

文章编号: 1006-9941(2016)11-1102-06

几种常用燃速催化剂对 GAP 基 ETPE 热分解的影响

李鑫¹, 葛震¹, 李强², 李铎², 左英英², 闫斌², 罗运军¹

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030051)

摘要: 采用热重(TG)和差示扫描量热法(DSC)研究了三氧化二铁(Fe_2O_3)、氧化铜(CuO)、亚铬酸铜($\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$)、碳酸铅(PbCO_3)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)铅盐(NP)、柠檬酸铅($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Pb}$)、炭黑(CB)对聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基含能热塑性聚氨酯弹性体(ETPE)热分解性能的影响。结果表明: 几种燃速催化剂主要对 GAP 基 ETPE 中叠氮基团热分解产生较大影响。其中, CuO 和 $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 使 GAP 基 ETPE 中叠氮基团分解峰温分别提前了 21.9, 13.6 °C, Fe_2O_3 、 PbCO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Pb}$ 、NP 和 CB 使 GAP 基 ETPE 中叠氮基团分解峰温分别滞后了 1.7, 2.6, 1.6, 1.0, 1.1 °C; CuO、 $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Pb}$ 、CB 使 GAP 基 ETPE 中叠氮基团表观分解热分别增加 75.5, 84, 43.4, 103.1 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, Fe_2O_3 、 PbCO_3 和 NP 使 GAP 基 ETPE 中叠氮基团表观分解热分别降低 137.9, 58.8, 47.3 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。综合比较认为, CuO 和 $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 使 GAP 基 ETPE 中叠氮基团分解峰温提前, 表观分解热增加, 是催化 GAP 基 ETPE 热分解理想的燃速催化剂。

关键词: 含能粘合剂; 含能热塑性聚氨酯弹性体(ETPE); 燃速催化剂; 热分解

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.013

1 引言

含能热塑性弹性体(ETPE)作为固体推进剂粘合剂,可赋予推进剂高能量、钝感、低特征信号和可回收等优点^[1-3]。含能热塑性弹性体是指含有硝酸酯基($-\text{ONO}_2$)、硝基($-\text{NO}_2$)、硝胺基($-\text{NNO}_2$)、叠氮基($-\text{N}_3$)、二氟胺基($-\text{NF}_2$)等含能基团的热塑性弹性体^[4]。其中叠氮类含能热塑性弹性体具有放热量大、分解时不需要耗氧、与硝胺类炸药具有良好的相容性等优点得到了人们广泛关注,其中以聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基 ETPE 为代表。GAP 基 ETPE 为软-硬段结构,软段部分或全部由 GAP 构成,赋予 ETPE 高能量进而提高 GAP 基 ETPE 推进剂燃速;硬段由氨基甲酸酯链段构成,赋予 ETPE 高拉伸强度和高弹性模量,为此基于 GAP 基 ETPE 粘合剂的固体推进剂已成为热塑性弹性体推进剂的研究热点^[5]。

固体推进剂燃烧性能调节是其应用的关键技术之一,为使 GAP 基 ETPE 推进剂高速、稳定燃烧,添加燃

速催化剂是最简单有效的方法。研究表明燃速催化剂能够有效提高推进剂燃速主要是其对粘合剂和氧化剂的热分解产生正催化作用^[6-8]。目前推进剂中主要依据燃速催化剂对不同种类氧化剂热分解影响来选取和使用合适燃速催化剂,研究表明过渡金属或其氧化物和二茂铁及其衍生物是有效催化高氯酸铵(AP)热分解的燃速催化剂^[9-10];铅盐(碳酸铅、柠檬酸铅等)是促进硝胺类氧化剂(黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等)热分解有效燃速催化剂;碳物质与金属类催化剂复合能进一步提高对含有 RDX 推进剂的催化效果^[11]。而不同燃速催化剂对粘合剂热分解影响报道较少,近年来国内只有王刚^[12]研究了不同燃速催化剂对 P(BAMO/AMMO)热分解影响。因此研究不同燃速催化剂对 GAP 基 ETPE 推进剂主要组分 GAP 基 ETPE 热分解影响十分必要。目前对 GAP 基 ETPE 推进剂研究主要涉及 GAP 基 ETPE 粘合剂的合成、表征和自身热分解性能^[13-15]和少量 GAP 基 ETPE 模型推进剂热分解报道,Youa 等^[16]研究了 GAP-ETPE/RDX 推进剂热分解行为,表明推进剂在 150~250 °C 出现一个热分解阶段,在转化率 $\alpha < 0.2$ 时推进剂热分解活化能达到 170 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,推进剂热分解初始阶段为 RDX 液相分解,ETPE 加入对 RDX 蒸发及气相分解产生限制。综上,燃速催化剂对 GAP 基 ETPE 推进剂常用氧化剂 AP、

收稿日期: 2016-03-28; 修回日期: 2016-06-22

作者简介: 李鑫(1991-),男,硕士研究生,主要从事含能材料方向研究。e-mail: lixin212014@163.com

通信联系人: 葛震(197-),男,副研究员,主要从事含能材料及功能高分子材料研究。e-mail: gzandlisy@bit.edu.cn

RDX 和 HMX 热分解影响研究有诸多报道,而有关燃速催化剂对 GAP 基 ETPE 本身热分解影响研究未见报道。故选取几种能够有效催化 AP 和 RDX 热分解的燃速催化剂,采用差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)研究它们对 GAP 基 ETPE 粘合剂热分解性能的影响,为 GAP 基 ETPE 在固体推进剂中应用奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氧化铜(CuO):化学纯,天津博迪化工股份有限公司;三氧化二铁(Fe_2O_3):化学纯,天津市登科化学试剂有限公司;碳黑(CB):化学纯,宏源化工原料有限公司;碳酸铅(PbCO_3):化学纯,天津市光复精细化工研究所;高氯酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):化学纯,成都格雷西亚化学技术有限公司;亚铬酸铜($\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$):化学纯,营口天元化工研究所股份有限公司;柠檬酸铅($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Pb}$):化学纯,营口天元化工研究所股份有限公司;3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)铅盐(NP):国营245厂;GAP基ETPE粘合剂:实验室自制^[15],相对分子质量31000,GAP基ETPE以70%的GAP为软段,以30%的HMDI和BDO为硬段,弹性体中理论 N_3 含量为29.7%;四氢呋喃(THF):分析纯,北京市通广精细化工公司。

热失重分析(TG,METTLER TOLEDO TGA/DSC同步热分析仪),氧化铝坩埚,试样量小于1 mg,动态气氛为高纯氮气,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;差示扫描量热法(DSC,NETZSCH DSC 204),氧化铝坩埚,试样量小于1 mg;动态气氛为:高纯氮气,流量为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.2 样品制备

准确称量10 g GAP基ETPE于烧瓶中,加入100 mL THF,升温至 $55\text{ }^\circ\text{C}$,磁力搅拌使其完全溶解,准确称量0.5 g燃速催化剂于烧瓶中,继续搅拌30 min,将烧瓶置于超声水浴中分散30 min,减压蒸馏除去溶剂,得到ETPE粘合剂与燃速催化剂的混合物,置于真空干燥箱内, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥4 h制得样品。

3 结果与讨论

3.1 过渡金属氧化物及其复合金属氧化物对 ETPE 催化作用

Fe_2O_3 、CuO 和 $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ 催化 ETPE 热分解的 TG-DTG 和 DSC 曲线如图 1、图 2 所示,相关特征量

列于表 1。表 1 中 T_i 表示 TG 曲线起始分解温度, T_{p1} 表示 DTG 曲线的第一阶段分解峰温, T_{p2} 表示 DTG 曲线的第二阶段分解峰温, T_{p3} 表示 DTG 曲线的第三阶段分解峰温, T_p 表示 DSC 曲线热分解放热峰温, ΔH 表示叠氮基团分解放热焓,表 2 和表 3 同此。

如图 1 所示,ETPE 粘合剂的 TG 曲线出现了三个失重阶段:第一个失重阶段在 $210\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$,失重质量分数约 31%,与 GAP 基 ETPE 中叠氮基团的质量分数

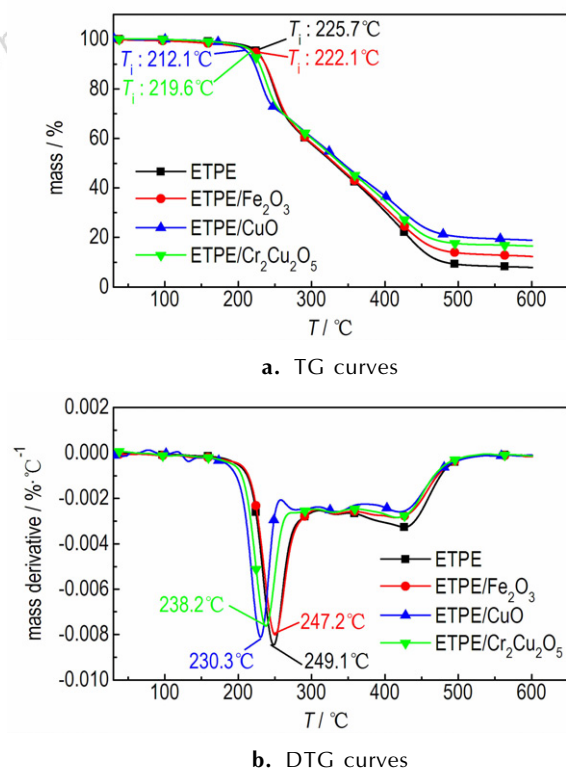


图 1 过渡金属氧化物及复合金属氧化物催化 ETPE 热分解 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by transition metal oxides and complex metal oxides

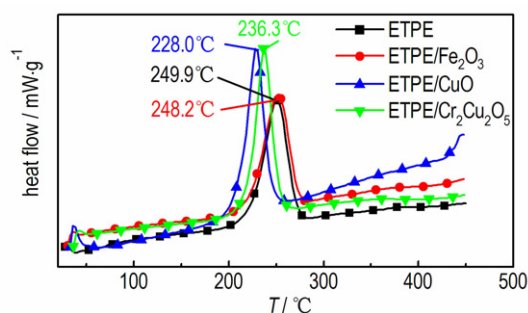


图 2 过渡金属氧化物及复合金属氧化物催化 ETPE 热分解 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by transition metal oxides and complex metal oxides

表1 过渡金属氧化物及复合金属氧化物催化 ETPE 热分解特征量

Table 1 Characteristic data of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by transition metal oxides and complex metal oxides

sample	T _i /°C	T _{p1} /°C	T _{p2} /°C	T _{p3} /°C	T _p /°C	ΔH/J·g ⁻¹
ETPE	225.7	249.1	331.9	431.2	249.9	1575.7
ETPE/Fe ₂ O ₃	222.1	247.2	331.1	427.6	248.2	1437.8
ETPE/CuO	212.1	230.3	332.5	423.9	228.0	1651.2
ETPE/Cr ₂ Cu ₂ O ₅	219.6	238.2	330.9	418.8	236.3	1659.7

(29.7%)基本一致,同时表1中 ETPE 的 DTG 曲线中第一阶段分解峰温 T_{p1} 与 DSC 曲线中 ETPE 热分解热峰温 T_p 相对应,因此第一个失重阶段对应于侧链叠氮基团的热分解过程;第二个失重阶段出现在 280 ~ 380 °C,对应于 HMDI 与 BDO 所构成的氨基甲酸酯链段的分解;第三个热分解阶段出现在 380 ~ 490 °C,对应于聚醚主链的分解,与文献报道关于 GAP 基 ETPE 热分解性能一致^[13,15]。在 DTG 曲线中观察到 3 个分解过程最大失重速率峰分别在 249.1,331.9,431 °C。

Fe₂O₃、CuO 和 Cr₂Cu₂O₅ 与 ETPE 组成的混合样品 TG 曲线也出现了三个热失重阶段,失重阶段出现的温度范围与 ETPE 的热失重曲线类似,都在 210 ~ 280 °C 出现第一个失重阶段,在 280 ~ 380 °C 出现第二个失重阶段,在 380 ~ 490 °C 出现了第三个失重阶段,由此可以看出,这三种燃速催化剂加入没有改变 ETPE 的热分解历程。由 TG 分析结果可知 Fe₂O₃、CuO、Cr₂Cu₂O₅ 加入使 ETPE 起始分解温度分别提前了 3.6,13.6,6.1 °C。由表 1 可知,Fe₂O₃、CuO、Cr₂Cu₂O₅ 使叠氮基团分解峰温分别提前了 1.7,21.9,13.6 °C; CuO、Cr₂Cu₂O₅ 加入使 ETPE 表观分解热分别增加 75.5,84 J·g⁻¹; Fe₂O₃ 加入使 ETPE 粘合剂表观分解热降低 137.9 J·g⁻¹。综合比较认为 CuO 与 Cr₂Cu₂O₅ 对 ETPE 粘合剂热分解有较好的催化效果。

由上述分析可知,燃速催化剂加入主要对 ETPE 中叠氮基团的热分解产生影响,由 GAP 热分解历程(图 3)可知,叠氮基团热分解第一步为 RN—N₂ 键的断裂生成氮宾(nitrene),其次氮宾重排生成亚胺(imine),放出 N₂,亚胺(imine)经 H 转移和自由基转移生成 NH₃ 或者 C—C 键断裂生成 HCN 等,其中生成 NH₃ 是放热反应,生成 HCN 是吸热反应^[18]。燃速催化剂催化叠氮基团热分解可能是因叠氮基团易与过渡金属络

合^[19],CuO 与 Cr₂Cu₂O₅ 的活化中心与叠氮基团(—N₃)形成活化络合物,降低反应活化能,促进了 RN—N₂ 键断裂生成氮宾并且释放 N₂,使叠氮基团分解峰温提前;而 Fe₂O₃ 催化效果不佳可能是 Fe 和 Cu、Cr 相比不易与叠氮基团形成活化络合物,故使叠氮基团分解峰温影响不大;在后续反应中没有促进亚胺分解,相当于在粘合剂体系中加入惰性物质,故 Fe₂O₃ 加入使 ETPE 表观分解热降低。

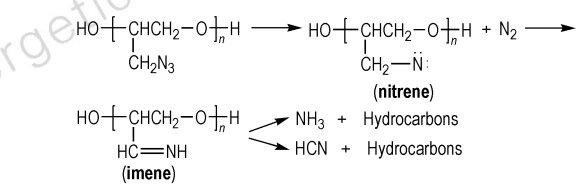


图 3 GAP 的热分解历程

Fig. 3 Thermal decomposition process of GAP

3.2 铅盐类燃速催化剂对 ETPE 催化作用

PbCO₃、C₆H₅O₇Pb 和 NP 催化 ETPE 热分解的 TG-DTG和 DSC 测试曲线如图 4 和图 5 所示,相关特征量列于表 2。

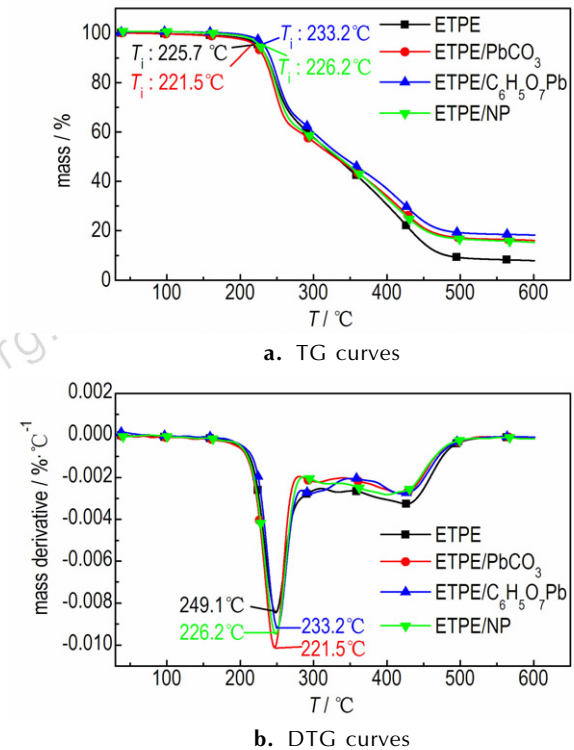


图 4 铅盐催化 ETPE 热分解 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by lead salts

由表 2 可知,PbCO₃、C₆H₅O₇Pb 和 NP 三种燃速

催化剂加入同样也没有改变 ETPE 热分解历程, $PbCO_3$ 加入使 ETPE 起始分解温度提前了 $4.2\text{ }^\circ\text{C}$, $C_6H_5O_7Pb$ 、NP 加入使 ETPE 起始分解温度分别滞后 $7.5, 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。由表 2 可知, $PbCO_3$ 、 $C_6H_5O_7Pb$ 、NP 使叠氮基团分解峰温分别滞后了 $2.6, 1.6, 1.0\text{ }^\circ\text{C}$; $PbCO_3$ 、NP 分别使 ETPE 表观分解热分别降低 $58.8, 47.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_6H_5O_7Pb$ 使 ETPE 表观分解热增加 $43.4\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从 TG 与 DSC 分析结果综合比较可知, $PbCO_3$ 、 $C_6H_5O_7Pb$ 和 NP 加入均使 ETPE 粘合剂叠氮基团分解温度滞后, $PbCO_3$ 、NP 使 ETPE 表观分解热分别降低 $58.8\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $47.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, $C_6H_5O_7Pb$ 使 ETPE 表观分解热增加 $43.4\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 故三种铅盐类燃速催化剂对 ETPE 催化效果不佳。

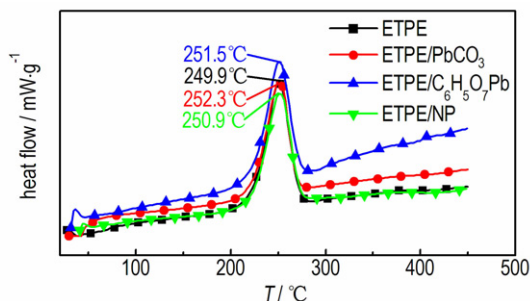


图 5 铅盐催化 ETPE 热分解 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by lead salts/ETPE

表 2 铅盐催化 ETPE 热分解特征量

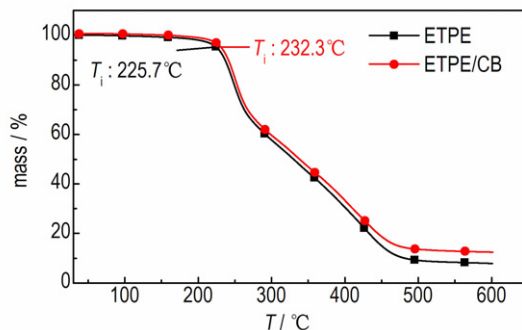
Table 2 Characteristic data of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by lead salts /ETPE

sample	T_i / $^\circ\text{C}$	T_{p1} / $^\circ\text{C}$	T_{p2} / $^\circ\text{C}$	T_{p3} / $^\circ\text{C}$	T_p / $^\circ\text{C}$	ΔH / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
ETPE	225.7	249.1	331.9	431.2	249.9	1575.7
ETPE/ $PbCO_3$	221.5	247.5	312.6	428.5	252.3	1516.9
ETPE/ $C_6H_5O_7Pb$	233.2	250.2	317.2	428.0	251.5	1619.1
ETPE/NP	226.2	248.8	315.7	429.1	250.9	1528.4

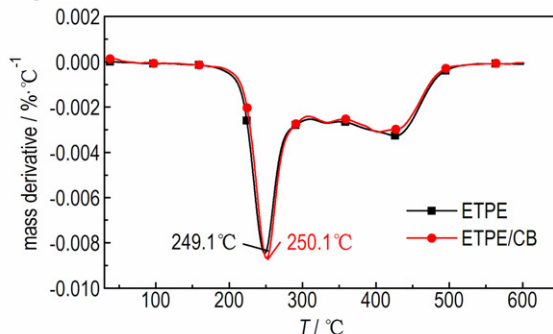
铅盐类燃速催化剂催化对 ETPE 叠氮基团分解峰温影响较小, 可能是铅盐无法和叠氮基团形成活性络合物, 其中 $C_6H_5O_7Pb$ 和 $PbCO_3$ 、NP 相比使 ETPE 表观分解热增加, 可能是由于 $C_6H_5O_7Pb$ 能促进亚胺 H 转移和自由基再结合生成 NH_3 , 生成 NH_3 是放热反应, 故 $C_6H_5O_7Pb$ 加入使 ETPE 的表观分解热有升高。

3.3 炭黑对 ETPE 催化作用

CB 催化 ETPE 热分解的 TG 和 DSC 曲线如图 6、图 7 所示, 相关特征量列于表 3。



a. TG curves



b. DTG curves

图 6 炭黑催化 ETPE 热分解 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curves of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by CB

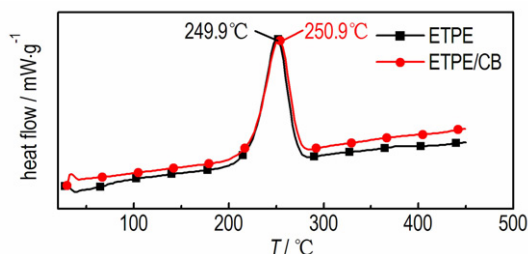


图 7 炭黑催化 ETPE 热分解 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by CB

表 3 炭黑催化 ETPE 热分解特征量

Table 3 Characteristic data of catalyzing the thermal decomposition of ETPE by CB

sample	T_i / $^\circ\text{C}$	T_{p1} / $^\circ\text{C}$	T_{p2} / $^\circ\text{C}$	T_{p3} / $^\circ\text{C}$	T_p / $^\circ\text{C}$	ΔH / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
ETPE	225.7	249.1	331.9	431.2	249.9	1575.7
ETPE/CB	232.3	250.1	331.5	428.4	251.0	1678.8

由表 3 可知, CB 与 ETPE 粘合剂组成的混合样品的 TG 曲线同样也出现了三个阶段, 失重阶段出现的温度范围与 ETPE 的热失重曲线类似, CB 加入也没有改变 ETPE 粘合剂的热分解历程。CB 加入对 ETPE 粘

合剂起始分解温度滞后 6.6 °C。由表 3 可知, CB 加入使叠氮基团热分解峰温滞后 1.1 °C; CB 加入使 ETPE 粘合剂表观分解热增加 103.1 J · g⁻¹。综合比较可知 CB 对 ETPE 起始分解温度与叠氮基团分解峰温影响小, 与前两类燃速催化剂相比使 ETPE 表观分解热增加较多, CB 对 ETPE 热分解催化效果要略优于铅盐类燃速催化剂和 Fe₂O₃, 而劣于 CuO 与 Cr₂Cu₂O₅。

CB 对 ETPE 热分解影响可能是 CB 无法和叠氮基团形成活性络合物, 没有促进 RN—N₂ 键的断裂, 所以对 ETPE 叠氮基团分解峰温影响较小, 但 CB 可以促进亚胺的 H 转移和自由基再结合生成更多 NH₃, 使经 C—C 键断裂吸热生成的 HCN 量相对减少, 故 CB 加入使 ETPE 表观分解热增加。

4 结 论

分析 GAP 基 ETPE 中加入不同的燃速催化剂的 TG-DTG 结果可知, 几种燃速催化剂加入没有改变 GAP 基 ETPE 的热分解历程, 主要对 GAP 基 ETPE 中叠氮基团热分解性能产生影响:

(1) 过渡金属氧化物及其复合氧化物类燃速催化剂中, CuO 和 Cr₂Cu₂O₅ 使 GAP 基 ETPE 叠氮基团分解峰温分别提前 21.9 °C、13.6 °C, CuO 和 Cr₂Cu₂O₅ 使 GAP 基 ETPE 表观分解热分别增加 75.5, 84 J · g⁻¹, Fe₂O₃ 使 GAP 基 ETPE 叠氮基团分解温度提前 1.7 °C, Fe₂O₃ 使 GAP 基 ETPE 表观分解热降低 137.9 J · g⁻¹。

(2) 铅盐类燃速催化剂中, PbCO₃、C₆H₅O₇Pb、NP 使叠氮基团分解峰温分别滞后了 2.6, 1.6, 1.0 °C, PbCO₃、NP 使 ETPE 表观分解热分别降低 58.8, 47.3 J · g⁻¹, C₆H₅O₇Pb 使 ETPE 表观分解热增加 43.4 J · g⁻¹。

(3) CB 使 GAP 基 ETPE 叠氮基团分解峰温滞后 1.1 °C, 使 GAP 基 ETPE 表观分解热增加 103.1 J · g⁻¹。

综合比较几种燃速催化剂对 GAP 基 ETPE 热分解影响可知, CuO 和 Cr₂Cu₂O₅ 是促进 GAP 基 ETPE 热分解的最理想的燃速催化剂。

参考文献:

[1] Talawar M B, Sivabalan R, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 589–607.

[2] Kawamoto A M, Diniz M F, Lourenco V L, et al. Synthesis and characterization of GAP/BAMO copolymers applied at high energetic composite propellants[J]. *Aerosp Technol Manage*, 2010, 2: 307–322.

[3] 罗运军, 王晓青, 葛震. 含能聚合物 [M]. 北京: 国防工业出版社. 2011: 142–150.

LUO Yun-jun, WANG Xiao-qing, GE Zhen. *Energetic Polymers* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, Beijing, 2011: 142–150.

[4] Sikder A K, Reddy S. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 14–28.

[5] Badgajar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 289–305.

[6] Mulage K S, Mishra A K. Effect of ballistic modifiers on the burn-rate of extruded composite propellant formulations based on thermoplastic binder[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2012, 11(4): 375–388.

[7] Isert S, Groven L J, Lucht P R, et al. The effect of encapsulated nanosized catalysts on the combustion of composite solid propellants[J]. *Combustion and Flame*, 2014.

[8] 顾健, 吴京汉. 燃速催化剂 LBC 对 GAP 推进剂主要组分热分解行为的影响[J]. *固体火箭技术*, 2011, 34(4): 492–496.

GU Jian, WU Jing-han. Effect of lead-salt burning-rate catalyst LBC on thermal decomposition behaviors of key constituents of GAP propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34: 492–496.

[9] Kapoor I P S, Srivastava P, Singh G. Nanocrystalline transition metal oxides as catalysts in the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 351–356.

[10] 杨毅, 曹新富, 刘磊力, 等. 纳米过渡金属粉对 AP 热分解的催化作用[J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 273–277.

YANG Yi, CAO Xin-fu, LIU Lei-li, et al. Catalysis of nanometer transition metals on the thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 273–277.

[11] 王雅乐, 卫芝贤, 康丽. 固体推进剂用燃烧催化剂的研究进展[J]. *含能材料*, 2015, 23(1): 89–98.

WANG Ya-le, WEI Zhi-xian, KANG Li. Progress on combustion catalysts of solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(5): 273–277.

[12] 王刚, 葛震, 罗运军. 几种常用燃速催化剂对 P (BAMO /AMMO) 含能粘合剂热分解性能的影响[J]. *含能材料*, 2014, 12(5): 641–645.

WANG Gang, GE Zhen, LUO Yun-jun. Effect of several burning rate catalysts on the thermal decomposition properties of P (BAMO /AMMO) energetic binder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 621–645.

[13] 吕勇, 罗云军, 郭凯, 等. GAP 型含能热塑性聚氨酯弹性体热分解反应动力学研究[J]. *固体火箭技术*, 2010, 33(3): 315–318.

LÜ Yong, LUO Yun-jun, GUO Kai, et al. Study on thermal decomposition kinetics of GAP based Energetic thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(3): 315–318.

[14] 张在娟, 罗运军. 含不同扩链剂的聚叠氮缩甘油醚基含能热塑性弹性体的合成与力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(11): 40–44.

ZHANG Zai-juan, LUO Yun-jun. Synthesis and mechanical properties of glycidyl azide polymer-based energetic thermoplastic polyurethane elastomers with different chain extender[J]. *Polymer*

- Materials Science and Engineering*, 2014, 30(11): 40–44.
- [15] Zhang Z J, Wang G, Wang Z, et al. Synthesis and characterization of novel energetic thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymer (GAP) with bonding functions[J]. *Polym Bull*, 2015, 72: 1835–1847.
- [16] Youa J S, Kanga S C, Kweon S K, et al. Thermal decomposition kinetics of GAP ETPE/RDX-based solid propellant[J]. *Thermo-chimica Acta*, 2012, 537: 51–56.
- [17] You J S, Noh S T. Rheological and thermal properties of glycidyl azide polyol-based energetic thermoplastic polyurethane elastomers[J]. *Polymer International*, 2013, 62(2): 158–164.
- [18] 陈智群, 刘艳, 刘子如, 等. GAP 热分解动力学和机理研究[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(4): 52–54.
CHEN Zhi-Qun, LIU Yan, LIU Zi-Ru, et al. Research of GAP thermal decomposition kinetics and mechanism[J]. *Journal of Solid Rocket Technolog*, 2003, 21(4): 52–54.
- [19] 陈沛, 赵凤起, 杨栋, 等. 纳米级金属粉对 GAP 热分解特性的影响[J]. 推进技术, 2000, 21(5): 73–76.
CHEN Pei, ZHAO Feng-Qi, YANG Dong, et al. Effect of nano-metal powder on thermal decomposition characteristics of glycidyl azide polymer[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(5): 73–76.

Effect of Burning Rate Catalysts on the Thermal Decomposition Properties of GAP-based ETPE Energetic Thermoplastic Elastomer

LI Xin¹, GE Zhen¹, LI Qiang², LI Duo², ZUO Ying-ying², YAN Bin², LUO Yun-jun¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Shanxi Northern Xing'an Chemical Industry Co, Ltd, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The effect of the burning rate catalysts Fe_2O_3 , CuO , $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, PbCO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Pb}$, lead salt 3-nitro-1,2,4-triazole-5one (NP), and carbon black (CB) on the thermal decomposition properties of GAP-based ETPE were investigated by TG and DSC. The results show that several burning rate catalysts have a great influence on the thermal decomposition of azide groups in the GAP-based ETPE, in which, CuO and $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ make the thermal decomposition peak temperature of azide groups in GAP-based ETPE decrease by 21.9 °C and 13.6 °C, respectively, but Fe_2O_3 , PbCO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Pb}$, NP and CB make the thermal decomposition peak temperature of azide groups in GAP-based ETPE increase by 1.7, 2.6, 1.6, 1.0 °C and 1.1 °C, respectively. CuO , $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Pb}$ and CB make the apparent decomposition heat of azide groups in GAP-based ETPE increase by 75.5, 84, 43.4 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ and 103.1 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. However, Fe_2O_3 , PbCO_3 and NP make the apparent decomposition heat of azide groups in GAP-based ETPE decrease by 137.9, 58.8 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ and 47.3 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. After the comprehensive comparison, considering that CuO and $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ make the thermal decomposition peak temperature of azide groups in GAP-based ETPE decrease and the apparent decomposition heat increase, they are ideal catalysts of catalyzing the thermal decomposition of the GAP-based ETPE.

Key words: energetic binder; energetic thermoplastic polyurethane elastomer (ETPE); burning rate catalyst; thermal decomposition

CLC number: Tj55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.013