

文章编号:1006-9941(2025)07-0793-13

CuSt₂@F₂₃₁₄ 双层包覆硝酸钾及其对 B 基点火药性能的协同作用

李 浩^{1,2}, 官 正¹, 任 勇², 孙 杰¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 为解决硝酸钾(KNO₃)吸湿导致的硼/硝酸钾点火药贮存性能下降问题,研究提出一种基于原位反应与溶剂-反溶剂法的双层包覆改性策略。首先,通过硬脂酸与醋酸铜原位反应在KNO₃表面构建硬脂酸铜(CuSt₂)包覆层,其次,采用溶剂-反溶剂法在KNO₃@xCuSt₂表面包覆三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物(F₂₃₁₄),制备CuSt₂@F₂₃₁₄双层包覆KNO₃,最后,将双层包覆KNO₃和B按照质量比3:1均匀混合,获得配方优化改进的B/KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄点火药,以协同调控点火药的疏水性能及反应活性。采用扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、X射线光电子能谱仪(XPS)、电感耦合等离子体光谱仪(ICP)证实了KNO₃颗粒表面依次包覆了CuSt₂和F₂₃₁₄。利用接触角测量仪研究了样品的疏水性,同时使用热分析仪、激光点火试验评价改性KNO₃对点火药热反应和燃烧性能的影响。结果表明:CuSt₂@F₂₃₁₄双层包覆KNO₃的疏水性能优于CuSt₂和F₂₃₁₄单包覆KNO₃的疏水性能(未包覆的KNO₃水接触角为0°),当CuSt₂和F₂₃₁₄双包覆层比例分别为6%和2%时,制备的KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄及其硼基点火药的综合性能最优,KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄的水接触角提高至95.8°,B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄的放热量提高至3200.67 J·g⁻¹,与未改性KNO₃和B(质量比3:1)均匀混合获得的B/KNO₃点火药(2601.69 J·g⁻¹)相比提高23%,同时热反应的起始温度降低约23℃。激光点火试验结果显示,与B/KNO₃点火药相比,B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄点火药的点火延迟时间短,火焰稳定,具有良好的激光点火性能。本研究通过KNO₃表面双包覆层的构筑,实现了B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄点火药疏水性能与反应活性的协同增强。

关键词: 硼/硝酸钾点火药;双层包覆;硬脂酸铜(CuSt₂);三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物(F₂₃₁₄);疏水性

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025038

0 引言

硼/硝酸钾点火药(BPN点火药)作为一种优良的点火药剂,具有良好的点火性能和安全性,广泛应用于点火、推进和发射系统^[1-5]。然而,其在贮存过程中易受环境湿度影响,表现出显著的老化现象,包括点火延迟时间增加、反应热降低等,限制了其长期储存与可靠应用^[6]。在高湿环境中,KNO₃易吸湿并发生结晶,出现颗粒偏析现象,导致BPN非均相点火药剂均匀性降低,两相界面结合性能劣化,削弱了KNO₃氧化剂性

能;同时,在湿热环境中,硼的表面易被氧化形成氧化硼(B₂O₃)壳层,该壳层具有低熔点(475℃)和高沸点(2043℃)的特性^[7],阻碍了活性硼与KNO₃的充分反应,显著降低点火药的点火性能和燃烧效率^[8-10]。因此,开发兼具疏水性与反应活性调控功能的KNO₃表面改性技术,对提升BPN点火药的可靠性与能量输出效率至关重要。

近年来,针对KNO₃吸湿性的改性研究已取得一定进展。He等^[11]通过溶剂与反溶剂法使用十二烷基硫酸钠(SDS)改性KNO₃,水接触角达到109.6°,吸湿量下降了77%,防结块效率提高到90%,有效的增加KNO₃抗结块能力。王军等^[12]使用一种复合多功能改性剂对KNO₃进行真空结晶,KNO₃的抗结块性和疏水性明显提高,吸湿率由0.10%降低至0.06%。Shi J Q等^[13]以十八胺为表面改性剂,采用气相包覆法和液相包覆法对超细KNO₃粉体进行表面改性,产品吸湿率降低了5%~6%。Yu等^[14]使用干法对KNO₃进行表面

收稿日期: 2025-02-28; 修回日期: 2025-03-23

网络出版日期: 2025-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(22005282)

作者简介: 李浩(2000-),男,研究生,主要从事含能材料、火工品老化性能研究。e-mail: 1770127897@qq.com

通信联系人: 官正(1990-),男,副研究员,主要从事含能材料、火工品环境适应性及老化性能评估研究。e-mail: gzheng55@caep.cn

引用本文: 李浩,官正,任勇,等. CuSt₂@F₂₃₁₄ 双层包覆硝酸钾及其对 B 基点火药性能的协同作用[J]. 含能材料, 2025, 33(7):793-805.LI Hao, GONG Zheng, REN Yong, et al. Synergistic Effect of CuSt₂@F₂₃₁₄ Double-Coated Potassium Nitrate on Performance of Boron-Based Igniters[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(7):793-805.

改性, 制备出一种低吸湿性的新型 KNO_3 , 改性后 KNO_3 吸湿性降低 47%。这些研究通过引入疏水基团或优化结晶过程, 显著改善了 KNO_3 的抗结块能力, 但单一疏水改性策略难以平衡同步提升 BPN 点火药反应活性的需求。

另一方面, 过渡金属 (Ni、Cu 等) 及其氧化物对 NH_4ClO_4 (AP) 等材料高温热分解有显著催化作用^[15], 对燃料的燃烧性能起到促进作用, 同时, Cu 化合物已被证实具有良好的光热性能^[16-17], 有助于提升激光点火时对光的灵敏度。此外, 含氟材料分解产物中高电负性的氟会夺取 B_2O_3 中的氧, 生成挥发性气体氟化硼, 可加速 B_2O_3 外壳的破裂, 提升硼基点火药的燃烧性能^[18-19]。

BPN 点火药的吸湿性和点火性能是点火药的两个关键性能指标, 影响点火药的长贮可靠稳定性。当前, 针对 BPN 点火药吸湿问题的改性研究多集中于疏水性能的提升, 但关于如何通过配方设计平衡疏水性能与点火性能的研究探索尚不充分。这种协同增强效应对 BPN 点火药在严苛环境 (如高湿) 下维持高可靠性和能量输出效率至关重要。为此, 研究提出采用硬脂酸与醋酸铜原位反应法在 KNO_3 表面构建硬脂酸铜 (CuSt_2) 包覆层, 利用其长链烷基疏水基团抑制吸湿, 同时发挥 Cu 的光热催化作用以提升 BPN 点火药的激光感度, 进一步使用三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物 (F_{2314}) 在 CuSt_2 外层构筑修饰层, 增强疏水性的同时提高 B/ KNO_3 点火药的反应活性。该设计实现了疏水性与催化活性的协同优化, 为点火药界面设计优化提供了新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验材料: 硼粉 (无定形), $<5\ \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 98\%$, 上海麦克林生化科技有限公司; 硝酸钾 (KNO_3), 分析纯, 纯度 $\geq 99.0\%$, 成都市科隆化学品有限公司; 硬脂酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), 分析纯, 纯度 $\geq 99.5\%$, 上海麦克林生化科技有限公司; 醋酸铜 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 纯度 $\geq 99.0\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物 (F_{2314}), 中昊晨光化工研究院; 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 纯度 $\geq 99.5\%$, 成都市科隆化学品有限公司; 乙酸乙酯 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), 纯度 $\geq 99.5\%$, 成都市科隆化学品有限公司。

仪器: 扫描电子显微镜 (TM4000), 日立公司; 傅

里叶红外光谱仪 (IS10), 尼高力公司; X 射线光电子衍射 (250XI), 美国赛默飞世尔科技公司; 同步热分析仪 (STA 449F3), 德国耐驰公司; 电感耦合等离子体光谱仪 (ICPOES730), 赛默飞世尔科技公司; 水接触角测量仪 (OCA25), 德飞公司。

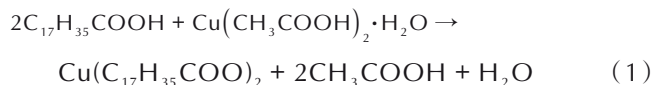
1.2 样品制备

1.2.1 KNO_3 重结晶

KNO_3 粒径大小与 B/ KNO_3 点火药的性能相关, 根据 B/ KNO_3 点火药国家军用标准^[20], KNO_3 的粒径为 $20\sim 80\ \mu\text{m}$ 时点火药性能较好, 本实验用原料 KNO_3 粒径较大 ($400\sim 2000\ \mu\text{m}$), 采用重结晶法将 KNO_3 粒径调控至 $20\sim 80\ \mu\text{m}$ 。重结晶过程如下: 将 20 g 原料 KNO_3 溶于 80 mL 蒸馏水, 将溶液放置于 $30\ ^\circ\text{C}$ 的磁力搅拌器并以 $300\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速进行搅拌。待其完全溶解, 使用移液管将 80 mL 的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 以 $40\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 滴速逐渐滴入, 持续搅拌 1 h 后, 将 KNO_3 悬浮液过滤并用 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 冲洗, 最后在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中将重结晶 KNO_3 烘干。

1.2.2 CuSt_2 或 F_{2314} 单层包覆硝酸钾

首先, 将少量重结晶 KNO_3 溶解于 5 mL 蒸馏水和 5 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 混合溶液中形成 KNO_3 饱和溶液; 其次, 在 KNO_3 饱和溶液中加入 0.014 g 的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并置于磁力搅拌器上以 $300\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速搅拌 5 min, 使 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 充分溶解分散于 KNO_3 饱和溶液中; 然后, 称取 1.000 g 重结晶 KNO_3 分散于上述配置的 KNO_3 饱和溶液中形成 KNO_3 悬浮液, 并保持以 $300\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速搅拌, 使 KNO_3 颗粒均匀分布; 随后, 称取 0.020 g $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 溶于 5 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 形成 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 溶液, 使用移液管将 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 溶液以 $5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 滴速滴入 KNO_3 悬浮液, 并以 $200\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速搅拌, 使得铜离子和硬脂酸根在 KNO_3 颗粒表面反应形成 CuSt_2 沉淀。反应式如式 (1):



根据反应式, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 的摩尔比为 1:2, 限制反应物为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量, 经计算 0.020 g $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 完全反应后约生成 0.022 g CuSt_2 , 理论生成的 CuSt_2 的占比称为投料量。原位反应 1 h 后, 将 KNO_3 悬浮液过滤, 使用 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 洗涤, 并在 $60\ ^\circ\text{C}$ 真空烘箱中进行干燥。最终便获得 CuSt_2 投料量为 2% 的 $\text{KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ 颗

粒,并记为KNO₃@2%CuSt₂,按照反应方程式计算,使用CH₃(CH₂)₁₆COOH (0.040, 0.060, 0.080)依次与Cu(CH₃COO)₂·H₂O (0.028, 0.0420, 0.056)原位反应,制备出KNO₃@xCuSt₂样品(x分别代表2%, 4%, 6%, 8%)。称取0.020 g F₂₃₁₄溶于5 mL C₄H₈O₂,将F₂₃₁₄溶液置于30 ℃磁力搅拌器上以300 r·min⁻¹搅拌5 min,称取1.000 g KNO₃分散于F₂₃₁₄溶液中形成KNO₃悬浮液。使用移液管将15 mL CH₃CH₂OH以5 mL·min⁻¹滴速滴入KNO₃悬浮液中,充分沉淀1 h后,将KNO₃悬浮液过滤,CH₃CH₂OH洗涤,60 ℃烘干,便得到了F₂₃₁₄投料量2%的KNO₃@yF₂₃₁₄颗粒,记为KNO₃@2%F₂₃₁₄。将F₂₃₁₄投料量设为0.040 g、0.060 g,制备出KNO₃@yF₂₃₁₄颗粒(y分别代表2%, 4%, 6%)。

1.2.3 CuSt₂和F₂₃₁₄双层包覆硝酸钾

称取0.02 g的F₂₃₁₄溶于5 mL C₄H₈O₂,将F₂₃₁₄溶液置于磁力搅拌器以300 r·min⁻¹转速进行搅拌5 min,形成F₂₃₁₄溶液;随后,将实验得到的KNO₃@4%CuSt₂颗粒分散于F₂₃₁₄溶液形成悬浊液,使用移液管将15 mL CH₃CH₂OH以5 mL·min⁻¹滴入KNO₃@4%CuSt₂悬浮液中,持续搅拌1 h后,对KNO₃@4%CuSt₂颗粒悬浮液过滤,CH₃CH₂OH洗涤,并在60 ℃下进行烘干,获得F₂₃₁₄投料量占比为2%的KNO₃@CuSt₂@F₂₃₁₄颗粒,记为KNO₃@4%CuSt₂@2%F₂₃₁₄,示意图如图1所示。将KNO₃@4%CuSt₂、KNO₃@6%CuSt₂分别通过2%F₂₃₁₄、4%F₂₃₁₄二次修饰,按照相同的制备方法,制备出KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄(x分别代表4%, 6%; y分别代表2%, 4%)。

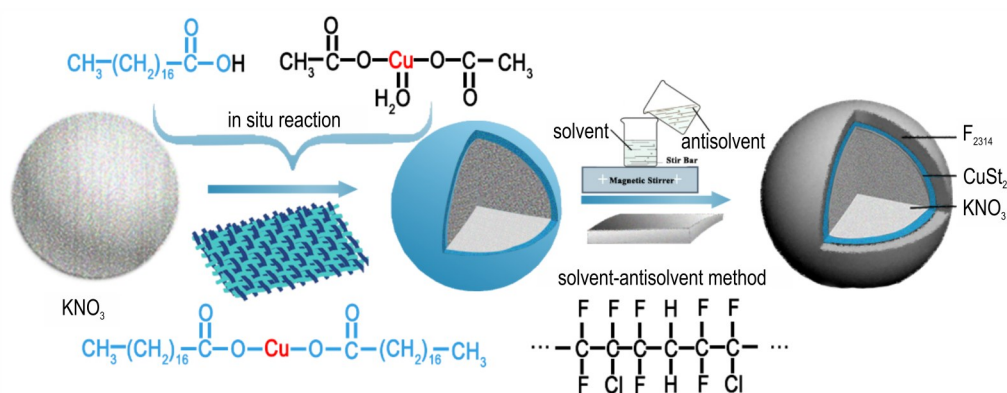


图1 KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄ 双包覆层结构示意图

Fig.1 The schematic diagram of the KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄ double-coated structure

1.2.4 点火药制备

分别称取重结晶KNO₃、KNO₃@xCuSt₂、KNO₃@yF₂₃₁₄、KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄ 0.30 g,再称取0.10g的硼粉。将KNO₃(改性、未改性)颗粒与硼粉均匀混合(质量比3:1),制备B/KNO₃点火药、B/KNO₃@xCuSt₂点火药、B/KNO₃@yF₂₃₁₄点火药和B/KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄点火药。

1.3 分析表征

1.3.1 硝酸钾包覆效果及其疏水性能表征

使用SEM观察重结晶KNO₃、KNO₃@xCuSt₂、KNO₃@yF₂₃₁₄和KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄的表面形貌,采用SEM-EDS进行能谱分析,测试电压5 kV;采用傅里叶变换红外光谱仪对重结晶KNO₃、KNO₃@xCuSt₂、KNO₃@yF₂₃₁₄、KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄进行定性分析表征,波长为500~4000 cm⁻¹;通过X射线光电子能谱仪(XPS)对重结晶KNO₃、KNO₃@xCuSt₂、KNO₃@yF₂₃₁₄、KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄表面元素种类进行定性(峰位

置)和半定量分析(峰面积),并用C1s峰(284.8 eV)的标准结合能校正。测试条件:射线源为单色Al、Kα(hv=1486.6 eV),功率150 W,束斑650 μm,电压14.8 kV,电流1.6 A。

将1.5 g重结晶KNO₃、KNO₃@xCuSt₂、KNO₃@yF₂₃₁₄、KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄分别在1.5 t压力下压制成Φ10 mm的药片,使用接触角测量仪测试水接触角,表征各样品的疏水性能。

分别称取0.04 gKNO₃@xCuSt₂、KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄,使用ICP分析检测Cu元素的含量,计算CuSt₂的含量,进一步验证原位反应的包覆效果。测试条件:定容体积为10 mL,稀释系数为100,发射功率为1.0 kW,气氛为氩气。

1.3.2 包覆硼/硝酸钾点火药热反应与燃烧性能

使用同步热分析仪,测试B/KNO₃点火药、B/KNO₃@xCuSt₂点火药、B/KNO₃@yF₂₃₁₄点火药、B/KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄点火药的热反应性能。测试

条件: 氮气吹扫流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试温度为 $25 \sim 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

使用热重-质谱联用分析仪探究了 B/KNO_3 点火药、 $\text{B/KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2$ 点火药、 $\text{B/KNO}_3 @ \text{yF}_{2314}$ 点火药、 $\text{B/KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2 @ \text{yF}_{2314}$ 点火药热反应过程中的气体产物, 分析热反应变化的机理。测试条件: 气氛为氦气、升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

利用激光点火装置引燃 B/KNO_3 点火药、 $\text{B/KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2$ 点火药、 $\text{B/KNO}_3 @ \text{yF}_{2314}$ 点火药、 $\text{B/KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2 @ \text{yF}_{2314}$ 点火药, 同时使用高速摄像机拍摄记录, 分析包覆层对燃烧性能的影响。测试条件: 激光功率 20 W , 波长 1064 nm , 光斑直径 2 mm , 拍摄速度 1000 fps 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2$ 单层包覆及其疏水性

以 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 与 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成的 CuSt_2 为包覆剂, 对重结晶 KNO_3 进行原位包覆, 其 SEM 结果如图 2 所示。包覆前的 KNO_3 (图 2a)

表面形貌光滑有棱角, 放大显示有细小裂纹, 颗粒尺寸为 $20 \sim 80 \text{ } \mu\text{m}$, 而包覆后的 $\text{KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2$ (图 2b~e) 颗粒饱满圆润, 表面粗糙, 随着 CuSt_2 投料量的不断增加, $\text{KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2$ 颗粒表面的沉淀颗粒聚集越明显, 特别是随着 CuSt_2 投料量升高至 8% , 制备的 $\text{KNO}_3 @ 8\% \text{CuSt}_2$ 颗粒表面出现较多的 CuSt_2 微小颗粒。

为确认 CuSt_2 的包覆效果, 进行了 SEM-EDS 分析, 由图 2f 中对 $\text{KNO}_3 @ 6\% \text{CuSt}_2$ 颗粒的 EDS 能谱结果可知, 扫描区域有较强的 K (图 2g)、Cu (图 2h 和 2i) 元素能谱信号, Cu 元素分布均匀, 表明 CuSt_2 已包覆在 KNO_3 颗粒表面。

为进一步对比不同投料量 CuSt_2 的包覆效果, 对 $\text{KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2$ (x 分别代表 2% , 4% , 6% , 8%) 进行了 FT-IR 和 XPS 测试, 结果如图 3 所示。图 3a 红外谱图中, $1350 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 处是 NO_3^- 的反对称伸缩振动吸收峰, $820 \sim 840 \text{ cm}^{-1}$ 处是 NO_3^- 弯曲振动峰; CuSt_2 的特征峰主要是位于 $2920 \sim 2925 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2850 \sim 2855 \text{ cm}^{-1}$ 的一 CH_2 —反对称和对称伸缩振动峰以及位于 $1700 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 键对称伸缩振动峰。从图 3a 中可

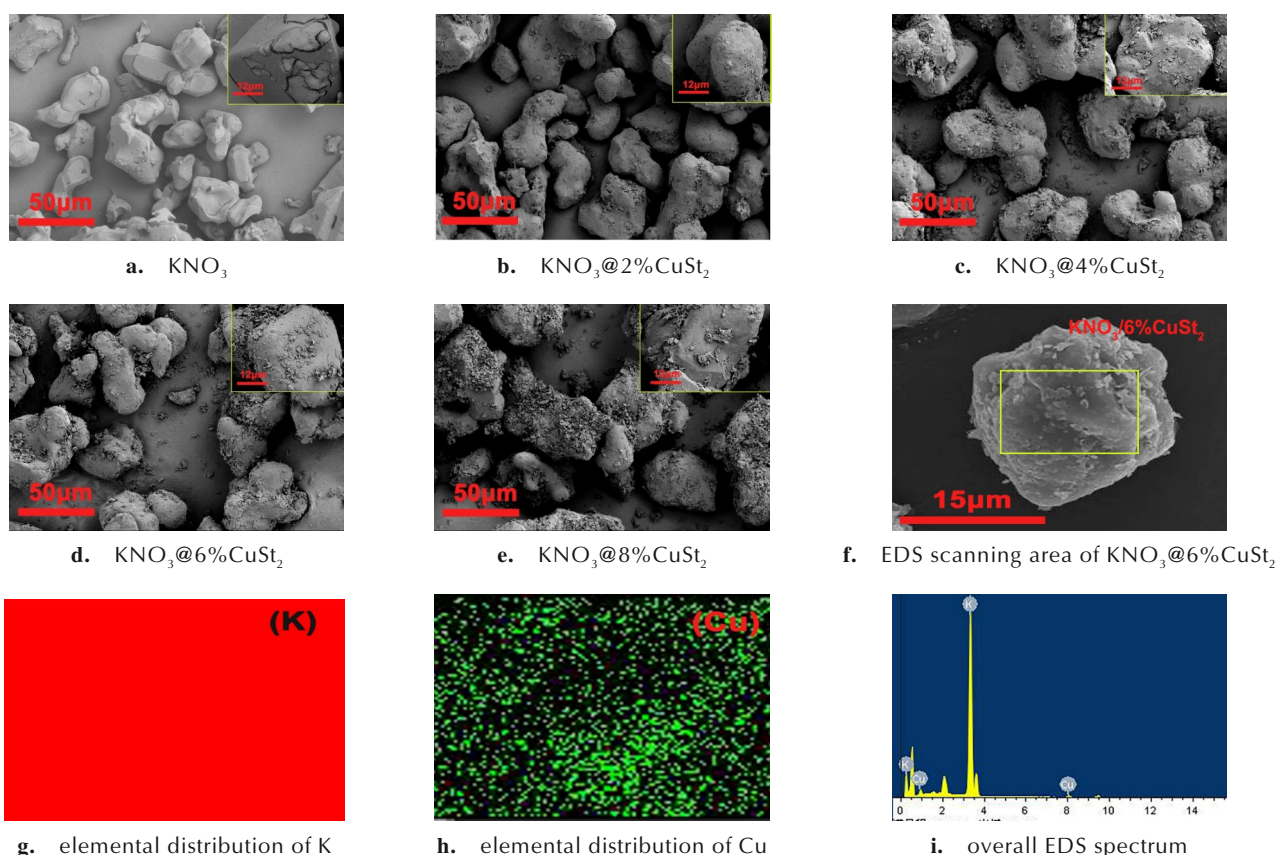


图2 重结晶 KNO_3 和 $\text{KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2$ 颗粒的 SEM 表面形貌图和元素映像

Fig.2 Presents the SEM surface morphology images and elemental mapping of recrystallized KNO_3 and $\text{KNO}_3 @ \text{xCuSt}_2$ particles

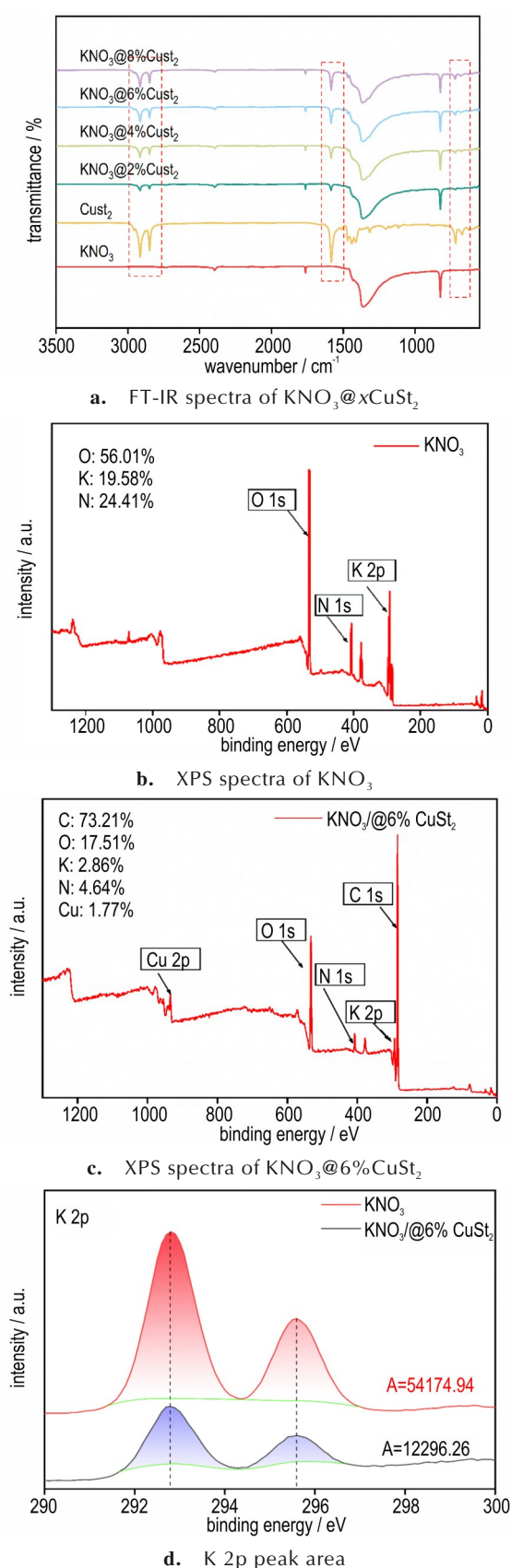


图3 KNO_3 和 $\text{KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ 的红外光谱图以及XPS图谱
Fig. 3 FT-IR spectrum and XPS spectra of KNO_3 and $\text{KNO}_3@x\text{CuSt}_2$

看出,随着 CuSt_2 投料量的增加,对应包覆层 CuSt_2 的特征峰强度也不断增强。使用X射线光电子能谱(XPS)对 KNO_3 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 表面元素进行了定性、半定量对比分析,结果如图3b~c所示。对于重结晶 KNO_3 的XPS能谱,在键能为293,407,533 eV处的峰依次对应K 2p、N 1s、O 1s峰,包覆后的 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 的XPS能谱中O、K、N的吸收峰几乎消失,表现为 CuSt_2 的特征吸收峰,其中284 eV对应C 1s峰,934 eV对应Cu 2p的特征峰。基于K 2p峰面积计算对表面包覆度进行半定量分析(图3d),结果显示 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 中 CuSt_2 的包覆度约为78%,表现出良好的包覆效果。

为评估 $\text{KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ 的疏水性能,使用接触角测量仪对压制后样品表面水接触角进行了检测,如图4a~f所示,包覆前的 KNO_3 具有极强的吸湿性,其水接触角为 0° (图4a),随着 CuSt_2 投料量从2%增至4%, $\text{KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ 的水接触角从 50.1° (图4b)增至 80.8° (图4c),结果显示通过 CuSt_2 包覆改性, CuSt_2 疏水基团可以显著提高 KNO_3 疏水性能^[21], CuSt_2 包覆后

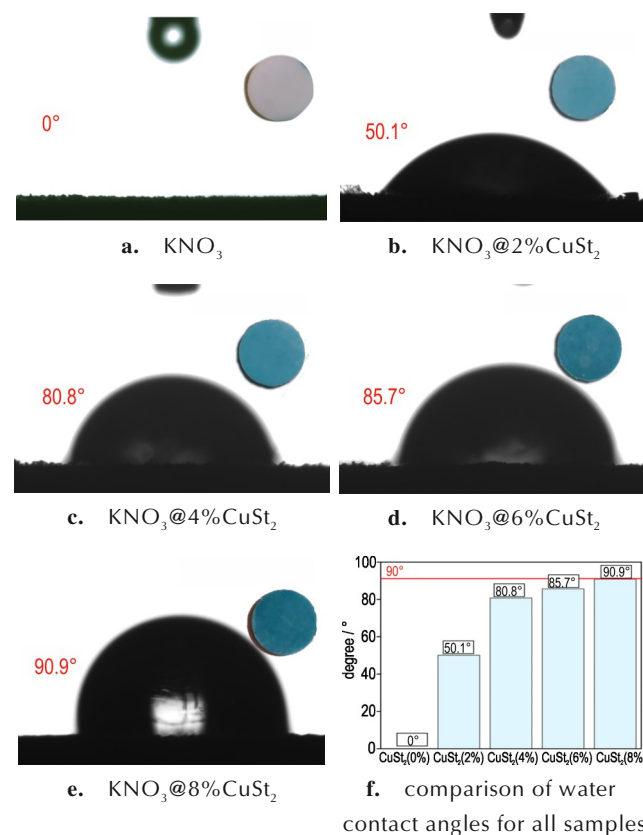


图4 重结晶 KNO_3 与 $\text{KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ 水接触角
Fig. 4 Water contact angles of recrystallized KNO_3 and $\text{KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ particles

的 KNO_3 具有良好的疏水效果。随着 CuSt_2 投料量的继续增加, 接触角增速缓慢, 当 CuSt_2 投料量从 6% 增至 8%, $\text{KNO}_3@8\%\text{CuSt}_2$ 的水接触角 85.7° (图 4d) 增至 90.9° (图 4e)。 KNO_3 水接触角随 CuSt_2 投料量的增长趋势如图 4f, 一般水接触角大于 90° 定义为疏水^[22], 表明采用 8% 的 CuSt_2 原位包覆制备的单层疏水改性 KNO_3 基本达到疏水标准。

2.2 $\text{B/KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ 点火热反应性能

采用同步热分析仪 (TG-DSC) 对 $\text{B/KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ 点火药 (x 分别代表 2%, 4%, 6%, 8%) 的热反应性能进行分析, 结果如图 5 所示。

CuSt_2 的 DSC 曲线显示其在 285.85°C 开始热分解, 不同 CuSt_2 投料量的 B/KNO_3 的 DSC 曲线表现出相

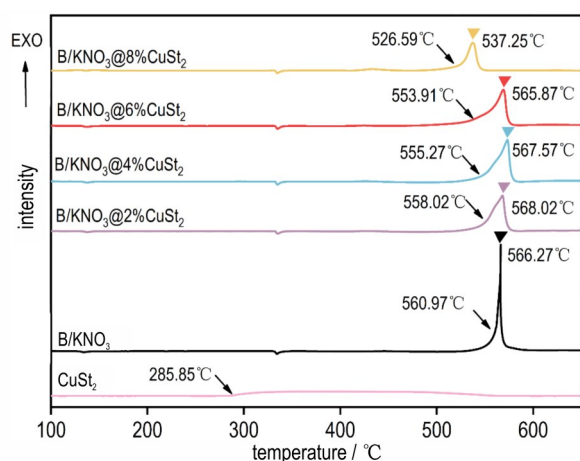


图 5 B/KNO_3 和 $\text{B/KNO}_3@x\text{CuSt}_2$ 的热分析曲线

Fig.5 Thermal analysis curves of B/KNO_3 and $\text{B/KNO}_3@x\text{CuSt}_2$

似的热分解行为, 其中在 133.4°C 的第一个吸收峰对应 KNO_3 晶型转变过程, 334°C 处的第二个吸热峰对应 KNO_3 熔融过程, 在 $550\sim 600^\circ\text{C}$ 存在剧烈的分解反应放热峰, 对应 KNO_3 与硼的热分解反应。 B/KNO_3 的放热峰起始于 560.97°C , 放热量是 $2601.69\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 随着 CuSt_2 投料量从 2% 增加至 6%, 放热峰的起始温度呈下降趋势, 分别是 $558.02, 555.72, 553.91^\circ\text{C}$, 并伴随着放热量增加, 分别为 $2874.03, 3476.58, 3547.27\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明 CuSt_2 提高了 B/KNO_3 点火药的反应活性。当 CuSt_2 投料量为 6% 时, 放热增加了约 36%, 进一步增加 CuSt_2 投料量至 8% 时, 放热量显著下降约 20%。

这些结果表明 $\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 综合性能较好。一方面, $\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 疏水性能明显增强; 另一方面, $\text{B/KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2$ 、 $\text{B/KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 反应放热量较大, 提升 30% 以上。因此, 确定以 $\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 两种配方为基础, 用于进一步开展疏水性能和点火性能协同增强研究。

2.3 $\text{KNO}_3@y\text{F}_{2314}$ 单层包覆及其疏水性

基于溶剂与反溶剂法, 用 F_{2314} 对重结晶 KNO_3 颗粒进行包覆, 其 SEM 结果如图 6 所示。 $\text{KNO}_3@y\text{F}_{2314}$ 表面初始形貌特征消失 (图 6a~d), 颗粒饱满圆润, 形成了一层 F_{2314} 包覆层, 随着 F_{2314} 投料量的不断增加, $\text{KNO}_3@y\text{F}_{2314}$ 颗粒表面的 F_{2314} 聚集越明显, 特别是随着 F_{2314} 投料量升高至 6%, 制备的 $\text{KNO}_3@6\%\text{F}_{2314}$ 颗粒被

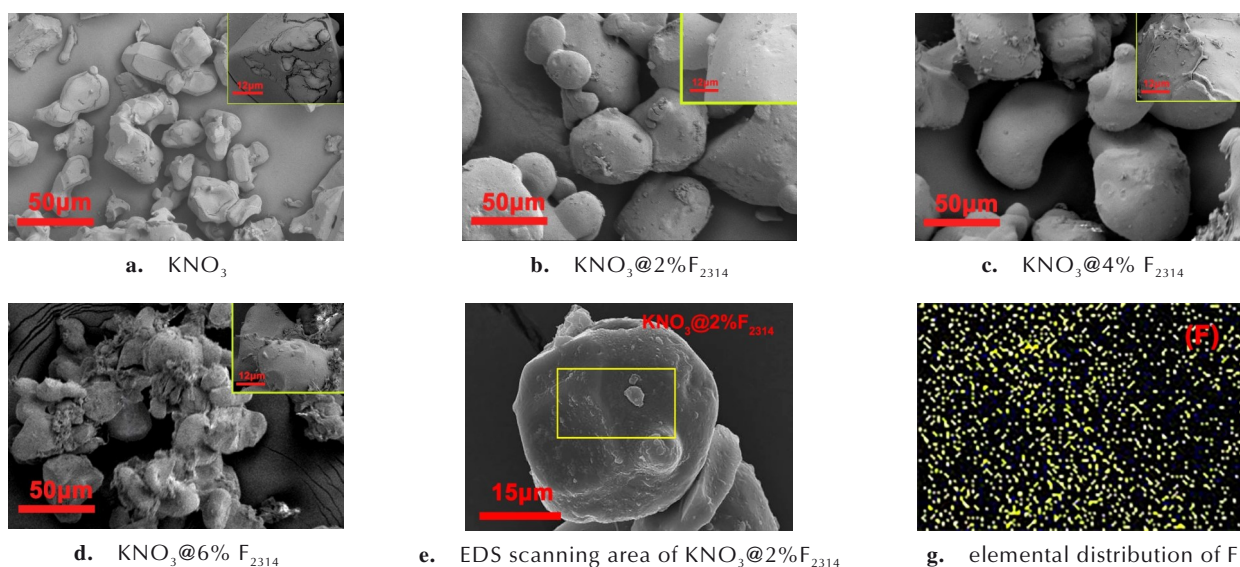


图 6 重结晶 KNO_3 和 $\text{KNO}_3@y\text{F}_{2314}$ 颗粒的 SEM 表面形貌图

Fig.6 Presents the SEM surface morphology images of recrystallized KNO_3 and $\text{KNO}_3@y\text{F}_{2314}$ particles

大量 F₂₃₁₄ 粘连团聚(图 6d), 表明进一步提高 F₂₃₁₄ 的包覆量时包覆效果不好。采用 SEM-EDS 对 F₂₃₁₄ 的包覆效果进行了分析, 由图 6e 中 KNO₃@2%F₂₃₁₄ 颗粒的 EDS 能谱结果可知, 扫描区域有较强的 F(图 6g) 元素能谱信号, F 元素分布均匀, 显示 F₂₃₁₄ 已包覆在 KNO₃ 颗粒表面。包覆后样品的 FT-IR 测试如图 7 所示, 除 KNO₃ 特征峰外, 检测发现了 F₂₃₁₄ 的特征峰, 其中 1124 cm⁻¹ 和 1164 cm⁻¹ 对应 F₂₃₁₄ 的一 CF₂ 一伸缩振动峰, 1386 cm⁻¹ 对应 F₂₃₁₄ 的一 CH₂ 一振动峰, 并随着 F₂₃₁₄ 投料量的增加, 对应包覆层 F₂₃₁₄ 的特征峰强度不断增强, 进一步验证了 F₂₃₁₄ 包覆层的包覆效果。采用接触角测量仪对 KNO₃@yF₂₃₁₄ 进行了水接触角检测, 如图 8a~d 所示。当 F₂₃₁₄ 包覆量为 6% 时, 水接触角仅为

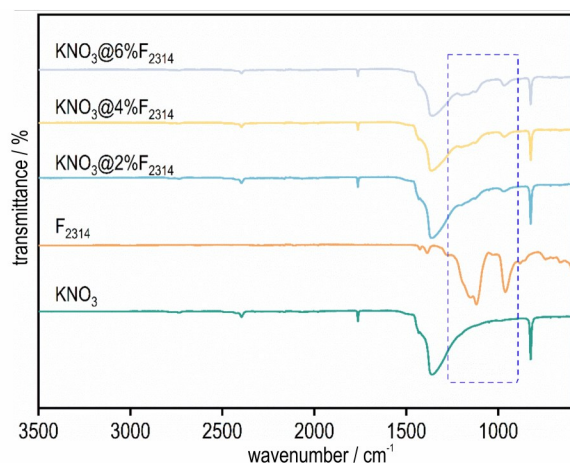


图 7 KNO₃@yF₂₃₁₄ 的红外光谱图

Fig.7 FT-IR spectrum of KNO₃@yF₂₃₁₄

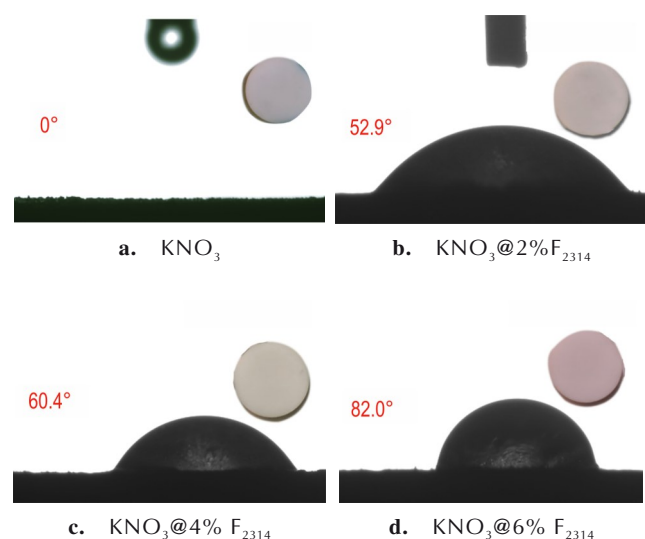


图 8 重结晶 KNO₃ 与 KNO₃@yF₂₃₁₄ 水接触角

Fig. 8 Water contact angles of recrystallized KNO₃ and KNO₃@yF₂₃₁₄ particles

82°(图 8d), 显示单层 F₂₃₁₄ 包覆疏水性能提升有限。

2.4 B/KNO₃@yF₂₃₁₄ 点火药的热反应性能

称取 4.0 mg 的 B/KNO₃@yF₂₃₁₄ 点火药(y 分别代表 2%, 4%, 6%), 采用同步热分析仪(TG-DSC)对 B/KNO₃@yF₂₃₁₄ 点火药的热反应性能进行分析, 结果如图 9 所示。

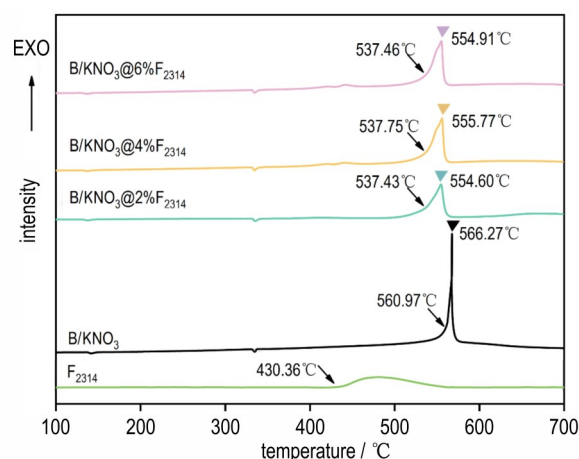


图 9 B/KNO₃ 和 B/KNO₃@yF₂₃₁₄ 的热分析曲线

Fig.9 Thermal analysis curves of B/KNO₃ and B/KNO₃@yF₂₃₁₄

B/KNO₃@F₂₃₁₄ 中 F₂₃₁₄ 投料量从 2% 增加到 6%, 放热量分别为 2979.68, 3261.19, 3122.87 J·g⁻¹, 随着 F₂₃₁₄ 的加入, 放热量得到提升。放热峰的起始温度分别为 537.43, 537.75, 537.46°C, 与 B/KNO₃ 相比, 大约下降了 23 °C, 这是由于 F₂₃₁₄ 在 430.36 °C 开始热分解生成 HF, HF 与 B₂O₃ 反应消耗了硼表面的氧化层^[23], 提高了硼与硝酸钾的反应活性, 从而降低了反应起始温度。

根据包覆效果和热反应性能结果, KNO₃@2%F₂₃₁₄ 和 KNO₃@4%F₂₃₁₄ 综合性能较好, 包覆后的 KNO₃ 颗粒饱满圆润, B/KNO₃@F₂₃₁₄ 热反应起始温度明显降低。因此, 确定以 KNO₃@2%F₂₃₁₄ 和 KNO₃@4%F₂₃₁₄ 两种配方为基础, 用于进一步开展疏水性能和点火性能协同增强研究。

2.5 KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄ 双层包覆及其疏水性

为进一步优化 B/KNO₃ 点火药的反应活性和疏水性能, 基于 F₂₃₁₄ 和 CuSt₂ 单包覆的优点, 提出采用氟化物 F₂₃₁₄ 对 KNO₃@xCuSt₂ 进行包覆, 构筑 CuSt₂@F₂₃₁₄ 双包覆层。一方面氟化物的加入可以加速 B₂O₃ 外壳的破裂, 高电负性的氟会夺取 B₂O₃ 中的氧, 生成挥发性气体氟化硼, 并迅速从 B₂O₃ 表面逸出破坏惰性氧化层^[24]。另一方面 F₂₃₁₄ 可进一步增强包覆层疏水性能。根据上述实验结果, 确定以 KNO₃@4%CuSt₂ 和

$\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 为基础配方,以 $2\%\text{F}_{2314}$ 和 $4\%\text{F}_{2314}$ 进行表面二次包覆,开展 KNO_3 疏水性能提升及其B基点火药性能增强研究。

通过溶剂反溶剂法,用 F_{2314} 对 $\text{KNO}_3@\text{xCuSt}_2$ 进行了改性,进一步构建 CuSt_2 和 F_{2314} 双层包覆层, $\text{KNO}_3@\text{xCuSt}_2@y\text{F}_{2314}$ 颗粒的SEM形貌和SEM-EDS元素分布如图10所示。从图10a~e中可以看出,在重结晶 KNO_3 表面构建双包覆层后,颗粒表面更饱满圆润,表面

形态相对 KNO_3 和 CuSt_2 单包覆层更光滑,表面离散的沉淀颗粒更少。从 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%\text{F}_{2314}$ 的SEM-EDS可知(图10g),扫描区域有较强的Cu(图10h)、F(图10i)元素能谱信号,其中F元素占K元素质量13.23%,F元素占K元素的质量分数偏大,这是由于EDS的有效探测深度有限,探测内部 KNO_3 的信号较微弱,说明 F_{2314} 在 KNO_3 颗粒表面的包覆效果良好,并且分布较为均匀。

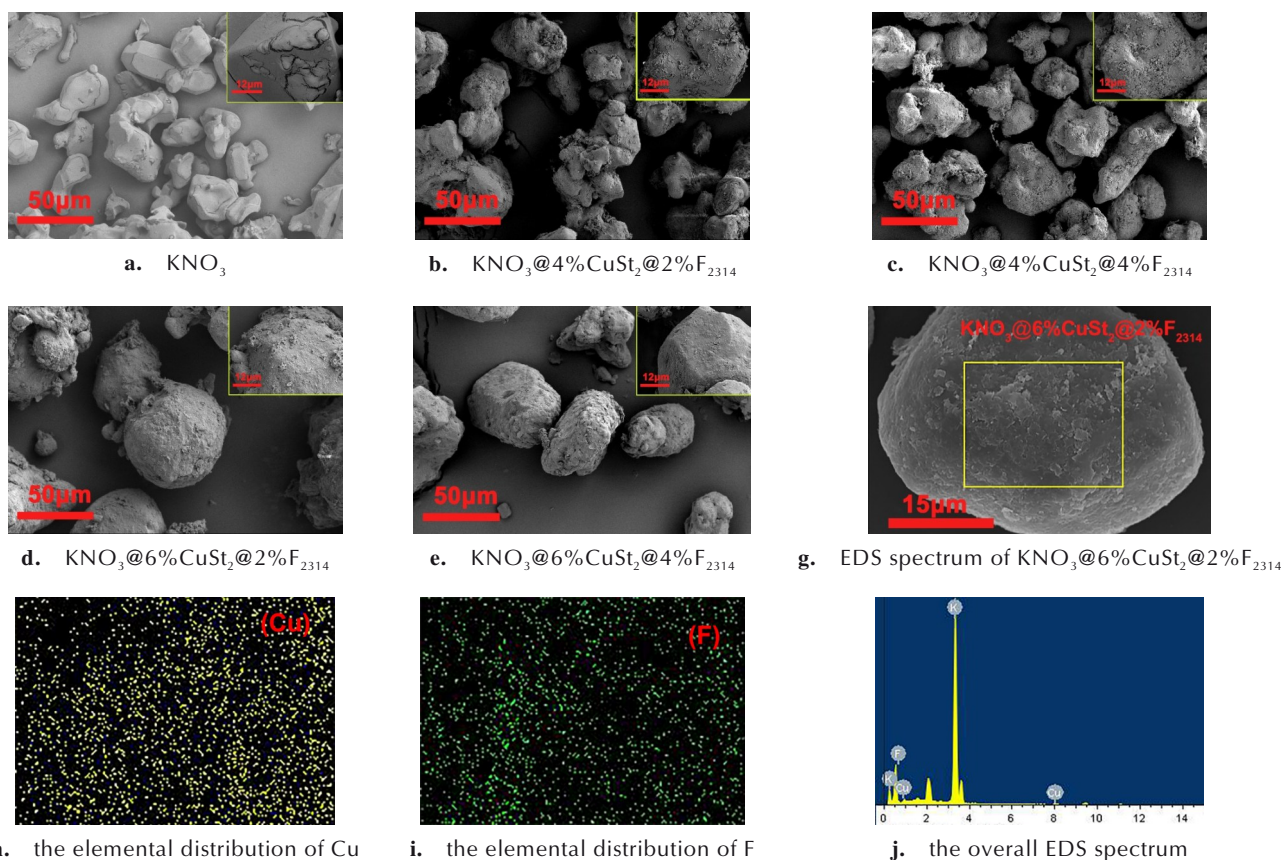


图10 重结晶 KNO_3 和 $\text{KNO}_3@\text{xCuSt}_2@y\text{F}_{2314}$ 颗粒的SEM形貌分析

Fig.10 SEM morphological analysis of recrystallized KNO_3 and $\text{KNO}_3@\text{xCuSt}_2@y\text{F}_{2314}$ particals

为研究不同投料量 CuSt_2 和 F_{2314} 双层包覆效果,对 $\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2@2\%\text{F}_{2314}$ 、 $\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2@4\%\text{F}_{2314}$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%\text{F}_{2314}$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@4\%\text{F}_{2314}$ 和 KNO_3 进行了FT-IR和XPS测试,如图11~12所示。图11显示包覆后的 $\text{KNO}_3@\text{xCuSt}_2@y\text{F}_{2314}$ 颗粒同时含有 CuSt_2 和 F_{2314} 的特征峰,并且随着包覆层含量的增加, KNO_3 的特征峰不断减小。与 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ (图3b)的相比, $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%\text{F}_{2314}$ 包覆后的XPS能谱中O、K、N的吸收峰信号进一步减弱(图12a),K 2p的占比从2.86%减少到了1.79%。表现出 CuSt_2 和 F_{2314} 的特征吸收峰,其中284 eV对应

C 1s峰,934 eV对应Cu 2p的特征峰,688 eV对应F 1s的特征峰。基于K 2p峰面积计算对表面包覆度进行半定量分析如图12(b),结果显示 $\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2@2\%\text{F}_{2314}$ 、 $\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2@4\%\text{F}_{2314}$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%\text{F}_{2314}$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@4\%\text{F}_{2314}$ 中 CuSt_2 和 F_{2314} 的双层包覆的包覆度分别为84%、86%、91%、95%,表明 F_{2314} 的二次改性修饰提升了对 KNO_3 的包覆效果。

为进一步评价 CuSt_2 和 F_{2314} 双包覆层包覆效果,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)对 $\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2$ 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%\text{F}_{2314}$ 中 CuSt_2 的Cu元素进行检测,定量分析制备的

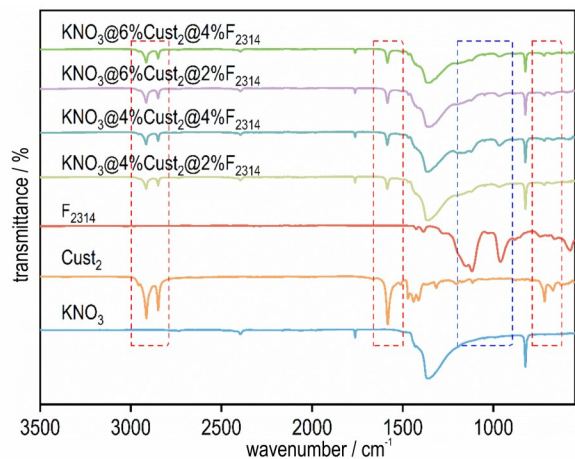
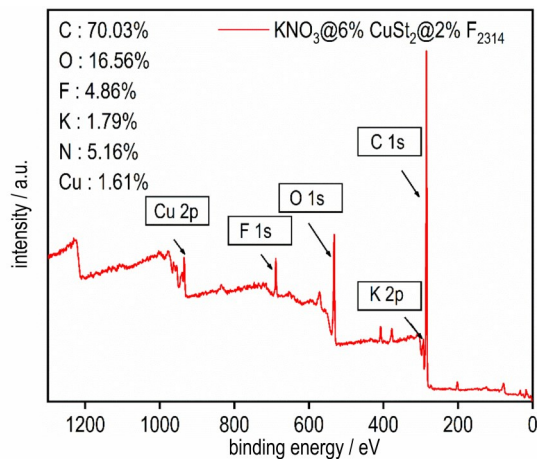
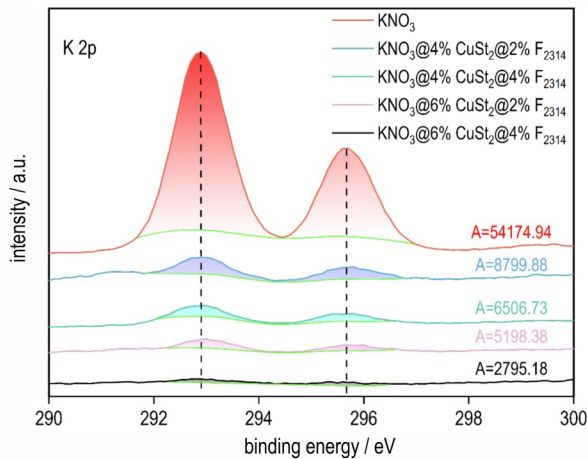


图 11 KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄ 的红外光谱

Fig.11 FT-IR spectra of KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄



a. XPS spectrum of KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄



b. K 2p peak areas of KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄

图 12 KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ 的 XPS 图谱和 KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄ 的 K 2p 峰面积对比图

Fig.12 XPS spectrum of KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄, Comparison of K 2p peak areas of KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄

KNO₃@xCuSt₂ 中 CuSt₂ 的含量, 结果如表 1 所示。根据 ICP 测试结果, KNO₃@4%CuSt₂、KNO₃@6%CuSt₂ 中 CuSt₂ 的质量占比接近理论值, 表明原位反应包覆 CuSt₂ 的方法可行, 成功包覆在 KNO₃ 表面。与 KNO₃@6%CuSt₂ 相比, KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ 中 CuSt₂ (6%) 含量无明显变化, 说明 CuSt₂ 包覆层经过 F₂₃₁₄ 的包覆工艺后, 并没有发生脱落, CuSt₂ 包覆层的附着力良好。

使用接触角测量仪对 CuSt₂ 和 F₂₃₁₄ 双层包覆的 KNO₃ 疏水性能进行了表征分析, 如图 13a~f 所示。水接触角结果显示, KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄ 的水接触角均

表 1 Cu²⁺ 在 KNO₃@4%CuSt₂、KNO₃@6%CuSt₂、KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ 中的质量占比

Table 1 Cu²⁺ quality proportion in KNO₃@4%CuSt₂, KNO₃@6%CuSt₂ and KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ %

Sample	Cu ²⁺	CuSt ₂
KNO ₃	0.0008	0.0079
KNO ₃ @4%CuSt ₂	0.4152	4.1
KNO ₃ @6%CuSt ₂	0.6599	6.5
KNO ₃ @6%CuSt ₂ @2%F ₂₃₁₄	0.5715	6.1

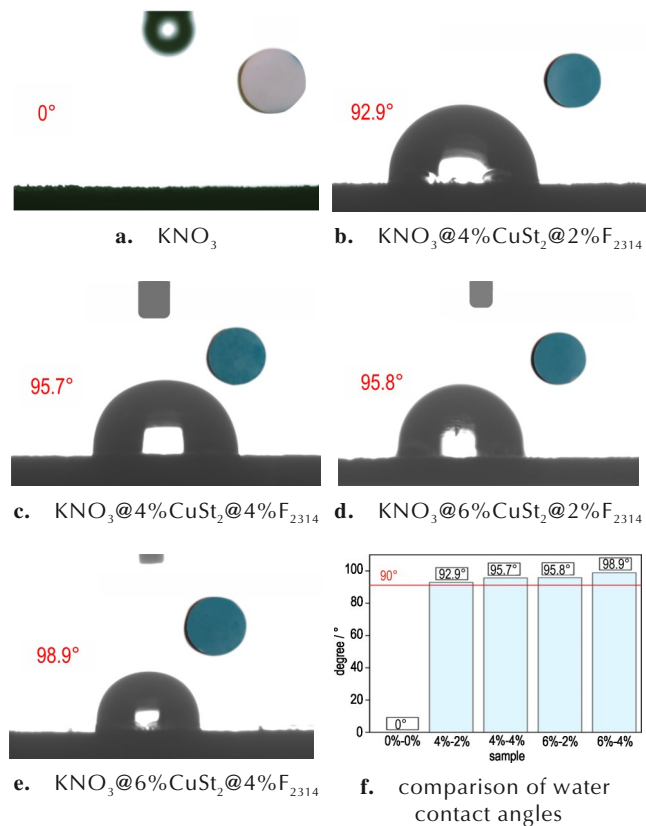


图 13 重结晶 KNO₃ 和 KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄ 的水接触角

Fig.13 Water contact angles of recrystallized KNO₃ and KNO₃@xCuSt₂@yF₂₃₁₄

大于 90° , F_{2314} 改性后疏水性明显提升, 并且随着改性剂 F_{2314} 投料量增大而缓慢增大。

进一步研究了 CuSt_2 和 F_{2314} 双层包覆 KNO_3 的疏水贮存稳定性, 将重结晶 KNO_3 与 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ 放入 $25^\circ\text{C}+85\%\text{RH}$ 的密闭环境中, 放置 30 d 和 60 d 分别取样检测, 使用扫描电子显微镜观察形貌特征, 如图 14 所示。

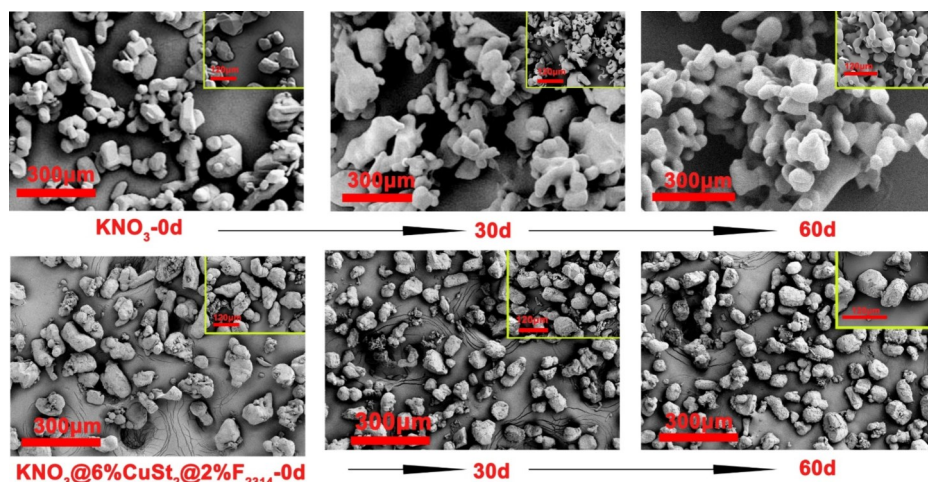


图 14 KNO_3 、 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ 在高湿环境下的形貌特征

Fig.14 Morphological of KNO_3 and $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ under high-humidity conditions

2.6 B/ $\text{KNO}_3@x\%\text{CuSt}_2@y\%F_{2314}$ 点火药热反应及点火性能

采用同步热分析仪(TG-DSC)对 $\text{B}/\text{KNO}_3@x\%\text{CuSt}_2@y\%F_{2314}$ 点火药的热反应性能进行分析, 结果如图 15 所示。根据 DSC 曲线, F_{2314} 在 430°C 热分解, 放热表现出微小的放热峰, 与 B/KNO_3 和 $\text{B}/\text{KNO}_3@x\%\text{CuSt}_2$ 相比, F_{2314} 修饰后的 $\text{B}/\text{KNO}_3@x\%\text{CuSt}_2@y\%F_{2314}$ 的起始反应温度进一步下降, $\text{B}/\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ 、 $\text{B}/\text{KNO}_3@4\%\text{CuSt}_2@4\%F_{2314}$ 、 $\text{B}/\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ 、 $\text{B}/\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@4\%F_{2314}$

重结晶 KNO_3 在 $25^\circ\text{C}+85\%\text{RH}$ 的密闭环境下放置 30 d 后出现了明显的团聚现象, 放置 60 d 后, 团聚现象加剧, 大部分小 KNO_3 颗粒发生团聚。 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ 颗粒在 $25^\circ\text{C}+85\%\text{RH}$ 的密闭环境下放置 30 d 和 60 d, 颗粒形貌保持稳定, 无明显团聚现象。同时表面包覆层也没有发生开裂或脱落, 表明该双包覆层疏水性良好, 可有效改善 KNO_3 的吸湿性。

放热峰起始温度分别为 532.10 , 527.78 , 538.15 , 523.52°C , 放热量依次为 2933.88 , 2147.99 , 3200.67 , $2515.07\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{B}/\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ 点火药的热反应放热量远大于 $\text{B}/\text{KNO}_3@8\%\text{CuSt}_2$ 。分析得出 $\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ 综合性能更优, 水接触角达到 95.8° , 且与硼粉的热反应良好, 反应起始温度降低 22.82°C , 放热量增加 23%。

为阐明双包覆层对 B/KNO_3 体系反应活性的提升机制, 通过热重-质谱联用技术对综合性能最优的 $\text{B}/\text{KNO}_3@6\%\text{CuSt}_2@2\%F_{2314}$ 点火药及其组分的热分解特性和气体释放行为进行了研究。实验结果表明, B/KNO_3 (未改性) 体系在 $520\sim600^\circ\text{C}$ 温度区间内检测到 N_2O 的特征质谱信号 ($m/z=44$), 证实 KNO_3 在该温区发生热分解反应^[25]。值得注意的是, 当单包覆 6% CuSt_2 和单包覆 2% 的 F_{2314} 后加速了 KNO_3 的分解, N_2O 的初始释放温度均出现提前, 如图 16 所示, 当采用 6% CuSt_2 和 2% F_{2314} 双层包覆体系除 N_2O 释放温度显著前移外, N_2O 第二释放峰信号更强, 峰值温度从 564.53°C 进一步提前至 559.81°C , 约提前了 5°C , 更展现出 CuSt_2 (6%) 和 F_{2314} (2%) 双层包覆体系的协同催化效应。基于 N_2O 气体释放行为, 分析了 CuSt_2

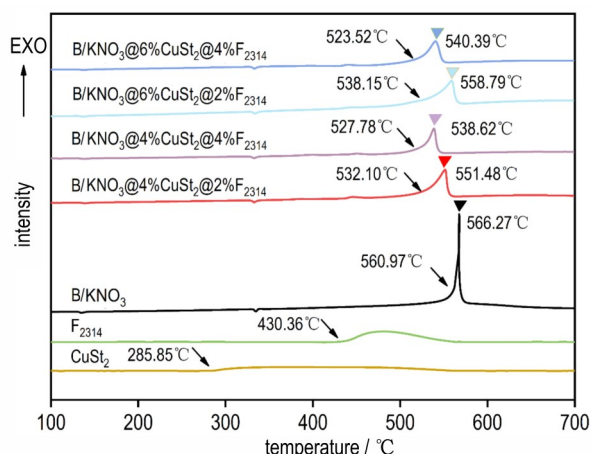


图 15 B/KNO_3 和 $\text{B}/\text{KNO}_3@x\%\text{CuSt}_2@y\%F_{2314}$ 的 DSC 曲线

Fig.15 DSC curves of B/KNO_3 and $\text{B}/\text{KNO}_3@x\%\text{CuSt}_2@y\%F_{2314}$

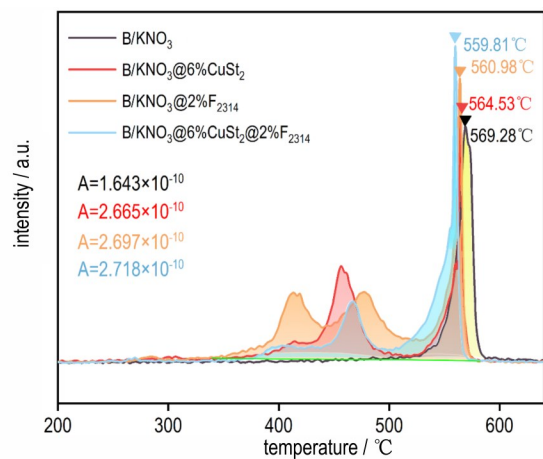


图 16 B/KNO₃、B/KNO₃@6%CuSt₂、B/KNO₃@2%F₂₃₁₄、B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ 热反应过程中 N₂O 检测分析结果
Fig.16 The N₂O detection analysis results in thermo reactive process for B/KNO₃, B/KNO₃@6%CuSt₂, B/KNO₃@2%F₂₃₁₄ and B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄

(6%) 和 F₂₃₁₄ (2%) 双层包覆体系通过多层次作用机制实现反应动力学显著改善的协同催化效应,其过程如图 17。首先,CuSt₂ 包覆层作为催化剂,通过降低 KNO₃ 分解活化能促使其在 400 °C 即启动分解反应;其次,含氟聚合物 F₂₃₁₄ 在热解过程中生成的活性含氟物质(如 HF、CF₃)与 B₂O₃ 表层发生化学反应,有效破除钝化层,使内部活性硼暴露。这种双重作用机制使得氧化剂与 B 的反应更充分,最终使体系的起始反应温度降低 22.82 °C,且总放热量提升达 23%(图 15)。

分别称取 20 mg B/KNO₃、B/KNO₃@6%CuSt₂、B/KNO₃@2%F₂₃₁₄、B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄, 采用 20 W 连续激光触发点火,同步使用高速摄像机记录燃烧动态演变过程。如图 18 所示,B/KNO₃(未包覆)体系的点火延迟时间为 27 ms,自持燃烧持续 210 ms。经包覆改性后,激光点火响应显著改善:B/KNO₃@6%CuSt₂、

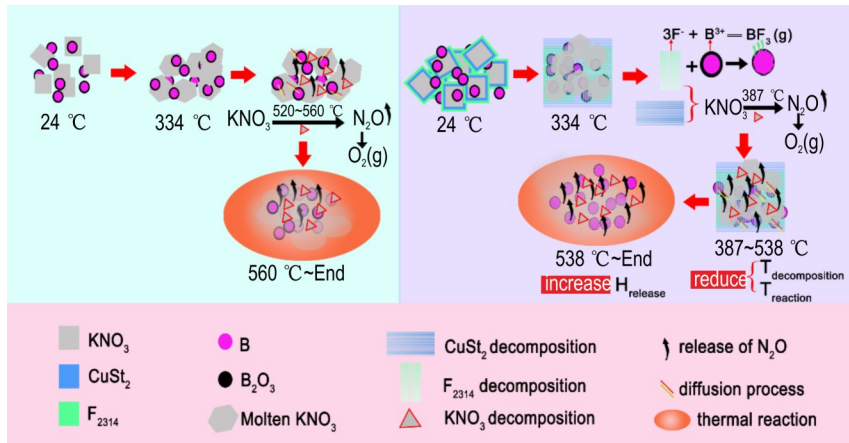


图 17 B/KNO₃ 和 B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ 的热反应过程
Fig.17 Thermal reaction of B/KNO₃ and B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄

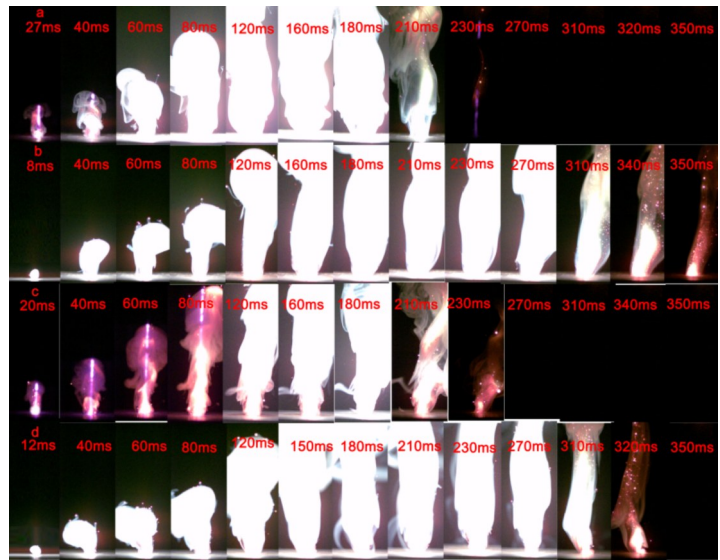


图 18 样品的燃烧过程(a B/KNO₃, b B/KNO₃@6%CuSt₂, c B/KNO₃@2%F₂₃₁₄, d B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄)
Fig.18 Combustion processes of samples (a B/KNO₃, b B/KNO₃@6%CuSt₂, c B/KNO₃@2%F₂₃₁₄, d B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄)

B/KNO₃@2%F₂₃₁₄体系的点火延迟时间分别缩短至8 ms、20 ms, 而双层包覆体系B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄的延迟时间为12 ms。值得注意的是, 未包覆样品(B/KNO₃)的自持燃烧时间为210 ms, 而单层包覆样品(B/KNO₃@6%CuSt₂)的燃烧时间延长至350 ms, 表明CuSt₂包覆层延长了B/KNO₃点火药燃烧持续时间; 进一步引入F₂₃₁₄双层包覆后(B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄), 燃烧性能与单包覆样品(B/KNO₃@6%CuSt₂)接近, 自持燃烧时间缩短至320 ms, 进一步确认了F₂₃₁₄加入提高了点火药的反应活性, 从而加快了燃烧反应进程。

3 结论

通过原位反应在重结晶KNO₃颗粒表面构建了CuSt₂包覆层, 再通过溶剂与反溶剂法用F₂₃₁₄修饰KNO₃@xCuSt₂, 制备了CuSt₂和F₂₃₁₄双包覆KNO₃结构, 分析表征了包覆层对KNO₃疏水性能的影响, 同时也探究了包覆改性KNO₃对B/KNO₃点火药热反应性能及燃烧性能的影响, 主要结论如下:

1) CuSt₂@F₂₃₁₄双层包覆显著提升KNO₃疏水性: 通过原位反应法结合溶剂-反溶剂方法, 在KNO₃颗粒表面构建了CuSt₂与F₂₃₁₄双层包覆结构。改性后, KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄的水接触角由未包覆KNO₃的0°提升至95.8°($\theta > 90^\circ$), 吸湿团聚抑制效果显著。在高湿环境(25 °C, 85% RH)中储存60 d后, 颗粒形貌稳定, 包覆层无脱落, 疏水性良好。

2) 双包覆改性KNO₃提高了B/KNO₃点火药热反应性能: CuSt₂的引入不仅通过疏水基团提升疏水性, 而且加速了KNO₃的分解反应过程。B/KNO₃@6%CuSt₂的放热量为3547.27 J·g⁻¹, 较未改性B/KNO₃(2601.69 J·g⁻¹)提升36%, 而F₂₃₁₄的进一步修饰使反应起始温度降低至538.15 °C, 同时放热量维持3200.67 J·g⁻¹(较原样提升23%)。热重-质谱分析表明, 双包覆层促进了KNO₃的低温分解使N₂O初始释放温度前移。

3) 双层包覆显著提升点火药激光点火性能: 激光点火实验表明, B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄的延迟点火时间由未改性KNO₃的27 ms缩短至12 ms。

4) 双包覆层设计实现疏水性与反应活性的协同增强: CuSt₂@F₂₃₁₄双包覆层利用物理阻隔与化学催化的双重作用, 实现了B/KNO₃点火药储存稳定性与能量释放效率的同步提升。

参考文献:

- [1] ELIZABETHA R, SARMA S, JAYACHANDRAN T, et al. Comparative study of numerical schemes for granular combustion of boron potassium nitrate [J]. *Aerospace*, 2024, 11 (4): 1-15.
- [2] 杨正发, 杨振英. 直列式安全点火系统及其在固体火箭发动机中的应用前景[J]. *火工品*, 2002, 25(3): 32-35.
YANG Zheng-fa, YANG Zhen-ying. The in-line safety ignition system and the prospect of its use in solid rocket motor[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2002, 25(3): 32-35.
- [3] 李晨阳, 文昆, 安崇伟, 等. 黏结剂对B/KNO₃微笔直写样品成型效果及燃烧性能的影响[J]. *含能材料*, 2022, 30(4): 332-340.
LI Chen-yang, WENG Kun, AN Chong-we, et al. Effect of binder on formability and combustion performance of B/KNO₃ samples by direct ink writing[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(4): 332-340.
- [4] 简昊天, 汪柯, 高峰, 等. 直列式爆炸箔点火及相关技术研究进展[J]. *含能材料*, 2022, 30(4): 396-411.
JIAN Hao-tian, WANG Ke, GAO Feng, et al. Review on in-line exploding foil ignition and related technologies [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(4): 396-411.
- [5] 李晨阳. B/KNO₃含能复合物的集成构筑及其反应性调控研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
LI Chen-yang. Integrated construction and reactivity regulation of B/KNO₃ energetic composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.
- [6] LEE J, KIM T, RYU S U, et al. Study on the aging mechanism of boron potassium nitrate (B/KNO₃) for sustainable efficiency in pyrotechnic mechanical devices [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 1-9.
- [7] JIAN W, MAO Y F, CHEN J, et al. Surface engineering boron/graphite fluoride composite with enhanced ignition and combustion performances[J]. *Fuel*, 2022, 323: 1-10.
- [8] 梁导伦, 王纵涛, 刘建忠, 等. 炭对无定形硼颗粒的点火燃烧性能影响[J]. *含能材料*, 2014, 22(3): 386-391.
LIANG Dao-lun, WANG Zong-tao, LIU Jian-zhong, et al. Effect of carbon on the ignition and combustion characteristics of amorphous boron particles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 386-391.
- [9] LIU X H, GONZALES J H, SCHOENITZ M, et al. Effect of purity and surface modification on stability and oxidation kinetics of boron powders[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 652: 17-23.
- [10] LIANG D L, SHEN D K, ZHONG W D, et al. Nuclear shell model for the ignition process of boron particle with binary surface oxide layer[J]. *Combust Flame*, 2021, 225: 320-328.
- [11] HE X. T, LI J, CHEN M, et al. Resistance of deliquescence and caking to enhance the effective utilization of potassium nitrate: A novel surface modification method by SDS[J]. *Powder Technology*, 2019, 356: 500-507.
- [12] 王军, 冯亚明. 硝酸钾改性及其在烟火药中的应用[J]. *爆破器材*, 2011, 40(5): 38-39.
WANG Jun, FENG Ya-ming. Modified potassium nitrate and its application in firework powder [J]. *Explosive Materials* [J]. 2011, 40: 38-39.
- [13] SHI J Q, DENG G D, WANG Q H, et al. Preparation and anti-caking study on micron potassium nitrate powder[J]. *Explosives and Materials*, 2016, 45(2): 38-42.
- [14] YU Y, HAN Z, DENG L, et al. A novel coating technology of

- KNO₃ to reduce the hygroscopicity of pyrotechnics[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147: 11823–11838.
- [15] LIU L L, LI F S, TAN L H, et al. Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(1): 34–38.
- [16] XIAO X D, MIAO L, XU G, et al. A facile process to prepare copper oxide thin films as solar selective absorbers[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10729–10736.
- [17] FAN P, WU H, ZHONG M, et al. Large-scale cauliflower-shaped hierarchical copper nanostructures for efficient photothermal conversion[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(30): 1–8.
- [18] XIAO F, CHEN C, CHEN Z T, et al. In situ precise construction of surface-activated boron powders: A new strategy to synergistically improve the interface properties and enhance combustion performance of boron[J]. *Fuel*, 2023, 351: 1–12.
- [19] YAO Y, LIAN C, HU Y, et al. Heteroatoms doped metal iron-polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane for enhancing oxidation of organic contaminants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 265–275.
- [20] 唐顺厚, 田荣霞, 刘志刚, 等. GJB 6217–2008, 硼/硝酸钾点火药规范[S]. 国家科学技术工业委员会: 2008.
- TANG Shun-hou, TIAN Rong-xia, LIU Zhi-gang, et al. GJB 6217–2008, Boron/potassium nitrate ignition powder specification[S]. State Science and Technology Commission: 2008.
- [21] LIU W, XIE Y, XIE Q, et al. In situ synthesis of hydrophobic coatings: an effective strategy to reduce hygroscopicity and catalyze decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(37): 5633–5640.
- [22] RIBIHI S, ABOULOUARD A, LAALLAM L, et al. Contact angle measurements of cellulose based thin film composites; wettability, surface free energy and surface hardness[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 21.
- [23] HUANG C, YANG Y, et al. Preparation and combustion performance of B/PVDF/Al composite microspheres long cheng [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44: 1–9.
- [24] 李经纬, 刘旭文, 殷广煜, 等. 含氟化合物对金属燃料反应活性调控研究进展[J]. *火炸药学报*, 2024, 47(11): 955–977.
- LI Jing-wei, LIU Xu-wen, YIN Guang-yu, et al. Progress in the regulation of metal fuel reactivity by fluorinated compounds [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2024, 47(11): 955–977.
- [25] LI C Y, LI M J, SONG H Y, et al. Reaction process and temperature-resistant properties of B/KNO₃/PVDF composites using thermal analysis[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2024, 55: 1–12.

Synergistic Effect of CuSt₂@F₂₃₁₄ Double-Coated Potassium Nitrate on Performance of Boron-Based Igniters

LI Hao^{1,2}, GONG Zheng¹, REN Yong², SUN Jie¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyan 621999, China; 2. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyan 621010, China)

Abstract: To address the issue of reduced output reliability of boron/potassium nitrate igniters caused by KNO₃ hygroscopicity, a dual coating modification strategy based on an in-situ reaction and a solvent-antisolvent method was proposed. Firstly, a copper stearate (CuSt₂) coating layer was constructed on the KNO₃ surface via *in-situ* reaction between stearic acid and copper acetate. Secondly, the trifluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer (F₂₃₁₄) was coated on KNO₃@CuSt₂ using the solvent-antisolvent method to prepare CuSt₂/F₂₃₁₄ double-coated KNO₃. Finally, the double-coated KNO₃ was uniformly mixed with boron at a mass ratio of 3:1 to obtain the formula-optimized B/KNO₃@CuSt₂@F₂₃₁₄ igniter, aiming to synergistically regulate the hydrophobic properties and reaction activity of the igniter. Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) were employed to confirm the sequential coating of CuSt₂ and F₂₃₁₄ on KNO₃ particles. The hydrophobicity of the samples was characterized using a contact angle measurements. The effects of modified KNO₃ on the thermal reaction and combustion performance of the igniter were evaluated by thermal analysis and laser ignition experiments. The results demonstrated that the hydrophobic performance of CuSt₂@F₂₃₁₄ double-coated KNO₃ was superior to that of single-coated KNO₃ with CuSt₂ or F₂₃₁₄ (the water contact angle of uncoated KNO₃ was 0°). When the proportions of CuSt₂ and F₂₃₁₄ dual coating layers were 6% and 2%, respectively, the comprehensive performance of KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ and its boron-based igniter was optimal. The water contact angle of KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ increased to 95.8°, and the heat release of B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ reached 3200.67 J·g⁻¹, which was 23% higher than that of B/KNO₃ igniter (2601.69 J·g⁻¹), while the onset temperature of the thermal reaction decreased by approximately 23 °C. Laser ignition tests showed that compared with the unmodified B/KNO₃ igniter, the B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ igniter exhibited a shorter ignition delay time, stable flame propagation, and reliable laser ignition performance. This study realizes the synergistic enhancement of hydrophobicity and reaction activity in the B/KNO₃@6%CuSt₂@2%F₂₃₁₄ igniter by constructing a dual coating layer on the surface of KNO₃, providing a new approach for improving the performance of high-reliability boron/potassium nitrate igniters.

Key words: boron/potassium nitrate igniter; dual coating; stearic acid-copper (CuSt₂); chlorotrifluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer (F₂₃₁₄); hydrophobicity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025038

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.22005282)

(责编: 高毅)