 则使 AP 的高温热分解温度由 455°C 降低到 328°C 。表明 μ Al、Cu/ μ Al 和 HTPB/Cu/ μ Al 均对 AP 的热分解产生了影响。

为了更好地探究 μ Al、Cu/ μ Al 和 HTPB/Cu/ μ Al 对

AP 的热分解机理, 对上述样品加热至 400°C 的残渣进行 XRD 分析, 结果如图 9 所示。

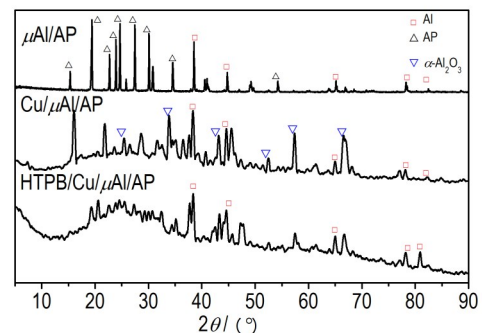


图 9 μ Al/AP 加热至 400°C 残渣的 XRD 曲线

Fig.9 The XRD curves of the residue of μ Al/AP heated to 400°C

由图 9 可见, μ Al/AP 经过 400°C 加热后, 残渣中仍然含有 AP 与 Al 的晶型结构, 表明在 400°C 后 AP 未完全发生分解, Al 同样未完全发生氧化, 与图 8 结果一致, 即图 8 中 μ Al/AP 曲线上位于 410°C 的放热峰为 AP 的高温分解峰。而 Cu/ μ Al/AP 加热至 400°C 后的残渣仍含有 Al 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶型结构, HTPB/Cu/ μ Al/AP 加热至 400°C 后的残渣则只含有 Al 的晶型结构, 二者均未出现 AP 的晶型结构, 这表明加热至 400°C 时, AP 已完全分解, 与图 8 中 Cu/ μ Al/AP 和 HTPB/Cu/ μ Al/AP 的 DSC 曲线结果一致。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为六方紧密堆积结构, 相比其它 Al_2O_3 晶型是最为稳定的^[18]。HTPB/Cu/ μ Al/AP 的 400°C 残渣中只含有 Al 的晶型结构, 未发现 Al_2O_3 晶型结构, 推测所含残渣中 Al_2O_3 为无定形^[19]。对比图 8 和图 9 推测认为, Cu/ μ Al/AP 和 HTPB/Cu/ μ Al/AP 均可对 AP 产生一定催化作用, 且 HTPB 包覆后, 所得样品 HTPB/Cu/ μ Al 经 400°C 灼烧后残渣中未生成最稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型。

4 结论

采用一锅法, 以乙酰丙酮铜为铜源, 液相还原制备

了 HTPB/Cu/ μ Al 复合材料,并对其结构、形貌和 AP 的热分解性能影响进行分析,得出结论如下:

(1)结构和形貌表征结果表明,甲醛和肼作为还原剂可以将 Cu^{2+} 还原成单质 Cu, Cu 以粒子形式附着在 μ Al 的表面, HTPB 则均匀包覆在 Cu/ μ Al 表面。

(2)动力学计算结果表明, Cu 包覆使 μ Al 平均活化能降低了 $32.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, HTPB 的二次包覆使 μ Al 平均活化能降低 $36.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此无论是 Cu 包覆还是 HTPB 包覆,都会降低微米铝在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右的氧化放热过程的活化能。还原出来的单质铜氧化过程和 HTPB 的分解过程均会放出大量的热,表明用该方法包覆微米铝粉并不会降低铝作为能量成分的相对含量,还能提高能量释放率。

(3)相比于纯 AP, μ Al, Cu/ μ Al 和 HTPB/Cu/ μ Al 的加入使 AP 的高温热分解温度分别降低 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $127 \text{ }^\circ\text{C}$, 表明其促进了 AP 的热氧化分解,降低了 AP 的热分解温度。

参考文献:

- [1] 梁彦, 张弛, 张宏建. 火箭推进剂的发展特点分析[J]. 飞航导弹, 2003, 7(9): 47-55.
LIANG Yan, ZHANG Chi, ZHANG Hong-jian. Analysis of the development characteristics of rocket propellants [J]. *Flying Missile*, 2003, 7(9): 47-55.
- [2] Guo L, Song W, Hu M, et al. Preparation and reactivity of aluminum nanopowders coated by hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2413-2417.
- [3] 李鑫, 赵凤起, 樊学忠, 等. 聚合物对微/纳米铝粉表面包覆改性的研究进展[J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 6-13.
LI Xin, ZHAO Feng-qi, FAN Xue-zhong, et al. Research progress of polymer coating modification of micro/nano aluminum powder [J]. *China Surface Engineering*, 2013, 26(2): 6-13.
- [4] Huang K, Tan C. Preparation and thermal characterization of HTPB-coated aluminum nanopowders prepared by laser-induction hybrid heating [J]. *Current Nanoscience*, 2012, 8(1): 68-73.
- [5] 郭连贵. 核/壳结构纳米铝粉的制备及其活性变化规律的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
GUO Lian-gui. Study on the preparation of core/shell structured aluminum nanopowder and its activity change rule [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2008.
- [6] Zhang X J, Jiang W, Dan S, et al. Preparation and catalytic activity of Ni/CNTs nanocomposites using microwave irradiation heating method [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(15): 2343-2346.
- [7] 程志鹏, 杨毅, 刘小娣, 等. 置换法制备核壳结构 Cu/Al 复合粉末[J]. 化学学报, 2007(1): 81-85.
CHENG Zhi-peng, YANG Yi, LIU Xiao-di, et al. Preparation of Cu/Al composite powder with core-shell structure by substitution method [J]. *Acta Chimica*, 2007(1): 81-85.
- [8] 姚冰洁, 郑晓东, 吕英迪, 等. Cu/Al 复合材料的制备及其对 RDX 热分解性能的影响 [J]. 含能材料, 2019, 27(7): 616-621.
YAO Bing-jie, ZHENG Xiao-dong, LU Ying-di, et al. Preparation of Cu/Al composite material and its effect on the thermal decomposition performance of RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(7): 616-621.
- [9] 汪靖凯, 赵蕾, 马丽斯. Cu/Al 纳米流体的制备及导热性能 [J]. 应用化工, 2021, 50(3): 620-624, 629.
WANG Jing-kai, ZHAO Lei, MA Li-si. Preparation and thermal conductivity of Cu/Al nanofluid [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(3): 620-624, 629.
- [10] 刘志芳, 刘新红, 黄亚磊, 等. 铝粉表面包覆改性的研究进展 [J]. 材料导报, 2017, 31(11): 73-79, 85.
LIU Zhi-fang, LIU Xin-hong, HUANG Ya-lei, et al. Research progress on surface coating modification of aluminum powder [J]. *Material Guide*, 2017, 31(11): 73-79, 85.
- [11] 雷瑞琛, 田亮. HTPB 包覆 RDX 效果影响因素研究 [J]. 山西化工, 2014, 34(1): 28-30, 47.
LEI Rui-chen, TIAN Liang. Research on the influencing factors of the effect of HTPB coating RDX [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2014, 34(1): 28-30, 47.
- [12] 徐娟, 马振叶, 查明霞, 等. 纳米 CuO/AP/HTPB 含能复合颗粒的制备与表征 [J]. 兵工学报, 2013, 34(5): 547-553.
XU Juan, MA Zhen-ye, ZHA Ming-xia, et al. Preparation and characterization of nano-CuO/AP/HTPB energetic composite particles [J]. *Acta Armamentarius*, 2013, 34(5): 547-553.
- [13] JU Zi-ying, AN Jia-li, GUO Chun-yu, et al. The oxidation reaction and sensitivity of aluminum nanopowders coated by hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020(1): 1-14.
- [14] 刘小娣. 纳米 Cu/Al 复合粉末的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
LIU Xiao-di. Preparation and performance study of nano Cu/Al composite powder [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [15] 郭腾龙, 唐南方, 王庭鹏, 等. 高负载量 $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ 单原子催化剂的制备及其对 AP 热分解的影响 [J]. 含能材料, 2021, 29(9): 811-818.
GUO Teng-long, TANG Nan-fang, WANG Ting-peng, et al. Preparation of high loading $\text{Cu}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ single-atom catalyst and its effect on the thermal decomposition of AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 811-818.
- [16] 李军强, 杨洪涛, 王海洋, 等. 纳米 Cu 对 HTPB-AP 推进剂性能的影响 [J]. 爆破器材, 2019, 48(5): 24-28, 34.
LI Jun-qiang, YANG Hong-tao, WANG Hai-yang, et al. The effect of nano-Cu on the properties of HTPB-AP propellant [J]. *Blasting Equipment*, 2019, 48(5): 24-28, 34.
- [17] 周婷婷, 蔡福林, 伍波, 等. 蝶翅状纳米 TiO_2 的制备及其对 AP 热分解的催化性能 [J]. 含能材料, 2020, 28(11): 1054-1060.
ZHOU Ting-ting, CAI Fu-lin, WU Bo, et al. Preparation of butterfly-winged nano- TiO_2 and its catalytic performance for the thermal decomposition of AP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(11): 1054-1060.
- [18] 王毅, 李东红, 陈玮, 等. α -氧化铝晶型结构影响因素分析 [J]. 中国有色冶金, 2017, 46(6): 72-74.
WANG Yi, LI Dong-hong, CHEN Wei, et al. Analysis of fac-

tors affecting the crystal structure of α -alumina[J]. *China Non-ferrous Metals*, 2017, 46(6): 72–74.
[19] Chen L, Song W, Lv J, et al. Research on the methods to de-

termine metallic aluminum content in aluminum nanoparticles [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 120 (2) : 670–675.

Preparation of HTPB/Cu/ μ Al and Its Effect on the Thermal Decomposition Properties of AP

LI Ting-run, GUO Chun-yu, BAO Shu-xia, ZHAO Yang-yang, DU Zhen-guo, WU Rui-feng

(School of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010050, China)

Abstract: Aluminum powder was widely used to improve the energy characteristics of explosives and solid propellants due to its excellent properties, such as high activity, high density, high combustion enthalpy and low oxygen consumption. The transition metal Cu had a good catalytic effect on the combustion of aluminum powder and could make the aluminum powder burn more completely. As a binder component of solid propellant, hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) was beneficial to prevent the oxidation and agglomeration of aluminum particles, accordingly in favor of the press-packing and curing while uniformly coating on the surface of aluminum particles. Using the copper acetylacetonate as copper source, formaldehyde and hydrazine as reducing agent, HTPB/Cu/ μ Al composite particles were prepared by one-pot liquid phase reduction. The structure and morphology of the samples were characterized by IR, XRD, SEM and EDS. Meanwhile, the catalytic performance of HTPB/Cu/ μ Al on the decomposition of AP was studied. The results showed that the reduced Cu particles were scattered on the surface of aluminum particles, and HTPB was evenly coating on the surface of Cu/ μ Al. In the DSC curve of HTPB/Cu/ μ Al, the oxidation exothermic peak of transition metal Cu and the decomposition exothermic peak of HTPB appeared simultaneously between 150–350 °C. However, the coating had almost no effect on the oxidation exothermic peak of micron aluminum powder at 550 °C. The average activation energy of HTPB/Cu/ μ Al was 287.2 kJ·mol⁻¹, which was 36.35 kJ·mol⁻¹ lower than that of μ Al (323.55 kJ·mol⁻¹). Both of the decomposition peaks of AP at high temperature and low temperature had changes when HTPB/Cu/ μ Al composites were added. Compared with pure AP, the exothermic decomposition peak at high temperature of HTPB/Cu/ μ Al/AP was reduced by 127 °C, indicating that the HTPB/Cu/ μ Al composites could promote the thermal decomposition behavior of AP.

Key words: copper acetylacetonate; reduction coating; HTPB/Cu/ μ Al; one pot method; liquid phase reduction; thermal decomposition

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021180

(责编: 王艳秀)