

文章编号:1006-9941(2020)08-0759-07

含不同燃速催化剂的NC/GAP复合球形药的制备与热分解性能

羿庄城¹,柴宽¹,吴艳光¹,占煜¹,刘爱传²,王文俊³

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205; 2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030051; 3. 中国汽车工业工程有限公司, 天津 300113)

摘要: 为了改善燃速催化剂在固体推进剂药柱中的分散均匀性,提高其催化效率,采取内溶法分别制备了含燃速催化剂 Fe_2O_3 、 CuO 、CNTs以及 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 的硝化纤维素/聚叠氮缩水甘油醚复合球形药,并对其形貌、粒径、塑化性能、热分解性能等进行了测试与分析。结果表明,采取内溶法工艺制备的含燃速催化剂NC/GAP复合球形药,圆球化程度高,流散性好,球形药颗粒粒径可控;燃速催化剂以物理共混的方式引入NC/GAP复合球形药,对NC和GAP的分子结构未产生影响。另外,燃速催化剂的加入促进了NC/GAP球形药的热分解。含 Fe_2O_3 、 CuO 、CNTs以及 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 的复合球形药比纯NC/GAP球形药的起始热分解温度分别降低12.15、15.38、15.42℃和13.97℃,其中 CuO 和CNTs的催化效果较明显。

关键词: 复合球形药;硝化纤维素(NC);聚叠氮缩水甘油醚(GAP);燃速催化剂;热分解

中图分类号:TJ55;TQ560.1

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019213

1 引言

高能、安全、优异的高低温力学性能、稳定可控的燃速以及简单的制备工艺,是固体推进剂研究者们追求的目标。硝化纤维素(NC),是改性双基推进剂黏合剂体系的主要成份^[1-3]。松散状的NC无法满足配浆浇筑固体推进剂制备工艺的要求,于是出现了NC单基球形药和NC/硝化甘油(NG)双基球形药。NC单基球形药的塑化性能差,NC/NG双基球形药中的NG热稳定性较低、感度较高,对固体推进剂的制备工艺、力学性能和安全性能不利^[4-7]。

为了满足武器系统的技术要求,研究者们对固体推进剂的能量性能、力学性能以及制备工艺进行了大量探索。为了同时提高能量性能和力学性能,将含能聚合物作为黏合剂或者增塑剂引入推进剂组分是一种

较好的方法。如Zhao^[8]将含能聚合物Bu-NENA引入固体推进剂黏合剂体系中能使NC基固体推进剂的摩擦感度从94%降低至18%。同时,Qi^[9]发现,Bu-NENA对NC的塑化性能比NG好。

聚叠氮缩水甘油醚(GAP)具有感度低、含氮量高、密度大、燃气清洁以及力学性能好等优点^[10-11],其作为含能黏合剂引入固体推进剂中的研究已有许多报道。德国研制的GAP/六硝基六氮杂异伍兹烷/高硫酸铵少烟推进剂性能可满足主动制导战术导弹的性能要求: $I_{sp}=2500\text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$, $I_p=4.4\sim 4.5\text{ MN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3[12-13]}$ 。Schoyer等^[14]研究了GAP/HNF/Al推进剂,结果表明,该推进剂的特征燃速 C^* 比现有最好的HTPB/AP/Al复合推进剂提高了3.5%~9.3%。Sun和Li^[15]研究表明,GAP的起始分解温度(198℃)低于NG,前者替代后者用于推进剂配方,能有效的提高固体推进剂整体的热稳定性能。可见,用GAP替代NG用于推进剂配方具有重要的应用价值。但为了改善塑化性能,将GAP($M_n=3000\sim 4000$)作为一种含能增塑剂引入NC球形药中的研究报道较少。

基于上述背景,本课题组前期进行了部分研究,制备出了GAP改性NC复合球形药,并对其制备工艺、塑化性能以及热分解性能等进行了初步探索^[16-18]。推

收稿日期:2019-07-29;修回日期:2020-03-07

网络出版日期:2020-03-13

基金项目:国家自然科学基金资助(51603156)

作者简介:羿庄城(1995-),男,硕士研究生,主要从事功能高分子材料的研究。e-mail:18086432411@163.com

通信联系人:吴艳光(1983-),男,副教授,主要从事功能高分子材料和固体推进剂的性能研究。e-mail:wygddxyz@163.com

引用本文:羿庄城,柴宽,吴艳光,等.含不同燃速催化剂的NC/GAP复合球形药的制备与热分解性能[J].含能材料,2020,28(8):759-765.

Yi Zhuang-cheng, CHAI Kuan, WU Yan-guang, et al. Preparation and Thermal Decomposition Properties of NC/GAP Composite Spherical Powders Containing Different Burning Rate Catalysts[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(8):759-765.

进剂药柱中, 燃速催化剂含量的高低及其分布的均匀性会严重影响其应用效果^[19], 因此, 改善燃速催化剂在药柱中的分散性是提高其催化效率的有效途径。本研究将氧化铜、氧化亚铁、亚铬酸铜以及碳纳米管几种物质引入至 NC 复合球形药组分中, 制得相应的改性球形药试样, 并对其进行 SEM、粒径大小及分布、XRD、TG/DSC 等测试研究。

2 实验

2.1 原料

聚叠氮缩水甘油醚 (GAP), $M_n=3380$, 羟值 $0.646 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 含氮量 41.80%, 中国航天科技集团第四研究院 42 所, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 3 h; 硝化纤维素 (NC), D 级棉, 含氮量 12.0%, 山西兴安化学工业有限公司; 明胶, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 多壁碳纳米管: 粒度 $\geq 5 \mu\text{m}$, 含量 $>97\%$, 深圳纳米港有限公司; 无水硫酸钠 (Na_2SO_4), 化学纯, 北京化工厂; 以及分析纯原料: 乙酸乙酯, 上海泰坦科技股份有限公司; 氧化铜 (CuO), 99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司; 三氧化二铁 (Fe_2O_3), 99%, 上海阿拉丁生化科技有限公司; 亚铬酸铜 ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$), 上海笛柏化学品技术有限公司。

2.2 实验过程

在机械搅拌及不断升温条件下, 将吸收好 GAP 的 NC 分散在蒸馏水中, 升至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 缓慢滴加溶剂。当体系中药料被溶解成溶胶相时, 加入定量的燃速催化剂继续搅拌。溶胶在水相中借助搅拌作用被分散成小液滴, 经过保护胶的稳定, 90 min 后再对其进行预蒸溶、脱水、再次蒸溶、洗涤后处理以及烘干等工艺过程制得含不同燃速催化剂 NC/GAP 复合球形药产品。其具体工艺过程及 4 种燃速催化剂 SEM 照片分别如图 1 和图 2 所示。

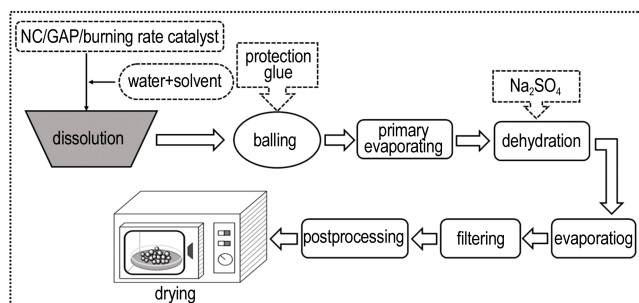


图 1 含不同燃速催化剂 NC/GAP 复合球形药的制备工艺流程图

Fig.1 Preparation process of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts

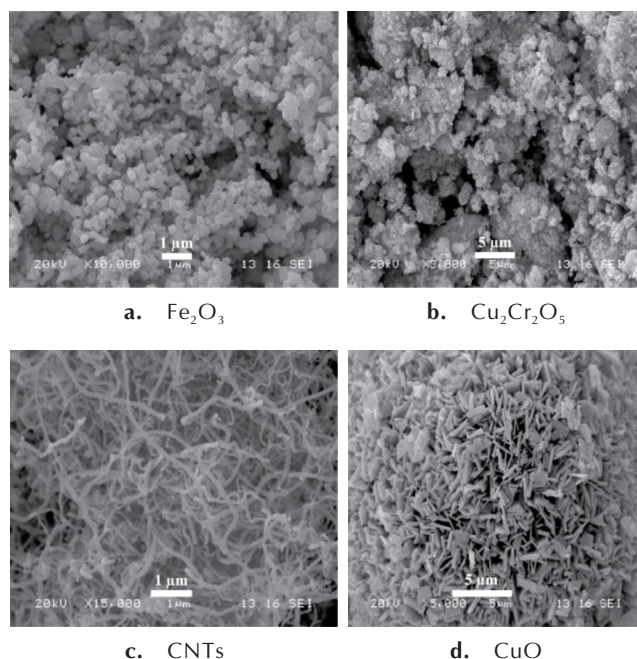


图 2 不同燃速催化剂的 SEM 图

Fig.2 SEM images of different burning rate catalysts

2.3 实验仪器及测试条件

美国 Nicolet 8700 FTIR 型红外光谱仪, 溴化钾压片, 扫描 32 次, 图谱分辨率 4 cm^{-1} ; 日立 S4800 型扫描电子显微镜, 二次电子图像分辨率 50 nm , 加速电压 $490 \text{ V} \sim 30 \text{ kV}$; D8Focus X-射线衍射仪, 德国 Bruker 光谱仪器公司, 工作压力 40 kV , 工作电流 100 mA , Cu 靶 (K_α 射线), Ni 滤波, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$; TGA/DSC1SF/417-2 型热重分析仪, 瑞士 Mettler-toledo 公司, 试样量为 1 mg , 升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 保护, 流速为 $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 英国马尔文 2000 型号激光粒度分布仪, 由水为分散介质的湿法进行测试。瑞士 Mettler-toledo 公司的 DSC/500/578 型差示扫描量热仪。升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛, 流速为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 形貌表征与分析

在前期的研究^[16-17]基础上, 本研究采取内溶法, 在 GAP 质量分数为 20.0% 的改性 NC 单基球形药中加入质量分数均为 1.0% 的 Fe_2O_3 , CuO, CNTs 和 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 燃速催化剂, 制得相应的复合球形药。利用 SEM 和 EDS 对其微观形貌及微球表面元素进行了观察和检测, 结果分别如图 3 和图 4 所示。

图 3 显示, 含不同种类燃速催化剂的 NC/GAP 复合球形药微观形貌未显示出较大的区别, 均呈现出圆

球化程度高,颗粒间不存在相互粘结的现象,各种球形药流散性均较好,这初步表明采取内容法工艺成功的制备品质较好的复合球形药。此外,图4中EDS曲线表明,不含燃速催化剂的微球表面主要是C和O元素。而含上述燃速催化剂的微球表面均明显检测到了Fe和Cu元素的存在,这在一定程度上可说明燃速催化剂均较好地分散在各复合微球里面。

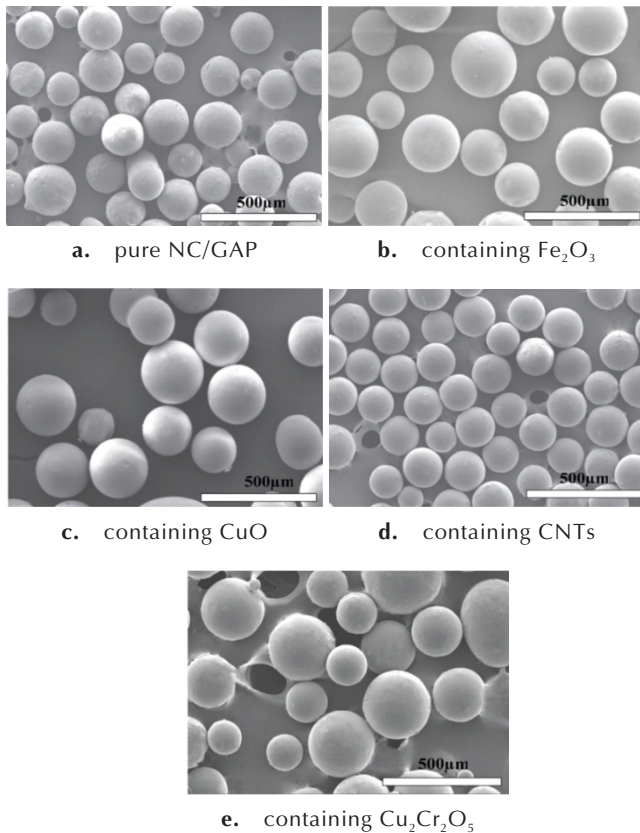


图3 含不同燃速催化剂NC/GAP复合球形药微观形貌

Fig.3 Microstructure of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts

3.2 粒径分布

为了考察制备工艺对复合球形药粒径的可控性及其稳定性的影响,对所制得的含不同燃速催化剂NC/GAP复合球形药进行了粒径分布测试,结果如图5所示。

图5显示,含不同种类燃速催化剂NC/GAP复合球形药粒径均呈现出正态单峰分布规律,表明该制备工艺能较好地控制NC/GAP复合球形药的粒径大小及分布,且稳定性也较好。另外,图5还显示,在同一制备工艺条件下,含不同种类燃速催化剂的NC/GAP复合球形药颗粒的中位粒径(d_{50})存在一定差别。其原因可能是燃速催化剂 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、CuO和 Fe_2O_3 为表面活性物质,在成球阶段,它们的存在会降低溶胶小液

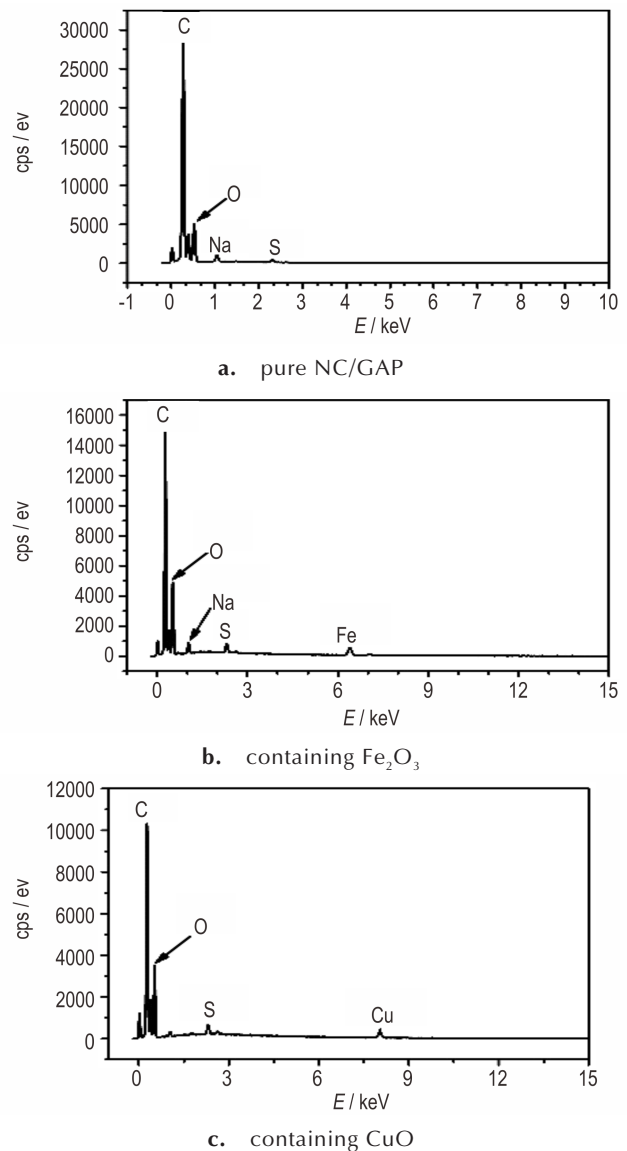


图4 含不同燃速催化剂NC/GAP复合球形药EDS曲线

Fig.4 The EDS curves of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts

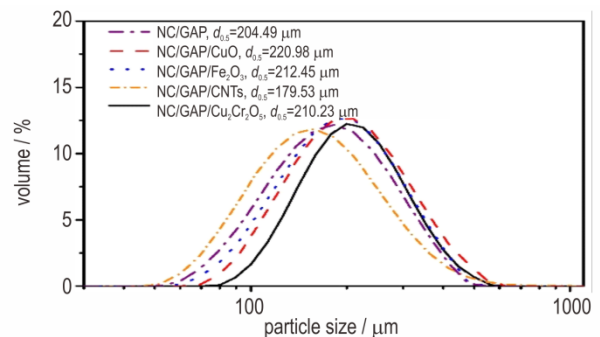


图5 含不同燃速催化剂NC/GAP复合球形药颗粒的粒径分布曲线

Fig.5 The particle size distribution curves of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts

滴的表面张力,从而使含上述燃速催化剂的小液滴的粒径略微增大,即相应复合球形药锥形颗粒的粒径偏大,最终导致其中位粒径存在差别。

3.3 结构表征与分析

3.3.1 FTIR 分析

对制备的含不同种类燃速催化剂 NC/GAP 复合球形药进行 FTIR 表征,结果如图 6 所示。

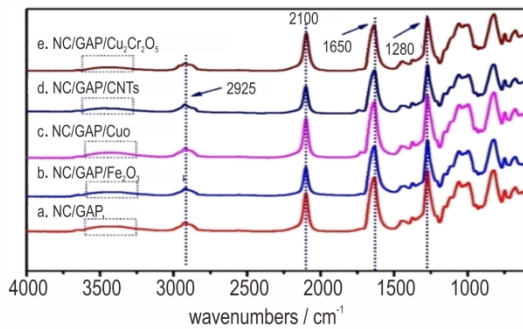


图 6 含不同燃速催化剂 NC/GAP 复合球形药颗粒的 FTIR 曲线
Fig.6 FTIR curves of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts

由图 6 可知,在含不同种类燃速催化剂 NC/GAP 复合球形药的红外谱图中,各曲线的出峰位置基本一致。于 3500 cm^{-1} 附近均有一较宽特征吸收峰出现,其主要对应于 GAP 组份的端—OH 基特征吸收峰。各曲线中,于 2100 cm^{-1} 处均出现有明显的一 N_3 基团特征吸收峰, 1650 cm^{-1} 和 1280 cm^{-1} 分别对应于 NC 中— NO_2 不对称和对称伸缩振动吸收峰。另外,于 1161.5 cm^{-1} 和 1067 cm^{-1} 处分别出现了 NC 中氧桥和 C—O 的伸缩振动吸收峰。上述结果表明,含不同种类燃速催化剂 NC/GAP 复合球形药中均存在 GAP 与 NC 的特征吸收峰,即 GAP 有效地复合到了 NC 基球形药中。此外,上述几种燃速催化剂对 NC/GAP 复合球形药的红外谱图不存在影响,即分子结构没有发生改变,燃速催化剂是以一种物理共混的形式复合至 NC/GAP 球形药中。

3.3.2 XRD 分析

GAP 对半结晶态的 NC 具有增塑作用,可破坏 NC 结晶区域分子链段的有序排列结构,降低 NC 的结晶性能。另外,燃速催化剂基本均为晶体结构,通过 XRD 测试可进一步验证不同燃速催化剂是否能有效复合进 NC/GAP 球形药中,结果如图 7 所示。

由图 7 可知,由于不同球形药中主要成份均为 NC 聚合物,图 7 中各曲线于 $2\theta=21.2^\circ$ 附近均出现了一个较宽的弥散衍射峰。在曲线 1 中,除了上述弥散衍射

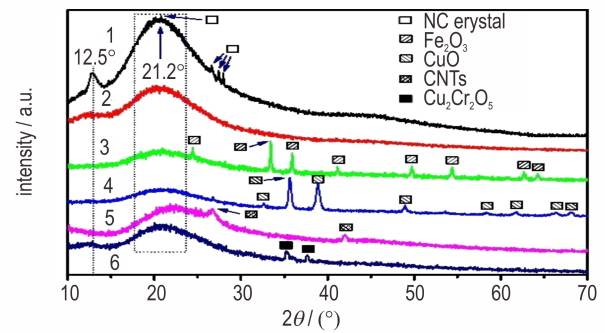


图 7 含不同燃速催化剂 NC/GAP 复合球形药 XRD 曲线

Fig.7 The XRD curves of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts (1. pure NC powders, 2. pure NC/GAP powders, 3. containing Fe_2O_3 , 4. containing CuO , 5. containing CNTs, 6. containing $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$)

峰之外,于 $2\theta=12.5^\circ, 26.6^\circ, 27.5^\circ$ 和 27.9° 处还存在有比较尖锐的特征峰,这表明纯 NC 球形药中存在有明显的结晶成分,而经过 GAP 增塑的 NC/GAP 球形药的 XRD 曲线 2 中不存在有尖锐的衍射峰。另外,在曲线 3 中,于 $2\theta=24.1^\circ, 33.1^\circ, 35.6^\circ, 40.8^\circ, 49.4^\circ, 54.0^\circ, 62.4^\circ, 63.9^\circ$ 处出现了 Fe_2O_3 的特征衍射峰;在曲线 4 中,于 $2\theta=32.5^\circ, 35.6^\circ, 38.9^\circ, 48.8^\circ, 58.3^\circ, 61.6^\circ, 66.3^\circ, 68.9^\circ$ 处出现了 CuO 的特征衍射峰;在曲线 5 中,于 $2\theta=26.7^\circ, 41.9^\circ$ 处出现了 CNTs 的特征衍射峰;以及在曲线 6 中,于 $2\theta=35.2^\circ, 37.8^\circ$ 处出现了 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 的特征衍射峰。上述研究表明,不同的燃速催化剂被成功地复合进了 NC/GAP 球形药。

3.4 热性能表征与分析

3.4.1 TG 分析

为了研究不同燃速催化剂对 NC/GAP 复合球形药热分解性能的影响,对纯 NC 和 NC/GAP 球形药以及含不同燃速催化剂 NC/GAP 复合球形药进行了 TG 表征,结果如图 8 所示。

由图 8a 可知,纯 NC 球形药的热分解过程主要为 O— NO_2 基团断裂生成 NO_2 ,并于 $209.40\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大分解速率。纯 NC/GAP 球形药的热分解过程依次为 NC 中硝酸酯 O— NO_2 键断裂分解、GAP 中— N_3 基团的热分解以及 GAP 和 NC 骨架的热分解。图 8c 显示,含有质量分数为 1% 燃速催化剂的 4 种 NC/GAP 复合球形药的热分解均只呈现出一个过程,其原因是燃速催化剂的引入促进了球形药整体的热分解速率,使得热失重曲线出现急剧下降的走势。为此,本研究取质量损失为 5% 时的温度为起始分解温度 $T_{5\%}$,对比该值进行评价不同燃速催化剂的催化效率。从图 8 可

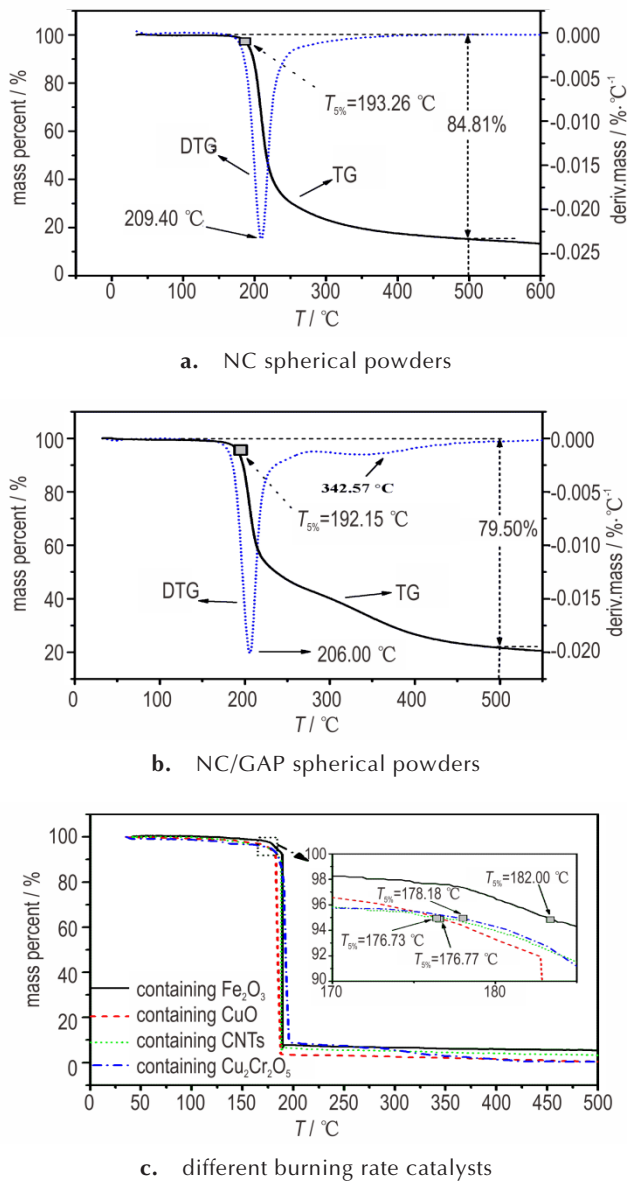


图8 含不同燃速催化剂NC/GAP复合球形药的TG曲线
Fig.8 The TG curves of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts

知,含 Fe_2O_3 、 CuO 、 CNTs 以及 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 的复合球形药比纯NC/GAP球形药的 $T_{5\%}$ 分别提前了10.15, 15.38, 15.42 $^\circ\text{C}$ 和13.97 $^\circ\text{C}$ 。上述结果表明, CuO 和 CNTs 对NC/GAP球形药的热分解催化效果较明显。其原因可能是每个 CuO 小颗粒是由不同片状结晶聚集一起形成的(见图2),即 CuO 颗粒的比表面积较大,以及 CuO 晶体的位错结构使得其对球形药的热分解催化效果更明显^[20];此外,复合球形药在发生热分解时, Cu 离子配位到GAP的叠氮基团中,也促进了NC/GAP体系的热分解。而碳纳米管比表面积大以及具有较好的

热导率,有利于提高其热分解催化效果。

3.4.2 DSC分析

为了进一步研究不同燃速催化剂对NC/GAP复合球形药热分解性能的影响,对不同试样进行了差示扫描量热(DSC)测试,结果如图9所示。

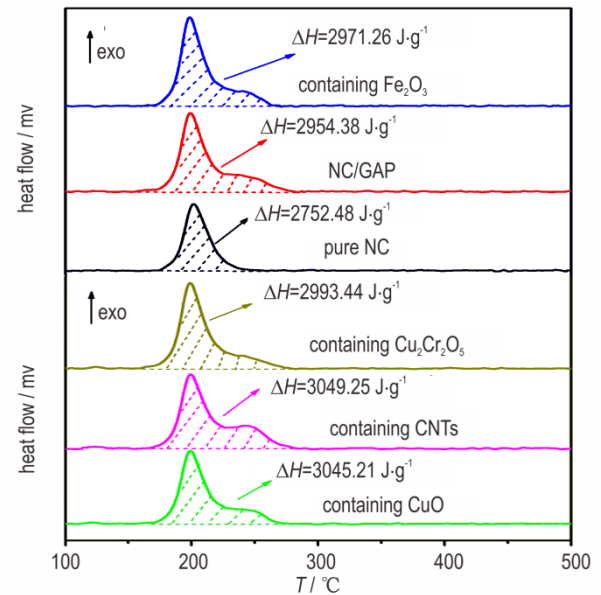


图9 含不同燃速催化剂NC/GAP复合球形药的DSC曲线
Fig.9 DSC curves of NC/GAP composite spherical powders containing different burning rate catalysts

图9显示,纯NC球形药存在一个明显的DSC放热峰,该过程为NC中 $\text{O}-\text{NO}_2$ 键断裂生成 NO_2 的放热分解过程,其放热量为 $2752.48 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而其他几种复合球形药的DSC曲线均存在有一个尖锐明显的放热峰及其右侧的一个肩峰,这分别是NC中 $\text{O}-\text{NO}_2$ 键断裂生成 NO_2 的放热峰和GAP分子链中 $\text{RCH}_2\text{N}-\text{N}_2$ 叠氮键断裂所形成的放热峰。纯NC/GAP球形药的放热量为 $2954.38 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,该值比纯NC球形药的放热量高出 $201.9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,其原因可能是NC中 $\text{O}-\text{NO}_2$ 键的断裂所产生的热量以及分解所生成的氮氧化物对GAP中的一 N_3 基团以及后续分子主链的热分解断裂起到一定的加速促进作用,使体系热分解更完全,从而放出的热量更多。另外,含燃速催化剂 Fe_2O_3 、 CuO 、 CNTs 和 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 的NC/GAP复合球形药的放热量分别为 2971.26 , 3045.21 , $3049.25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2993.44 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,比纯NC/GAP球形药的放热量分别高出 16.88 , 90.83 , $94.87 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $39.06 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这表明,燃速催化剂的加入促进了NC/GAP球形药的热分解,提高了放热量。

4 结论

(1) 含不同种类燃速催化剂的NC/GAP复合球形药的颗粒均匀,圆球化程度高,颗粒间基本不存在粘结现象,流散性较好。制备工艺对球形药粒径大小及其分布具有较好的可控性,各复合球形药均呈现出正态单峰分布规律。

(2) 含不同种类燃速催化剂的NC/GAP复合球形药中均存在有NC与GAP的结构特征峰,燃速催化剂的引入对其基团结构不存在有改变燃速催化剂被成功的复合进了NC/GAP球形药中,各NC/GAP复合球形药中均出现了相应燃速催化剂的特征衍射峰。

(3) 燃速催化剂的引入促进了NC/GAP复合球形药的热分解。含 Fe_2O_3 、 CuO 、CNTs以及 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 的球形药比纯NC/GAP球形药的 $T_{5\%}$ 分别提前12.15, 15.38, 15.42 $^\circ\text{C}$ 和13.97 $^\circ\text{C}$,其中 CuO 和CNTs的催化效果更明显。

(4) 含燃速催化剂 Fe_2O_3 、 CuO 、CNTs和 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 的NC/GAP复合球形药的放热量分别为2971.26, 3045.21, 3049.25 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和2993.44 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,比纯NC/GAP球形药的放热量分别高出16.88, 90.83, 94.87 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和39.06 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。燃速催化剂的加入促进了NC/GAP球形药的热分解,提高了其放热量。

参考文献:

- [1] Yi J H, Zhao F Q, Wang B Z, et al. Thermal behaviors, non-isothermal decomposition reaction kinetics, thermal safety and burning rates of BTATz-CMDB propellant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 432-439.
- [2] Xing X L, Zhao F Q, Ma S N, et al. Thermal decomposition behavior, kinetics, and thermal hazard evaluation of CMDB propellant containing CL-20 by microcalorimetry [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 110(3): 1451-1455.
- [3] Wu Y G, Luo Y J, Ge Z. Properties and application of a novel type of glycidyl azide polymer (GAP)-modified nitrocellulose powders [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40: 67-73.
- [4] Damse R S, Singh A. Studies on the high-energy gun propellant formulations based on 1, 5-diazido-3-nitrazapentane [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2-3): 1699-1702.
- [5] Roos B D, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 82. Correlations of gaseous products with the composition of aliphatic nitrate esters [J]. *Combustion and Flame*, 2002, 128: 181-190.
- [6] Li M M, Wang G X, Guo X D, et al. Theoretical studies on the structures, thermodynamic properties, detonation properties, and pyrolysis mechanisms of four trinitrate esters [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2009, 900(1-3): 90-95.
- [7] Rao P C K, Sikder A K, Kulkarni M A, et al. Studies on Butyl Nitroxyethylnitramine (Bu-NENA): Synthesis, characterization and propellant evaluations [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29: 93-98.
- [8] Zhao B B, Xia M, Huang J Q, et al. Characterization of Bu-NENA/NC low sensitive double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25: 794-798.
- [9] Qi X F, Li H Y, Zhao Y, et al. Comparison of the structural and physical properties of nitrocellulose plasticized by n-butyl-n-(2-nitroxy-ethyl) nitramine and nitroglycerin: Computational Simulation and Experimental Studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 303-310.
- [10] Tang C J, Lee Y J, Litzinger T A. Simultaneous temperature and species measurements of the glycidyl azide polymer (GAP) propellant during laser-induced decomposition [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 117: 244-256.
- [11] Frankel M B, Grant L R, Flanagan J E. Historical development of glycidyl azide polymer [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1992, 8(3): 560-563.
- [12] 张海燕. 改性双基低特征信号推进剂研究进展 [J]. *固体火箭技术*, 2000, 23(2): 36-43.
- [12] ZHANG Hai-yan. Advances in low signature signal CMDB propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(2): 36-43.
- [13] Eisele S. About the burning behaviour and other properties of smoke reduced composite propellants based on AP/CL-20/GAP. the proceeding of 32nd ICT [C]//Karlsruhe, Germany, 2001: 149.
- [14] Schoyer H F R, Schnorhk A J. First Experimental Results of an HNF/Al/GAP Solid Rocket Propellant [R]. Seattle, AIAA-97-3131, 1997.
- [15] Sun Y L, Li S F. The effect of nitrate esters on the thermal decomposition mechanism of GAP [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008(154): 112-117.
- [16] Wu Y G, Yi Z C, Luo Y J, et al. Fabrication and properties of glycidyl azide polymer-modified nitrocellulose spherical powders [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(3): 1555-1562.
- [17] Wu Y G, Ge Z, Luo Y J. Properties and application of a novel type of glycidyl azide polymer modified double-base spherical powders [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(1): 107-115.
- [18] Zhao B B, Zhang T F, Ge Z, et al. Fabrication and thermal decomposition of glycidyl azide polymer modified nitrocellulose double propellants [J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(4): 472-477.
- [19] Yan Q L, Zhao F Q, Kenneth K K, et al. Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 57: 75-136.
- [20] Xu Y, Chen D, Jiao X, et al. CuO microflowers composed of nanosheets: synthesis, characterization, and formation mechanism [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42: 1723-1731.

Preparation and Thermal Decomposition Properties of NC/GAP Composite Spherical Powders Containing Different Burning Rate Catalysts

YI Zhuang-cheng¹, CHAI Kuan¹, WU Yan-guang¹, ZHAN Yu¹, LIU Ai-zhuan², WANG Wen-jun³

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Shan'xi North Chemical Industrial Limited Company, Taiyuan 030051, China; 3. Automotive Engineering Corporation, Tianjin 300113, China)

Abstract: In order to improve the dispersion uniformity and catalytic efficiency of burning rate catalysts in solid propellant grain, NC/GAP composite spherical powders containing burning rate catalysts Fe_2O_3 , CuO , CNTs and $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ were prepared by internal dissolution method and their related physicochemical properties were tested and analyzed. The results show that the NC/GAP composite spherical powders containing the above burning rate catalyst have been successfully prepared by the internal dissolution process, the spherification degree is high, the dispersibility is good and the particle size of spherical powders is controllable. The burning rate catalysts are compounded into NC/GAP composite spherical powders by physical blending, which has no effect on the molecular structure of NC and GAP. In addition, the introduction of burning rate catalysts accelerates the thermal decomposition of NC/GAP spherical powders. The initial thermal decomposition temperatures of composite spherical powders containing Fe_2O_3 , CuO , CNTs and $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ were 10.15, 15.38, 15.42 °C and 13.97 °C earlier than that of pure NC/GAP spherical powders, respectively. It indicated that CuO and CNTs had obvious catalytic effect.

Key words: composite spherical powders; nitrocellulose; glycidyl azide polymer; burning rate catalyst; thermal decomposition

CLC number: TJ55; TQ560.1

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019213

(责编:高毅)