

文章编号:1006-9941(2021)11-1061-07

# 氧化石墨烯对 GAP 改性球形药复合材料热膨胀系数的影响

张世林<sup>1</sup>,原 浩<sup>1</sup>,齐 乐<sup>1</sup>,马中亮<sup>1</sup>,陈春林<sup>2</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 泸州北方化学有限公司, 四川 泸州 646000)

**摘要:** 为研究氧化石墨烯(GO)对聚叠氮缩水甘油醚(GAP)改性球形药复合材料膨胀系数的影响,制备了含0%、0.5%、1%和1.5% GO的GAP改性球形药复合材料,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)和差示扫描量热仪(DSC)分别研究了GAP改性球形药复合材料结构、形貌和热性能,采用静态热机械测试仪(TMA)研究了GO含量对热膨胀系数及玻璃化转变温度的影响。结果表明:GO的添加对固化体系结构及热性能无明显影响,并未发生化学反应;GO的添加可使GAP改性球形药复合材料膨胀系数减小,当添加1% GO时,膨胀系数从 $3.236 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 下降到 $2.692 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,减小的幅度最大;相对于含0% GO的GAP改性球形药复合材料,随着GO含量的添加,玻璃化转变温度由20.8 °C升高到25.1 °C。

**关键词:** 氧化石墨烯;膨胀系数;聚叠氮缩水甘油醚;玻璃化温度

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021099

## 1 引言

固体推进剂作为一种复合含能材料,是固体火箭发动机的动力源,对固体发动机性能的优劣有着决定性的影响<sup>[1]</sup>。含能粘结剂作为固体推进剂的研究热点,其可以改善氧化剂和燃料燃烧的环境,并且可以燃烧并放出热量,从而提高推进剂的性能。聚叠氮缩水甘油醚(GAP)作为一种主链为聚醚、侧链为叠氮基的含能聚合物,具有含氮量高、生成热高、机械感度低、密度大、成本低等特点,具有广泛的应用前景<sup>[2-5]</sup>。以GAP改性球形药的形式,可将GAP引入交联改性双基推进剂中<sup>[6-8]</sup>。对于GAP的固化反应,传统的固化是GAP中端羟基与异氰酸酯中异氰酸酯基交联固化形成聚氨酯推进剂,但该固化反应强度有限,且形成的固化体系与新型高能绿色氧化剂二硝酰胺铵(ADN)不相容,稳定性较差。为了

弥补这一缺陷,新型固化体系采用点击化学技术,固化反应采用GAP中叠氮基与非异氰酸酯中的碳碳双键、三键的1,3-偶极成环反应实现,具有选择性强、工艺简单、毒性小等优点,可提高该推进剂的能量和力学性能。

随着碳纳米材料的发展,石墨烯材料在导电性、导热性、力学性能和电学性能等方面具有优势。氧化石墨烯因其超高的比表面积和二维平面形貌使其成为制备复合材料的理想材料<sup>[9-10]</sup>,且由于石墨烯具有负膨胀性质,使其广泛应用于复合材料中研究其膨胀系数。胡荣杰等<sup>[11]</sup>研究了石墨烯/环氧树脂复合材料的热膨胀率发现,石墨烯的添加会降低复合材料热膨胀率,并且随着含量的增加纳米复合材料的热膨胀系数不断地减小。杨松等<sup>[12]</sup>研究了改性氧化石墨烯对环氧树脂基复合材料热膨胀系数的影响,相对于纯环氧树脂,GO和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GO使玻璃化转变温度升高,热膨胀系数值降低。

含能材料作为一种复合材料易受温度影响而发生形变,其热膨胀性质对其安全、储存、运输和使用有重要影响,因此热膨胀系数是各种含能材料装药设计、制造、存储、使用等的重要物理参数之一<sup>[13]</sup>。然而采用热机法对含能材料热膨胀系数的研究很少,梁家豪等<sup>[14]</sup>采用静态热机分析仪(TMA)方法,对含RDX的双

收稿日期: 2021-04-19; 修回日期: 2021-05-12

网络出版日期: 2021-08-10

基金项目: 国防科技预先研究项目(40406020104)

作者简介: 张世林(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料制备与性能研究。e-mail: 344921733@qq.com

通信联系人: 马中亮(1967-),男,教授,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail: ma19960512@sohu.com

引用本文: 张世林,原浩,齐乐,等. 氧化石墨烯对 GAP 改性球形药复合材料热膨胀系数的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(11):1061-1067.

ZHANG Shi-lin, YUAN Hao, QI Le, et al. Effect of Graphene Oxide on Thermal Expansion Coefficient of GAP Modified Spherical Propellant Composites[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1061-1067.

基发射药的膨胀系数及其玻璃化温度进行研究,结果表明随着RDX含量的增加双基药片膨胀系数逐渐减小,且叠层小于单层,随RDX含量的增加,单层双基药片玻璃化温度得到了提升。郭茂林等<sup>[15]</sup>讨论了GAP-ETPE/NC比例对RDX基高能发射药线膨胀系数的影响,随着GAP-ETPE/NC比例的增加,线性膨胀系数增加。

已报道的相关文献中,TMA在含能材料中的应用更多集中在发射药的膨胀系数测定,对于GAP改性球形药的研究也主要集中在外形表征和热分解性能研究<sup>[6-8]</sup>,而关于GAP改性球形药复合材料的热膨胀研究并不多见。因此,为了更好地研究GO对GAP改性球形药复合材料膨胀系数的影响,以GAP改性球形药非异氰酸酯固化体系为基础,制备了不同GO含量的GAP改性球形药复合材料,利用热机械分析仪对不同GO含量的GAP改性球形药复合材料进行膨胀系数测试,为其应用研究提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

聚叠氮缩水甘油醚(GAP):数均分子量3900,河南黎明化工研究院;GAP改性球形药:GAP与NC的质量比为2:7,自制;N-丁基硝氧乙基硝胺(BuNENA):分子量207,密度 $1.22\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,河南黎明化工研究院;丁二酸双丙炔醇酯(BPS):河北航空化学技术研究所;氧化石墨烯(GO):江苏先丰纳米材料科技有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪:美国赛默飞世尔科技公司,Nicolet iS 50型。可检测聚合物、有机物和部分无机物样品的官能团和分子结构特征,并通过标准谱图的检索鉴定物质结构;对化合物进行定量分析。

扫描电子显微镜:美国FEI公司,Quanta600FEG型。用于观察复合材料表面微观形态,并从微观上观察GO的分散程度。测试条件:喷金(10 Ma,70 s),扫描电压20 KV。

差示扫描量热仪:瑞士METTLER TOLEDO,DSC1型。样品质量为 $(1\pm 0.1)\text{ mg}$ ,氮气流量为 $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,干燥气流量为 $150\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度测试范围为 $20\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速率设置为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

TMA热机械分析仪:美国TA公司,Q400em型。TMA热机械分析仪可以精确测量试样在某一温度变化范围内试样尺寸的变化,可简便、快速、安全地测定 $-150\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的形变-温度曲线,以确

定试样的热膨胀系数。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 复合材料的制备

GO作为一种性能优异的固体材料,已被广泛应用于复合材料制备。但GO作为一种非含能物质,过量的加入会导致体系输出能量下降,且会因团聚导致复合材料性能下降。根据查阅相关文献<sup>[10]</sup>和前期实验发现,GO的添加量在 $0\%\sim 2\%$ 之间较宜,因此本实验选定GO含量为 $0\%$ 、 $0.5\%$ 、 $1\%$ 和 $1.5\%$ 四个值来制备不同GO含量的GAP改性球形药复合材料。

不同GO含量的GAP改性球形药复合材料制备流程如图1所示。

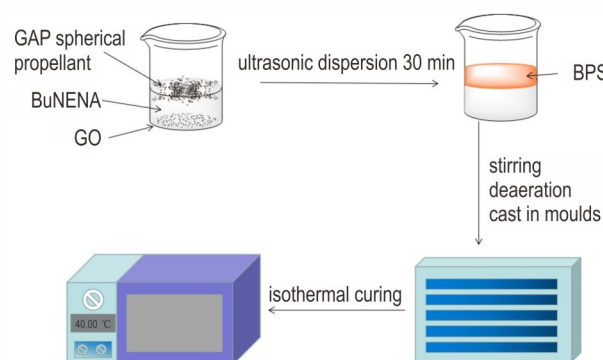


图1 不同GO含量的GAP改性球形药复合材料制备流程

Fig.1 Preparation process of GAP modified spherical propellant composites with different GO contents

将GAP改性球形药、氧化石墨烯及玻璃器皿置于烘箱中3 d烘干,烘箱温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。取烘干的GAP改性球形药与增塑剂BuNENA按1:1.2比例混合搅拌均匀,然后,分别加入 $0\%$ 、 $0.5\%$ 、 $1\%$ 和 $1.5\%$ 的GO,通过超声分散将其均匀混合;再加入水浴加热融化的固化剂BPS,搅拌均匀;然后迅速将其浇入聚四氟乙烯模具中,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空环境中保温30 min后,将其置于恒温箱中固化7 d,温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。7 d后从模具中取出制备好的不同GO含量的GAP改性球形药复合材料样品(I, II, III, IV)待测,其中四种样品的GO含量分别为 $0\%$ 、 $0.5\%$ 、 $1\%$ 和 $1.5\%$ 。

#### 2.2.2 测试与表征

参照GJB770B-2005方法407.1和408.1,采用热机械测量法对GAP改性球形药复合材料热膨胀系数和玻璃化转变温度进行测试。试样尺寸:高 $1.5\sim 3\text{ mm}$ ,横向 $3\sim 5\text{ mm}$ 的方形试样,保证上下两端面平行、光滑、无裂痕、无气泡,防止测试过程中气泡裂纹对热膨胀系数产生的影响。

测试设定温度为 $-30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,控制氮气流量为 $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,升温速率设置为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,压力为 $0.1\text{ MPa}$ 。然后依次对试样进行测定,每组实验分别进行5次,取其平均值,对其结果进行分析讨论。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 复合材料红外光谱分析

为探究不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料中 GO 与其他组分的相互作用,采用 FTIR 对不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料及原料 GAP 改性球形药、GO 和固化剂 BPS 分子结构进行分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,在 $3500\text{ cm}^{-1}$ 处出现较宽的一OH 吸收峰;对于 GAP 改性球形药,在 $2100\text{ cm}^{-1}$ 左右处有叠氮基团 $-\text{N}_3$ 的振动吸收峰,表明 GAP 改性球形药中包含 GAP,同时在 $1645\text{ cm}^{-1}$ 和 $1275\text{ cm}^{-1}$ 分别为 $-\text{NO}_2$ 不对称和对称的伸缩振动吸收峰, $1130\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O 的伸缩振动吸收峰, $831\text{ cm}^{-1}$ 处为 O— $\text{NO}_2$ 较强的伸缩振动吸收峰, $681\text{ cm}^{-1}$ 处为 O— $\text{NO}_2$ 的扭曲振动吸收峰,这些都符合 NC 的红外吸收光谱。对于 BPS,在 $3300\text{ cm}^{-1}$ 和 $664\text{ cm}^{-1}$ 分别为 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 的伸缩和弯曲振动峰,在 $1725\text{ cm}^{-1}$ 处存在 C=O 的振动吸收峰。对于 GO,在 $1700\text{ cm}^{-1}$ 左右处有 C=O 振动吸收峰,在 $1225\text{ cm}^{-1}$ 处存在 C—O—C 的伸缩振动峰,符合 GO 的红外吸收光谱。对于不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料,可以发现,通过 BPS 固化后, $2100\text{ cm}^{-1}$ 处的一 $\text{N}_3$ 吸收峰几乎消失,且在 $1641\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了三唑环的特征吸收峰,说明 BPS 与 GAP 发生了反应,通过对比 I~IV 复合材料的红外光谱图可知,GO 的加入对 GAP 改性球形药复合材料体系红外光谱

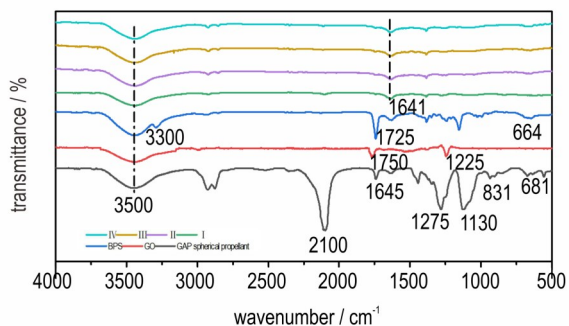


图 2 不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料 (I~IV)、GAP 改性球形药、BPS 和 GO 的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra of GAP modified spherical propellant composites (I~IV) with different GO contents, GAP modified spherical propellant, BPS and GO

各振动峰相对强度无明显变化,所以认为 GO 的加入并没有与 GAP 改性球形药发生化学反应,GO 以物理分散的方式存在于 GAP 改性球形药复合材料体系中。

#### 3.2 复合材料热性能分析

图 3 为不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的 DSC 曲线。由图 3 可以看出,GAP 改性球形药复合材料只在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右存在一个明显的分解峰温;GO 的含量对 GAP 改性球形药热分解行为无明显影响,不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料所对应的分解峰温波动范围都在 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内,可理解为在误差范围内的波动,且热分解开始和结束温度也无明显差异,从而进一步说明 GO 的加入并没有对 GAP 改性球形药复合材料体系造成明显影响。

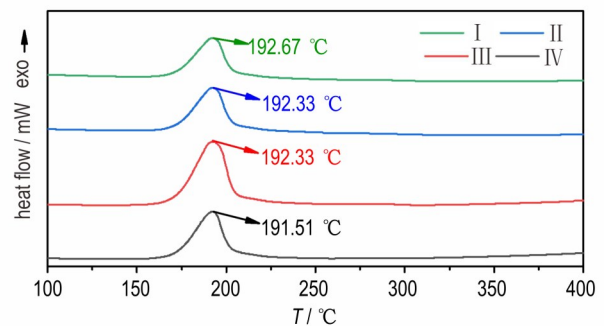


图 3 不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料的热分解曲线  
Fig.3 Thermal decomposition curves of GAP modified spherical propellant composites with different GO contents

#### 3.3 复合材料形貌分析

为探究 GO 在 GAP 改性球形药复合材料中的分散情况,对 GO 含量为 $0\%$ 、 $0.5\%$ 、 $1\%$ 和 $1.5\%$ 的 GAP 改性球形药复合材料,即样品 I、II、III 和 IV 进行 SEM 测试,结果如图 4 所示。由图 4a 可以看出不添加 GO 的 GAP 改性球形药复合材料,表面相对平整光滑,对于含 $0.5\%$ 和 $1\%$  GO 的 GAP 改性球形药复合材料,可以看到 GO 相对均匀的分布在 GAP 改性球形药复合材料体系中,无明显的填料聚集情形;当 GO 含量进一步增加至 $1.5\%$ 时,可以观察到少量 GO 出现了明显的聚集现象,说明 GO 的分散不再均匀,开始出现团聚现象。

#### 3.4 GO 含量对 GAP 改性球形药热膨胀系数的影响

对不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料进行 TMA 测试,对比不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料温度-形变曲线,取其线性较好的 $-15\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内数据进行拟合,得到不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料温度-形变拟合曲线如图 5 所示,通过



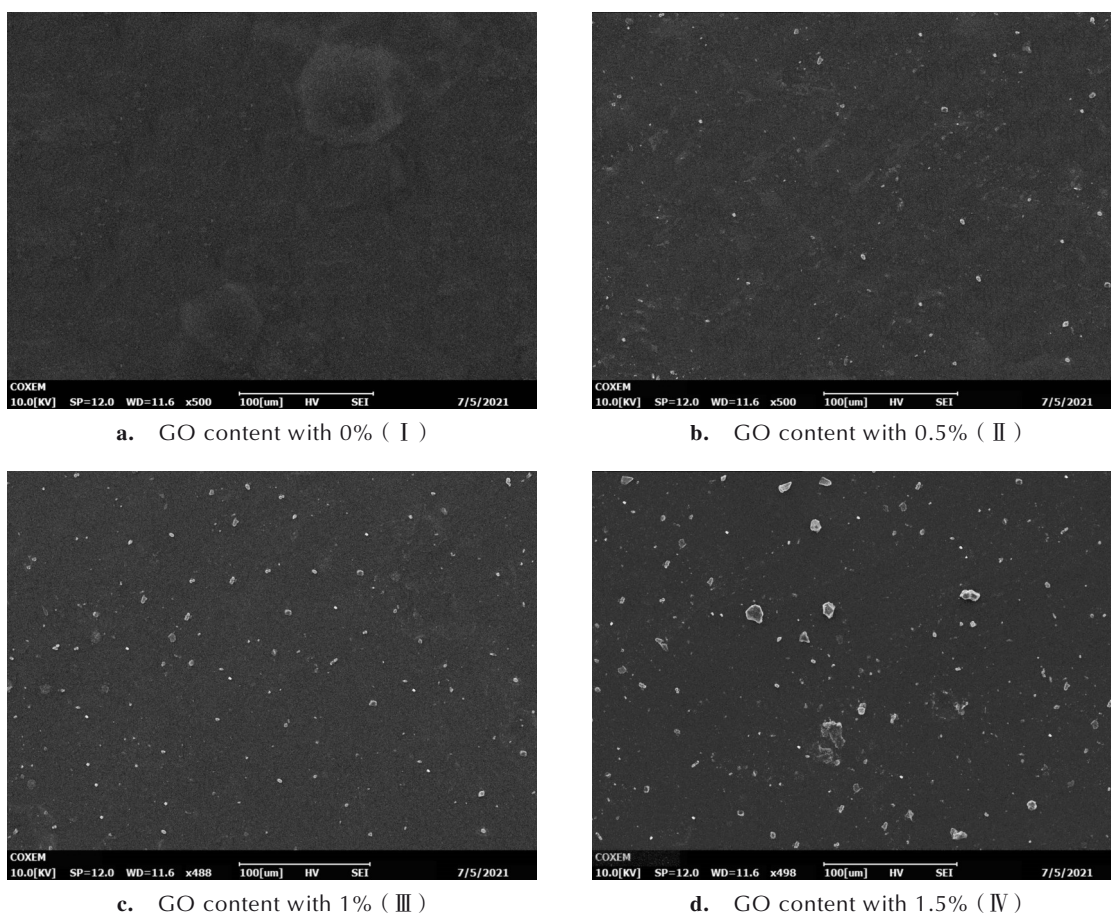


图4 不同GO含量的GAP改性球形药复合材料的SEM图

Fig.4 SEM images of GAP modified spherical propellant composites with different GO contents

式(1)计算其热膨胀系数结果如表1所示。

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \tag{1}$$

式中,  $\alpha$  为线膨胀系数,  $^{\circ}\text{C}^{-1}$  或  $\text{K}^{-1}$ ;  $\Delta T$  为测定的温度区间,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $L_0$  为试样原始厚度,  $\mu\text{m}$ ;  $\Delta L$  为在温度  $\Delta T$  内试样的热膨胀量,  $\mu\text{m}$ 。

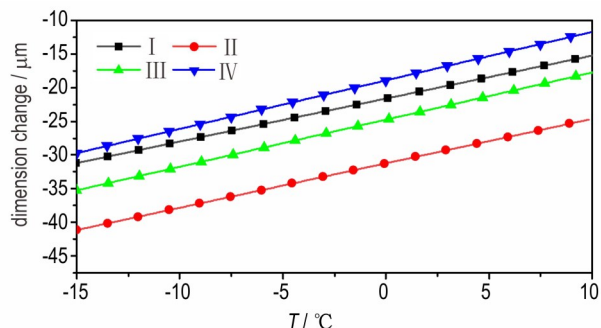


图5 不同GO含量的GAP改性球形药复合材料温度-形变拟合曲线

Fig.5 Temperature-deformation fitting curves of GAP modified spherical propellant composites with different GO contents

由图5和表1可知,拟合直线的 $R^2$ 值均高于0.99,表明试样的形变量在 $-15\sim 10^{\circ}\text{C}$ 之间具有高度的线性相关性。样品I的膨胀系数约为 $3.236\times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ ,样品II、III和IV的膨胀系数为 $3.088\times 10^{-4}$ ,  $2.692\times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ 和 $3.147\times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ ,与不添加GO的GAP改性球形药复合材料相比,添加GO后的GAP改性球形药复合材料的膨胀系数分别下降了4.57%、16.82%和2.75%。结果表明,添加一定量的GO可有效降低GAP改性球形药复合材料的膨胀系数,使其更具有稳定性。

表1 不同GO含量的GAP改性球形药复合材料热膨胀系数  
Table 1 Thermal expansion coefficient of GAP modified spherical propellant composites with different GO contents

sample	$R^2$	$\Delta L/\Delta T$	$L_0$	$\alpha/(\times 10^{-4}\text{K}^{-1})$
I	0.9984	0.6380	1.9714	3.236
II	0.9987	0.6603	2.1380	3.088
III	0.9994	0.6997	2.5990	2.692
IV	0.9994	0.7203	2.2886	3.147

Note:  $R^2$  is correlation coefficient.  $L_0$  is initial thickness.  $\alpha$  is expansion coefficient.  $\Delta L/\Delta T$  is the slope of temperature-deformation fitting curves.

分析其原因认为,氧化石墨烯作为一种由单层碳原子紧密排列而成的二维材料,层与层之间靠氢键结合,随着温度的升高,由于氢键的弛缓,层间的空间阻碍减小,层间的垂直距离减小;此外,由于氧化石墨烯表面存在皱褶,且随着温度的升高,由横向热振动(称为张力效应)引起的皱褶也有助于垂直于起皱方向的距离减小,从而表现为随温度升高而收缩<sup>[16]</sup>。同时文献结果表明,石墨烯在 200~400 K 温度范围内表现为负热膨胀特性<sup>[17-18]</sup>。由于其膨胀系数小于 GAP 改性球形药复合材料,将其加入会对 GAP 改性球形药复合材料体系热形变产生强的机械约束,导致膨胀系数降低。由表 1 可知,当添加 1% GO 时,热膨胀系数大幅度减小,然而继续增加 GO 的含量,热膨胀系数减小的趋势变小。这是因为随着 GO 的增加,如扫描电镜图 4 所示,会产生团聚作用,即 GAP 改性球形药复合材料内部 GO 片层之间相互搭接、交联形成的空间网状结构,随着这种空间网络结构不断完善,对 GAP 改性球形药复合材料膨胀系数的影响也越来越小。

### 3.5 GO 含量对 GAP 改性球形药玻璃化温度的影响

图 6 为不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料温度-形变曲线。

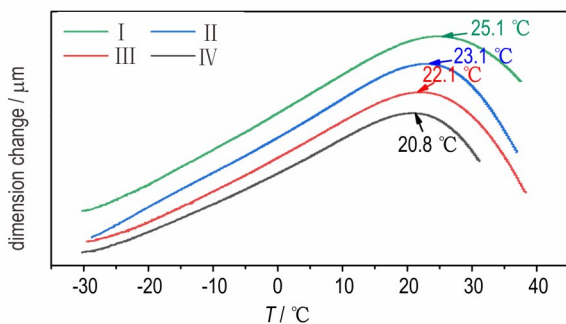


图 6 不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料温度-形变曲线

Fig.6 Temperature-deformation curves of GAP modified spherical propellant composites with different GO contents

由图 6 可以看出, GAP 改性球形药复合材料温度-形变曲线明显分为两个阶段。在第一个阶段(约 -30~20 °C),随着温度的升高,形变量增大;在第二个阶段(约 20 °C 以上),形变量减小。在第二阶段, GAP 改性球形药复合材料随着温度的升高而接近玻璃化转变温度时,大部分链段开始运动,由玻璃态转为高弹态,存在玻璃化转变过程<sup>[19]</sup>,该过程以温度-形变曲线中的明显转折点来衡量玻璃化转变的温度。将不

同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料的玻璃化转变温度结果列于表 2。由表 2 可知, GAP 改性球形药复合材料的玻璃化转变温度随着 GO 质量百分比的增加而增加。

表 2 不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料玻璃化转变温度

Table 2 Glass transition temperature of GAP modified spherical propellant composites with different GO contents

sample	I	II	III	IV
glass transition temperature / °C	20.8	22.1	23.1	25.1

根据自由体积理论<sup>[19]</sup>,聚合物的体积由两部分组成:一个是分子本身占有的体积,另一个是在分子形成过程中产生的空穴,即自由体积。自由体积为分子的排列和运动提供了空间。在玻璃态时,分子链段的运动被冻结。随着温度的升高,分子振动幅值和键长增加,进而将冻结态转变为超过玻璃化温度的运动态。但由于 GO 的负膨胀特性,其分子和空穴随温度的升高而收缩,从而导致分子运动的空间更小,换言之,系统需要更高的温度(高玻璃化转变温度)才能进入高弹性状态<sup>[20]</sup>。所以随着 GO 含量的增加, GAP 改性球形药复合材料玻璃化温度逐渐增加。

## 4 结论

对不同 GO 含量的 GAP 改性球形药复合材料结构和热膨胀系数进行了测试和分析,结论如下:

(1) GO 的加入并未参与 GAP 改性球形药固化过程,两者之间无化学反应进行。当 GO 添加量为 0.5% 和 1% GO 时,可均匀分散在 GAP 改性球形药复合材料体系中,添加 1.5% GO,会产生团聚现象。

(2) 添加 0.5%、1% 和 1.5% GO 后, GAP 改性球形药复合材料热膨胀系数分别从  $3.236 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  下降到  $3.088 \times 10^{-4}$ 、 $2.692 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  和  $3.147 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,说明 GO 的加入可以有效的降低 GAP 改性球形药复合材料的膨胀系数,使其更加稳定。

(3) GO 的加入可以提高 GAP 改性球形药复合材料玻璃化温度,当 GO 含量从 0% 升高到 1.5% 时,玻璃化温度从 20.8 °C 升高到 25.1 °C,使其具有更广的应用温度。

### 参考文献:

[1] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中国宇航出版

- 社, 2014.  
PANG Ai-ming. Solid rocket propellant theory and engineering [M]. Beijing: China Space Navigation Press, 2014.
- [2] Gaur Bharti, Lochab Bimlesh, Choudhary V, et al. Azido polymers-energetic binders for solid rocket propellants[J]. *Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews*, 2004, 4(4): 505-545.
- [3] Cheng Tianze. Review of novel energetic polymers and binders-high energy propellant ingredients for the new space race [J]. *Des Monomers Polym*, 2019, 22(1): 54-65.
- [4] Nazare A N, Asthana S N, Singh Haridwar. Glycidyl azide polymer (GAP)-an energetic component of advanced solid rocket propellants-a review[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2006, 10(1): 43-63.
- [5] Jarosz Tomasz, Stolarczyk Agnieszka, Wawrzkiwicz-Jalowiecka Agata, et al. Glycidyl azide polymer and its derivatives-versatile binders for explosives and pyrotechnics: tutorial review of recent progress [J]. *Molecules*, 2019, 24(24): 1-45.
- [6] 吴艳光, 罗运军, 葛震. GAP改性单基球形药的热分解性能研究[J]. 北京理工大学学报, 2013, 33(6): 653-656.  
WU Yan-guang, LUO Yun-jun, GE zhen, et al. An investigation on the thermal decomposition properties of GAP modified single base spherical powder [J]. *Transaction of Beijing Institute of Technology*, 2013, 33(6):653-656..
- [7] Wu Yanguang, Ge Zhen. Properties and application of a novel type of glycidyl azide polymer (GAP)-modified nitrocellulose powders[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2015, 40(1): 67-73.
- [8] 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.
- [9] 张建佩, 赵凤起, 徐司雨, 等. 应用于固体推进剂的石墨烯及其复合材料制备技术研究进展 [J]. 火炸药学报, 2016, 39(3): 9-16.  
ZHANG Jian-kan, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. New progress of study on preparation methods of graphene and graphene-based composites applied in solid propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016, 39(3): 9-16.
- [10] 张明, 赵凤起, 杨燕京, 等. 石墨烯基材料对含能材料性能影响的研究进展 [J]. 含能材料, 2018, 26(12): 1074-1082.  
ZHANG Ming, ZHAO Feng-qi, YANG Yan-jing, et al. Advances in the effects of graphene based materials on properties of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(12):1074-1082.
- [11] 胡荣杰, 甯尤军, 肖藤, 等. 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的制备与热膨胀特性分析[J]. 重庆大学学报, 2018, 41(6): 50-57.  
HU Rong-jie, NING You-jun, XIAO Teng, et al. Fabrication and thermal expansion property study of graphene/epoxy nanocomposites[J]. *Journal of Chongqing University*, 2018, 41(6):50-57.
- [12] 杨松, 赫玉欣, 冯孟婷, 等. 改性氧化石墨烯对环氧树脂基复合材料热膨胀系数影响的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 74-78.  
YANG Song, HE Yu-xin, FENG Meng-ting, et al. Influence of modified graphene oxide on the coefficient of thermal expansion of epoxy composite [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(1):74-78.
- [13] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.  
LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Matetials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [14] 梁家豪, 齐乐, 陈春林, 等. 不同黑索金含量的双基发射药膨胀系数的研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(7):111-114.  
LIANG Jia-hao, QI Le, CHEN Chun-lin, et al. Study on the expansion coefficient of double-base propellant with different RDX content [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(7): 111-114.
- [15] 郭茂林, 马忠亮, 赵国祯, 等. RDX基高能发射药的线膨胀系数测定[J]. 应用化工, 2018, 47(2):296-298,301.  
GUO Mao-lin, MA Zhong-liang, ZHAO Guo-zhen, et al. Determination of linear expansion coefficient of RDX-based high energy propellant [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(2):296-298,301.
- [16] 王卫东, 郝跃, 纪翔, 等. 不同温度条件下单层石墨烯纳米带弛豫性能的分子动力学研究[J]. 物理学报, 2012, 61(20):53-63.  
WANG Wei-dong, HAO Yue, JI Xiang, et al. Relaxation properties of graphene nanoribbons at different ambient temperatures: a molecular dynamics study [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(20):53-63.
- [17] 雷玲, 肖藤, 刘聪, 等. 石墨烯纳米复合材料热膨胀特性的理论研究[J]. 塑料工业, 2019, 47(8):76-80.  
LEI Ling, XIAO Teng, LIU Cong, et al. Theoretical Prediction of Thermal Expansion Properties of Graphene Nanocomposites [J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(8):76-80.
- [18] Alamusi, Li H, Ning Y, et al. Molecular dynamics simulations of thermal expansion properties of single layer graphene sheets [J]. *Molecular Simulation*, 2017:1-6.
- [19] 华幼卿, 金日光. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.  
HUA You-qing, JING Ri-guang, et al. Polymer physics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [20] Le Qi, Zhongliang Ma, Jiahao Liang, et al. Thermomechanical investigation on the effect of nitroguanidine on the thermal expansion coefficient and glass transition temperature of double-base gun propellant [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(5):4264-4272.

## Effect of Graphene Oxide on Thermal Expansion Coefficient of GAP Modified Spherical Propellant Composites

ZHANG Shi-lin<sup>1</sup>, YUAN Hao<sup>1</sup>, QI Le<sup>1</sup>, MA Zhong-liang<sup>1</sup>, CHEN Chun-lin<sup>2</sup>

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646003, China)

**Abstract:** In order to investigate the effects of graphene oxide (GO) on the thermal expansion coefficient of GAP modified spherical propellant composites, GAP modified spherical propellant composites containing GO with 0%, 0.5%, 1%, 1.5% were prepared, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to investigate the structure, morphology and thermal properties of the composites, respectively. The effect of GO content on thermal expansion coefficient and glass transition temperature was investigated using a static thermomechanical tester (TMA). The results showed that the addition of GO had little significant effect on the structure and thermal properties of the cured system and no chemical reaction occurred. The addition of GO resulted in a reduction to the expansion coefficient of the composites. When the content of GO is 1%, the expansion coefficient presents the greatest reduction, decreasing from  $3.236 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  to  $2.692 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . The glass transition temperature increased from 20.8 °C to 25.1 °C with the addition of GO content relative to the pure GAP modified spherical propellant composite.

**Key words:** graphene oxide; expansion coefficient; glycidyl azide polymer; glass transition temperature

**CLC number:** TJ55

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021099

(责编:姜梅)