

文章编号: 1006-9941(2023)07-0662-10

硅烷偶联剂改性 α -AlH₃ 材料的制备及其与 HMX 和 CL-20 的相容性

史喆¹, 谭淇², 王旭文¹, 路涛杰¹, 张健¹, 朱朝阳³, 夏德斌¹, 林凯峰¹, 杨玉林¹

(1. 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 新能源转换与存储关键材料技术工业和信息化部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 高等教育出版社有限公司, 北京 100020; 3. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 为提高 α -AlH₃ 与 HMX 和 CL-20 的相容性, 选用带有不同有机官能团的硅烷偶联剂对 α -AlH₃ 进行包覆改性。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、红外光谱仪 (FT-IR)、X 光电子能谱 (XPS) 和扫描电镜 (SEM) 对包覆改性前后 α -AlH₃ 的结构和形貌进行表征, 并考察 α -AlH₃ 和改性后所得材料分别与 HMX 和 CL-20 的相容性。结果表明: 硅烷偶联剂在不改变 α -AlH₃ 本体结构的基础上, 可在其表面形成均匀的包覆层; 其中 γ -巯丙基三乙氧基硅烷 (KH580) 包覆改性提高了 α -AlH₃ 热稳定性, 使其最高热分解温度提高 1.7 °C, 活化能 E_a 值增加 2.21 kJ·mol⁻¹; γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 改性后, α -AlH₃ 与 HMX 混合体系的相容性从 3 级提升至 1 级; KH550 改性后, α -AlH₃ 与 CL-20 混合体系的相容性从 4 级提升至 1 级。

关键词: 固体推进剂; 改性 α -AlH₃; 硅烷偶联剂; HMX; CL-20; 相容性

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023081

0 引言

AlH₃ 作为高能固体推进剂配方中理想的轻金属氢化物燃料, 拥有燃烧热高、含氢量高、燃烧产生气体等优点^[1-4]。目前通过湿化学法可以合成出非溶剂化 α 、 α' 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 、 δ 的 7 种不同晶型 AlH₃, 其中 α -AlH₃ 表面存在的氧化层使其具有动力学抑制效应的特性, 保持亚稳状态, 具备推进剂领域潜在应用价值^[5]。由于 α -AlH₃ 具有释氢燃烧特性, 可在推进剂燃烧时引入氢原子, 使推进剂燃气的平均相对分子质量降低, 同时大幅提高推进剂比冲, 此外氢气燃烧也会降低推进剂燃烧时的绝热火焰温度, 减少发动机喷管烧蚀的出现^[6-9]。但是, α -AlH₃ 在实际应用中存在许多问题亟待解决, 例如对外界环境刺激较敏感、易发生释氢反应、湿热稳定性和相容性较差等, 其

中相容性差的问题极易导致推进剂出现加速失效老化, 无法发挥能量特性, 甚至影响推进剂的安全使用^[10-11]。

针对 α -AlH₃ 存在的热稳定性差、与推进剂其他组分相容性差等问题, 目前已有表面钝化、离子掺杂以及表面包覆三种解决方法^[12-13]。严启龙等^[14]研究了 10% 盐酸钝化处理对 α -AlH₃ 稳定性的影响, 结果表明盐酸钝化可以使其表面产生蜂窝状结构, 减少热分解过程中 Al 核位点的产生。然而, 表面钝化法使用的酸性溶液易造成体系整体能量损失, 并且钝化层无法改善 α -AlH₃ 相容性。离子掺杂法主要通过 AlH₃ 转晶过程中添加自由基受体稳定剂或在 AlH₃ 晶格中掺入 Hg、Mg、Si 等杂元素来消除晶体中反应活性位点^[15-16]。离子掺杂法同样不会改善 α -AlH₃ 的相容性, 并且引入非含能组分的自由基受体和杂原子同时也会造成晶体纯度的下降和能量的损失。相比于以上两种方法, 表面包覆法在改善 α -AlH₃ 湿热稳定性和相容性方面具有更多潜在优势, 选用惰性包覆剂可以确保 α -AlH₃ 与高能推进剂中硝酸酯类其它组分相隔离, 有效改善材料相容性^[17-19]。

硅烷偶联剂作为一种具有特殊结构的低分子有机硅化合物, 其在用于材料改性时, 各分子硅醇可以相互结合齐聚形成网络状结构的高分子膜覆盖在材料颗粒表面, 获得的改性材料包覆效果较好, 被广泛应用于含

收稿日期: 2023-04-19; 修回日期: 2023-05-31

网络出版日期: 2023-07-03

基金项目: 航天化学动力技术重点实验室开放基金资助 (STACPL220181B04)

作者简介: 史喆 (1993-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料设计合成研究。e-mail: chemshizhe@163.com

通信联系人: 杨玉林 (1969-), 男, 教授, 主要从事含能材料设计合成研究。e-mail: ylyang@hit.edu.cn

张健 (1988-), 男, 副教授, 主要从事含能材料设计合成研究。e-mail: zhaji@hit.edu.cn

引用本文: 史喆, 谭淇, 王旭文, 等. 硅烷偶联剂改性 α -AlH₃ 材料的制备及其与 HMX 和 CL-20 的相容性[J]. 含能材料, 2023, 31(7):662-671.SHI Zhe, TAN Qi, WANG Xu-wen, et al. Silane Coupling Agent Modified α -AlH₃ Materials Preparation and their Compatibility with HMX and CL-20[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(7):662-671.

能材料、涂料、塑料、橡胶等领域^[20-22]。Russell等^[23]研究结果表明用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)和 γ -胺基丙基三乙基硅烷(A-1100)对高氯酸铵(AP)进行预处理,能改善推进剂的力学性能、工艺性能和点火性能。采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)包覆改性硝基胍,可改善发射药的力学和燃烧稳定性^[24]。以上硅烷偶联剂表面包覆改性的手段,大部分应用于单分子炸药类含能材料,针对 α -AlH₃稳定化改性及包覆改性对 α -AlH₃与推进剂其它组分相容性影响的研究少有公开报道。

本研究采用KH550, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560),KH570和 γ -巯丙基三乙氧基硅烷(KH580)四种分子结构带有不同有机官能团的硅烷偶联剂对 α -AlH₃进行包覆改性处理,并对改性前后的 α -AlH₃进行结构和形貌表征,此外对包覆改性前后的材料的热分解性能及其分别与HMX和CL-20的相容性进行研究,为进一步开展 α -AlH₃在推进剂中的应用提供基础数据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: α -AlH₃,工业级,湖北航天化学技术研究所; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550), γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560), γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570), γ -巯丙基三乙氧基硅烷(KH580),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;环四亚甲基四硝胺(HMX),工业级,北方惠安化学工业有限公司;六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),工业级,辽宁庆阳特种化工有限公司;无水乙醇、乙醚,天津科密欧化学试剂有限公司。

仪器:德国Bruker公司D8型X射线衍射仪(XRD),扫描范围10°~90°,步进角为0.05°;美国赛默飞公司iS50型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)结合衰减全反射附件,扫描范围4000~500 cm⁻¹,分辨率为0.1 cm⁻¹;日本日立公司Hitachi SU-8000HSD场发射扫描电子显微镜(SEM),测试电压为10 kV;美国赛默飞ES-CALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),表面检测深度约为5~10 nm;德国耐驰公司STA449 F5型同步热分析仪(TG-DSC),温度区间为50~500 °C,升温速率分别为5,10,15,20 °C·min⁻¹,氮气流速为50 mL·min⁻¹。

1.2 α -AlH₃包覆改性材料的制备

将1 g α -AlH₃在Schlenk系统中抽真空1 h后,与

40 mL无水乙醚配制成悬浮液,超声处理30 min,加入0.2 g KH550后常温搅拌2 h,使KH550全部吸附于 α -AlH₃表面,加入0.1 mL无水乙醇引发硅烷偶联剂的水解缩合反应。然后将悬浮液加热回流4 h,反应完成后将悬浮液降至室温再倒入砂芯漏斗中过滤,得到的滤饼经无水乙醚多次洗涤后,在45 °C真空烘箱中烘干,得到 α -AlH₃-KH550样品。

在上述制备过程中,将KH550分别替换为KH560、KH570和KH580,可分别得到 α -AlH₃-KH560、 α -AlH₃-KH570和 α -AlH₃-KH580样品。

1.3 相容性评价方法

本研究采用GJB772A-1997方法502.1差热分析和差示扫描量热法,根据单独体系相对于混合体系的分解峰温改变量和两种体系表观活化能的改变率,综合评价混合体系的相容性^[25]。表观活化能由样品在5,10,15,20 °C·min⁻¹的升温速率下测得的最高分解峰温后采用Ozawa公式^[25](1)线性拟合求得:

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE_a}{RF(x)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中, E_a 为表观活化能,kJ·mol⁻¹;R为理想气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹;A为指前因子,s⁻¹; β 为升温速率,K·min⁻¹;T_p为热流曲线的最高峰温值,K。

分解峰温改变量(2)和表观活化能改变率(3)由以下公式(2)和(3)计算:

$$\Delta T_p = T_{p1} - T_{p2} \quad (2)$$

$$\Delta E/E_a = \left| \frac{E_a - E_b}{E_a} \right| \times 100\% \quad (3)$$

式中, ΔT_p 为单独体系相对于混合体系分解峰温改变量,°C;T_{p1}为单独体系的分解峰温,°C;T_{p2}为混合体系的分解峰温,°C; $\Delta E/E_a$ 为单独体系相对混合体系表观活化能改变率; E_a 为单独体系的表观活化能,kJ·mol⁻¹; E_b 为混合体系的表观活化能,kJ·mol⁻¹。相容性的推荐等级由以下判别标准进行判断:

$\Delta T_p \leq 2.0$ °C, $\Delta E/E_a \leq 20\%$,相容性好,1级;

$\Delta T_p \leq 2.0$ °C, $\Delta E/E_a > 20\%$,相容性较好,2级;

$\Delta T_p > 2.0$ °C, $\Delta E/E_a \leq 20\%$,相容性较差,3级;

$\Delta T_p > 2.0$ °C, $\Delta E/E_a > 20\%$ 或 $\Delta T_p > 5$ °C,相容性差,4级^[25]。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析(XRD)

首先,采用XRD研究不同硅烷偶联剂包覆改性对

α -AlH₃ 结构的影响, 结果如图 1 所示, 可以看出, α -AlH₃-KH550、 α -AlH₃-KH560、 α -AlH₃-KH570 和 α -AlH₃-KH580 样品的衍射峰均出现在 $2\theta=27.63$, 38.44 , 40.15 , 46.12 , 49.54 , 57.15 , 63.14 , 66.13 , 67.84 , 72.35 , 73.82 , 82.24 , 86.12 和 87.60° , 与 α -AlH₃(JCPDS 71-2421) 的 (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (0 0 6), (2 0 2), (0 2 4), (1 1 6), (1 2 2), (0 1 8), (2 1 4), (3 0 0), (2 0 8), (1 0 1 0) 和 (2 2 0) 晶面对应, 均显示明显的 α -AlH₃ 特征衍射峰^[26]。这说明不同的硅烷偶联剂附着在 α -AlH₃ 表面未改变其物相结构。

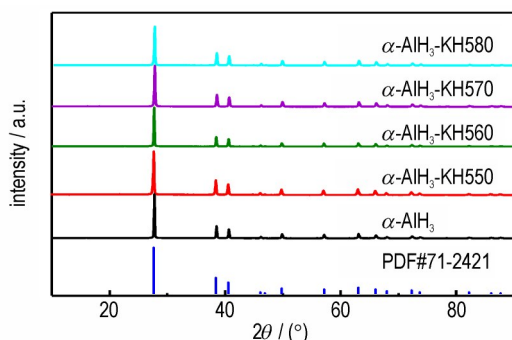


图 1 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料的 XRD 图谱

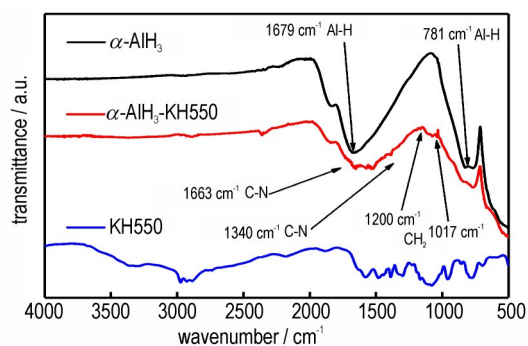
Fig.1 XRD patterns of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups

2.2 红外光谱分析 (FT-IR)

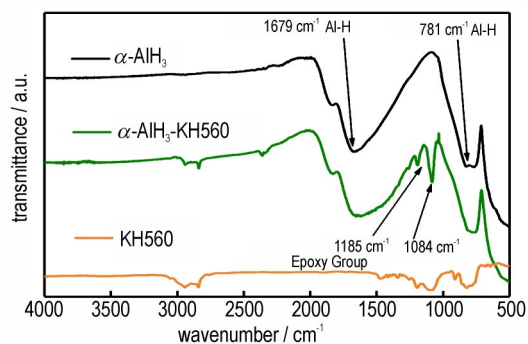
图 2 为不同官能团硅烷偶联剂包覆改性后所得材料的 FT-IR 图谱。由图 2 可知, α -AlH₃ 的特征峰主要出现在 1679 cm^{-1} 和 781 cm^{-1} 处, 为 Al—H 键的弯曲和伸缩振动峰。 α -AlH₃-KH550 在 1663 , 1340 , 1200 cm^{-1} 和 1017 cm^{-1} 处出现了 C—N 键和 CH₂ 特征峰, α -AlH₃-KH560 在 1185 cm^{-1} 和 1084 cm^{-1} 处出现环氧基团特征峰, α -AlH₃-KH570 在 2907 cm^{-1} 和 859 cm^{-1} 处出现丙烯酸甲酯官能团特征峰, α -AlH₃-KH580 在 1164 cm^{-1} 和 1080 cm^{-1} 处出现巯基官能团特征峰。以上结果表明, 经改性处理后 α -AlH₃ 的表面已经分别含有不同有机官能团的硅烷偶联剂。

2.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 和元素分析

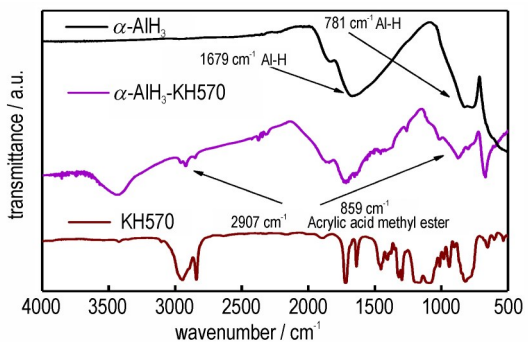
通过 XPS 及表面元素组成分析, 进一步考察包覆改性后 α -AlH₃ 表面存在的有机官能团, 结果如图 3 所示。从图 3a 中可以看出, α -AlH₃-KH550 出现了 N 1s 特征峰, α -AlH₃-KH580 出现了 S 2p 特征峰, 说明经 KH550 和 KH580 分别改性后, 可将 N 和 S 原子引入到改性后的材料中。图 3b 显示, 包覆改性后材料表面 C 含量由原来的 6.24% 明显升高, 其中 α -AlH₃-KH550



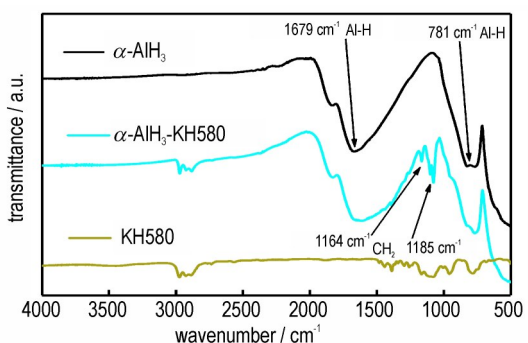
a. α -AlH₃-KH550



b. α -AlH₃-KH560



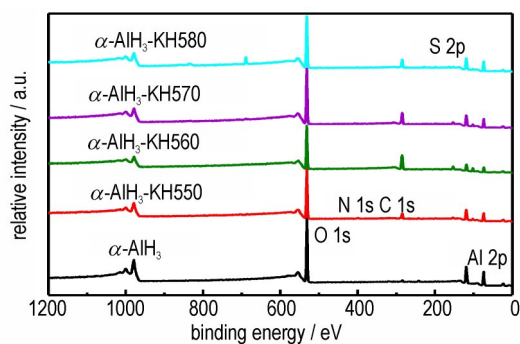
c. α -AlH₃-KH570



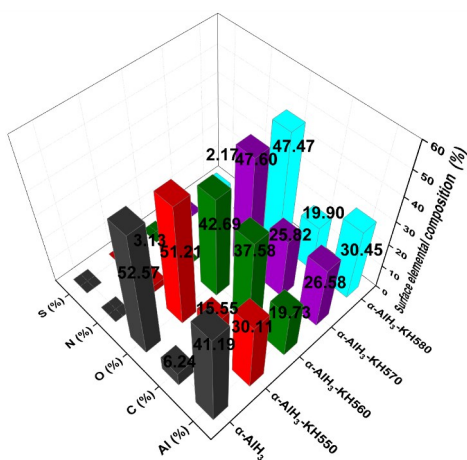
d. α -AlH₃-KH580

图 2 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR patterns of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups



a. XPS total spectra



b. Surface elemental compositions

图3 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料的 XPS 总谱和表面元素组成

Fig.3 The XPS total spectrum and surface elemental compositions of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups

为 15.55%, α -AlH₃-KH560 为 37.58%, α -AlH₃-KH570 为 25.82% 和 α -AlH₃-KH580 为 19.90%, 同时, 表面 Al 含量明显降低, 从原来的 41.19% 分别降低至 30.11%, 19.73%, 26.58% 和 30.45%。这说明经改性后 α -AlH₃ 表面分别包覆有不同的硅烷偶联剂。

有机元素分析结果与表面元素组成结果类似。如表 1 所示, 由于不同硅烷偶联剂的主体分子结构均由长链烷基组成, 包覆改性后 α -AlH₃ 中 C 含量的增加。另外, α -AlH₃-KH550 和 α -AlH₃-KH580 中 H 含量相比于 α -AlH₃ 和其它改性材料稍有降低, 这是 α -AlH₃ 表面含有的 H 不稳定, 与 KH550 和 KH580 的分子结构中分别含有的氨基 NH₂ 和巯基 SH 官能团中含有活泼氢, 在包覆过程中发生反应所致^[26]。

为了验证不同官能团的硅烷偶联剂与 α -AlH₃ 表面是否发生了相互作用, 对所有样品的高分辨 XPS 谱进行了分析, 结果见图 4。图 4a 显示, 在 α -AlH₃ 的 Al 2p 高分

表 1 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups

samples	C	H
α -AlH ₃	0.31	9.90
α -AlH ₃ -KH550	0.55	9.79
α -AlH ₃ -KH560	1.23	9.89
α -AlH ₃ -KH570	1.04	9.91
α -AlH ₃ -KH580	0.59	9.86

辨 XPS 谱可以被拟合为两个特征峰, 分别对应于 Al—H 键 (71.81 eV) 和 Al—O/Al=O 键 (74.62 eV), O 1s 的两个特征峰分别位于 531.22 eV 和 532.21 eV, 分别对应 Al—O 和 Al=O 键, 由于 α -AlH₃ 表面 C 含量太低而无法进行分峰拟合。图 4b~4e 显示, 包覆改性后材料的 C 1s 高分辨 XPS 谱均出现烷基链单元结构中的特征峰和相对应的有机官能团特征峰, 并且 Al 2p 和 O 1s 特征峰中出现 Al—O—Si 键, 说明经包覆改性硅烷偶联剂中硅烷一端已经与 α -AlH₃ 表面成功复合。根据上述结果推断其反应机理是由于 α -AlH₃ 长时间放置在空气中表面不完全钝化, 存在未反应的 Al—H 键和大量的 Al—OH 键, 当硅烷偶联剂存在于 α -AlH₃ 周围时, 因其润湿性和键合性极易吸附在 α -AlH₃ 表面, 硅烷偶联剂中的 Si—OCH₃ 和 Si—OCH₂CH₃ 基团与表面的 Al—H 键和 Al—OH 键发生反应, 脱去 CH₄, CH₃CH₃, CH₃OH 和 CH₃CH₂OH, 进而对 α -AlH₃ 表面进行包覆。

2.4 扫描电镜 (SEM) 分析

采用 SEM 观察 α -AlH₃, α -AlH₃-KH550, α -AlH₃-KH560, α -AlH₃-KH570 和 α -AlH₃-KH580 的形貌和粒径, 结果如图 5 所示。图 5a 中, α -AlH₃ 的粒径大部分处于 5~15 μ m 之间, 呈现带有棱角的不规则多面体形貌, 不同颗粒之间存在孪晶现象。图 5b~5e 显示, 经不同硅烷偶联剂包覆改性后颗粒的粒径大小基本没有发生改变, 包覆前后样品均保持良好的分散性, 包覆改性材料相比于 α -AlH₃ 表面出现明显变化, 除了原有孔洞和裂纹外, 还出现了一些小颗粒状的凸起, 这是硅烷偶联剂在包覆改性过程中发生了水解缩合反应, 形成聚合物附着在 α -AlH₃ 晶体表面所造成。图 5 通过 EDS 能谱表征了 Al、C 和 Si 元素在 α -AlH₃ 表面的分布, C 和 Si 元素在改性后材料的表面均匀分布, 说明不同硅烷偶联剂在改性后材料表面均匀分布。上述结果表明, 包覆带有不同官能团的硅烷偶联剂已经对 α -AlH₃ 的表面性质产生了影响。

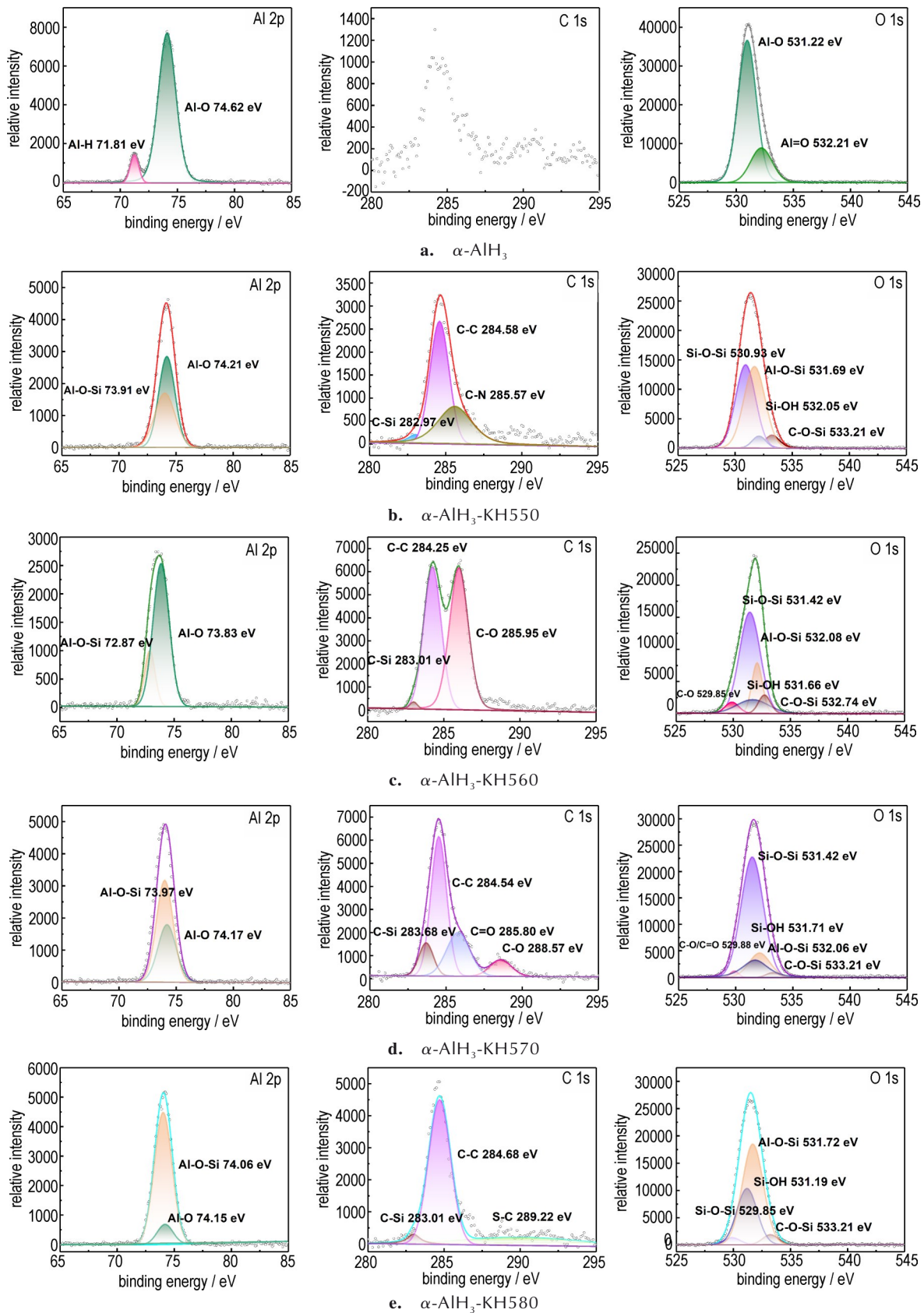


图 4 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 $\alpha\text{-AlH}_3$ 材料的高分辨 XPS 谱

Fig.4 The high resolution XPS spectrum of $\alpha\text{-AlH}_3$ composites coated with silane coupling agents of different functional groups

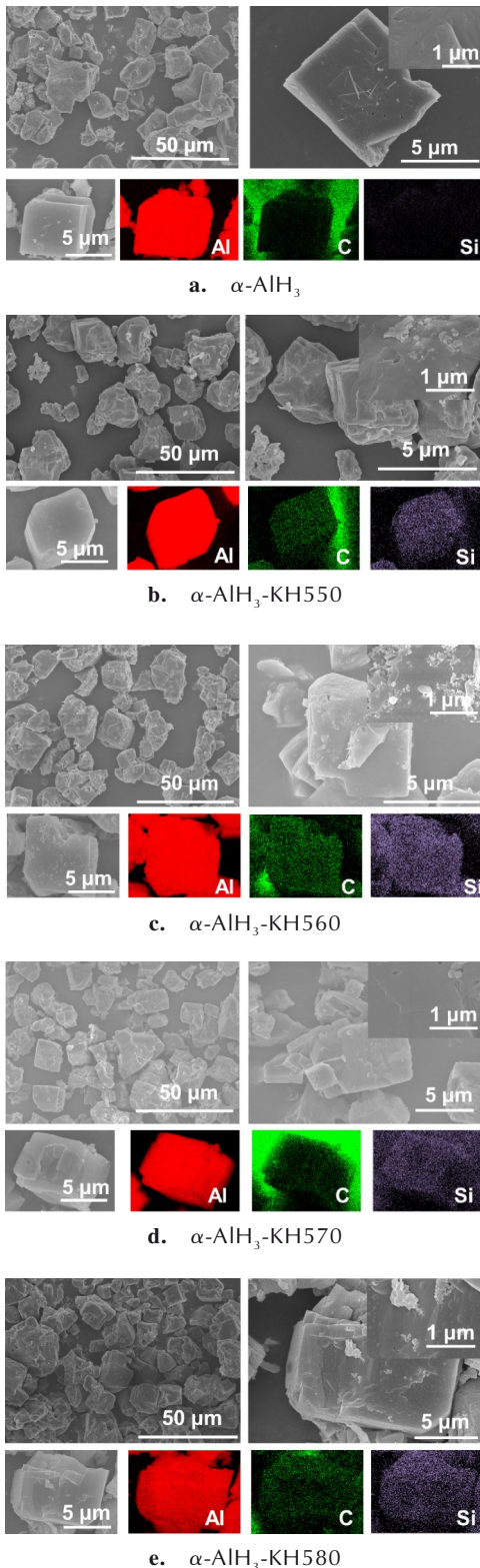


图5 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料的 SEM 照片和 EDS 元素分布

Fig.5 The SEM image of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups and its EDS-Mapping diagrams

2.5 热分解性能与相容性分析

对 α -AlH₃, α -AlH₃-KH550, α -AlH₃-KH560, α -AlH₃-KH570 和 α -AlH₃-KH580 进行 TG-DSC 测试, 结果见图6。图6a中, 包覆改性后材料的 DSC 曲线与 α -AlH₃ 相似, 最高热分解峰温值相差较小, 说明硅烷偶联剂的包覆改性对 α -AlH₃ 热稳定性影响较小。 α -AlH₃-KH580 具有最高的热分解峰温值为 187.8 °C, 可能是 KH580 水解缩合后形成的包覆层对 α -AlH₃ 晶体内部的隔绝作用较强, 在受热情况下包覆层吸收部分外界热量, 使 α -AlH₃ 的分解峰温出现了偏移。另外, 如图6a所示由于包覆层阻碍了晶体内部的传热效率, 使包覆改性后材料分解放热峰的峰型均变缓变宽。从图6b的 TG 曲线中可以看出, 除 α -AlH₃-KH580 以外, 其它硅烷偶联剂包覆后 α -AlH₃ 在释氢阶段分解质量降低, 与元素分析结果相一致, 均是由硅烷偶联剂在包覆改性过程中对 α -AlH₃ 负氢消耗所引起。

图7显示了 α -AlH₃ 和硅烷偶联剂包覆改性后所得材料在不同升温速率下的 DSC 曲线, 随着升温速率从 5 °C·min⁻¹ 增加到 20 °C·min⁻¹, 所有样品 DSC 曲线的

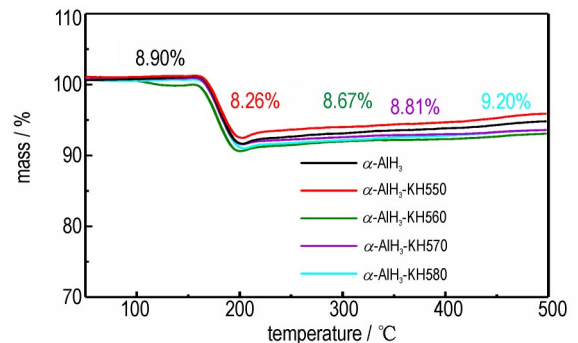
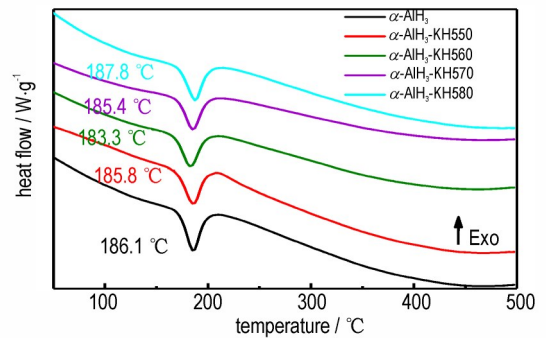


图6 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料在 10 °C·min⁻¹ 升温速率下的 TG-DSC 曲线

Fig.6 TG-DSC curves of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups at 10 °C·min⁻¹ heating rates

最高热分解峰均出现右移的现象。

采用 Ozawa 模型中的公式 (1) 对单独体系下 α -AlH₃ 和包覆改性后材料的活化能值进行计算。图 8a 中, 以 $\log\beta$ 为纵坐标, $1000/T_p$ 为横坐标, 进行线性拟合后得到了一系列线性回归方程, 所有线性回归方程的相关系数 R^2 值均大于 0.99, 说明根据斜率求得的 E_a 值数据可靠。图 8b 列出了活化能 E_a 值计算结果, α -AlH₃ 为 82.65 kJ·mol⁻¹, α -AlH₃-KH550 为 81.59 kJ·mol⁻¹, α -AlH₃-KH560 为 80.26 kJ·mol⁻¹, α -AlH₃-KH570 为

82.81 kJ·mol⁻¹ 和 α -AlH₃-KH580 为 84.86 kJ·mol⁻¹, 除 α -AlH₃-KH580 以外, 包覆改性后材料的 E_a 值与 α -AlH₃ 结果相差较小, 同样也说明硅烷偶联剂包覆改性对 α -AlH₃ 的热稳定性影响较小。

为了使 α -AlH₃ 在 HMX 体系下中安全应用, 在此研究了 α -AlH₃ 及包覆后复合材料与 HMX 混合体系的相容性, 图 9 和表 2 为 α -AlH₃ 及改性后的材料与 HMX 混合体系相容性测试和评价结果。图 9a 中显示, 混合体系的 DSC 曲线出现 2 个峰, 在 185 °C 左右为 α -AlH₃,

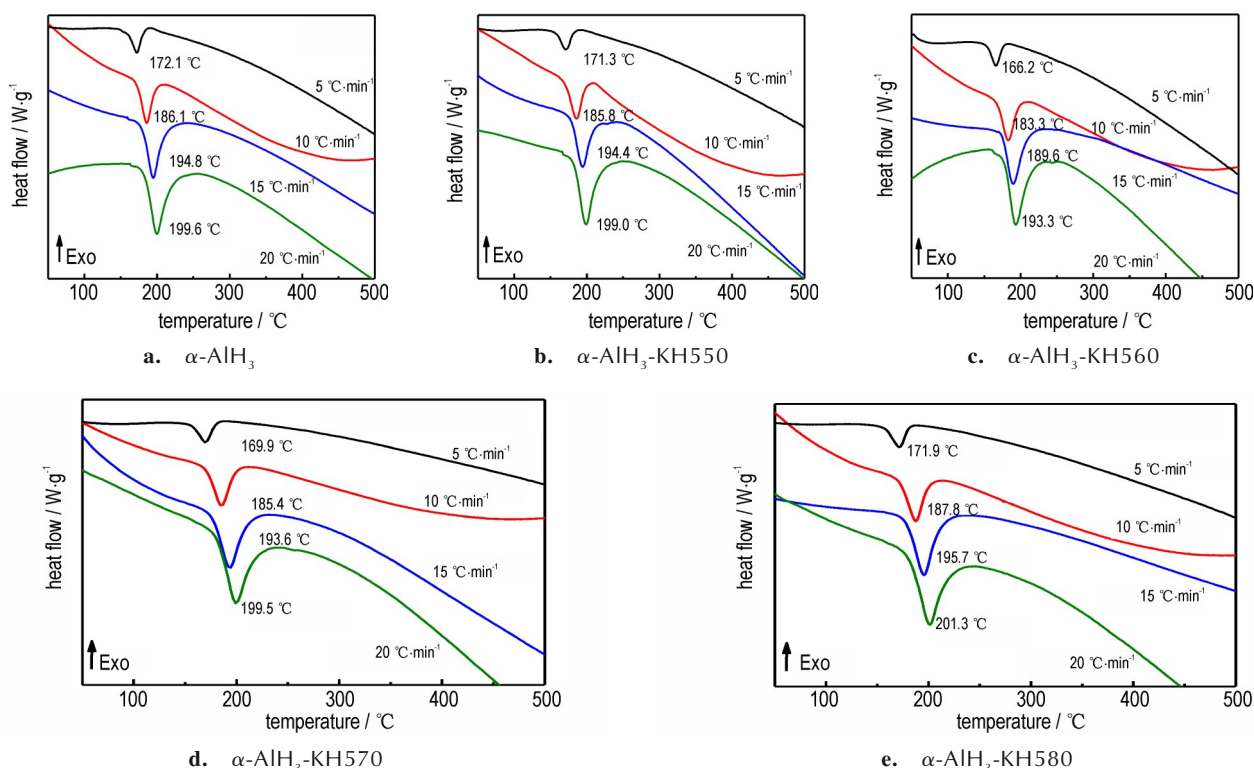


图 7 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料在 5, 10, 15, 20 °C·min⁻¹ 下的 DSC 曲线

Fig.7 The DSC curves of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups at different heating rates (5, 10, 15, 20 °C·min⁻¹)

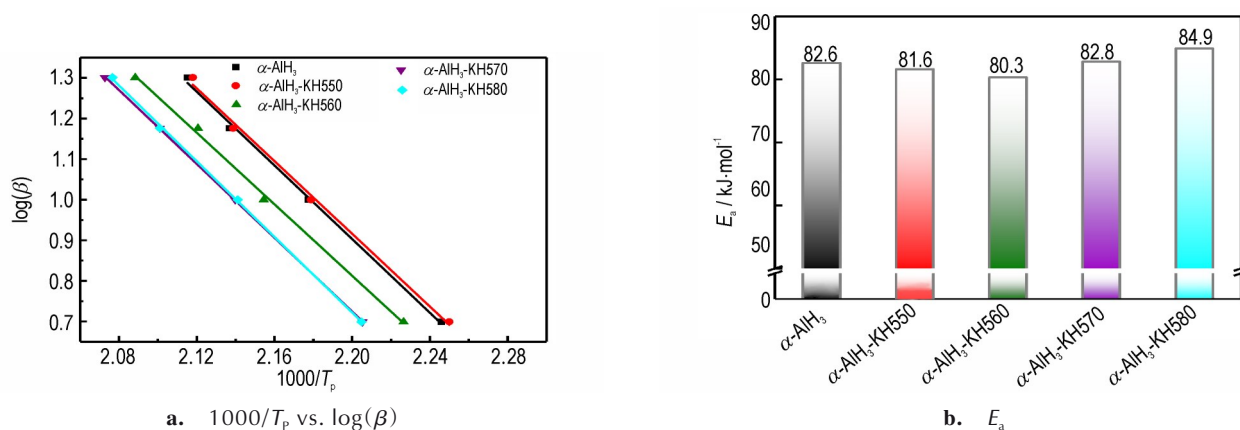


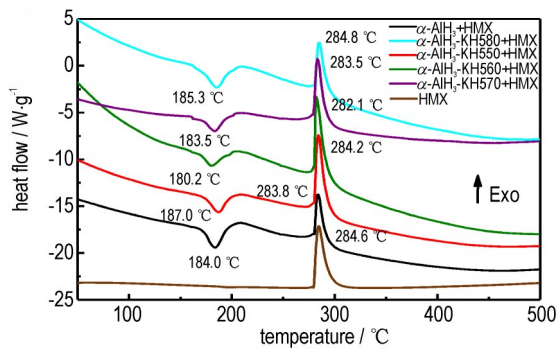
图 8 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料的 $1000/T_p \sim \log(\beta)$ 图和热分解活化能值

Fig.8 $1000/T_p \sim \log(\beta)$ profiles and E_a values of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups

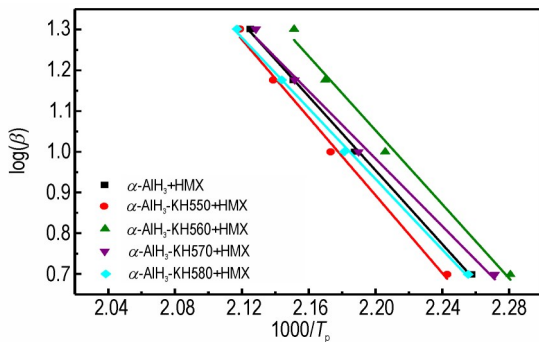
的释氢吸热峰, 285 °C 左右为 HMX 的分解吸热峰。纯 HMX 在 192 °C 左右出现 1 个晶型转变的吸热峰, 在混合体系中未观察到, 可能是与 α -AlH₃ 的释氢分解峰合并而不再显现。图 9b 与图 9c 中可以看出 KH550 包覆改性可以使 α -AlH₃ 与 HMX 混合体系的活化能 E_a 值提升 4.47 kJ·mol⁻¹, 说明 KH550 包覆改性可以有效提高 α -AlH₃ 与 HMX 混合体系的热稳定性。表 2 中的数据显示 α -AlH₃-KH550 与 HMX 之间的温差最小, 且 $\Delta E/E_a$ 值小于 20%, 相容性最好。这是因为 KH550 包覆后使

α -AlH₃ 表面带有大量的氨基, 氨基与 HMX 中的硝基容易形成氢键, 断裂氢键会吸收部分热量, KH550 形成的包覆层阻断了中间产物的直接接触, 降低了混合体系在加热过程中发生反应的剧烈程度, 使体系的相容性从 3 级提升至 1 级。另外, 带有丙烯酸甲酯基官能团的 KH570 包覆同样使 α -AlH₃ 与 HMX 混合体系的相容性从 3 级提升至 1 级。

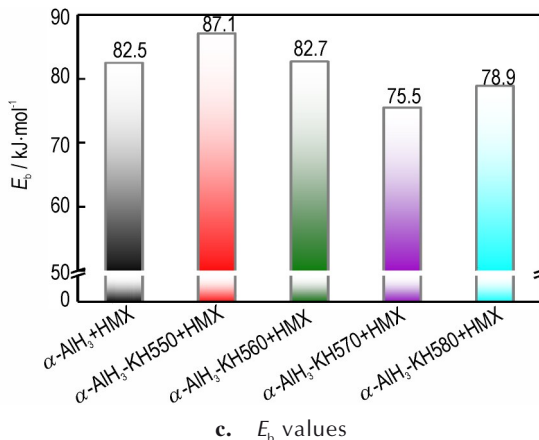
CL-20 是当前可批量生产的能量密度最高含能化合物, 在军事、民用等多个领域有着广阔的应用前景^[27-28]。图 10 和表 3 显示了 α -AlH₃ 及复合材料与 CL-20 混合体系相容性的测试和评价结果, 从图 10a 中可以看出混合体系的 DSC 曲线出现 2 个峰, 其中



a. DSC curves at 10 °C·min⁻¹



b. 1000/ T_p vs. $\log(\beta)$



c. E_b values

图 9 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料与 HMX 的相容性测试

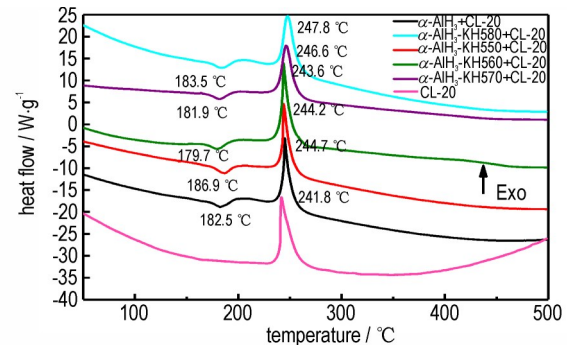
Fig.9 Compatibility test of HMX and α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups

表 2 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 α -AlH₃ 材料与 HMX 相容性结果

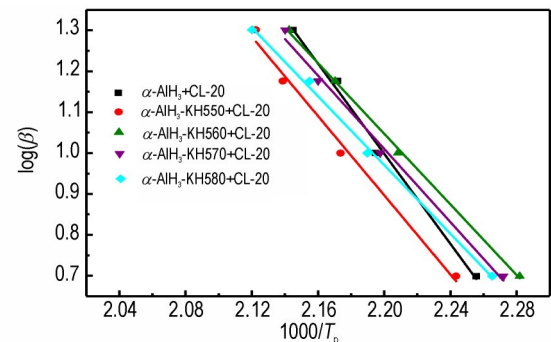
Table 2 Compatibility results of α -AlH₃ composites coated with silane coupling agents of different functional groups and HMX

samples	$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta E/E_a / \%$	compatibility level
α -AlH ₃ +HMX	2.1	0.13	3
α -AlH ₃ -KH550+HMX	-1.2	6.64	1
α -AlH ₃ -KH560+HMX	2.1	3.02	3
α -AlH ₃ -KH570+HMX	-1.9	8.82	1
α -AlH ₃ -KH580+HMX	2.5	6.96	3

Note: ΔT_p is the peak temperature change of a single system relative to mixed system; $\Delta E/E_a$ is the E change of a single system relative to mixed system.



a. DSC curves at 10 °C·min⁻¹ heating rates



b. 1000/ T_p ~ $\log(\beta)$ curves

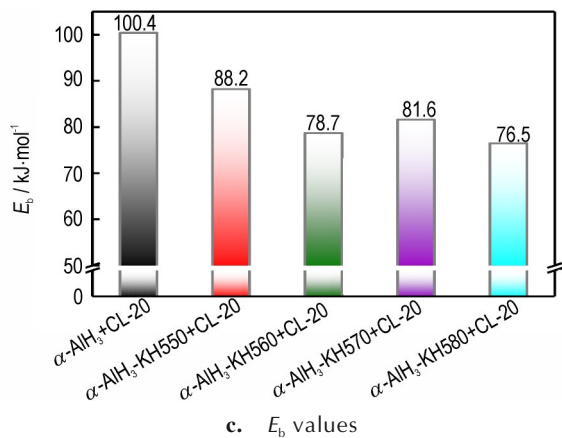


图 10 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 $\alpha\text{-AlH}_3$ 材料与 CL-20 的相容性测试

Fig.10 Compatibility test of CL-20 and $\alpha\text{-AlH}_3$ composites coated with silane coupling agents of different functional groups

表 3 不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 $\alpha\text{-AlH}_3$ 材料与 CL-20 相容性结果

Table 3 Compatibility results of $\alpha\text{-AlH}_3$ composites coated with silane coupling agents of different functional groups and CL-20

samples	ΔT_p / $^\circ\text{C}$	$\Delta E/E_a$ / %	compatibility level
$\alpha\text{-AlH}_3\text{-CL-20}$	3.6	21.42	4
$\alpha\text{-AlH}_3\text{-KH550+CL-20}$	-1.9	8.08	1
$\alpha\text{-AlH}_3\text{-KH560+CL-20}$	3.6	2.01	3
$\alpha\text{-AlH}_3\text{-KH570+CL-20}$	3.5	1.52	3
$\alpha\text{-AlH}_3\text{-KH580+CL-20}$	4.3	9.81	3

Note: ΔT_p is the peak temperature change of a single system relative to mixed system; $\Delta E/E_a$ is the E change of a single system relative to mixed system.

180 $^\circ\text{C}$ 左右的峰为 $\alpha\text{-AlH}_3$ 的释氢吸热峰,在250 $^\circ\text{C}$ 左右的峰为CL-20的分解放热峰。表3为硅烷偶联剂包覆 $\alpha\text{-AlH}_3$ 前后与CL-20的相容性计算结果,根据GJB 772A-97方法502.1^[25]中规定CL-20/ $\alpha\text{-AlH}_3$ 混合体系相容性等级为4级,相容性差,KH550包覆后,CL-20/ $\alpha\text{-AlH}_3\text{-KH550}$ 体系相容性等级为1级。这是由于CL-20表面硝基数量较多,与 $\alpha\text{-AlH}_3\text{-KH550}$ 表面的氨基形成氢键的数量多,氢键的作用使保护膜隔热效果变好,对混合体系在加热过程中热分解延迟的作用较强,进而使体系的相容性变好。

3 结论

(1) 选用4种不同官能团型硅烷偶联剂包覆改性 $\alpha\text{-AlH}_3$,通过XRD、FT-IR、XPS和SEM对包覆改性前后

$\alpha\text{-AlH}_3$ 的结构和形貌进行表征,结果表明硅烷偶联剂形成的包覆层较均匀,包覆效果较好,未改变本体材料的结构。

(2) KH580包覆改性后的 $\alpha\text{-AlH}_3$ 热稳定性明显提升。实验结果表明其热分解温度的峰值右移1.7 $^\circ\text{C}$,活化能 E_a 值增加2.21 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3) 使用KH550和KH570分别包覆改性 $\alpha\text{-AlH}_3$,可使其与HMX相容性提升,相容性等级分别由3级提升至1级。

(4) 使用KH550包覆改性 $\alpha\text{-AlH}_3$ 可使其与CL-20相容性明显提升,相容性等级由4级提升至1级。

参考文献:

- [1] GRAETZ J, REILLY J J, YARTYS V A. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (suppl): 517-528.
- [2] YU M, ZHU Z, LI H, et al. Advanced preparation and processing techniques for high energy fuel AlH_3 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421 (Part 1): 129753.
- [3] Brower F M, Matzek N E, Reigler P F. Preparation and properties of aluminum hydride [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98(9): 2450-2453.
- [4] 姚小龙, 曹一林, 何金选. 固体推进剂高能燃料三氢化铝[J]. 含能材料, 2004, 12(z1): 161-165.
YAO Xiao-long, CAO Yi-lin, HE Jin-xuan. Aluminum hydride high energy fuel of solid propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(z1): 161-165.
- [5] DELUCA L T, GALFETTI L, SEVERINI F, et al. Physical and ballistic characterization of AlH_3 -based space propellants [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2007, 11(1): 18-25.
- [6] ISMAIL I M K, HAWKINS T. Kinetics of thermal decomposition of aluminium hydride: I-non-isothermal decomposition under vacuum and in inert atmosphere (argon) [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 439(1): 32-43.
- [7] KEMPA P B, THOME V, HERRMANN M. Structure, chemical and physical behavior of aluminum hydride [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2009, 26(1): 132-137.
- [8] PARK M, KIM W, KWON Y, et al. Wet synthesis of energetic aluminum hydride [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(10): 1233-1241.
- [9] PARK M, KIM W, KWON Y, et al. Textural analysis of aluminum hydride [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 90: 305-311.
- [10] 李磊, 程新丽, 牛菲, 等. AlH_3 /GAP混合体系的热解特性[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 762-766.
LI Lei, CHENG Xin-li, NIU Fei, et al. Pyrolysis characteristic of AlH_3 /GAP system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 762-766.
- [11] TARASOV V P, MURAVLEV Y B, BAKUM S I, et al. Kinetics of formation of metallic aluminum upon thermal and photolytic decomposition of aluminum trihydride and trideuteride as probed by NMR [J]. *Doklady Physical Chemistry*, 2003, 393 (4-6): 353-356.
- [12] XU B, LIU J, WANG X. Preparation and thermal properties of

- aluminum hydride polymorphs[J]. *Vacuum*, 2014, 99: 127-134.
- [13] YOUNG G, RISHA G A, CONNELL T L, et al. Combustion of HTPB based solid fuels containing metals and metal hydrides with nitrous oxide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(6): 744-750.
- [14] YU M, XIE W, ZHU Z, et al. Stability, reactivity and decomposition kinetics of surface passivated α -AlH₃ crystals[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(14): 8916-8928.
- [15] Roberts C B, Toner D. Stabilization of light metal hydride: USP 3803082A[P], 1974.
- [16] NORMAN E M, ROEHRS H C. Stabilization of light metal hydride: USP 3857922A[P], 1974.
- [17] 朱朝阳, 夏德斌, 王平, 等. 固相转晶法制备 α -AlH₃ 及其稳定化[J]. *固体火箭技术*, 2019, 42(1): 60-65.
ZHU Zhao-yang, XIA De-bin, WANG Ping, et al. Preparation of α -AlH₃ via solid-state and vacuum crystal transformation method and its stabilization [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(1): 60-65.
- [18] 王艳群, 王宝山, 李伟. 硝化甘油在 α -Al₂O₃ (0001) 和 γ -Al₂O₃ (110) 表面吸附的理论计算[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(8): 1383-1389.
WANG Yan-qun, WANG Bao-shan, LI Wei. Theoretical investigation on the adsorption of nitroglycerin on α -Al₂O₃ (0001) and γ -Al₂O₃ (110) surfaces [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(8): 1383-1389.
- [19] 秦明娜, 张彦, 唐望, 等. 硬脂酸包覆的 α -AlH₃ 制备及其静电感度[J]. *含能材料*, 2017, 25(1): 59-62.
QIN Ming-na, ZHANG Yan, TANG Wang, et al. α -AlH₃ coated with stearic acid: preparation and its electrostatic sensitivity [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 59-62.
- [20] 吉祥波, 鲜晓斌, 唐贤臣, 等. 硅烷偶联剂 KH550 对 Parylene C 膜与金属铝基体结合强度的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(3): 57-59.
JI Xiang-bo, XIAN Xiao-bin, TANG Xian-chen, et al. Influence of KH550 silane coupling agents on adhesive properties of Parylene C film to aluminum substrates[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(3): 57-59.
- [21] 殷榕灿, 张文保. 硅烷偶联剂的研究进展[J]. *中国科技信息*, 2010(10): 44-46.
YING Rong-can, ZHANG Wen-bao. Production situation and research of silane coupling agents[J]. *China Science and Technology Information*, 2010(10): 44-46.
- [22] 徐溢, 王楠, 张晓凤, 等. 直接用作金属表面新型防护涂层的硅烷偶联剂水解效果分析[J]. *腐蚀与防护*, 2000, 21(4): 157-159.
XU Yi, WANG Nan, ZHANG Xiao-feng, et al. Analysis of silane hydrolysis reaction for new corrosion resistant coating on metallic surface[J]. *Corrosion & Protection*, 2000, 21(4): 157-159.
- [23] RUSSELL R J. Siloxane-coated ammonium perchlorate and propellant compositions made therewith: USP 4124418A[P], 1978.
- [24] 朱登攀. 改善硝基胍发射药低温性能的工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2017.
ZHU Deng-pan. Study on improving the performance of nitroguanidine propellant by process improvement at low temperature[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [25] 国防科学技术工业委员会. GJB772A-1997: 炸药试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
Technology and Industry for National Defense. GJB 772A-97: Explosive Test Method[S]. Beijing: China Standard Press, 1997.
- [26] ZHU Z, XIA D, LI Y, et al. Synthesis and hydrogen desorption properties of nanoscale α -AlH₃ [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 93(13): 2798-2803.
- [27] HUANG B, XUE Z, CHEN S, et al. Stabilization of ϵ -CL-20 crystals by a minor interfacial doping of polydopamine-coated graphene oxide[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510(C): 145454.
- [28] LV J, WU Q, ZHOU Z-P, et al. Bionic functional layer strategy to construct synergistic effect-based high-safety CL-20@PDA@GO core-shell-shell structural composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 924: 166494.

Silane Coupling Agent Modified α -AlH₃ Materials Preparation and their Compatibility with HMX and CL-20

SHI Zhe¹, TAN Qi², WANG Xu-wen¹, LU Tao-jie¹, ZHANG Jian¹, ZHU Zhao-yang³, XIA De-bin¹, LIN Kai-feng¹, YANG Yu-lin¹

(1. MIIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Higher Education Press Co., Ltd, Beijing 100020, China; 3. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: In order to enhance the compatibility of α -AlH₃ with HMX and CL-20, silane coupling agents with different organic functional groups were used to coat α -AlH₃. The structure and morphology of α -AlH₃ were characterized by X-ray diffractometry (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM), and the compatibility of α -AlH₃ and modified materials with HMX and CL-20 were investigated, respectively. The results showed that the silane coupling agent could form a uniform cladding layer on the surface of α -AlH₃ without changing its native structure. γ -thiopropyl triethoxysilane (KH580) coating improves the thermal stability of α -AlH₃, increases the maximum thermal decomposition temperature by 1.7 °C and increases the activation energy E_a value by 2.21 kJ·mol⁻¹. After the modification of KH550 and KH570, the compatibility of α -AlH₃ and HMX hybrid system increased from level 3 to level 1. After the modification of KH550, the compatibility of α -AlH₃ and CL-20 mixed system is increased from level 4 to level 1.

Key words: solid propellant; modified α -AlH₃; silane coupling; HMX; CL-20; compatibility

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023081

Grant support: Open fund for the key Laboratory of Aerospace Chemical Power Technology (STACPL220181B04)

(责编: 高毅)