

文章编号:1006-9941(2023)12-1214-10

纳米 B/NC/F₂₆₀₂ 双层含能纤维的制备及其性能

彭浩¹,宋小兰¹,王毅²,程志鹏³,安崇伟¹

(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; 3. 淮阴师范学院, 化学化工学院, 江苏 淮安 223300)

摘要: 为了改善纳米硼粉的分散性,提高纳米硼粉的能量输出,利用同轴静电纺丝法制备了 n-B/NC/F₂₆₀₂ 核壳纳米纤维;利用扫描电子显微镜(SEM)对不同芯层溶液质量分数、壳层溶液质量分数、工作电压、针头到收集器之间的距离、注射速率制备的样品进行形貌分析,探索了最佳制备条件。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)、红外光谱仪(IR)对最佳制备条件制得的样品进行了形貌分析;利用燃烧性能测试、热力学模拟、DSC-TG 对其进行了性能分析。研究结果表明:最佳制备条件为芯层溶液质量分数 15%、壳层溶液质量分数 15%、工作电压 16 kV、针头到收集器之间的距离 12 cm、芯层流速 3.6 mL·h⁻¹、壳层流速 6 mL·h⁻¹;所得纺丝产物平均直径为 1.32 μm;燃烧性能测试测得最高燃烧压力峰为 0.51 MPa,平均升压速率 0.61 MPa·s⁻¹,表现出优异的燃烧性能;热力学模拟显示产物平均分子量为 29 g·mol⁻¹,燃烧较充分;DSC-TG 显示硼在 n-B/NC/F₂₆₀₂ 中增重比原硼粉多 43.43%,硼在 n-B/NC/F₂₆₀₂ 中的放热峰温比原硼粉降低了 41 °C,同轴静电纺丝法可更好地优化纤维的纳米结构。

关键词: 纳米硼粉;同轴静电纺丝;最佳制备条件;形貌分析;性能分析;纳米结构

中图分类号: TJ55;TQ128

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023143

0 引言

含能材料是火炸药及推进剂领域的重要组成部分,纳米含能材料因为具有不同于传统含能材料新物理化学性能、高能量释放速率和燃烧效率等特点,受到国内外广泛关注^[1]。最新研究中,人们为了优化和提高能量输出性能,对复合物的组成及形态控制提出了更高要求,而纳米复合纤维表现出良好的机械完整性,且其燃烧行为可以通过调节芯层中的纳米粒子含量进行调节,从而增强了燃烧和点火的卓越性^[2]。不仅如此,通过对纳米粒子的包覆还可以有效地避免因高表面能而出现团聚和不易分散的问题^[3]。

共混静电纺丝法是纳米复合纤维制备的常用方

法,具有简单、高效、便捷的特点^[4],国内常以硝化棉(NC)作为纳米复合纤维的基体材料,洪颖等^[1]使用丙酮作为溶剂,制备了经过改性的 B/NC 纳米纤维,提高了纤维的热分解性。翟威等^[5]通过静电纺丝法制备了 NC/GAPE/CL-20 含能复合纤维,得到了能量性能好、感度低的复合含能材料。谢龙等^[6]探索了含有纳米铝粉的 NC 纤维的最佳制备工艺,使纳米铝粉均匀分散在 NC 纤维中。夏敏等^[7]使用丙酮和乙醇混合溶剂制备了 NC 静电纺丝纳米纤维,发现分解热有明显提高。徐红梅等^[8]采用静电纺丝法制备出 RDX/NC 纳米复合纤维,与纯 NC 相比,弹性模量高出了两倍。但是,由该方法制得的纳米复合纤维在反应过程中易快速分解,会产生反应速度难以控制等问题^[2]。相比之下,在共混静电纺丝基础上发展而来的同轴静电纺丝法,可以将不同的原料同时装入核壳纤维中,内层纤维可以受到外层纤维的保护,黄仕银等^[9]制得了 PVA/AMT-PVA 同轴复合纳米纤维,探究出了最佳工艺;朱雅婷等^[10]用同轴静电纺丝技术制备具有核壳结构的 SIO/PVA 纳米纤维膜,其力学性能、亲水性能和抗氧化活性均得到改善。同时,由于核壳

收稿日期: 2023-07-08; 修回日期: 2023-07-25

网络出版日期: 2023-10-26

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20211369)

作者简介: 彭浩(2000-),男,硕士研究生,从事含能材料改性研究。e-mail: 736270026@qq.com

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

引用本文: 彭浩,宋小兰,王毅,等. 纳米 B/NC/F₂₆₀₂ 双层含能纤维的制备及其性能[J]. 含能材料, 2023, 31(12):1214-1223.PENG Hao, SONG Xiao-lan, WANG Yi, et al. Preparation and Properties of Nano B/NC/F₂₆₀₂ Double-layer Energetic Fibers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(12):1214-1223.

两层原料的熔点不同,这种结构还可以实现物质的顺序控制和可控燃烧,Wang等^[2]制备了高能铝芯/疏水壳纳米纤维,证明了复合纳米纤维的放热性能是可控的;Wei等^[11]制备了含能亚稳态 n-Al@PVDF/EMOF 复合纳米纤维,其能量输出和化学反应动力学得到显著提高。

作为火箭推进剂的常用组分之一,纳米硼粉的燃烧性能较优秀,能显著提高含能材料体系的能量^[1]但其表面容易氧化,同时也因其高表面能而容易发生团聚现象,造成燃烧不充分,能量释放不完全。因此,本研究制备 n-B/NC 的前驱体溶液作为芯层溶液以改善纳米硼粉的分散性能,制备 F₂₆₀₂ 溶液作为壳层溶液,并通过同轴静电纺丝技术制备获得 n-B/NC/F₂₆₀₂ 双层纳米纤维,为纳米硼的实际使用开辟新的途径,利用优化的纳米结构实现更高的能量输出。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无定型纳米硼粉(n-B),中位粒径 50~80 nm,阿拉丁有限公司;硝化棉(NC),含氮量 12%,山西兴安化学工业有限公司;氟橡胶(F₂₆₀₂),东莞市宝聚莱塑胶原料有限公司氟材料部;丙酮,纯度 99.5%,天津富宇精细化工有限公司;乙醇,纯度为 95%,天津富宇精细化工有限公司。

电子分析天平,HZK-F4,福州华志科学仪器有限公司;注射泵,TYD01-01,保定雷弗流体科技有限公司;注射器,10 mL,广西北仑河医科集团有限公司;高压电源,DW-P303,天津东文电源有限公司;磁力搅拌器,85-2A,常州苏瑞仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM),TESCANMIRA3,泰思肯有限公司。

1.2 静电纺丝的制备

将 NC 溶于丙酮与乙醇($v_{\text{丙酮}}:v_{\text{乙醇}}=9.5:0.5$)混合溶液中,配成质量分数 15% 的 NC 溶液,将纳米硼粉加入到 NC 溶液,硼粉和 NC 质量比为 1:10($m_{\text{B}}:m_{\text{NC}}=1:10$),超声 30 min,在 42.5 °C 下搅拌 4 h,静置 8 h,制得 n-B/NC 芯层溶液,将 F₂₆₀₂ 溶于丙酮溶液,配成 F₂₆₀₂ 质量分数 15% 的壳层溶液。

将上述 2 种溶液进行同轴静电纺丝,同轴静电纺丝装置示意图如图 1 所示。同轴静电纺丝工艺参数:针头内径 0.84 mm,外径 1.27 mm,工作电压 16 kV,针头到收集器之间的距离 12 cm;芯层流速 3.6 mL·h⁻¹,壳层流速 6 mL·h⁻¹,环境温度 20~29 °C。

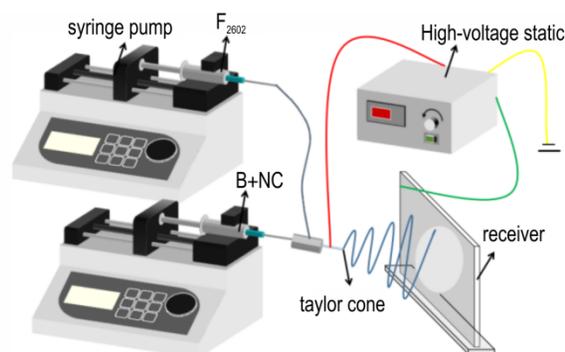


图 1 同轴静电纺丝装置图

Fig.1 Diagram of coaxial electrostatic spinning device

2 工艺参数

静电纺丝的工艺参数对于最后纺丝产物的形成至关重要,而纤维的结构又影响着纤维的比表面积、热分解性能等^[12]。如:纺丝液的浓度会影响同轴纳米纤维的形貌,如果核壳纺丝液的质量分数和同轴静电纺丝的参数相匹配,电场力就能够克服表面张力,形成泰勒锥实现稳定喷射流,最后沉积到接收器上形成具有规整形貌的纳米纤维膜^[13];而在同轴静电纺丝技术中,核壳两层纺丝液的流速也是影响泰勒锥形态的重要因素之一,泰勒锥的稳定性是均匀形成核壳结构纳米纤维的关键前提,其形态决定了射流纤维的直径大小与成膜结构^[14];静电纺丝的工作原理是聚合物溶液在高压电场的作用下克服表面张力被拉伸,因此电压对产物的形态和结构有重要影响^[15];接收距离会影响电场作用力的大小和射流在电场中被拉伸的时间,会对纤维的形貌产生较大的影响^[16]。

本研究采用控制变量法研究芯层溶液质量分数、壳层溶液质量分数、工作电压、针头到收集器之间的距离、以及壳层流速对 n-B/NC/F₂₆₀₂ 复合纤维的结构影响并探索最佳制备条件。

2.1 n-B/NC 芯层溶液质量分数

芯层溶液的质量分数会对后续同轴静电纺丝的结构产生影响。将丙酮与乙醇混合,配置质量分数 10%,15%,20% 的 NC 溶液,将纳米硼粉加入到 NC 溶液中, $m_{\text{B}}:m_{\text{NC}}=1:10$,纤维制备条件:注射针头内径 0.84 mm,工作电压 16 kV,针头到收集器之间的距离 12 cm,注射速率 3.6 mL·h⁻¹,不同溶液质量分数下 n-B/NC 纺丝产物 SEM 结果如图 2 所示。

图 2a 显示,当溶液质量分数为 10% 时,所得纺丝产物存在大量纺锤体,部分纤维粗细不均匀且存在粘

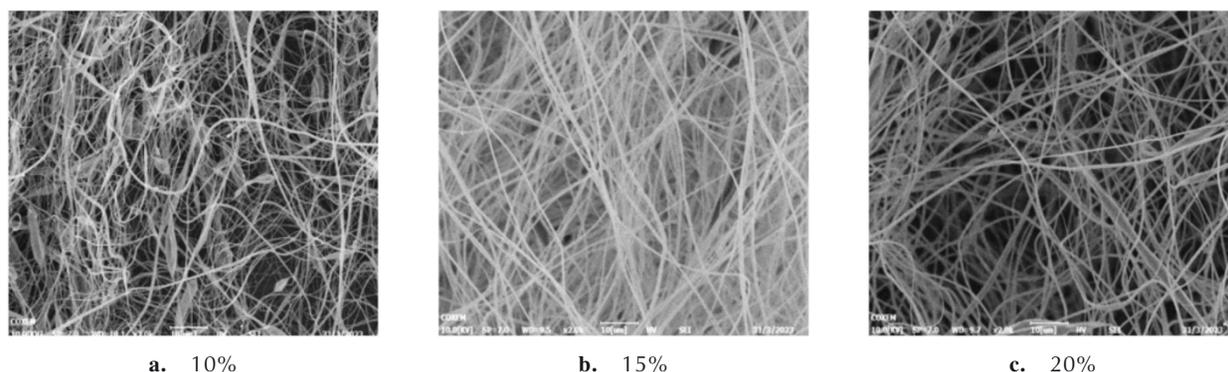


图2 不同溶液质量分数下 n-B/NC 纺丝产物 SEM 图

Fig.2 SEM pictures of n-B/NC spinning products with different solution mass fractions

结和分叉现象,这是溶剂蒸发不及时导致其存留在接收装置上的原因^[17];图2b显示,在溶液质量浓度为15%时,没有出现纺丝产物分叉和粘结的情况,纤维分布均匀,表面较光滑;图2c显示,当浓度增大到20%,存在部分纺锤体,这是由于黏度和分子缠绕度的增加,纤维的直径分布变得不均匀,形态变得较差。同时,随着溶液浓度的进一步增加,黏度也随之增加,这将导致静电纺丝变得更加困难。

2.2 n-B/NC/F₂₆₀₂ 同轴静电纺丝工艺参数

本研究采用控制变量法,在 NC 溶液质量分数为 15% ($m_b : m_{NC} = 1 : 10$),注射速率 $3.6 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 的情况下,研究壳层溶液质量分数、电压、针头到收集器之间的距

离,以及壳层流速对 n-B/NC/F₂₆₀₂ 复合纤维的结构影响。

2.2.1 壳层溶液质量分数对 n-B/NC/F₂₆₀₂ 复合纤维产物形貌的影响

壳层溶液质量分数为 5%, 10%, 15% 的 SEM 图片及纤维直径分布图如图所 3 示,其他纤维制备条件不变:静电纺丝电压 16 kV,注射速率 $6 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,针头到收集器之间的距离 12 cm,注射针头外径 1.27 mm。

图 3a 显示 F₂₆₀₂ 质量分数为 5% 时,纤维平均直径为 $0.64 \mu\text{m}$,中位直径 $0.52 \mu\text{m}$,纤维形态不均匀,部分纤维存在粘接,分析认为这是由于壳层溶液浓度低,溶剂比例过高导致溶剂挥发不及时造成的^[17];图 3b 显示 F₂₆₀₂ 质量分数为 10% 时,纤维平均直径为 $0.8 \mu\text{m}$,

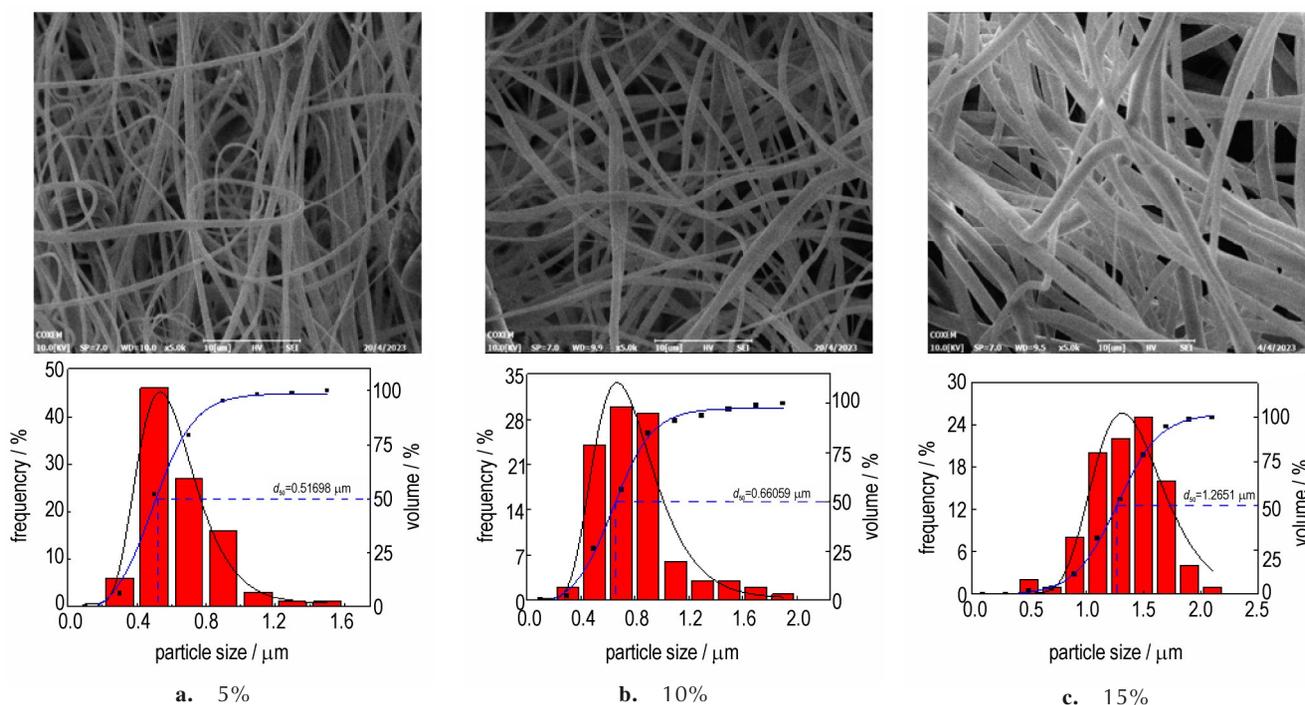


图3 不同壳层溶液质量分数下的 n-B/NC/F₂₆₀₂ 的 SEM 及直径分布图

Fig.3 SEM and diameter distribution of n-B/NC/F₂₆₀₂ under different mass fractions of shell solutions

中位直径0.66 μm,纤维形态较均匀,部分纤维存在纺锤体,分析认为这是由于分子链缠结度不高造成的^[5];图3c显示F₂₆₀₂质量分数为15%时,纤维平均直径为1.34 μm,中位直径1.27 μm,纤维直径分布集中,形态均匀,表面光滑,无明显粘接。浓度继续增大,黏度增加会导致外针头堵塞无法连续纺丝。综上,当其他工艺参数相同时,壳层质量分数15%能满足实验需求。

2.2.2 工作电压对 n-B/NC/F₂₆₀₂ 复合纤维产物形貌的影响

工作电压为12, 16, 20 kV的SEM图片及纤维直径分布图如图4所示,其他纤维制备条件不变:壳层溶液质量分数15%,注射速率6 mL·h⁻¹,针头到收集器之间的距离12 cm,注射针头外径1.27 mm。

图4a显示工作电压为12 kV时,纤维平均直径为1.32 μm,中位直径1.21 μm,纤维产物存在纺锤体,部分存在粘接现象,分析认为这是由于静电力较弱,导致对溶液的拉伸作用减弱造成的;图4b显示工作电压为16 kV时,纤维平均直径为1.5 μm,中位直径1.33 μm,纤维产物粗细均匀,形态规则;图4c显示工作电压为20 kV时,纤维平均直径为1.29 μm,中位直径为1.18 μm,纤维产物粗细不均匀,表面不光滑,分析认为这是由于注射器喷头的不稳定提高造成的^[5]。综上所述,当其他工艺参数相同时,工作电压16 kV能满足实验需求。

2.2.3 针头到收集器之间的距离对 n-B/NC/F₂₆₀₂ 复合纤维产物形貌的影响

针头到收集器之间的距离为10, 12, 14 cm的SEM图片及纤维直径分布图如图5所示,其他纤维制备条件不变:壳层溶液质量分数15%,注射速率6 mL·h⁻¹,工作电压16 kV,注射针头外径1.27 mm。

图5a显示针头到收集器之间的距离为10 cm时,纤维平均直径1.37 μm,中位直径1.27 μm,纤维产物粗细不均匀,部分存在纺锤体,分析认为这是由于针头到收集器之间的距离近,喷射速度快,导致纤维没有被完全拉伸造成的;图5b显示针头到收集器之间的距离为12 cm时,纤维平均直径1.41 μm,中位直径1.32 μm,纤维产物粗细均匀,表面光滑;图5c显示针头到收集器之间的距离为14 cm时,纤维平均直径1.37 μm,中位直径1.09 μm,纤维产物粗细不均匀,存在粘连,分析认为这是由于针头到收集器之间的距离远,针头与接收板之间的静电力降低造成的。综上,当其他工艺参数相同时,针头到收集器之间的距离12 cm能满足实验需求。

2.2.4 壳层流速对 n-B/NC/F₂₆₀₂ 复合纤维产物形貌的影响

壳层注射速率为4, 6, 8 mL·h⁻¹的SEM图片及纤维直径分布图如图6所示,其他纤维制备条件不变:壳层溶液质量分数15%,注射速率6 mL·h⁻¹,针头到收集器之间的距离12 cm,注射针头外径1.27 mm。

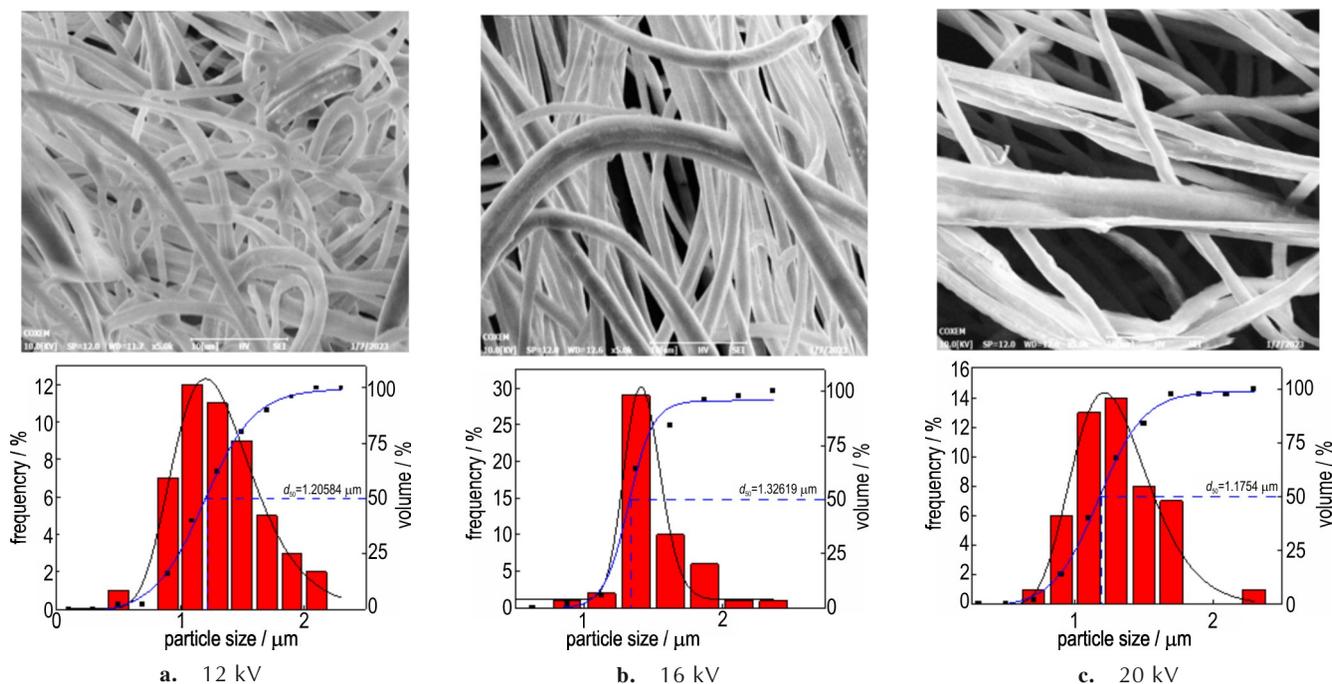


图4 不同纺丝电压下的n-B/NC/F₂₆₀₂的SEM及直径分布图

Fig.4 SEM and diameter distribution of n-B/NC/F₂₆₀₂ at different spinning voltage

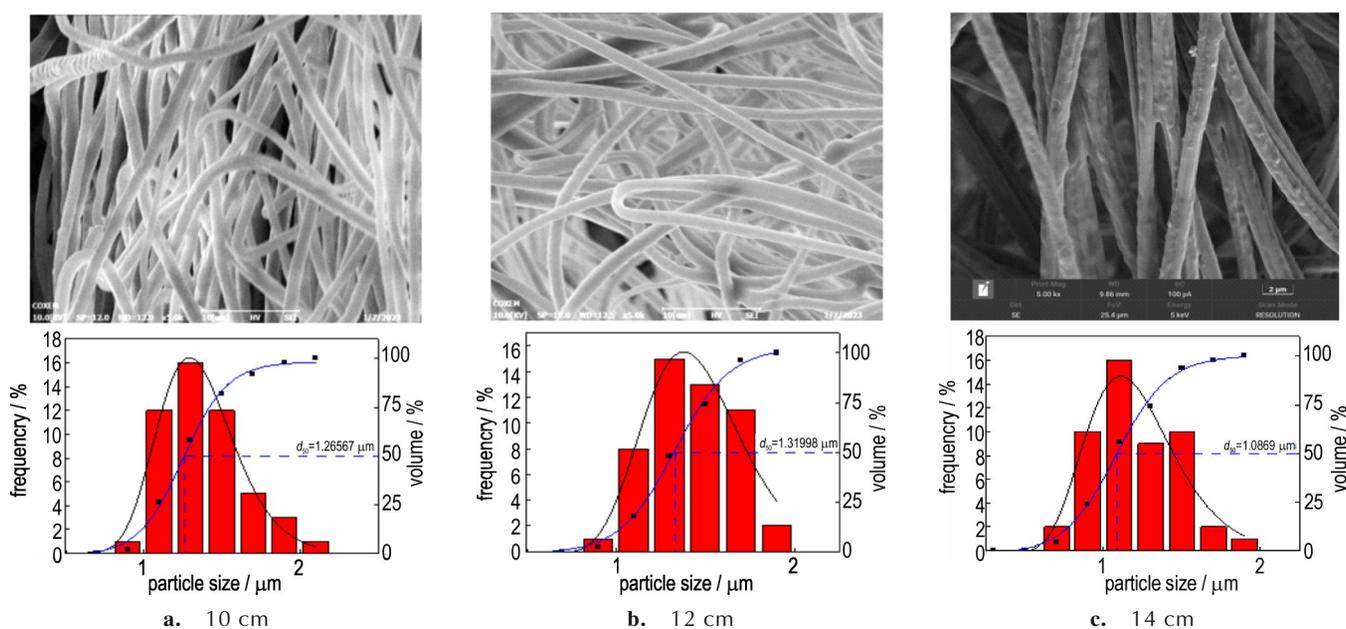


图5 不同针头到收集器之间距离下的n-B/NC/F₂₆₀₂的SEM及直径分布图

Fig.5 SEM and diameter distribution of n-B/NC/F₂₆₀₂ at different distances from the needle to the collector

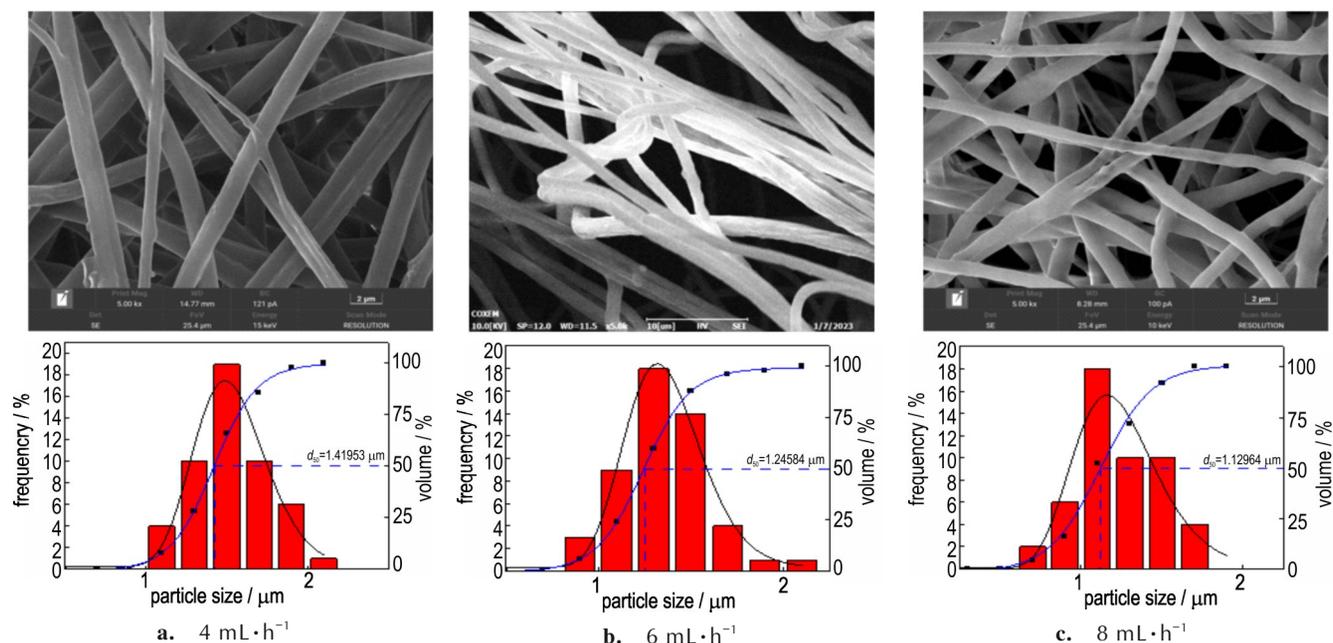


图6 不同壳层流速下的n-B/NC/F₂₆₀₂的SEM及直径分布图

Fig.6 SEM and diameter distribution of n-B/NC/F₂₆₀₂ under different shell flow rates

图6a显示壳层流速为 $4 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,纤维平均直径为 $1.53 \mu\text{m}$,中位直径 $1.42 \mu\text{m}$,纤维产物均匀性差,分析认为这是由于喷射速度过快,溶液推进速度跟不上造成的;图6b显示壳层流速为 $6 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,纤维平均直径为 $1.36 \mu\text{m}$,中位直径 $1.25 \mu\text{m}$,纤维产物均匀性好,无明显粘连;图6c显示壳层流速为 $8 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,纤维平均直径为 $1.21 \mu\text{m}$,中位直径 $1.13 \mu\text{m}$,纤维产物粗细不均匀,粘接明显,存在分叉,分析认为这是由

于纺丝速率过快,针头处溶液增多,导致溶剂在到达接收装置之前不能及时挥发^[18-19]造成的。综上,当其他工艺参数相同时,壳层流速 $6 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 能满足实验需求。

3 n-B/NC/F₂₆₀₂同轴纤维性能分析

图7为n-B/NC和n-B/NC/F₂₆₀₂纳米纤维的SEM及直径分布图,在最佳制备条件下制备n-B/NC/F₂₆₀₂,得

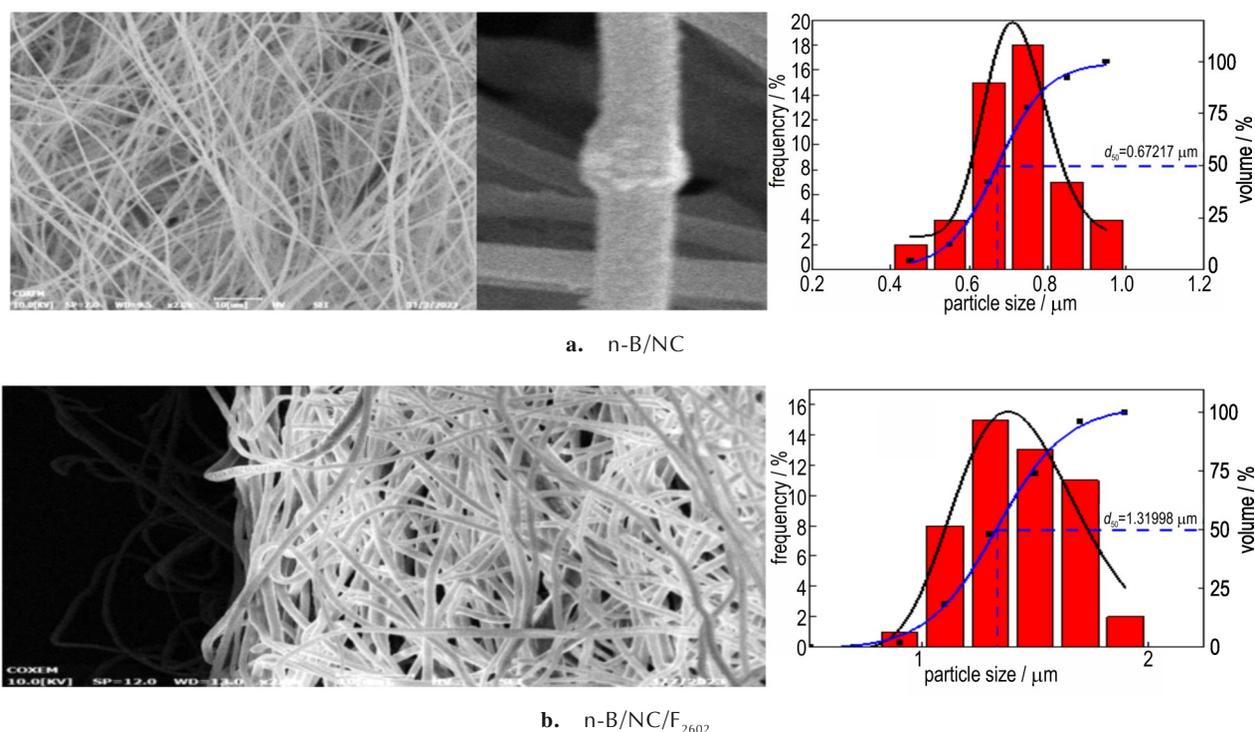


图7 n-B/NC和n-B/NC/F₂₆₀₂纳米纤维的SEM及直径分布图

Fig.7 SEM and diameter distribution of n-B/NC and n-B/NC/F₂₆₀₂ nanofibers.

到的产物如图7b所示,该纤维为均匀且直径分布集中的产物。图7a显示n-B/NC单层纤维平均直径为0.72 μm ,可以清楚看见纳米硼粉被包覆在n-B/NC单层纤维里;图7b显示n-B/NC/F₂₆₀₂平均直径为1.32 μm ,其直径超过n-B/NC单层纤维的平均直径0.67 μm ,可以初步得出结论:F₂₆₀₂包覆于n-B/NC单层纤维外部,形成了双层纤维。

3.1 n-B/NC/F₂₆₀₂双层含能纤维的X-射线光电子能谱分析

X-射线光电子能谱(XPS)是一种定量光谱技术,可测量表面(通常是顶部1~10 nm)的元素组成^[20]。为了验证n-B/NC是否与F₂₆₀₂完全形成双层纤维,使用XPS测量了双层纤维。如图8a所示,结合能为290, 533, 687 eV的特征峰分别对应C1s、O1s、F1s,在图8b的C1s光谱中,结合能为284.4, 286.6, 293.3 eV的特征峰分别属于C—C键、C—O键、C—F₃键,结合能289.4, 290.8 eV的特征峰则对应全氟丙烯和偏二氟乙烯中的—CF₂键,—CF₃的特征峰结合能为293.3 eV。在图8b的O1s光谱图中,结合能531.4, 532, 533.82 eV的特征峰则分别对应C—O、—NO₂、—O—NO₂键,在图8d的F1s光谱图中,结合能688.1 eV的特征峰对应的为C—F键,表明氟元素存在于样品表面。结合能位于191, 401 eV的B1s、N1s峰,这2种峰分别为样品中

硼粉及硝化棉特有的峰,它们在样品中很难被检测到,证明了n-B/NC被F₂₆₀₂包覆完整,且整个样品未检测到其他特征峰,表明该样品无其他杂质的引入。

3.2 n-B/NC/F₂₆₀₂双层含能纤维的红外光谱分析

采用IR对n-B/NC/F₂₆₀₂同轴纺丝产物结构中的基团进行分析,结果如图9所示。在该产物中,出现了一些典型的吸收峰,如1400~1000 cm^{-1} 处的C—F吸收峰,1390 cm^{-1} 处的—CF₂吸收峰来自F₂₆₀₂,以及1160 cm^{-1} 和1200 cm^{-1} 处的—CF₃吸收峰。此外,还可以看到829 cm^{-1} 处的CF₂=CF₂吸收峰。这些吸收峰的存在表明了F₂₆₀₂存在于纺丝产物中。另外,1270 cm^{-1} 和1640 cm^{-1} 处的两个吸收峰则分别代表着一ONO₂的对称和反对称伸缩振动。同时,在1060 cm^{-1} 和746 cm^{-1} 处也出现了一些峰,分别是C—O环间伸缩振动和C—O—NO₂变形振动。所有这些吸收峰都与NC的分子结构相匹配,从而证明了该纺丝产物中存在NC。光谱图中未观察到其他新的基团特征峰,表明纺丝过程没有发生化学反应引入其他基团。

3.3 n-B/NC/F₂₆₀₂双层含能纤维的热性能分析

本研究采用DSC-TG装置,在空气气氛中以10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温条件,观察样品的放热分解峰及增重,结果如下所示:

图10a显示,201.6 $^{\circ}\text{C}$ 为NC的放热峰,该峰与硼

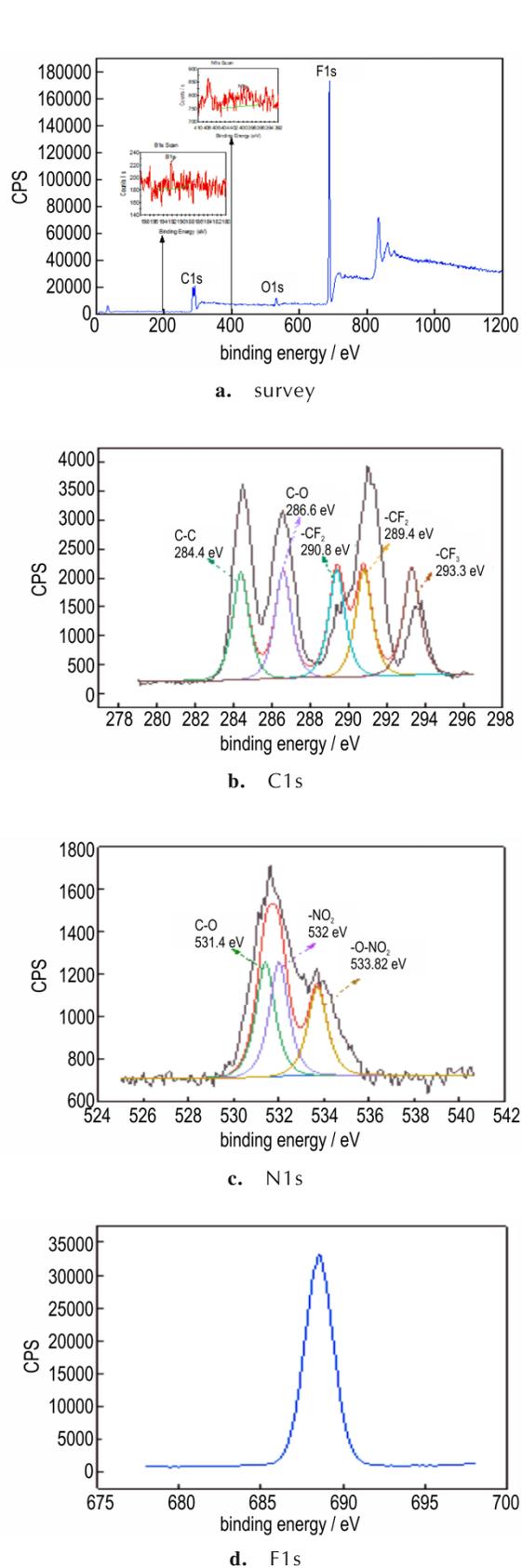


图8 n-B/NC/F₂₆₀₂复合纤维的XPS图谱
Fig.8 XPS spectrum of composite fiber of n-B/NC/F₂₆₀₂

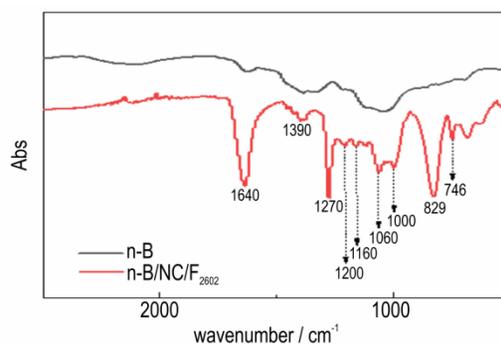
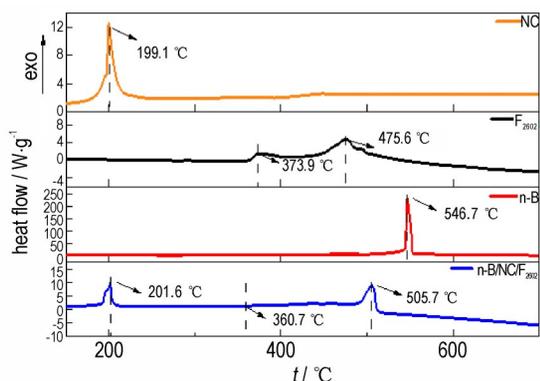
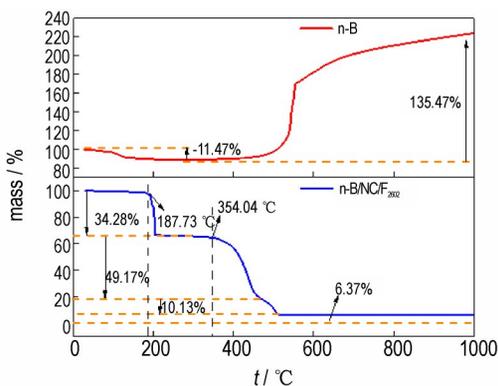


图9 n-B/NC/F₂₆₀₂复合纤维的IR图谱
Fig.9 n-B/NC/F₂₆₀₂ IR spectrum of composite fiber



a. raw materials and DSC curves for n-B/NC/F₂₆₀₂



b. TG curves of raw materials and n-B/NC/F₂₆₀₂

图10 原料及n-B/NC/F₂₆₀₂复合纤维的DSC和TG曲线
Fig.10 DSC and TG curves of raw materials and n-B/NC/F₂₆₀₂ composite fibers

粉的放热峰完全分离,证明NC的分解放热无干扰;温度继续上升到360.7 °C, F₂₆₀₂开始分解,该过程持续至整个反应完成,当继续升温至一定程度,硼粉与空气发生氧化,开始放热;原料硼粉、n-B/NC/F₂₆₀₂中的硼粉放热分解峰的位置不同,原料硼粉的放热峰位于546.7 °C, n-B/NC/F₂₆₀₂中的硼粉放热峰位于505.7 °C,比原料硼粉的峰温降低41 °C。这是因为纺丝后, NC及F₂₆₀₂的分解放热提高了硼粉周围的温度;同时,纺丝处理后,硼粉的分散性更好,反应时与空气的接触面积

更广,使硼粉在反应过程中的峰温下降。

图 10b 显示 NC 从 187.73 °C 开始急剧反应失重,到 208 °C 失重结束,可见 NC 不参与后面硼粉与空气的反应。继续升温至 354.04 °C, F₂₆₀₂ 开始急剧反应失重,直到 510 °C 该反应完成,反应期间,硼粉因为温度的升高发生了分解反应,与空气生成了硼氧化物,导致分解峰变缓,温度达到 520 °C 增重结束,曲线变平缓。该过程中原料硼粉增重 135.47%, n-B/NC/F₂₆₀₂ 中的硼粉增重 6.37%,除以纤维中的硼粉质量分数 3.56%,得硼在 n-B/NC/F₂₆₀₂ 中增重为 178.9%,比原料硼粉增重多 43.43%,这是由于硼粉在 n-B/NC/F₂₆₀₂ 纳米纤维中的分散性比原硼粉好,反应时与空气的接触面积更大,因此纺丝后,硼粉的反应程度加深,能量释放更彻底。

3.4 n-B/NC/F₂₆₀₂ 双层含能纤维的燃烧性能分析

利用密闭爆发器分别两次测定了 n-B/NC 单层纤维与 n-B/NC/F₂₆₀₂ 双层纤维 ($m=50\text{ mg}$) 的燃烧压力增长过程,并得到了燃烧火焰效果图(图 11),根据实验结果,2 种样品均能发生燃烧,从图 11c、d 可以看出,相比于 a、b 的 n-B/NC 单层纤维, n-B/NC/F₂₆₀₂ 双层纤维燃烧明显更剧烈且更迅速,它的火焰燃烧产生的推进作用很明显,可以轻易地被观察到,出现了内部燃烧推动外部燃烧的行为,图 11c 可以看出明显的内外火焰颜色的区别。

恒容燃烧通常被用来研究含能材料燃烧或爆炸产生气体的能力,在体积恒定的燃烧室中分别将 2 种样品点燃,研究单双层结构对燃烧性能的影响。通常,在燃烧过程中气体产物不断产生使得燃烧室内压力迅速上升达到峰值,而增压速率通过计算峰值压力 (p_{\max})

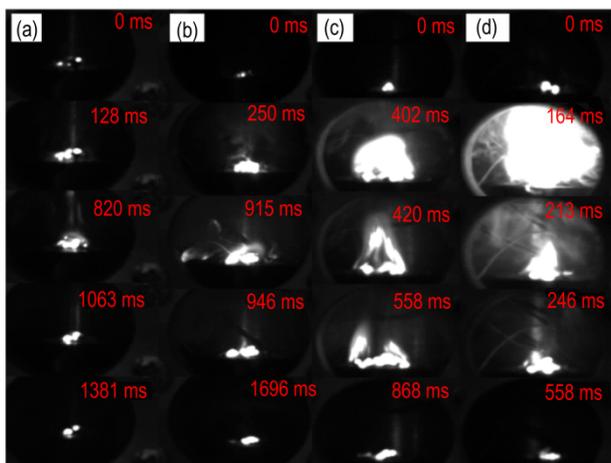


图 11 燃烧火焰图:(a~b)n-B/NC 燃烧火焰,(c~d)n-B/NC/F₂₆₀₂ 燃烧火焰

Fig. 11 combustion flame diagram: (a~b) n-B/NC combustion flame, (c~d) n-B/NC/F₂₆₀₂ combustion flame

的 10% 到 90% 之间的斜率来确定^[21],测试结果如图 12 所示,峰值压力与增压速率见表 1,表 1 显示, F₂₆₀₂ 作为外层结构的加入,对燃烧性能产生了积极的影响,三组 n-B/NC 单层纤维到达峰值的时间较长,平均压力峰值为 0.31 MPa,平均增压速率为 0.19 MPa·s⁻¹,燃烧压力曲线呈现单峰;而三组 n-B/NC/F₂₆₀₂ 双层纤维到达峰值的时间较快,平均压力峰值为 0.48 MPa,平均增压速率为 0.44 MPa·s⁻¹,燃烧压力曲线呈现双峰,第一个峰出现的主要原因为 NC 的燃烧温度在 200 °C 左右,低于 F₂₆₀₂ 的 500 °C,因此先于 F₂₆₀₂ 开始燃烧,由于受到外部 F₂₆₀₂ 的限制,燃烧产物的正常排出受到了阻碍。当 F₂₆₀₂ 发生燃烧后,由于前期燃烧压力的叠加,第二个压力峰会明显高于第一个压力峰,所以双层结构相比于单层结构对燃烧性能的提升是更明显的。

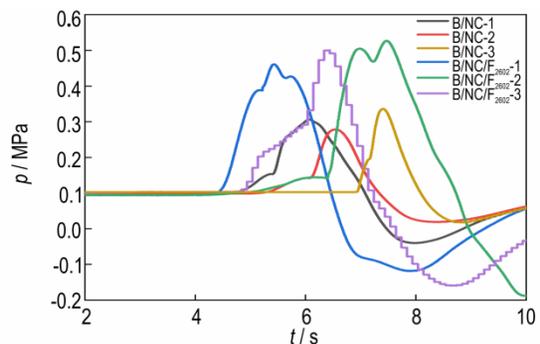


图 12 样品的燃烧压力曲线

Fig. 12 combustion pressure curves of two samples

表 1 样品恒容燃烧的峰压和增压速率

Table 1 Peak pressure and supercharging rate of constant volume combustion of two samples

samples	p_{\max} /MPa	pressurization rate/MPa·s ⁻¹
n-B/NC-1	0.31	0.19
n-B/NC-2	0.28	0.17
n-B/NC-3	0.33	0.22
n-B/NC/F ₂₆₀₂ -1	0.45	0.38
n-B/NC/F ₂₆₀₂ -2	0.51	0.61
n-B/NC/F ₂₆₀₂ -3	0.49	0.34

3.5 n-B/NC/F₂₆₀₂ 双层含能纤维的能量性能分析

本研究利用 CproPEP 软件,在燃烧室压力 $p_c=7\times 10^6\text{ Pa}$ 、发动机喷口压力 $p_e=1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 、初温 $T_0=298\text{ K}$ 的条件下,计算了 n-B/NC/F₂₆₀₂ 双层纤维的能量性能,预测了药剂的标准比冲 (I_{sp})、特征速度 (C^*)、燃烧温度 (T_c)、燃烧产物平均分子量 (M_w) 和具体燃烧产物及其摩尔分数,并与 n-B/NC 单层纤维进行了对比研究。结果如下所示,从图 13a~b 中可以看出 n-B/NC 单层纤

维燃烧后产生的 H_2 及 CO 分别占燃烧产物的 30% 及 48.9%; n-B/NC/ F_{2602} 双层纤维燃烧后产生的 H_2 及 CO 分别占燃烧产物的 11.7% 及 23.3%, CO 和 H_2 为发动机推力的主要来源; 表 2 显示 n-B/NC 单层纤维燃烧释放的能量和做功能力优于 n-B/NC/ F_{2602} 双层纤维, 但是, 由图 13b 发现, 外层 F_{2602} 加入使 CO 与 H_2 的含量减少, CO_2 的含量增加。这是因为 F_{2602} 的加入提高了系统的氧平衡。使 n-B/NC/ F_{2602} 双层纤维燃烧更加充分, 产物的平均分子量 (M_w) 升高。因此 n-B/NC/ F_{2602} 双层纤维在固体推进剂中有更好的应用前景。

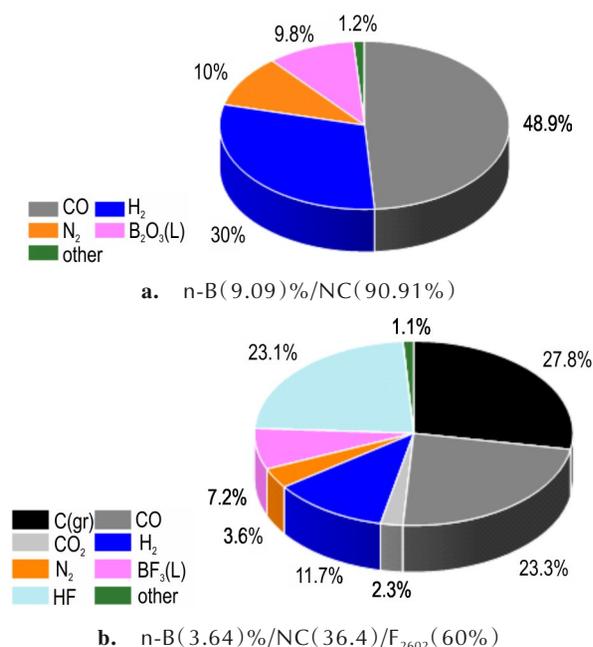


图 13 样品的燃烧产物及其摩尔比

Fig.13 combustion products and their molar ratios

表 2 样品的能量性能

Table 2 Energy performance of samples

sample	energy performance			
	I_{sp} /(N·s/kg)	C^* /m·s ⁻¹	M /g·mol ⁻¹	T_c /K
n-B(9.09%)/NC(90.91%)	2379.6	1439.5	24.8	2466.1
n-B(3.64%)/NC(36.4%)/ F_{2602} (60%)	1840.4	1150.4	29.0	1947.1

4 结论

本研究通过开展纳米 B/NC/ F_{2602} 双层含能纤维的制备及其性能的研究, 得到结论如下:

(1) 将硼粉与 NC 及 F_{2602} 同轴静电纺丝, 制备了 n-B/NC/ F_{2602} 纳米纤维, 平均直径为 1.32 μm , 纤维直径均匀, 硼粉较好的被分散于 NC 溶液中, 改善了硼粉

易团聚的缺点。

(2) 硼在 n-B/NC/ F_{2602} 中的增重比原料硼粉增重多 43.43%, 硼在 n-B/NC/ F_{2602} 中的放热峰温比原料硼粉的峰温降低 41 $^{\circ}\text{C}$, 双层结构使得纳米硼粉能更好的应用于推进剂领域中。

(3) n-B/NC/ F_{2602} 双层纤维平均燃烧压力比单层纤维高 0.17 MPa; n-B/NC/ F_{2602} 双层纤维平均增压速率比单层纤维快 0.25 MPa·s⁻¹。具有双层包覆结构的 n-B/NC/ F_{2602} 核壳纤维表现出优异的燃烧性能。

参考文献:

- [1] 洪颖, 李艳春, 成一. 纳米硼粉的改性及其对硼/硝化棉纳米纤维的影响[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 27-31.
HONG Ying, LI Yan-chun, CHENG Yi. Modification of boron nanoparticles and its effect on boron/nitrocellulose nanofibers [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(2): 27-31.
- [2] WANG Y, XU J, SHEN Y, et al. Fabrication of energetic aluminum core/hydrophobic shell nanofibers via coaxial electrospinning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 427(3): 132001.
- [3] 闫石. 微纳铝、硼可燃剂的改性及其在含能材料中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
YAN Shi. Modification of micro nano aluminum and boron combustible agents and their application in energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2013.
- [4] 任晓雪, 陈春芳, 范夕萍, 等. 国外纳米含能材料技术研究进展[J]. 飞航导弹, 2013(05): 80-83.
REN Xiao-xue, CHEN Chun-fang, FAN Xi-ping, et al. Progress in Research on Nanoenergetic Materials Technology Abroad [J]. *Aerodynamic Missile Journal*, 2013(05): 80-83.
- [5] 翟威, 王毅, 王亚娜, 等. NC/GAPE/CL-20 含能复合纤维的静电纺丝制备研究[J]. 火工品, 2021(5): 47-51.
ZHAI Wei, WANG Yi, WANG Ya-na, et al. Study on the NC/GAPE/CL-20 energetic composite fiber prepared by electrospinning technology [J]. *Initiators Pyrotechnics*, 2021(5): 47-51.
- [6] 谢龙, 邵自强, 王文俊, 等. 含纳米铝粉的纳米 NC 纤维的制备[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 77-79+83.
XIE Long, SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun, et al. Preparation of aluminum nanoparticles/nitrocellulose nanofibers [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 77-79+83.
- [7] 夏敏, 罗运军, 华毅龙. 纳米硝化纤维素的制备及性能表征[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 167-171.
XIA Min, LUO Yun-jun, HUA Yi-long. Preparation and characterization of nitrocellulose nano-fibers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 167-171.
- [8] 徐红梅, 李瑞, 蒋小军, 等. RDX/NC 纳米复合纤维的制备及性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 28-31.
XU Hong-mei, LI Rui, JIANG Xiao-jun, et al. Preparation and properties of nano-composite fiber RDX/NC [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 28-31.
- [9] 黄仕银. 同轴静电纺丝法制备核-壳复合纳米纤维[J]. 九江学院学报(自然科学版), 2022, 37(2): 23-26.
HUANG Shi-yin. Fabrication of shell-core composite nanotubes coaxial electrospinning [J]. *Journal of Jiujiang University (Philosophy and Social Science Edition)*, 2022, 37(2): 23-26.

- [10] 朱雅婷, 范小平, 刘媛, 等. 同轴静电纺美藤果油/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及其性能[J]. 包装工程, 2023, 44(1): 14-22.
ZHU Ya-ting, FAN Xiao-ping, LIU Yuan, et al. Preparation and properties of sachal oil/polyvinyl alcohol nanofibrous membrane by coaxial electrospinning[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(1): 14-22.
- [11] HE W, LI Z H, CHEN S, et al. Energetic metastable n-Al@PVDF/EMOF composite nanofibers with improved combustion performances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 41: 123146.
- [12] 罗婷婷. NC/GAP基亚微米复合含能纤维的制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
LUO Ting-ting. Preparation and properties of NC/GAP based submicron composite energetic fibers[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [13] 刘瑞红, 周全, 杨帆, 等. PVDF中空纳米纤维的制备及其固定化酶的性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2022, 53(1): 36-43.
LIU Rui-hong, ZHOU Quan, YANG Fan, et al. Preparation of PVDF hollow nanofibers and study on their immobilized enzyme properties[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2022, 53(1): 36-43.
- [14] BAYKARA T, TAYLAN G. Coaxial electrospinning of PVA/Nigella seed oil nanofibers: Processing and morphological characterization[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2021, 265(2): 115012.
- [15] 周斐. 同轴载姜黄素抗氧化缓释纳米纤维膜的制备及其性能研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2022.
ZHOU Fei. Preparation and performance study of coaxial loaded curcumin antioxidant sustained-release nanofiber membrane[D]. Heifei: Anhui Agricultural University, 2022
- [16] SONG X, GUO K, WANG Y, et al. Characterization and properties of F₂₆₀₂/GAP/CL-20 energetic fibers with high energy and low sensitivity prepared by the electrospinning method [J]. *ACS Omega*. DOI: 10.1021/acsomega.0c01043.
- [17] 罗婷婷, 王毅, 刘丽霞, 等. 3D网状静电纺NC/GAP/nano-TATB纤维的表征及热化学性能(英文)[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 925-935.
LUO Ting-ting, WANG Yi, LIU Li-xia, et al. Characterization and thermochemical properties of 3D mesh electrospun NC/GAP/nano TATB fibers[J]. *Energetic Materials*, 2020, 28(9): 925-935.
- [18] 周磊, 李长龙, 刘新华. 纺丝工艺对静电纺P(MA-AA)纤维形貌及直径的影响[J]. 广东石油化工学院学报, 2014, 24(4): 11-15.
ZHOU Lei, LI Chang-long, LIU Xin-hua. Effect of spinning parameters on morphology and diameter of electrospun P(MA-AA) Fibers[J]. *Journal of Guangdong University of Petrochemical Technology*. 2014, 24(4): 11-15.
- [19] 臧传锋, 任煜, 林红, 等. 静电纺丝工艺对二醋酸纤维素纳米纤维形貌及直径的影响[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(1): 31-34.
ZANG Chuan-feng, REN Yu, LIN Hong, et al. Effect of electrospinning process on morphology and diameter of cellulose diacetate nanofiber[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2016, 39(1): 31-34.
- [20] RUI L I, HONGMEI X U, HAILONG H U. Microstructured Al/Fe₂O₃/NITROCELLULOSE ENERGETIC FIBERS REALIZED BY Electrospinning[J]. [2023-07-06].
- [21] 汪鑫, 郑达伟, 周旭, 等. 空心结构的Al/PTFE基反应材料构筑及其燃烧性能[J]. 含能材料, 2022, 30(9): 877-885.
WANG Xin, ZHENG Da-wei, ZHOU Xu, et al. Construction and combustion performance of AV/PTFE based reactive materials with hollow structure[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(9): 877-885.

Preparation and Properties of Nano B/NC/F₂₆₀₂ Double-layer Energetic Fibers

PENG Hao¹, SONG Xiao-lan¹, WANG Yi², CHENG Zhi-peng³, AN Chong-wei¹

(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; 3. Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, School of Chemistry & Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China)

Abstract: In order to improve the dispersibility and energy output of nano-boron powder, n-B/NC/F₂₆₀₂ core-shell nanofibers were prepared by coaxial electrospinning method. The morphology of the samples prepared with different core solution mass fraction, shell solution mass fraction, working voltage, distance from needle to collector and injection rate were analyzed by scanning electron microscope (SEM), and the optimum preparation conditions were explored. Scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectrometer (XPS) and infrared spectrometer (IR) were used to analyze the morphology of the samples prepared under the best preparation conditions. The combustion performance test, thermodynamic simulation and DSC-TG were used to analyze the combustion performance. The results show that the optimum preparation conditions is 15% of the core layer solution, shell solution mass fraction 15%, working voltage 16 kV, distance between needle and collector 12 cm, core flow rate 3.6 mL·h⁻¹, shell flow rate 6 mL·h⁻¹. The average diameter of the spinning product was 1.32 μm. The combustion performance test shows that the highest peak of combustion pressure is 0.51 MPa, and the average pressure boost rate is 0.61 MPa·s⁻¹, showing excellent combustion performance. Thermodynamic simulation showed that the average molecular weight of the product was 29 g·mol⁻¹, and the combustion was sufficient. DSC-TG showed that the weight gain of boron in n-B/NC/F₂₆₀₂ was 43.43% more than that of the original boron powder, and the peak exothermic temperature of boron in n-B/NC/F₂₆₀₂ was 41 °C lower than that of the original boron powder. The coaxial electrospinning method could better optimize the nanostructure of the fibers.

Key words: nano-boron powder; coaxial electrostatic spinning; optimal preparation conditions; morphology analysis; Performance analysis; nanostructure

CLC number: TJ55;TQ128

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023143

Grant support: Jiangsu Natural Science Foundation(BK20211369)

(责编: 高毅)