

文章编号: 1006-9941(2024)11-1145-09

微波辅助 Al@PVDF-OH 复合燃料的制备及其燃烧性能

朱开天¹, 朱 权¹, 何 伟², 郭彦丽³

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065; 2. 四川大学空天科学与工程学院 空间先进机构与智能飞行器教育部重点实验室, 四川 成都 610065; 3. 成都大学机械工程学院, 四川 成都 610106)

摘要: 聚偏氟乙烯(PVDF)等氟聚物可有效抑制铝粉的团聚并提高铝粉的反应活性。但氟聚物与被氧化铝覆盖的 Al 颗粒表面之间亲和性较差, 氟聚物直接包覆在 Al 表面对团聚的抑制效果并不理想。为增强氟聚物与铝粉间的相互作用, 改善铝粉燃烧性能, 研究采用微波辅助反应的方法得到了羟基化改性的 PVDF-OH, 利用溶剂/非溶剂法将 PVDF-OH 包覆在铝粉表面得到了 Al@PVDF-OH 复合燃料, 并进一步制备了复合固体推进剂。采用红外光谱、X 射线衍射仪对 PVDF-OH 的分子结构与元素组成进行了研究; 采用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、高速摄像机和氧弹量热仪等设备对 Al@PVDF-OH 复合燃料的微观结构组成及其燃烧性能进行了研究。结果表明, 微波辅助制备得到的 PVDF-OH 有着较高的羟基含量, 微波功率 240 W 下处理 1 min 时制备得到的 PVDF-OH 最佳。Al@PVDF-OH 复合燃料的燃烧性能优于包覆 PVDF 的 Al@PVDF 复合燃料与加热改性处理 PVDF-OH(H) 的 Al@PVDF-OH(H) 复合燃料, 在 PVDF-OH 含量为 15% 时最佳。与纯 Al 相比, PVDF-OH 含量为 15% 的 Al@PVDF-OH 复合燃料的燃烧热值由 19140 kJ·kg⁻¹ 增加到 24912 kJ·kg⁻¹; 与 AP 混合后的燃烧测试结果表明, Al@PVDF-OH 复合燃料燃烧性能相较于 Al 有明显改善, 点火延迟时间由 77 ms 缩短至 70 ms, 燃速由 195.7 mm·s⁻¹ 提高到 225.7 mm·s⁻¹。基于 Al@PVDF-OH 复合燃料的固体推进剂与铝基固体推进剂相比, 其燃烧热值由 13281 kJ·kg⁻¹ 增加到 14020 kJ·kg⁻¹; 燃速由 1.281 mm·s⁻¹ 提高到 1.915 mm·s⁻¹, 凝聚相燃烧产物 D_{90} 由 74.324 μm 降至 52.749 μm 。

关键词: 聚偏氟乙烯(PVDF); 铝粉; 微波辅助; 固体推进剂; 燃烧性能; 复合燃料

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024113

0 引言

在固体推进剂中加入铍、镁、铝等金属燃料, 可以显著提高推进剂的燃烧火焰温度和比冲, 是提高推进剂能量性能的重要途径。与其他金属燃料相比, 铝粉具有低毒、燃烧热值高、密度高、耗氧量低等优点, 在复合固体推进剂中应用最为广泛。但是铝粉表面氧化形成致密的氧化铝, 降低了铝粉的活性, 导致其实际燃烧热值远小于理论燃烧热值, 约为理论燃烧热值的 75%^[1]。此外, 铝粉在燃烧过程中容易发生团聚, 燃烧

产生的大颗粒产物易沉积在发动机内, 增加发动机内两相流的损失的同时还存在着严重的安全隐患。

采用氟聚物对铝粉进行包覆改性是一种常用的抑制铝粉的团聚、提高铝粉反应活性的方法。相比石墨烯、聚乙烯等包覆材料, 氟聚物包覆改性得到的铝基复合燃料对团聚抑制效果更好, 凝聚相燃烧产物尺寸更小。同时, 复合燃料的燃烧产物 AlF_3 熔沸点低, 在推进剂火焰中呈气相状态, 有助于增加推进剂气体产物生成量, 并抑制铝粉的烧结, 改善推进剂燃烧性能^[2]。聚四氟乙烯(PVDF)作为典型的高分子氟聚物, 具有密度高、化学稳定性高、力学性能优良等优点, 是铝粉常用的改性包覆材料之一。Wang 等^[3]采用直写法将氟橡胶(Viton)、氟塑料(THV)和 PVDF 包覆在 Al 颗粒表面, 并对制备得到的 3 种不同的复合颗粒的点火和燃烧特性进行了对比研究。研究表明, Al-PVDF 复合颗粒相对于 Al 颗粒燃烧速率提升效果最为显著, 但其燃烧火焰温度有所降低。Ke 等^[4]采用溶剂/非溶剂法制

收稿日期: 2024-04-28; 修回日期: 2024-06-20

网络出版日期: 2024-09-23

基金项目: 固体推进全国重点实验室开放基金

作者简介: 朱开天(2000-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料制备与性能研究。e-mail: 2545902622@qq.com

通信联系人: 何伟(1991-), 男, 副教授, 主要从事推进剂用功能材料、复合燃料开发与应用研究。e-mail: hewei_91@scu.edu.cn

引用本文: 朱开天, 朱权, 何伟, 等. 微波辅助 Al@PVDF-OH 复合燃料的制备及其燃烧性能[J]. 含能材料, 2024, 32(11): 1145-1153.

ZHU Kai-tian, ZHU Quan, HE Wei, et al. Preparation and Combustion Performance of Microwave Assisted Al@PVDF-OH Composite Fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(11): 1145-1153.

备了具有优异的防水、抗老化和抗腐蚀特性的 Al/PVDF 含能薄膜。Al 颗粒在 PVDF 中有着良好的分散性,Al 在燃烧过程中与 PVDF 间的协同作用使得含能薄膜在较低温度下即可稳定自持燃烧。Chen 等^[5]采用喷雾造粒技术制备了 Al@AP/PVDF 复合材料,并在此基础上添加了氧化石墨烯进一步提高了复合材料的燃烧速率和能量释放。上述研究表明,PVDF 作为少数几种可溶于极性溶剂的氟聚物之一,可以通过多种方式包覆在 Al 颗粒表面,显著改善了 Al 的燃烧性能。但 Al 颗粒表面被致密的氧化层覆盖,与 PVDF 等氟聚物相互作用力较弱,极易在聚合物基质中团聚。Al 的团聚使得 Al 与氟聚物间的接触面积减少,直接物理混合难以保证 Al 颗粒在聚合物中均匀分散^[6]。

文献报道了几种抑制 Al 颗粒在氟聚物中的团聚,提升 PVDF 包覆效果的包覆改性方法^[7]。采用球磨法可以制备得到包覆均匀、密度较大的复合燃料,并有效减小团聚物尺寸,但球磨法制备得到的复合燃料的平均尺寸难以控制,产品的均一性较差;喷雾造粒、静电纺丝法虽然包覆效果良好,但此类方法操作步骤繁杂、设备成本较为高昂。利用氟聚物在不同溶剂中的溶解度差异,将其直接包覆在 Al 表面的溶剂/非溶剂法应用相对更加广泛。该方法实验操作简单,也可用于大规模生产。但 PVDF 等氟聚物表面自由能较低,具有较强的疏水性,与 Al 表面之间的化学作用力较弱,在极性溶剂中溶解度也较低,包覆过程中存在易脱落、包覆效果不佳等问题。对氟聚物表面接枝改性,引入羟基、羧基等可与 Al 表面相互作用的活性官能团,有助于提高 Al 在氟聚物中的分散性,改善溶剂/非溶剂法的包覆效果,制备得到更加稳定、均匀的复合燃料。

He 等^[8]以富含氨基、羟基基团的聚多巴胺(PDA)为界面层,在 n-Al/PVDF 纳米纤维上引导含能金属有机骨架的生长,制备得到了传热效率更高、燃烧速率更快的铝基亚稳态复合材料。Ao 等^[9]采用富含羟基的新型功能化氟聚物对铝粉改性制备得到的复合燃料稳定性高,点火温度低,产气量大,对铝粉团聚也有良好的抑制效果。利用无机强碱等物质对 PVDF 表面进行改性处理,引入羟基等活性基团可有效改善 PVDF 的亲水性,增强 PVDF 接枝改性能力,有助于提高 PVDF 与 Al 表面之间的相互作用。Al-Gharabli 等^[10]利用“食人鱼试剂”对 PVDF 膜表面选择性活化,得到了羟基含量较高,亲水性与分离性能良好的 PVDF 薄膜。而微波辅助处理不仅可以缩短反应时间,还可简化聚合物的接枝改性条件,提高其接枝改性效率,在聚合物的合

成、改性、降解和固化等方面有着广泛的应用。宋高等^[11]采用微波辅助方法以 NaOH 处理 PVDF 膜 20 min 后,PVDF 膜中的羟基含量明显增加,PVDF 膜亲水性也得到大幅改善。可以看出,微波处理方式在提高氟聚物的反应活性、增强聚合物接枝改性效果方面具有独特的优势,对 PVDF 羟基化改性效果有着显著的提升。

为进一步增强氟聚物与铝粉的相互作用,改善铝粉燃烧性能,本研究通过微波辅助的方式制备得到了羟基化改性的 PVDF-OH 分子,进一步研究 PVDF-OH 的羟基化改性最佳处理条件;利用溶剂/非溶剂法对铝粉进行表面改性制备得到了 Al@PVDF、Al@PVDF-OH(H) 和 Al@PVDF-OH 复合燃料,研究不同包覆材料、氟聚物含量对复合燃料燃烧性能的影响;将 Al@PVDF-OH 复合燃料添加到复合固体推进剂中,观察 Al@PVDF-OH 复合燃料在固体推进剂中的应用效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:纳米铝粉(平均粒径 500 nm),购自恒大铝业。氢氧化钾,购自国药集团化学试剂有限公司。PVDF 粉末(平均分子量 180000),购自上海麦克林生化科技有限责任公司。无水乙醇(纯度 99%)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)(纯度 97%)购自成都金山化学试剂有限公司。

仪器:nicolet IS200 型红外光谱仪、NEXSA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司;微波化学反应器,巩义市科瑞仪器有限公司;差示扫描量热综合热分析仪,北京恒久实验设备有限公司;ZEISS sigma5000 型扫描电子显微镜(SEM),德国卡尔蔡司集团;BRUKER XFlash 6130 能谱仪,德国布鲁克公司。XRY-1A+ 系列氧弹量热计,上海昌吉地质仪器有限公司;FLIR T800 系列红外摄像机,美国菲力尔公司;i-SPEED 2 系列高速摄像机,英国 iX-Cameras 公司;Mastersizer 2000 激光粒度仪,英国马尔文公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 PVDF-OH 的制备

将 0.56 g KOH 固体加入到 8 g 无水乙醇中,超声分散 10 min 使其充分溶解得到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 醇溶液。设置微波反应器加热温度上限为 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$,将 0.4g PVDF 加入到 1.5 g 配制好的 KOH 醇溶液中,以 240 W 微波功率处理 1 min 后过滤、洗涤、干燥得到微波改性的样品 PVDF-OH。为研究不同微波处理时间

对样品制备的影响,以 240 W 微波功率处理 1 min 制备得到的 PVDF-OH 样品为参考,将 240 W 微波功率处理 10 s、30 s、1 min 30 s 和 2 min 制备得到的样品依次记为 PVDF-OH- x ($x=1\sim 4$);以微波功率 60、120、180、480 W 处理 1 min 得到的样品样品依次记为 PVDF-OH- x ($x=5\sim 8$),进一步研究微波功率对样品制备的影响。

以 70 °C 直接加热 1 min 的方式制备了加热改性样品 PVDF-OH(H),比较不同处理方法下样品的羟基化改性效果。

1.2.2 Al@PVDF-OH 复合燃料的制备

分别将 0.2 g PVDF、PVDF-OH 和 PVDF-OH(H)

溶解在 20 mL DMF 溶剂中,随后向其中加入 2 g 纳米铝粉并超声分散 20 min 置于 70 °C 加热平台持续搅拌 1 h。待搅拌均匀后,将溶液逐步滴加到 50 mL 无水乙醇中,直至沉淀物完全析出。最后过滤、洗涤、干燥后得到了 Al@PVDF、Al@PVDF-OH 及 Al@PVDF-OH(H) 复合燃料。制备过程示意图如 1 所示。

为进一步研究 PVDF-OH 含量对 Al@PVDF-OH 复合燃料燃烧性能的影响,在控制 Al 质量相同的情况下,制备得到 PVDF-OH 含量为 5%、10%、15%、20% 的 Al@PVDF-OH 复合燃料。将复合燃料与相同质量 AP 混合作为点火样品,点火样品依据复合燃料中 PVDF-OH 含量分别记为 D-5%、D-10%、D-15%、D-20%。

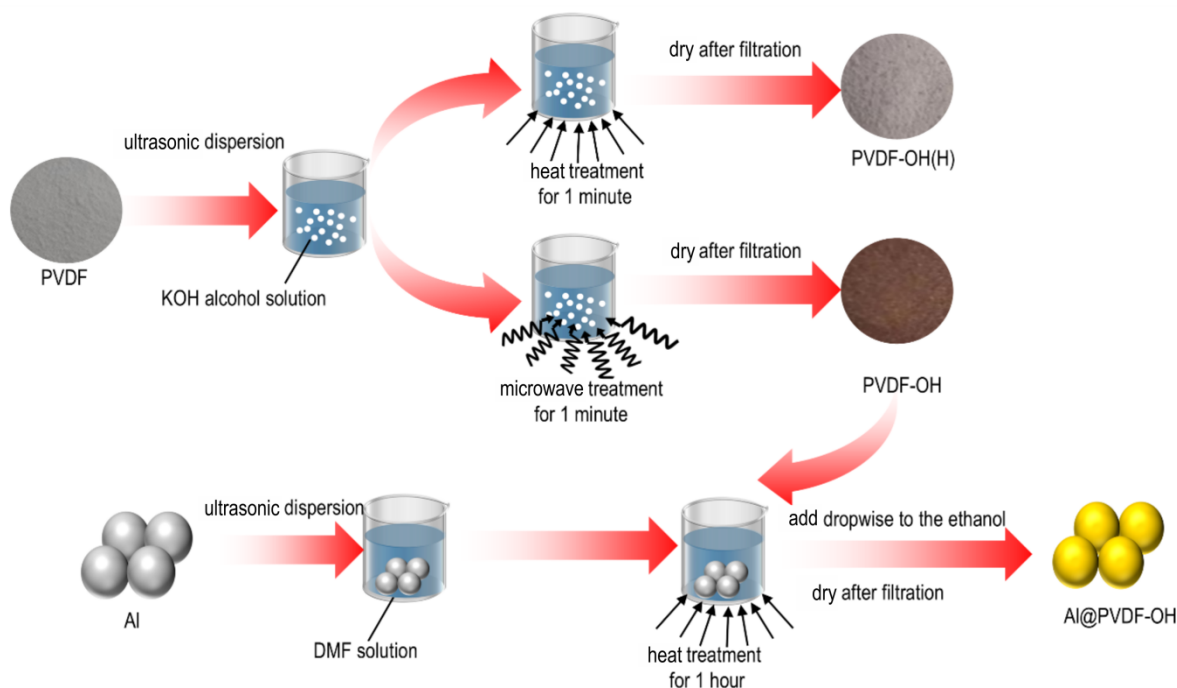


图 1 Al@PVDF-OH 制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of Al@PVDF-OH

1.2.3 复合固体推进剂样品的制备

将 Al@PVDF、Al@PVDF-OH 复合燃料以及 Al 与 PVDF-OH 机械混合的粉末替代推进剂中 Al 组分,制备得到了以端羟基聚丁二烯 (HTPB) 为粘结剂的复合固体推进剂。固体推进剂配方由 70% 高氯酸铵 (AP)、12% 粘结剂 HTPB、15% 金属燃料以及 3% 固化剂组成。制备得到的直径 9 mm 的圆柱形推进剂样品在表面包覆聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 包覆液后晾干备用。依据添加金属燃料的不同,将制备得到的复合固体推进剂样品分别记为 T-0、T-1、T-2、T-3,其中,T-0、T-1、T-2、T-3 对应金属燃料组分分别为 Al、Al@PVDF-OH、Al@PVDF,以及机械混合物 Al/PVDF-OH,添加的样

品中 PVDF-OH 与 PVDF 含量均为 15%。

1.3 样品性能表征测试

1.3.1 Al@PVDF-OH 复合燃料燃烧性能测试

点火实验装置如图 2 所示。将待测粉末样品加入到 25 mm×5 mm×1 mm 的石英片凹槽内,平放于密闭容器内点火平台上。电热丝固定在石英片凹槽左侧,电热丝两端与电源正负极相连,电源电压设置为 12 V。高速摄像机与红外摄像机架设在点火平台旁并与控制电脑相连,高速摄像机拍摄速率设置为 1000 fps。

采用红外摄像机记录下粉末样品燃烧过程中火焰温度变化;采用高速摄像机对样品在通电后从左侧电热丝处开始燃烧并向右扩散的燃烧过程进行记录;选

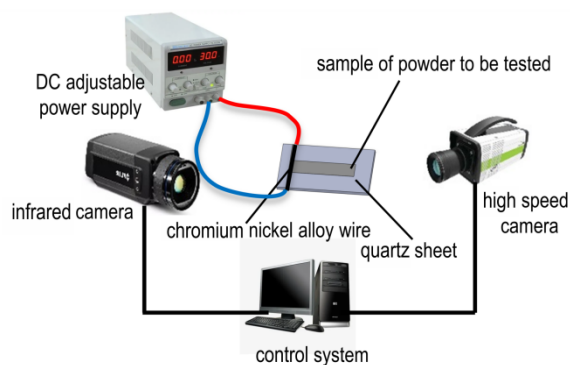


图2 燃烧性能测试实验装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of combustion performance testing experimental device

取火焰燃烧较为稳定的时间段的高速图像,以图像中石英片为参照物,根据比例尺求出火焰的传播距离,进而计算样品线性燃速;LED灯响应时间为纳秒级,相对于毫秒级的点火延迟时间可以忽略,将高速图像中LED灯亮至样品火焰出现的时间记为点火延迟时间。

1.3.2 复合固体推进剂燃烧性能测试

将推进剂样品竖直放置于点火平台上,电热丝紧贴于推进剂顶部,高速摄像机正对推进剂样品拍摄,在常压和空气氛围下通电点燃并记录推进剂点火燃烧过程。参照推进剂直径确定高速图像比例尺,计算得到高速图像中推进剂燃面的推移距离与对应时间,进而求出推进剂线性燃速。

1.3.3 表征测试

采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)与X射线光电子能谱仪(XPS)研究了PVDF-OH内部分子结构与元素组成;采用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)研究了Al@PVDF-OH复合燃料的微观形貌与元素组成;在氩气氛围下,设置加热速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,采用差示扫描量热仪对Al@PVDF-OH复合燃料及固体推进剂静态释能特性进行了研究;采用氧弹量热计测量了Al@PVDF-OH复合燃料及固体推进剂的燃烧热值;采用激光粒度仪分析了推进剂凝聚相燃烧产物的粒径分布。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

不同微波处理条件下得到的PVDF-OH-x样品如图3所示。由图3可知,随着微波功率的增强与微波处理时间的增加,PVDF-OH-x样品的颜色逐渐加深。其原因是经碱处理改性后的PVDF-OH-x分子脱去了表面的氟化氢后形成了C=C结构。随着分子内C=C结

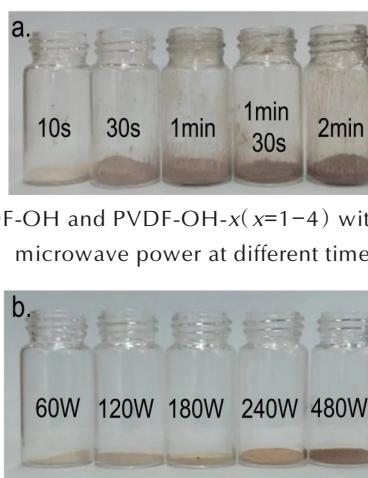
a. PVDF-OH and PVDF-OH-x($x=1-4$) with 240 W microwave power at different timeb. PVDF-OH and PVDF-OH-x($x=5-8$) with different microwave power for 1 min

图3 不同微波处理时间和微波功率处理后得到的样品

Fig.3 Samples obtained after different heating times and microwave power treatments

构的增多,分子吸收峰的波长增加,样品颜色也逐渐加深。C=C的形成促进了邻位氟原子的脱除,为羟基基团的引入提供了活性位点。羟基基团的引入与C=C的形成之间存在明显关联,因而样品粉末的颜色深浅在一定程度上可以作为羟基含量高低的参考^[12]。微波加热功率越高、处理时间越长的PVDF-OH-x样品颜色更深,有着更高的羟基含量。当微波功率超过240 W、或者微波处理时间超过1 min后,制备得到的PVDF-OH-x分子长链间会发生交联,在DMF等溶剂中的溶解度降低并形成黑色凝胶状物质^[13]。PVDF-OH-x分子在凝胶化后与Al相容性很差,难以通过溶剂/非溶剂法制备复合燃料。综合考虑PVDF-OH-x样品在极性溶剂中的溶解度与羟基含量等多方面因素,选择以240 W微波功率下加热1 min制备PVDF-OH样品开展后续研究。

为进一步对比研究不同改性处理方法下PVDF的羟基化改性效果,对PVDF-OH, PVDF-OH(H)及PVDF进行了FT-IR和XPS测试,结果如图4所示。由图4a可以看出,PVDF分子的红外光谱中 1183.0 cm^{-1} 和 1395.9 cm^{-1} 处分别为PVDF分子中 CF_2 的伸缩振动吸收峰与 CH_2 的变形振动吸收峰; 1585.0 cm^{-1} 处为C=C键的伸缩振动峰。PVDF-OH(H)的一OH伸缩振动峰位于 3423.6 cm^{-1} 处,而PVDF-OH的羟基吸收峰则位于 3256.3 cm^{-1} 处^[14],二者的羟基峰位出现了明显偏移,这可能是由于PVDF-OH的分子间氢键作用更强,导致其吸收峰峰位进一步向低波数方向偏

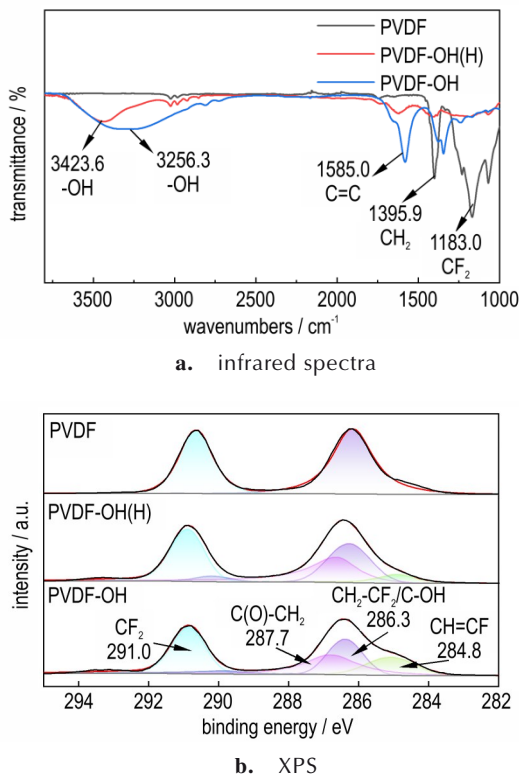


图4 不同改性处理方式得到的包覆层材料的红外与XPS图像
Fig.4 Infrared and XPS images of coating layer obtained by different modification methods

移。除此之外,可以明显看出PVDF-OH分子的 CF_2 、 CH_2 基团吸收峰强度有明显下降;PVDF-OH样品中—OH吸收峰和 $\text{C}=\text{C}$ 键吸收峰强度均有所增加,这也表明微波辅助处理方式得到的PVDF-OH样品羟基含量更高,碱处理改性效果更好。PVDF-OH样品的羟基峰位出现了明显偏移,这可能是因为PVDF-OH分子间存在氢键作用,导致吸收峰峰位进一步向低波数方向偏移。

图4b显示了不同方式改性处理后的PVDF粉末的C元素的XPS谱图对比。在C元素谱图中,可以观察到284.8 eV处 $\text{CH}=\text{CF}$ 的峰、286.3 eV处的 CH_2-CF_2 或 $\text{C}-\text{OH}$ 峰、291.0 eV处的 CF_2 峰以及287.7 eV处 $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$ 峰^[15]。PVDF-OH中 CH_2-CF_2 峰强度有所下降,而 $\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2$ 及 $\text{CH}=\text{CF}$ 峰强度逐渐增加。结合XPS的元素含量分析结果可得,与PVDF-OH(H)样品相比,PVDF-OH样品中氧元素含量由3.94%上升至5.88%,羟基化改性效果最佳。这是因为微波辅助处理方式可从内部快速、均匀地为反应体系提供活化能,促进PVDF分子链上自由基的产生^[16],增强其接枝改性能力。

2.2 Al@PVDF-OH 分子结构与燃烧性能表征

2.2.1 Al@PVDF-OH 微观形貌的表征

利用扫描电子显微镜对Al@PVDF-OH复合燃料与原料纳米铝粉的微观形貌进行了分析,结果如图5所示。由图5可以看出,纳米铝粉为表面光滑的球状颗粒(图5a),而Al@PVDF-OH颗粒表面则相对更加粗糙(图5b)。由图5c中对Al@PVDF-OH单颗粒的EDS能谱结果可知,C、F元素与Al元素的分布范围基本重合,说明PVDF-OH已包覆在Al表面。值得注意的是,Al@PVDF-OH复合燃料中PVDF-OH含量较低,再加上PVDF-OH分子经改性处理后F元素含量略有降低,因此EDS能谱中F元素吸收相对较弱。

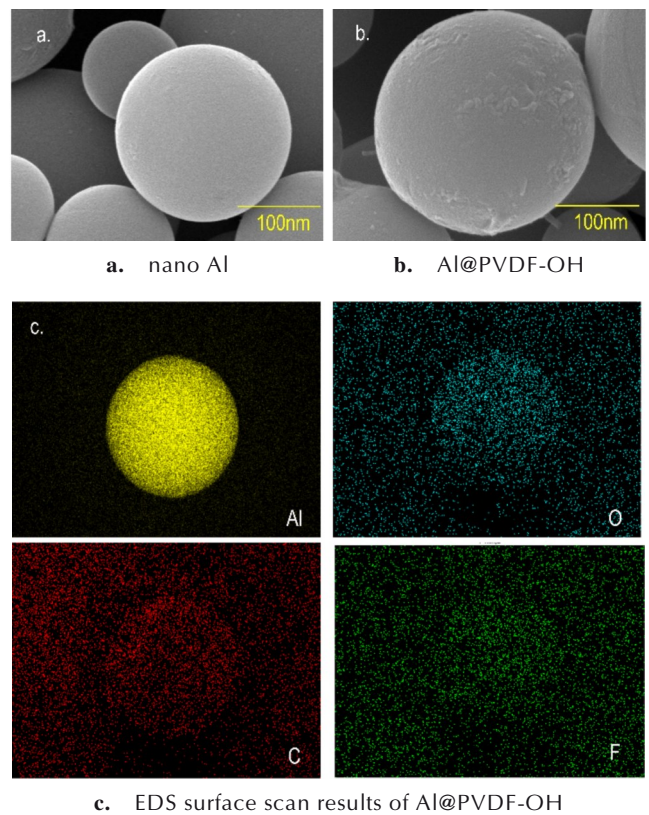


图5 Al、Al@PVDF-OH的SEM图像与EDS扫描结果
Fig.5 SEM images and EDS scan results of Al, Al@PVDF-OH

2.2.2 Al@PVDF-OH 的静态释能特性

为进一步探究不同包覆层材料的复合燃料静态释能特性,纯铝粉样品与复合燃料的DSC图像如图6所示。与纯铝粉样品相比,Al@PVDF复合燃料在489.5℃出现了明显的放热峰,表明PVDF与Al发生了放热反应。Al@PVDF-OH相比于Al@PVDF的放热起始温度提前了约30℃,在425.5℃时开始放热,

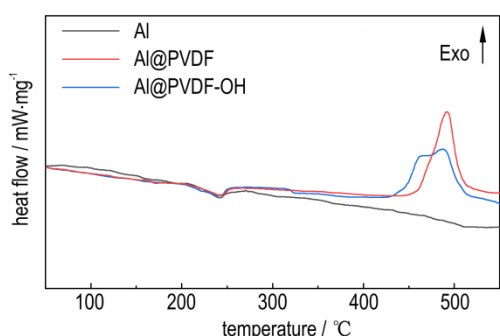


图6 Al、Al@PVDF和Al@PVDF-OH的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of Al, Al@PVDF and Al@PVDF-OH

524.7 °C时放热结束,证明PVDF-OH经改性处理后能更快反应释放能量。其原因是羟基基团的引入使得PVDF-OH与Al之间的结合更加紧密,传质距离更短,分解产生的HF等气态产物能更快地扩散到Al表面。PVDF-OH改性处理后含氟量有所下降,Al@PVDF-OH($\Delta H=459.82 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)释放的总热量相比Al@PVDF($\Delta H=471.48 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)略有下降。

2.2.3 Al@PVDF-OH点火燃烧性能

为进一步探究包覆层材料对复合燃料燃烧性能的影响,对制备得到的复合燃料进行点火测试,其高速摄影燃烧图像如图7所示。由图7可以看出,Al@PVDF点火延迟时间为30 ms,燃速为 $208.33 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$;Al@PVDF-OH(H)与Al@PVDF-OH的点火延迟时间有明显降低,二者燃速分别为 $227.27 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $263.16 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,燃速分别提高了9.09%和26.32%。结果表明,三者之中

Al@PVDF-OH的点火延迟时间最短,燃速最快,燃烧性能优于Al@PVDF-OH(H)和Al@PVDF。

为进一步了解PVDF-OH含量对Al@PVDF-OH复合燃料燃烧的影响,对具有相同铝质量的点火样品(D-5%,D-10%,D-15%,D-20%)的燃烧速率与最高火焰温度等参数进行了测试,结果如表1所示。由表1可知,与纯铝粉样品对比,点火样品的燃烧速率和最高火焰温度都有所提升。这是因为PVDF-OH分解产生的氟化物可以与Al表面惰性氧化层发生反应,使内部活性铝进一步参与反应,进而提高Al@PVDF-OH的燃烧速率,增强反应体系在燃烧过程中的能量释放^[17]。点火样品D-5%,D-10%,D-15%,D-20%的燃速随着PVDF-OH含量的增加呈现出先增加后下降的趋势。当PVDF-OH含量超过15%时,其分解后的固态产物会被吸附在铝粉表面^[18],和未反应的PVDF-OH一起阻碍了氧气在铝粉表面的扩散,进而影响了复合燃料的燃烧。此外,从点火延迟时间上看,样品D-20%的点火延迟时间出现显著增加,在实验过程中还出现了燃烧不完全,甚至难以点燃的情况。其原因可能是PVDF-OH表面导热率较低,过高的PVDF-OH含量使得复合燃料燃烧过程中热量耗散严重,难以自持燃烧。

复合燃料样品的燃烧热测试结果表明,纯Al受到表面氧化层的阻碍未能与氧气充分接触,燃烧热值仅为 $19140 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。PVDF-OH的添加显著增强了复合

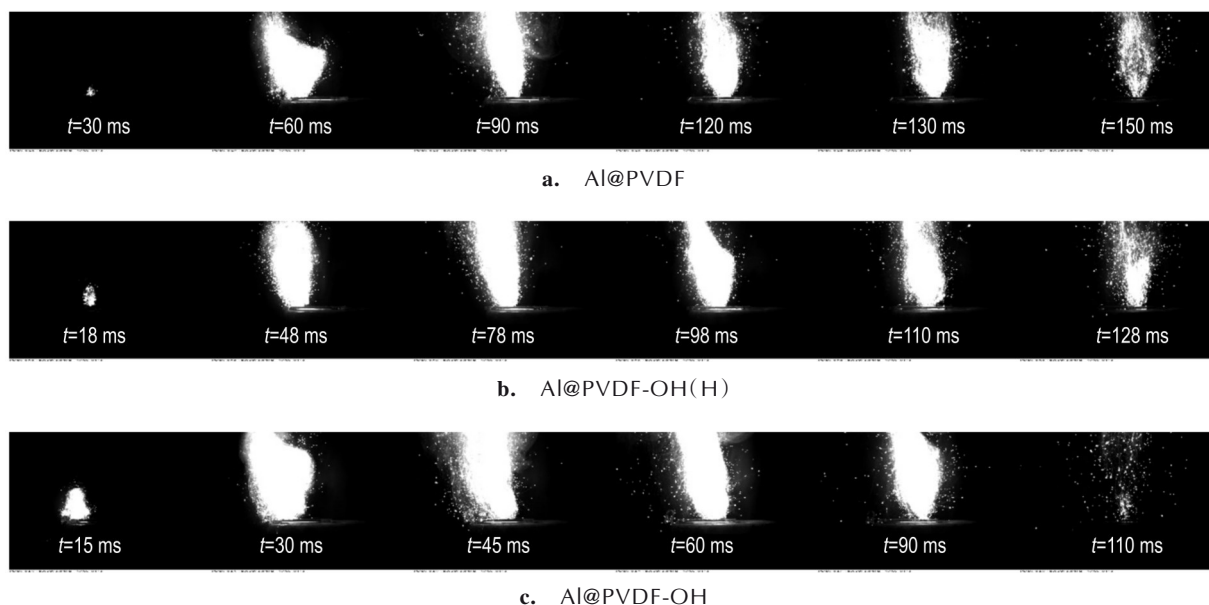


图7 3种复合燃料的燃烧过程高速图像

Fig.7 High speed photographs of combustion processes of three types of composite fuels

表 1 点火样品燃烧性能参数

Table 1 Summary of combustion performance parameters of ignition sample

samples	burning rate / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	maximum flame temperature / $^{\circ}\text{C}$	ignition delay time / ms
Al	195.7	1216.4	77
D-5%	198.4	1283.3	75
D-10%	202.2	1367.9	72
D-15%	225.7	1426.6	70
D-20%	200.8	1459.3	104

燃料的能量释放, PVDF-OH 含量为 5%、10%、15%、20% 的 Al@PVDF-OH 复合燃料燃烧热值分别达到了 20432, 22518, 24912, 24317 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这一方面是因为在燃烧过程中 Al 与 F 反应生成 AlF_3 ($56.10 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) 时释放的能量更高, 约为 Al_2O_3 ($30.98 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) 的两倍; 另一方面, 反应生成的 AlF_3 沸点较低, 有助于打破 Al 颗粒表面氧化层从而减少铝粉的团聚与反应物的残留, 提高 Al 反应活性^[19]。随着复合燃料中铝含量的下降, 当 PVDF-OH 含量超过 15% 时, 其燃烧热值开始减少。这是因为 PVDF-OH 缺少含能基团, 其燃烧热值远低于 Al 的燃烧热值。综合燃烧速率、点火延迟时间与燃烧热值三方面因素考虑, 复合燃料中 PVDF-OH 含量为 15% 时燃烧性能最佳。

2.3 基于 Al@PVDF-OH 复合燃料的固体推进剂性能研究

为进一步了解 Al@PVDF-OH 复合燃料在固体推进剂中的应用效果, 将复合固体推进剂中的 Al 组分替换为 Al@PVDF-OH、Al@PVDF 和 Al/PVDF-OH, 从静态释能特性、点火燃烧性能和团聚抑制效果三方面进行了对比研究。测得的燃速与燃烧热数据如表 2 所示。由表 2 可知, 与 T-0 样品相比, 添加 Al@PVDF 和 Al@PVDF-OH 复合燃料后的 T-1、T-2 药柱燃速分别提高了 49.49% 和 30.83%; 燃烧热值分别提高了 5.56% 和 7.63%。Al@PVDF-OH 复合燃料中 PVDF-OH 经改性处理后氟含量有所降低, 因而 T-1 样品的燃烧热值略低于 T-2 样品。添加机械混合物 Al/PVDF-OH 的 T-3 样品燃速提升幅度相对较小。其原因是 T-3 样品中 Al 与 PVDF-OH 没有充分接触, 导致燃烧速率和燃烧热值相对于 T-0 变化并不明显。

图 8 为 T-0 与 T-1 样品在氩气氛围下的 DSC 曲线。两种推进剂的 DSC 图像中都有明显的 AP 热分解的特征峰^[20]。以 T-1 为例, 256.4 $^{\circ}\text{C}$ 处的吸热峰为 AP 从正交晶型到立方晶型的晶型转变过程; 293.2 $^{\circ}\text{C}$ 和

表 2 固体推进剂燃烧性能一览

Table 2 Summary of combustion performance of solid propellants

samples	metal fuel	burning rate / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	combustion heat / $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
T-0	Al	1.281	13281
T-1	Al@PVDF-OH	1.915	14020
T-2	Al@PVDF	1.676	14295
T-3	Al/PVDF-OH	1.453	13752

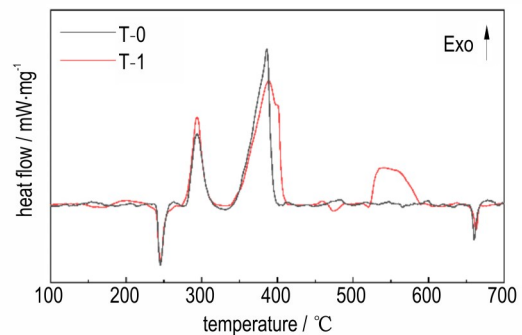


图 8 T-0 与 T-1 样品的 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of samples T-0 and T-1

389.1 $^{\circ}\text{C}$ 处的放热峰则是 AP 在晶型转变后的低温分解峰和高温分解峰, 推进剂中 HTPB 等组分也在这个过程中分解。在 662.2 $^{\circ}\text{C}$ 左右还观察到一个微弱的吸热峰, 这与铝粉的熔点相对应。除此之外, T-1 在 541.3 $^{\circ}\text{C}$ 处还有一个明显的放热峰^[21]。复合燃料在此时逐渐从 HTPB 基质中暴露出来, 表面的 PVDF-OH 分解产生的气态含氟物质与铝发生了化学反应, 释放出大量热量, 增强了复合固体推进剂的能量释放。

燃烧产物中的大颗粒凝聚相产物是发动机两相流损失的重要因素, 凝聚相燃烧产物中的粗端粒度指标 D_{90} 反映了大多数颗粒的尺寸极值, 是推进剂实际应用时关注的重要参数。推进剂燃烧产物粒径分布如图 9 所示。由图 9 可以看出, Al@PVDF、Al@PVDF-OH 复合燃料的添加有效改善了固体推进剂凝聚相燃烧产物的粒径分布, T-1、T-2 改性推进剂样品 D_{90} 参数相对 T-0 分别下降了 29.03% 和 22.30%, 二者凝聚相燃烧产物粒径基本在 60 μm 以下; 而 T-3 与 T-0 的凝聚相燃烧产物粒径差异较小, 这是因为 Al 与 PVDF-OH 在推进剂内没有均匀分散, 仅有少部分 PVDF-OH 与 Al 颗粒直接接触反应, 对推进剂中 Al 的团聚现象改善较弱。综上可知, Al@PVDF-OH 复合燃料对减小固体推进剂凝聚相燃烧产物尺寸的效果最佳。

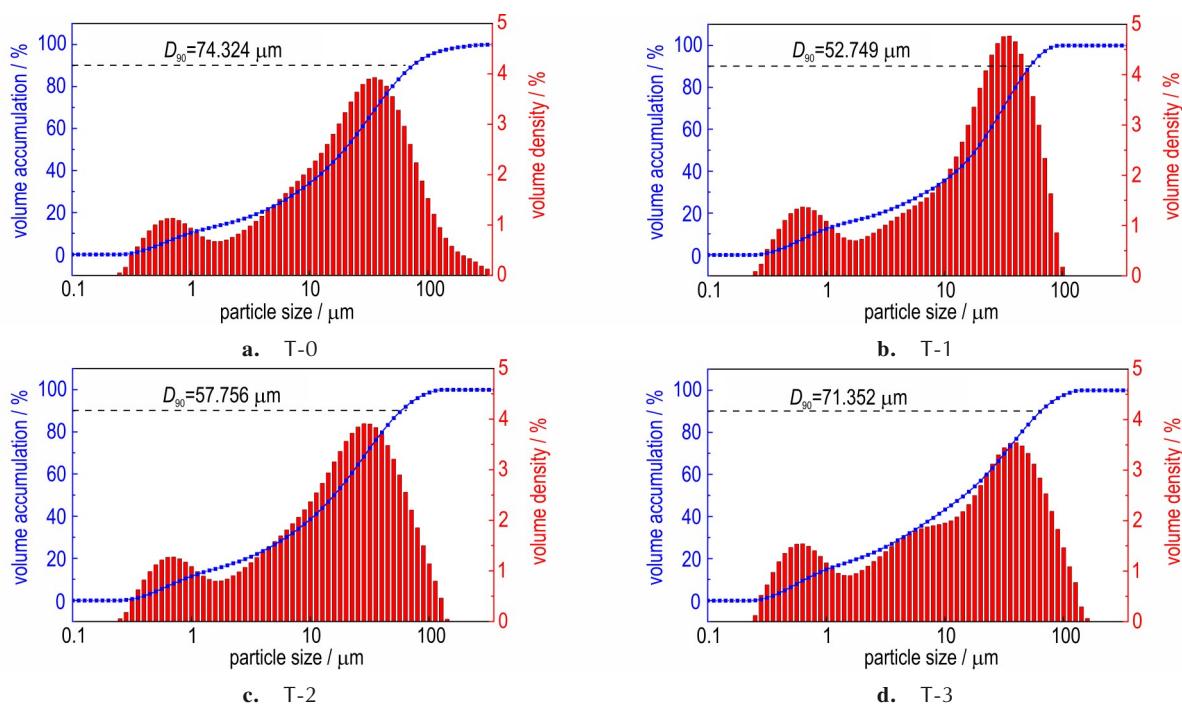


图9 推进剂燃烧产物粒径分布图像

Fig.9 Particle size distribution of propellant combustion products

3 结论

采用微波辅助的方式制备得到了羟基含量更高的PVDF-OH分子,大幅增强了PVDF-OH与铝粉表面的结合能力。在此基础上制备得到的Al@PVDF-OH复合燃料燃烧性能得到大幅改善,在固体推进剂中也有良好的应用效果。

(1)相比于直接加热方式,微波辅助方式碱处理改性效果更好,制备得到的PVDF-OH分子有着更高的羟基含量。综合考虑羟基含量、改性样品在极性溶剂中的溶解度等因素,确定PVDF-OH制备条件为240 W微波功率下加热1 min。

(2)利用溶剂/非溶剂法将PVDF-OH均匀包覆在铝粉表面,制备得到了Al@PVDF-OH复合燃料。结果表明,Al@PVDF-OH复合燃料中PVDF-OH含量为15%时燃烧性能最佳。与纯Al相比,其燃烧热值由 $19140 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $24912 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$;与AP混合后的燃烧测试结果表明,Al@PVDF-OH复合燃料燃烧性能相较于Al有明显改善,点火延迟时间由77 ms缩短至70 ms,燃速由 $195.7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高到 $225.7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(3)制备了基于Al@PVDF-OH复合燃料的固体推进剂,与铝基固体推进剂相比其燃烧性能有明显改善。推进剂燃速由 $1.281 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 提高到 $1.915 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,提高了49.49%;燃烧热值由 $13281 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至

$14020 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,提高了5.56%;粒径参数 D_{90} 由 $74.324 \mu\text{m}$ 降至 $52.749 \mu\text{m}$,凝聚相燃烧产物尺寸明显减小。

参考文献:

- [1] 廖雪钦,苑继飞,刘建忠,等.含铝固体推进剂铝团聚抑制方法研究进展[J].推进技术,2023,44(3):22-31.
LIAO Xue-qin, YUAN Ji-fei, Liu Jian-zhong, et al. Research progress on aluminum agglomeration inhibition methods for solid propellants containing aluminum [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2023, 44(3): 22-31.
- [2] OSBORNE D T, PANTOYA M L. Effect of Al particle size on the thermal degradation of Al/Teflon mixture [J]. *Combustion Science and Technology*, 2007, 179(8): 1467-1480.
- [3] WANG H, REHWOLD M, KLINE D J, et al. Comparison study of the ignition and combustion characteristics of directly-written Al/PVDF, Al/Viton and Al/THV composites [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 201: 181-186.
- [4] KE X, GUO S, ZHANG G, et al. Safe preparation, energetic performance and reaction mechanism of corrosion-resistant Al/PVDF nanocomposite films [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(36): 17713-17723.
- [5] CHEN S, TANG D Y, ZHANG X X, et al. Enhancing the combustion performance of metastable Al@AP/PVDF nanocomposites by doping with graphene oxide [J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 1019-1027.
- [6] HUANG S, PAN M, DENG S, et al. Modified micro-emulsion synthesis of highly dispersed Al/PVDF composites with enhanced combustion properties [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(5): 1801330.
- [7] 王靖岩,王义智,韩志伟.铝-氟聚合物反应性物质制备及研究进展 [J].含能材料,2021,29(1):78-86.
WANG Jing-yan, WANG Yi-zhi, HAN Zhi-wei. Preparation and research progress of aluminum fluoropolymer reactive substances [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng*

- Cailiao), 2021, 29(1): 78–86.
- [8] 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.
- [9] AO W, LIU P, LIU H, et al. Tuning the agglomeration and combustion characteristics of aluminized propellants via a new functionalized fluoropolymer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122987.
- [10] Al-Gharabli S, KUJAWSKI W, ARAFAT H A, et al. Tunable separation via chemical functionalization of polyvinylidene fluoride membranes using piranha reagent [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541: 567–579.
- [11] 宋高, 吴远昌, 何志康, 等. 微波强化聚偏氟乙烯碱处理改性的研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(3): 3.
SONG Gao, WU Yuan-chang, HE Zhi-kang, et al. Research on microwave enhanced alkaline treatment and modification of polyvinylidene fluoride[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(3): 3.
- [12] 徐童, 闻辉, 黄珏欣, 等. 酰胺类溶剂对聚偏氟乙烯耐碱腐蚀性的影响[J]. *塑料*, 2015, 44(6): 63–65+92.
XU Tong, WEN Hui, HUANG Jue-xin, et al. The effect of amide solvents on the alkali corrosion resistance of polyvinylidene fluoride[J]. *Plastics*, 2015, 44(6): 63–65+92.
- [13] MARSHALL J E, ZENOVA A, ROBERTS S, et al. On the solubility and stability of polyvinylidene fluoride [J]. *Polymers*, 2021, 13(9): 1354.
- [14] Al-Gharabli S, MAVUKKANDY M O, KUJAWA J, et al. Activation of PVDF membranes through facile hydroxylation of the polymeric dope [J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(22): 4219–4231.
- [15] ROSS G J, WATTS J F, HILL M P, et al. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment. The degradation mechanism[J]. *Polymer*, 2000, 41(5): 1685–1696.
- [16] PÉREZ-MATINEZ B T, ABOUDZADEH M A, SCHUBERT U S, et al. Microwave irradiation versus conventional heating assisted free-radical copolymerization in solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125761.
- [17] MULAMBA O, PANTOYA M L. Exothermic surface chemistry on aluminum particles promoting reactivity [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 315: 90–94.
- [18] 闫涛, 任慧, 马爱娥, 等. 氟橡胶包覆层对纳米铝粉性能的影响研究[J]. *兵工学报*, 2019, 40(8): 7.
YAN Tao, REN Hui, MA Ai-e, et al. A study on the effect of fluororubber coating on the properties of nano aluminum powder [J]. *Acta Armamentarii*, 2019, 40(8): 7.
- [19] NANDAGOPAL S, MEHILAL M, TAPASWI M A, et al. Effect of coating of ammonium perchlorate with fluorocarbon on ballistic and sensitivity properties of AP/Al/HTPB propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(6): 526–531.
- [20] 常志鹏. 纳米铝/氟聚物的制备及其在固体推进剂中的应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2022.
CHANG Zhi-peng. Preparation of nano aluminum/fluoropolymer and its application in solid propellants[D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2022.
- [21] YUAN J, LIU J, ZHOU Y, et al. Thermal decomposition and combustion characteristics of Al/AP/HTPB propellant [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143(6): 3935–3944.

Preparation and Combustion Performance of Microwave Assisted Al@PVDF-OH Composite Fuel

ZHU Kai-tian¹, ZHU Quan¹, HE Wei², GUO Yan-li³

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Key Laboratory of Advanced Spatial Mechanism and Intelligent Spacecraft, Ministry of Education, School of Aeronautics and Astronautics, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract: Fluoropolymers such as polyvinylidene fluoride (PVDF) can effectively inhibit the agglomeration of aluminum powder and enhance its reactivity. However, the affinity between fluorinated polymers and the surface of Al particles covered by alumina is poor, and the inhibitory effect of fluorinated polymers directly coating the Al surface on Al aggregation is not ideal. In this study, a microwave-enhanced reaction method was used to obtain hydroxylated modified PVDF-OH. PVDF-OH was coated on the surface of aluminum powder by solvent/non-solvent method for preparation Al@PVDF-OH. Subsequently, the prepared Al@PVDF-OH composite fuel is used to prepare composite solid propellants. The molecular structure and elemental composition of PVDF-OH were studied using infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Using equipment such as scanning electron microscope, differential scanning calorimeter, high-speed camera, and oxygen bomb calorimeter study the microstructure composition and combustion performance of Al@PVDF-OH composite fuels. The results showed that the PVDF-OH prepared by microwave-assisted preparation had a higher hydroxyl content, and the optimal treatment condition was 1 minute at a microwave power of 240 W. The combustion performance of Al@PVDF-OH composite fuel was superior to that of Al@PVDF composite fuel coated with unmodified PVDF and Al@PVDF-OH(H) composite fuel coated with heat-modified PVDF-OH(H). The optimal PVDF-OH content was found to be 15%. Compared to pure aluminum, the combustion heat value of Al@PVDF-OH composite fuel with 15% PVDF-OH increased from 19140 kJ·kg⁻¹ to 24912 kJ·kg⁻¹. Combustion tests mixed with ammonium perchlorate (AP) showed that the ignition delay time of Al@PVDF-OH composite fuel shortened from 77 ms to 70 ms, and the burning rate increased from 195.7 mm·s⁻¹ to 225.7 mm·s⁻¹ compared to pure aluminum. Compared to aluminum-based solid propellants, solid propellants based on Al@PVDF-OH composite fuel exhibited an increase in combustion heat value from 13281 kJ·kg⁻¹ to 14020 kJ·kg⁻¹, an increase in burning rate from 1.281 mm·s⁻¹ to 1.915 mm·s⁻¹, and a reduction in the particle size D_{90} of condensed phase combustion products from 74.324 μm to 52.749 μm.

Key words: polyvinylidene fluoride (PVDF); aluminum powder; microwave assisted; solid propellant; combustion performance; composite fuel

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024113

Grant support: Opening fund of State Key Laboratory of Solid Propulsion

(责编: 姜梅)