

文章编号:1006-9941(2022)06-0535-07

# 硝化壳聚糖/n-Al复合材料的共振制备和燃烧特性

张文珍<sup>1,2</sup>, 秦 钊<sup>1</sup>, 仪建华<sup>1</sup>, 李海建<sup>1</sup>, 陈苏杭<sup>2</sup>, 徐抗震<sup>2</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 为有效缓解纳米铝粉(n-Al)颗粒团聚并改善其燃烧性能,利用具有蜂窝状网络结构且高能低感的硝化壳聚糖(NCh)为包覆剂,通过声共振法制备了结构均匀的二元纳米复合材料NCh/n-Al,同时采用XRD、SEM、TEM和激光点火研究了其形貌结构和燃烧性能,并与硝化棉(NC)/n-Al复合材料进行了对比。结果表明,制备的NCh/n-Al复合材料形貌均匀、分散性良好;相比于n-Al及NC/n-Al,NCh/n-Al点火延迟时间分别缩短了6和20 ms,火焰面积增大了近1倍;NCh/n-Al的燃烧更加充分,残渣主要包括Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和极少量未燃烧的Al及碳渣,且粒径明显较小。

**关键词:** 纳米铝粉(n-Al);硝化壳聚糖(NCh);硝化棉(NC);激光点火;燃烧性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021217

## 1 引言

纳米铝粉(n-Al)因具有能量密度高、点火温度低、燃烧速率快、能量释放效率高等优点,在固体推进剂、混合炸药,发射药,烟火剂等有着重要的应用价值<sup>[1-3]</sup>。然而,其易氧化和团聚,导致活性成分降低,能量密度下降,点火温度升高,不能充分燃烧,能量释放效率较低等<sup>[4-6]</sup>。为了解决这一问题,国内外相关领域的研究人员对其进行了广泛研究。目前,最实用有效的方法之一就是通过对n-Al颗粒表面进行包覆改性<sup>[7-9]</sup>。郭连贵等<sup>[10]</sup>利用激光法制备了C/Al纳米复合材料,其碳纳米层包覆有效降低了纳米铝的氧化起始反应温度和放热分解温度,显著增大了放热量和氧化增重率。冯昊等<sup>[11-12]</sup>采用原子沉积法将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>包覆于纳米铝,制备了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al复合材料,其显著改善了n-Al的点火和燃烧性能,提高了能量释放效率。Vorozhtsov等<sup>[13]</sup>

制备了端羟基聚丁二烯(HTPB)/Al纳米复合材料,减缓了Al的老化,增强了其在推进剂中的分散性能,改善了推进剂的点火和燃烧性能。Liu<sup>[14]</sup>、Zeng<sup>[15-16]</sup>、Zhigach<sup>[17]</sup>等也分别制备了硝化棉(NC)/Al、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)/Al和奥克托今(HMX)/Al复合材料,均有效抑制了Al的氧化,提高了燃烧速率和能量释放效率。

硝化壳聚糖<sup>[18-20]</sup>是利用天然产物壳聚糖<sup>[21-24]</sup>通过硝化反应制备。目前,硝化壳聚糖主要应用于交联剂和镉等重金属离子的去除<sup>[25]</sup>。Zhang<sup>[26]</sup>利用硝基壳聚糖的氨基活性位点,把硝化壳聚糖用于互穿聚合物网络结构的构建。本课题组首次制备了高取代度的硝化壳聚糖<sup>[27-28]</sup>,其具有独特的蜂窝状网络结构,与硝化棉(NC)相比,有更高的氮含量(16.67%)、燃烧热(-7831.6 J·g<sup>-1</sup>)和放热分解焓(-2226 J·g<sup>-1</sup>),并且拥有良好的爆轰性能( $V=7.81 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $p=24.03 \text{ GPa}$ )和低的感度( $IS>14.2 \text{ J}$ ),是一种具有很大潜在应用价值的高能低感的高分子材料。考虑其结构特性和在丙酮中良好的溶解性,将其作为高能包覆剂或添加材料,对减少纳米金属粉团聚和改善燃烧性能将提供一个良好策略。

本研究制备了一种纳米二元复合材料NCh/n-Al,对其结构形貌进行表征分析,讨论其点火燃烧性能,并与相应的NC二元复合材料进行对比。

收稿日期: 2021-08-13; 修回日期: 2021-10-08

网络出版日期: 2022-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(21905224, 22105160)。

作者简介: 张文珍(1992-),男,硕士研究生,从事含能纳米复合材料研究。e-mail: 1377826458@qq.com

通信联系人: 仪建华(1976-),男,研究员,从事固体推进剂研究。e-mail: nepcc-yjh2819@163.com

徐抗震(1976-),男,教授,从事新型含能材料研究。

e-mail: xukz@nwu.edu.cn

引用本文: 张文珍,秦钊,仪建华,等. 硝化壳聚糖/n-Al复合材料的共振制备和燃烧特性[J]. 含能材料, 2022, 30(6):535-541.

ZHANG Wen-zhen, QIN Zhao, YI Jian-hua, et al. Resonance Preparation and Combustion Characteristics of Nitrochitosan/n-Al Nanocomposite[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6):535-541.

## 2 实验

### 2.1 试剂与仪器

试剂:壳聚糖(纯度95%,上海阿拉丁有限公司);发烟硝酸(纯度98%,国药集团化学试剂有限公司);乙酸酐(分析纯,西陇化工股份有限公司);碳酸氢钠(分析纯,成都市科隆化学品有限公司);硝化壳聚糖(氮含量16.67%,自制);纳米Al粉( $d=120$  nm,纯铝含量~82%,北京氮尔科技有限公司);丙酮(分析纯,成都市科隆化学品有限公司);硝化棉(氮含量13.15%,西安近代化学研究所)。

仪器:声共振仪(西安近代化学研究所,共振频率为60 Hz);FD-1A-50型真空冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司);Carl Zeiss SIGMA型场发射扫描电镜(德国卡尔·蔡司股份公司,加速电压5 KV);JEOL JEM-2100型透射电子显微镜(日本JEOL公司,加速电压200 KV);Rigaku Mini Flex型X射线粉末衍射仪(日本理学公司, $\lambda=0.1541$  nm,扫描速度为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ );EDS和Mapping(英国Oxford公司,测试电压10 KV);SLC 110型CO<sub>2</sub>连续激光器(美国COHERENT公司,激光输出波长10.6  $\mu\text{m}$ ,激光束光斑直径5.0 mm);高速摄影相机(日本Photron公司,拍摄速率2000 fps,曝光度1/20000 s)。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 硝化壳聚糖的制备

硝化壳聚糖按文献[27-28]方法制备:将3.0 g壳聚糖加入到-2  $^\circ\text{C}$ 条件下的20 mL乙酸酐中搅拌分散10 min,然后缓慢滴加20 mL发烟硝酸,并将反应温度升高至2  $^\circ\text{C}$ ,恒温搅拌反应6 h后,将反应体系倒入100 mL冰水中搅拌,有大量白色悬浮物生产。再将悬浮物过滤并置入饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液浸泡12 h,然后过滤、水洗、真空冷冻干燥,得到白色蓬松的固体状颗粒。NCh的最终收率为89.5%。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1763, 1641, 1383, 1271, 1201, 1102, 991, 987, 800, 743。<sup>13</sup>C NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz) $\delta$ : 101.13, 86.54, 82.02, 81.59, 79.01, 70.85。Anal. calcd. (%): C 24.63, H 2.74, N 18.84; found: C 28.96, H 3.64, N 16.67。M<sub>w</sub>: 89992。

#### 2.2.2 NCh/n-Al二元复合材料的制备

将硝化壳聚糖和纳米Al粉按一定的质量比(NCh:n-Al=1:3, 1:5, 1:7, 1:9)分别在10 mL丙酮和无水乙醇中超声15 min,然后将n-Al乙醇悬浮液缓慢

滴加到硝化壳聚糖丙酮溶液中,并继续搅拌30 min。随后将混合液转移至声共振仪中处理20 min(共振频率为60 Hz、共振加速度为65 g),然后将共振混合液真空冷冻干燥,最终得到深灰色固体状粉末,即NCh/n-Al纳米复合材料。作为对比,同样方法制备了NC/n-Al复合材料。

## 3 结果讨论

### 3.1 材料表征分析

图1是n-Al、NCh、NCh/n-Al、NC/n-Al的SEM图和NCh/n-Al的元素分布及TEM图。由图1a~1d可知,纯n-Al粉呈团聚状,整体比较密实。而与NCh复合以后,n-Al颗粒的分散性显著改善,整体形貌均匀,结构较为松散。这主要是因为n-Al颗粒表面包覆了一层NCh(图1i~1j),有效阻止了n-Al颗粒团聚,使得分散性变好。和相应的NC/n-Al复合材料相比,NCh/n-Al复合材料的整体结构更加松散均匀。其元素分布结果表明(图1k~1n),C、N、O、Al四种元素在整个区域内分布均匀,达到了包覆分散的目的。

图2是NCh、NC、NCh/n-Al和NC/n-Al的XRD图谱。由图2a可知,NCh/n-Al的XRD结果中既有NCh的特征衍射峰( $2\theta=22.0^\circ$ )也有Al的特征衍射峰( $2\theta=38.47^\circ$ 、 $44.74^\circ$ 、 $65.13^\circ$ 、 $78.23^\circ$ ),对应于Al的(111)、(200)、(220)和(311)晶面(标准卡JCPDS 04-0787)。在图2b NC/n-Al复合样XRD结果中,只观察到一个NC的特征衍射峰( $2\theta=21.4^\circ$ ),Al的特征衍射峰比较尖锐,和标准卡匹配良好。同时,二者均没有其他杂峰出现,表明复合过程没有发生化学变化,而是均匀的物理复合。

### 3.2 激光点火性能

为了对比研究NCh/n-Al和NC/n-Al的点火和燃烧性能,采用CO<sub>2</sub>连续激光器在功率密度为40.0~200.0 W·cm<sup>-2</sup>范围内、空气气氛中进行激光点火测试(每次取样45 mg),采集点火延迟时间,结果如图3所示。当激光功率密度为40.0~109.3 W·cm<sup>-2</sup>时,随着激光功率密度的增大,n-Al和NCh/n-Al的点火延迟时间均呈现快速下降趋势。当激光功率密度超过109.3 W·cm<sup>-2</sup>后,n-Al和NCh/n-Al的点火延迟时间趋于稳定且基本相同。而NC/n-Al的点火延迟则随着激光功率密度的增大,也呈现快速减小的趋势,但在激光功率密度大于155.3 W·cm<sup>-2</sup>时,NC/n-Al点火延迟时间基本不再变化。在各个功率密度下,NCh/n-Al的

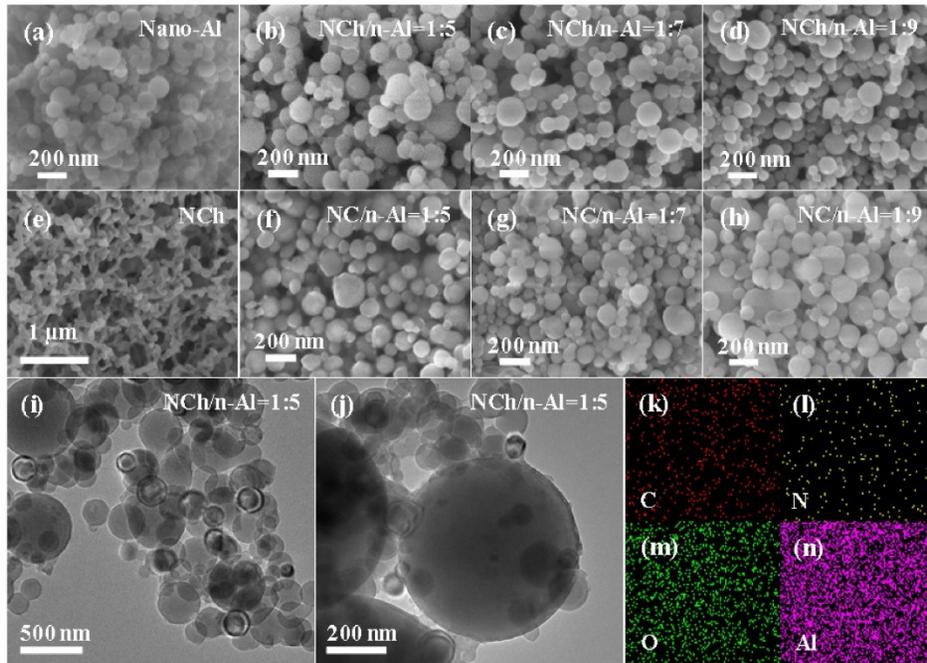


图1 (a) n-Al, (b-d) NCh/n-Al, (e) NCh, (f-h) NC/n-Al的SEM图; (i-j) NCh/n-Al的TEM图; (k-n) NCh/n-Al元素分布图  
**Fig.1** SEM images of (a) n-Al, (b-d) NCh/n-Al, (e) NCh, (f-h) NC/n-Al; (i-j) TEM images of NCh/n-Al; (k-n) element distribution diagram of NCh/n-Al

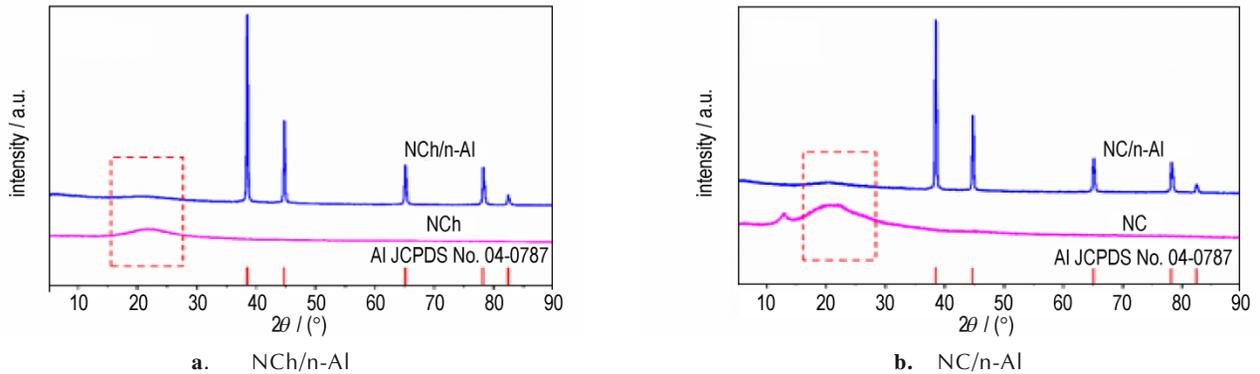


图2 NCh/n-Al和NC/n-Al复合物的XRD图谱  
**Fig.2** XRD patterns of NCh/n-Al and NC/n-Al composites

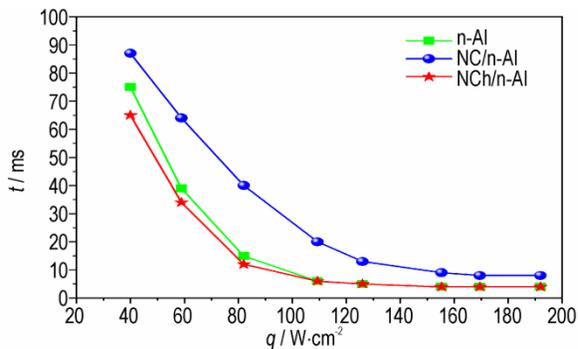


图3 n-Al, NCh/n-Al和NC/n-Al点火延迟时间与功率密度关系曲线  
**Fig.3** Relation curves between ignition delay time and power density of n-Al, NCh/n-Al and NC/n-Al

点火延迟时间均小于NC/n-Al和n-Al,并且受激光功率密度影响范围小于NC/n-Al,表明NCh的引入明显改善n-Al的点火性能,并且NCh/n-Al点火性能优于NC/n-Al。

在激光功率密度  $126.0 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、脉冲能量  $81.0 \text{ mJ}$  的条件下,利用  $\text{CO}_2$  连续激光器采集不同比例NCh/n-Al和NC/n-Al的点火延迟时间,结果如图4所示。随着n-Al粉含量的增加,NCh/n-Al的点火延迟时间呈先减小后增加的趋势。当NCh/n-Al=1:5时,其点火延迟时间最小(8.0 ms),相比于纯n-Al点火延迟时间缩短了6.0 ms。除1:3之外,其他比例的NCh/n-Al点

火延迟时间均小于纯 n-Al 的点火延迟时间,进一步表明适量的 NCh 可以很好地改善 n-Al 的点火性能。而 NC/n-Al 的点火延迟时间随着 n-Al 粉含量的增加呈递减趋势,当复合比例 1:9 时,接近纯 n-Al 的点火延迟时间 14.0 ms。但所有不同比例 NCh/n-Al 的点火延迟均小于 NC/n-Al 的点火延迟时间,表明 NCh/n-Al 纳米复合材料点火性能优于 NC/n-Al。其原因为 NCh 热分解温度低于 NC,燃烧热和放热分解焓均高于 NC<sup>[28]</sup>。

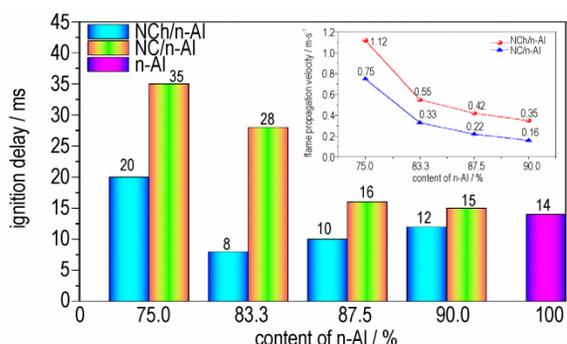


图 4 不同比例 NCh/n-Al 和 NC/n-Al 的点火延迟时间

Fig.4 Ignition delay times of NCh/ n-Al and NC/ n-Al with different proportions

### 3.3 燃烧性能

利用高速摄影相机对激光点火的整个火焰燃烧过程进行拍摄(拍摄速率:2000 fps;曝光度:1/20000 s),结果如图 5 所示。当激光照射在纯 n-Al 的表面时,样品先熔化形成一个暗红色的光斑,进而形成一个较大的亮白色光斑,随后逐渐衰弱熄灭。当加入 NCh 后,样品很快被点燃并发生爆燃,形成耀眼明亮的火焰。随着 NCh 含量的增加,NCh/n-Al 的火焰传播速度<sup>[29]</sup>逐渐增大,火焰持续时间<sup>[30-31]</sup>和达到最大火焰所需时间呈现先减小后增加。当复合比例 1:5 时,点火延迟时间最短(8.0 ms),达到最大火焰所需时间最小(152.0 ms),火焰持续时间也最短(210.0 ms),表明此比例下的 NCh/n-Al 二元复合材料的燃烧速度最快,能量释放效率最高,燃烧性能最佳。对于 NC/n-Al 复合材料,随着 NC 含量的增加,其火焰传播速度和点火延迟时间也逐渐增大,火焰持续时间先增加后减小,而达到最大火焰所需时间则先减小后增加。在复合比例 1:5 时,达到最大火焰所需时间 185.0 ms、火焰持续时间最短 218.5 ms,火焰面积最大,火焰强度最高。

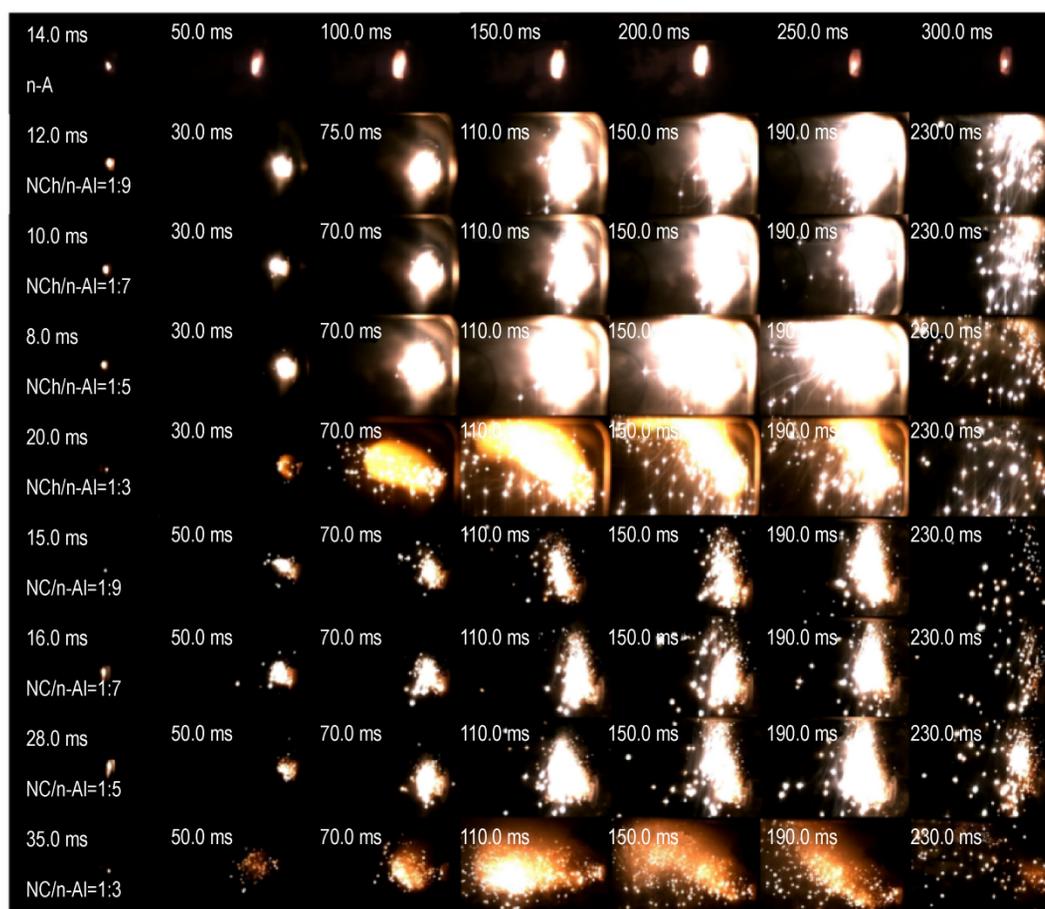


图 5 n-Al 和不同比例的 NCh/n-Al、NC/n-Al 二元复合材料的激光点火图

Fig.5 Laser ignition results of n-Al, different proportions of NCh/n-Al and NC/n-Al composites

对比 NCh/n-Al 和 NC/n-Al 两种复合材料的点火和燃烧性能,可以发现 NCh/n-Al 的点火延迟时间和火焰传播速度均小于相应 NC/n-Al 的,尤其复合比例 1:5 时,其最短的点火延迟时间 8.0 ms,比 NC/n-Al 的点火延迟时间缩短 20 ms。同时,NCh/n-Al 达到最大火焰所需时间(152.0 ms)比 NC/n-Al(185.0 ms)减小了 33.0 ms,相应的火焰传播速度增大了  $0.22 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,并且所有 NCh/n-Al 达到最大火焰所需时间均小于 NC/n-Al 所需时间,表明 NCh/n-Al 的燃烧速度更快,能量释放效率更高。对火焰面积和火焰强度进行比较也可以发现,NCh/n-Al 的火焰面积明显大于 NC/n-Al 的火焰面积,火焰更加明亮,火焰强度更高。其原因归于 NCh 比 NC 具有更优越的产热和产气能力以及 NCh/n-Al 更加均匀的复合结构<sup>[32-33]</sup>。综上,适量 NCh 可以缩短 n-Al 的点火延迟时间,提高燃烧速率,显著改善其点火和燃烧性能,并且 NCh/n-Al 的点火和燃烧性能整体优于 NC/n-Al。

### 3.4 燃烧残渣分析

为了研究燃烧的完全性,对 NCh/n-Al 和 NC/n-Al 两种二元纳米复合样的激光点火燃烧残渣进行了 SEM、EDS 分析。由 SEM 结果(图 6)可知,NCh/n-Al 和 NC/n-Al 经激光点火燃烧后出现烧结现象,NCh/n-Al 残渣结块粒径在  $3\sim 7 \mu\text{m}$  之间,而 NC/n-Al 残渣块体在  $5\sim 12 \mu\text{m}$  之间。对 NCh/n-Al 燃烧后结块进一步放大可以发现,其颗粒之间的间隙比较明显,整体较为疏松,部分颗粒烧蚀后已经发生形变,呈现不规则的球状结构。NCh/n-Al 残渣的 EDS 结果表明(图 6c),残渣主要含有 C、O、Al 三种元素。C 元素主要源于 NCh 不完全燃烧后的积碳,Al 和 O 元素的原子百分比接近 2:3,表明 n-Al 在燃烧过程中基本被充分氧化,生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,同时还有极少部分的 Al 没有燃烧。元素分布结果(图 7d~7g)表明,结块表面主要分布元素是 Al 和 O 以及少量的 C 元素,和 EDS 结果一致。

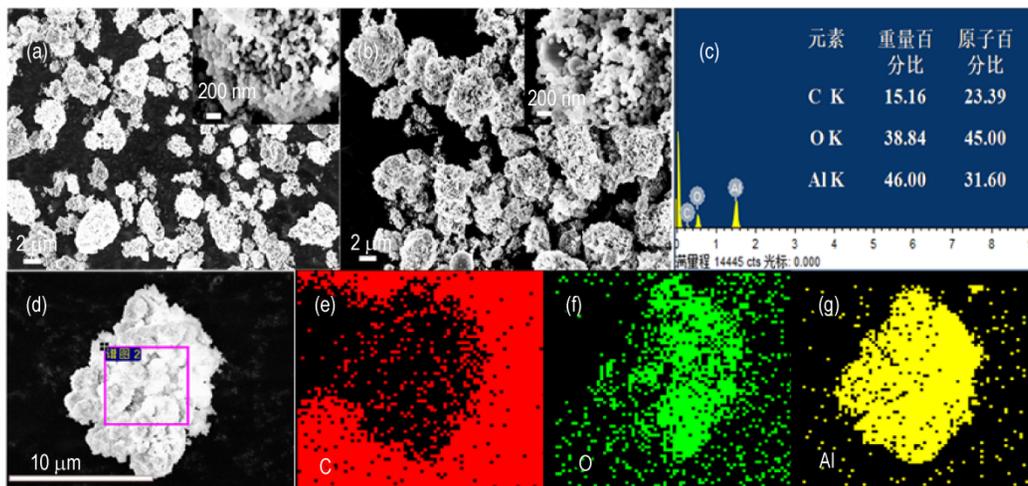


图 6 (a)NCh/n-Al 燃烧残渣 SEM 图;(b)NC/n-Al 燃烧残渣 SEM 图;(c)NCh/n-Al 燃烧残渣 EDS 结果;(d-g)NCh/n-Al 燃烧残渣的元素分布

Fig.6 SEM images of combustion residues. (a) NCh/n-Al; (b) NC/n-Al; (c) EDS results of NCh/n-Al; (d-g) element distribution diagram of NCh/n-Al

为了进一步确定 NCh/n-Al 燃烧残渣的组分,对其做了 XRD 表征,结果如图 7 所示。在 NCh/n-Al 复合样品燃烧残渣的 XRD 图谱中同时观察到了 Al 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰,没有其他衍射峰,表明燃烧残渣的主要组分是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和少量的 Al,而作为含能氧化剂的 NCh 已几乎完全燃尽。结合 EDS 和元素分布结果再次表明,燃烧过程发生了剧烈的氧化还原反应,n-Al 参与了整个反应过程,并绝大部分被氧化成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,从而释放巨大能量。

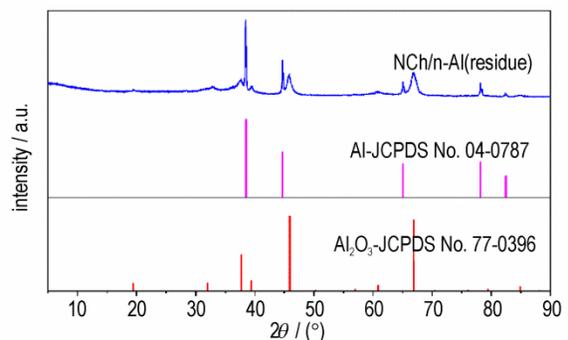


图 7 NCh/n-Al 燃烧残渣 XRD 谱图

Fig.7 XRD patterns of NCh/n-Al combustion residue.

## 4 结论

(1)以 NCh 为包覆材料,利用声共振法制备了 NCh/n-Al 纳米复合材料,其结构均匀、分散性良好,优于相应的 NC/n-Al 复合材料。

(2)引入 NCh 可以明显缩短 n-Al 的点火延迟时间,改善其点火性能。当复合比例 1:5 时,其点火延迟时间缩短了 6.0 ms。同时,NCh/n-Al 比 n-Al 呈现更大的火焰面积和火焰强度。

(3)NCh/n-Al 的点火延迟时间比 NC/n-Al 的缩短了 20 ms,达到最大火焰所需时间缩短了 33.0 ms,火焰传播速度提高了 0.7 倍,NCh/n-Al 比 NC/n-Al 呈现更好的点火燃烧性能。

(4)NCh/n-Al 的燃烧产物主要是  $Al_2O_3$  和极少量的未燃烧 Al 及碳渣,但整体燃烧充分完全,有效缓解了 n-Al 的烧结现象。

### 参考文献:

- [1] 张晓宏,张佩,刘小刚,等.新型燃烧稳定剂对浇铸 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J].火炸药学报,2010,33(6):87-90.  
ZHANG Xiao-hong, ZHANG Pei, LIU Xiao-gang, et al. Effect of new combustion stabilizers on the combustion performance of RDX-CMDB propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 87-90.
- [2] 袁志锋,王江宁,张超,等.纳米材料对双基和改性双基推进剂燃烧性能的影响[J].火炸药学报,2013,36(3):69-72.  
YUAN Zhi-feng, WANG Jiang-ning, ZHANG Chao, et al. Effects of nano-materials on combustion properties of DB and CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 69-72.
- [3] 齐晓飞,张晓宏,严启龙,等.纳米金属及其复合物在固体推进剂中的应用研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2012,10(1):60-66+78.  
QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, YAN Qi-long, et al. Research progress in applications of nanometals and their composites in solid propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(1): 60-66+78.
- [4] HUANG C, YANG Z J, LI Y C, et al. Incorporation of high explosives into nano-aluminum based microspheres to improve reactivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123110.
- [5] ROSENBAUM V, GANY A. High-reactivity aluminum powders[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2011, 10(1): 19-32.
- [6] BUNKER C E, SMITH M J, FERNANDO K A S, et al. Spontaneous hydrogen generation from organic-capped Al nanoparticles and water[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(1): 11-14.
- [7] 程志鹏,何晓兴.纳米铝燃料研究进展[J].固体火箭技术,2017,40(4):437-442.  
DUAN Zhi-peng, HE Xiao-xing. Research progress of nanoaluminum fuel[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(4): 437-442.
- [8] 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*, 2011, 19(2): 232-239.
- [9] 罗运军,张天福. Al 基纳米复合含能材料的自组装[J].火炸药学报,2017,40(2):1-9.  
LUO Yun-jun, ZHANG Tian-fu. Self-assembly of aluminum-based nanostructured energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(2): 1-9.
- [10] 郭连贵,张小塔,宋武林,等.激光-感应复合加热法制备碳包覆纳米铝粉[J].推进技术,2007,28(3):333-336.  
GUO Lian-gui, ZHANG Xiao-ta, SONG Wu-lin, et al. Preparation of carbon-coated Al nanopowders by laser-induction complex heating method[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2007, 28(3): 333-336.
- [11] QIN L, YAN N, LI J, et al. Enhanced energy performance from core-shell structured  $Al@Fe_2O_3$  nanothermite fabricated by atomic layer deposition[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(12): 7188-7197.
- [12] YAN N, QIN L, HAO H, et al. Iron oxide/aluminum/graphene energetic nanocomposites synthesized by atomic layer deposition: Enhanced energy release and reduced electrostatic ignition hazard[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 408(30): 51-59.
- [13] VOROZHTSOV A B, DELUCA L T, REINA A, et al. Effects of HTPB-coating on nano-sized aluminum in solid rocket propellant performance[J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2015, 76(6): 105-109.
- [14] LIU S S, YE M Q, HAN A J, et al. Preparation and characterization of energetic materials coated superfine aluminum particles[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288(1): 349-355.
- [15] ZENG C C, WANG J, HE G S, et al. Enhanced water resistance and energy performance of core-shell aluminum nanoparticles via in situ grafting of energetic glycidylazide polymer[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(4): 12091-12102.
- [16] 刘小兵,潘丽萍,张建虎,等.表面接枝 GAP 改性超细铝粉的制备与性能[J].含能材料,2015,23(8):813-816.  
LIU Xiao-bing, PAN Li-ping, ZHANG Jian-hu, et al. Properties of ultrafine aluminum powders modified by facile grafting with glycidylazide polymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 813-816.
- [17] ZHIGACH A N, LEIPUNSKII I O, PIVKINA A N, et al. Aluminum/HMX nanocomposites: Synthesis, microstructure, and combustion[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2015, 51(1): 100-106.
- [18] CHEN Y, ZHANG L N, LU Y S, et al. Preparation and properties of water-resistant soy dreg/benzyl konjac glucomannan composite plastics[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(14): 3790-3796.
- [19] ZENG M, ZHANG L N, KENNEDY J F. Intermolecular interaction and properties of cross-linked materials from poly(ester-urethane) and nitrochitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 60(3): 399-409.
- [20] HIRANO S, YANO H. Some nitrated derivatives of

- N-acylchitosan [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1986, 8(3): 153-156.
- [21] YANG R, JIANG Y, XIU L L, et al. Effect of chitosan pre-soaking on the growth and quality of yellow soybean sprouts [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99: 1596-1603.
- [22] LI X X, DONG W J, NALIN A P, et al. The natural product chitosan enhances the anti-tumor activity of natural killer cells by activating dendritic cells [J]. *Oncolmmunology*, 2018, 7(6): e1431085.
- [23] INANLI A G, TÜMERKAN E T, ABED N E, et al. The impact of chitosan on seafood quality and human health: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 97: 404-416.
- [24] AFONSO C R, HIRANO R S, GASPAR A L, et al. Biodegradable antioxidant chitosan films useful as an anti-aging skin mask [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132(1): 1262-1273.
- [25] JHA P K, HALADA G P, MCLENNAN S M. Electrochemical synthesis of nitro-chitosan and its performance in chromium removal [J]. *Coatings*, 2013, 3(3): 140-152.
- [26] ZHANG L N, CHEN P, HUANG J, et al. Ways of strengthening biodegradable soy-dreg plastics [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 88(2): 422-427.
- [27] 徐抗震, 李楚平, 王为民, 等. 一种硝化壳聚糖的制备方法及其应用: CN201811598959.4[P], 2021.
- XU Zhang-zhen, LI Chu-ping, WANG Wei-min, et al. A preparation method and application of nitro-chitosan: CN201811598959.4[P], 2021.
- [28] LI C P, LI H, XU K Z, et al. High-substitute nitrochitosan used as energetic materials: Preparation and detonation properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 237(1): 116176.
- [29] SONG Q, CAO W, WEI X, et al. Laser ignition and combustion characteristics of micro- and nano-sized boron under different atmospheres and pressures [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 230: 111420.
- [30] CHEN S, YU H, ZHANG W, et al. Sponge-like Al/PVDF films with laser sensitivity and high combustion performance prepared by rapid phase inversion [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396(15): 124962.
- [31] WANG J H, WANG J J, LI H, et al. High-energy Al/graphene oxide/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite fabricated by self-assembly: Evaluation of heat release, ignition behavior, and catalytic performance [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(1): 22-31.
- [32] WANG H Y, JIAN G Q, YAN S, et al. Electro spray formation of gelled nano-aluminum microspheres with superior reactivity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6797-6801.
- [33] WANG H Y, JIAN G Q, EGAN G C, et al. Assembly and reactive properties of Al/CuO based nanothermite microparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(8): 2203-2208.

## Resonance Preparation and Combustion Characteristics of Nitrochitosan/n-Al Nanocomposite

ZHANG Wen-zhen<sup>1,2</sup>, QIN Zhao<sup>1</sup>, YI Jian-hua<sup>1</sup>, LI Hai-jian<sup>1</sup>, CHEN Su-hang<sup>2</sup>, XU Kang-zhen<sup>2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** To alleviate the aggregates of n-Al particles and improve its combustion performance, high-energy low-sensitivity nitro-chitosan (NCh) with a honeycomb network structure was used as coating agent to prepare a binary nanocomposite with uniform structure through an acoustic resonance method. The morphology, structure and combustion performance of NCh/n-Al were investigated by XRD, SEM, TEM and laser ignition, and compared with that of NC/n-Al composite. The results show that the prepared NCh/n-Al has uniform morphology and good dispersion. Compared with pure n-Al and NC/n-Al, the ignition delay time of NCh/n-Al is shortened by 6 ms and 20 ms, respectively. The combustion of NCh/n-Al is more complete, the condensed combustion products are mainly Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a very small amount of unburned Al and carbon residue, and the particle size is significantly smaller.

**Key words:** Nano aluminum (n-Al); nitrochitosan (NCh); nitrocellulose (NC); laser ignition; combustion properties

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021217

(责编:高毅)