

文章编号: 1006-9941(2017)03-0203-06

NGO/NC 复合含能材料的制备及热分解性能

袁 申, 李兆乾, 段晓惠, 罗庆平, 刘 勋, 裴重华

(西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010)

摘 要: 为了提高硝化纤维素(NC)的热分解性能,以硝化石墨烯(NGO)作为含能燃烧催化剂与 NC 进行复合,制备了 NGO/NC 复合含能材料。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和场发射扫描电子显微镜(SEM)分别研究了 NGO/NC 复合含能材料的结构和形貌,采用同步热分析仪(TG-DSC)研究了 NGO 对 NC 热分解的催化性能。结果表明,当 NGO 的添加量为 1% 时,NC 的结构不会明显改变,NGO/NC 复合含能材料为多孔的三维网络状,且 NC 的表观分解热由 $339 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $2132 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,放热峰温度由 $201 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $213 \text{ }^\circ\text{C}$,质量损失为 96%,表明 NGO 的加入提高了热稳定性,增加了表观放热量。

关键词: 硝化石墨烯(NGO); 硝化纤维素(NC); 催化; 热分解性能

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.005

1 引 言

固体推进剂的燃烧性能是核心技术之一,燃烧性能对固体发动机所产生的推力有着关键性影响^[1-2]。当前,研究人员一般采用添加燃烧催化剂来改善固体推进剂的燃烧性能^[3-4]。传统的燃烧催化剂已在固体推进剂中得到广泛的应用,但由于其反应活性低,使得催化性能不理想,远不能满足现代军工事业的发展要求^[5]。因此,对新型燃烧催化剂的研究显得尤为重要。碳材料作为燃烧催化剂在固体推进剂中的应用已有多年历史^[6-7],随着新型碳材料的出现及其特殊结构所展现出优良的性能,使得新型碳材料对固体推进剂催化性能的研究成为了热点。氧化石墨烯(GO)作为新型碳材料燃烧催化剂,在燃烧时,其亲核含氧基团将产生很多活性位点,从而表现出了较好的催化性能^[8]。Zhang 等^[9]利用溶剂-非溶剂法制备了 GO/硝化纤维素(NC)复合材料,研究了 GO 对 NC 热分解过程的影响; Li 等^[10]将 GO 与奥克托今(HMX)进行复合,研究了 GO 对 HMX 燃烧性能的影响。近年来,燃烧催化剂已向含能燃烧催化剂发展。含能燃烧催化

剂的反应活性高、所占比重小,而且其中有大量的含能基团如硝基($-\text{NO}_2$)存在,使其具有高的密度和生成焓,因此含能燃烧催化剂具有较高的能量水平^[11-12]。利用 $-\text{NO}_2$ 部分取代 GO 上大量的羟基、羧基和环氧基团等亲核含氧基团,从而得到含能燃烧催化剂硝化石墨烯(NGO)。NGO 中不仅有 $-\text{NO}_2$ 这种含能基团的存在,而且部分取代使 NGO 仍具有亲核含氧基团,因此 NGO 在调节固体推进剂燃烧性能的同时,还能改善其能量水平。Zhang 等^[13]用 NGO 与高氯酸铵(AP)进行复合,研究了 NGO 对 AP 热分解的催化性能,结果表明 NGO 对 AP 的热分解具有较好的催化效果,NGO 的加入能降低 AP 的起始分解温度,并能显著提高 AP 的表观分解热。

NC 是双基系固体推进剂的粘结剂基体,其热分解提供的能量远大于复合推进剂等推进剂中的粘结剂所提供的能量^[14-15]。同时,NC 作为双基系固体推进剂的主要组分,其热分解对固体推进剂的能量水平有决定性的作用,提高 NC 的表观分解热,可以显著提高固体推进剂的能量水平^[15]。目前,NGO 对固体推进剂中粘结剂热分解的催化性能鲜有报道,研究 NGO 对其热分解的催化性能具有重要的理论和实际应用价值。基于此,本研究采用溶剂-非溶剂法制备了不同质量比的 NGO/NC 复合含能材料,利用同步热分析仪(TG-DSC),研究了 NGO 对 NC 热分解的催化性能。

收稿日期: 2016-09-28; 修回日期: 2016-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助(11572270); 西南科技大学研究生创新基金(16ycx018)

作者简介: 袁申(1989-),男,硕士研究生,主要从事复合含能材料研究。e-mail: myyuan89@126.com

通信联系人: 裴重华(1968-),男,教授,主要从事含能材料及仿生结构研究。e-mail: peichonghua@swust.edu.cn

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 硝化纤维素, 泸州北方化学工业有限公司; 石墨粉, 上海华谊集团华原化工有限公司; 超纯水, 自制; 高锰酸钾、浓硫酸、磷酸、过氧化氢、盐酸、无水乙醇、浓硝酸、*N,N*-二甲基甲酰胺, 成都市科龙化工试剂厂; 以上试剂均为分析纯。

仪器: Vario EL Cube 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; ESCALAB250 型 X-射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; Spectrum One 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 PE 仪器公司; Ultra55 场发射扫描电子显微镜, 德国 Carl Zeiss 光学仪器有限公司; SDT Q600 同步热分析仪, 美国 TA 仪器公司。

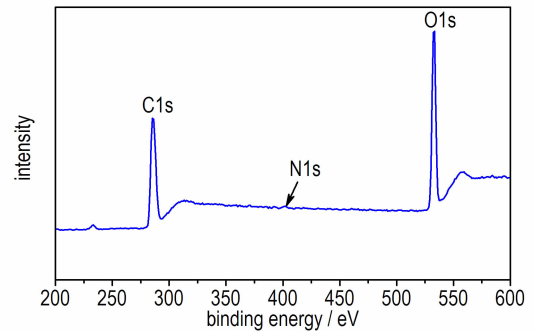
2.2 NGO/NC 复合含能材料的制备

采用改进的 Hummers 法^[16-17]制备 GO, 然后利用硝硫混酸对其进行硝化, 从而制备 NGO^[13]。采用溶剂-非溶剂法制备不同质量比的 NGO/NC 复合含能材料。在室温下, 将质量比分别为 0.5%、0.75%、1%、1.25% 和 1.5% 的 NGO 和 NC 在超声波的作用下均匀分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺中; 搅拌下, 将分散液逐滴加入至超纯水中, 析出样品, 反复清洗, 冷冻干燥, 制得 NGO 质量比为 0.5% ~ 1.5% 的 NGO/NC 复合含能材料。另外, 按照上述方法对 NC 进行了处理, 以便对照。

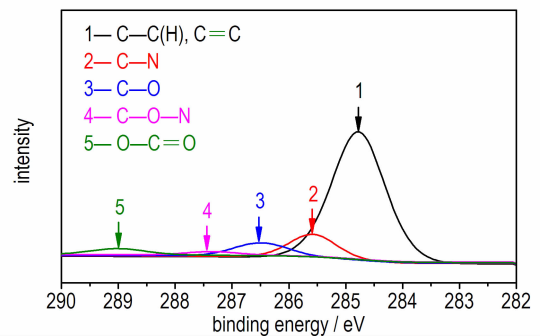
3 结果与讨论

3.1 结构分析

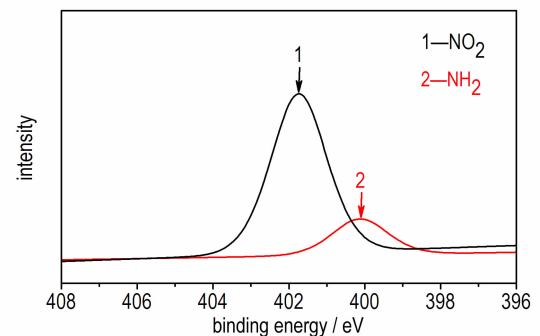
对所制备的 NGO 进行元素分析测试, 发现 NGO 中含 N 量为 1.303%, 表明通过硝化反应, N 元素被引入到了 NGO 中。为了验证 NGO 中 N 元素以何种形式存在, 对 NGO 进行了 X-射线光电子能谱 (XPS) 测试, 其结果如图 1 所示。由图 1a 可以看出, 在 401.4 eV 处显示了一个 N1s 峰, 表明硝化反应将 N 元素引入到了 NGO 中, 其结果与元素分析结果一致。图 1b 表明, NGO 在 285.6 eV 处和 287.4 eV 处分别出现了 C—N 键和 C—O—N 键的峰, 其结果与文献^[18-19]吻合。图 1c 中有两个明显的峰, 分别位于 401.7 eV 处—NO₂ 峰和 400.1 eV 处还原—NH₂ 峰, 其结果与文献^[20-22]一致。XPS 测试结果表明, N 元素在 NGO 中是以—NO₂ 和—NH₂ 形式存在的。



a. typical XPS survey spectrum of NGO



b. C1s XPS spectra



c. N1s XPS spectra

图 1 NGO 的 XPS 图谱

Fig. 1 XPS spectra of NGO

图 2 为 NGO、NC 和 1% NGO/NC 复合含能材料的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 图。由图 2 可以看出, NGO 在 3432, 2919, 2847 cm^{-1} 出现了三个特征吸收峰, 分别对应的是 NGO 中—OH 或—NH₂、—CH₂ 和—CH 的伸缩振动峰, 且—CH 的伸缩振动峰证明了—CH₂ 的存在; 在 1727, 1056 cm^{-1} 出现的两个特征吸收峰分别对应的是羧基中的 C=O 键和环氧基团 C—O—C 中的 C—O 键; 在 1634 cm^{-1} 处的谱峰对应的是一—NO₂ 的伸缩振动峰, 在 1386 cm^{-1} 和 1224 cm^{-1} 处出现的两个伸缩振动峰分别对应的是 NGO 中 C—NO₂ 和 O—NO₂^[20], 其测试结果与 XPS 测试结果一致;

587 cm^{-1} 处为 C—C—C 面内弯曲振动峰。NGO 的 FT-IR 测试表明, NGO 中有含能基团和羟基、羧基和环氧基团等亲核含氧基团存在。由 NC 的 FT-IR 图谱可以看出, NC 在 3432, 2919, 2847 cm^{-1} 出现了三个特征吸收峰, 分别对应的是一OH、—CH₂ 和—CH 的伸缩振动峰; 在 1634 cm^{-1} 处为—NO₂ 的伸缩振动峰, 1258 cm^{-1} 为 O—NO₂ 键的特征吸收峰; 1457 cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动峰; 1072 cm^{-1} 为 C—O—C 的伸缩振动峰; 在 587 cm^{-1} 处并没有出现 C—C—C 面内弯曲振动峰^[23]。由 1% NGO/NC 复合含能材料的 FT-IR 图谱可以得知, 其图谱在 1727 cm^{-1} 处并没有出现 C=O 键的特征峰; 在 2919, 2847, 1457 cm^{-1} 处的特征峰位置较 NGO 或 NC 中这三个特征峰的位置没有发生改变; 在 1258 cm^{-1} 处为 O—NO₂ 伸缩振动峰强度相较 NGO 和 NC 的都有所减弱, 这是由于 NGO 加入到 NC 后产生了共轭效应导致的; 在 587 cm^{-1} 处出现了 C—C—C 面内弯曲振动峰。NGO、NC 和 1% NGO/NC 复合含能材料的 FT-IR 测试表明, 当 1% NGO 加入到 NC 后, 不会改变 NC 的结构。

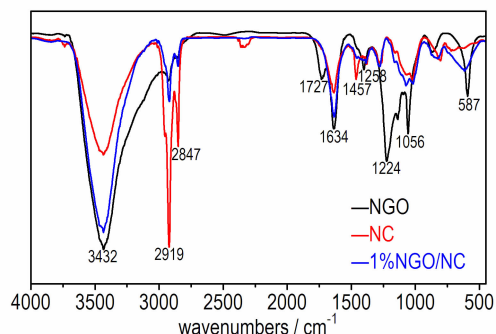


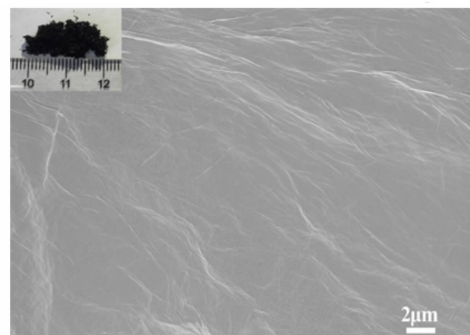
图2 NGO、NC 和 1% NGO/NC 复合含能材料的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of NGO, NC and 1% NGO/NC energetic composite

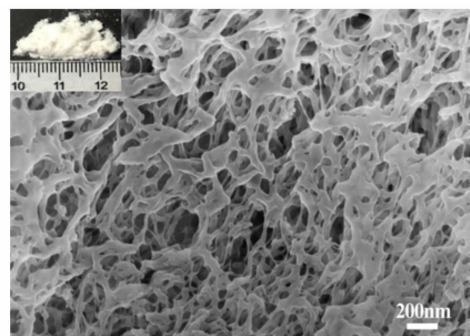
3.2 NGO/NC 的形貌分析

图3为 NGO、NC 和 1% NGO/NC 复合含能材料的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 图, 其中插图分别为各自样品的表观形貌图。由图 3a 可以看出, NGO 的表观形貌为黑色的海绵状, 表明 NGO 的微观形貌为连续的软薄膜状, 其表面基本光滑, 部分的褶皱是由于缺陷的存在引起的。经溶剂-非溶剂法处理后 NC 的表观形貌为乳白色的粉末状 (图 3b), 由图 3b 可以看出, NC 的微观形貌呈现出高度多孔的三维网络结构。图 3c 中插图分别为 1% NGO/NC 复合含能材料

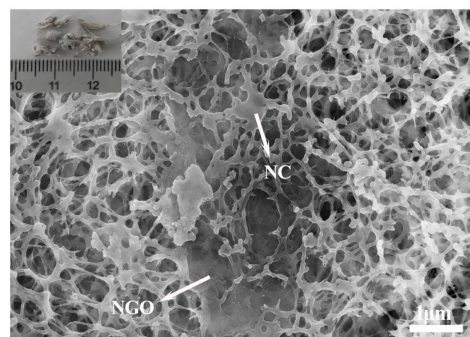
的表观形貌图, 从该图可以看出其表观形貌为灰色的纤维状, 由图 3c、图 3d 可以看出, 1% NGO/NC 复合含能



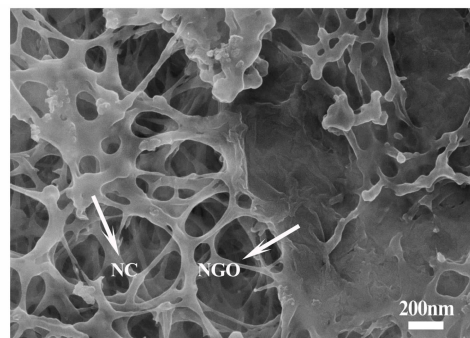
a. NGO



b. NC



c. 1% NGO/NC energetic composite



d. greater magnification of Fig. 3c

图3 NGO、NC 和 1% NGO/NC 复合含能材料的扫描电镜图 (插图分别为各自样品的表观形貌图)

Fig. 3 SEM images of NGO, NC and 1% NGO/NC energetic composite (insets are the apparent morphology of NGO, NC and 1% NGO/NC energetic composite)

材料的微观形貌仍为多孔的三维网络结构,与图 3a 对比发现,1%NGO/NC 复合含能材料中没有发现较大的 NGO 片层,这可能是由于 NGO 经超声分散,导致其片层大小的改变。形貌分析进一步表明 1%NGO/NC 复合含能材料中有 NGO 的存在。

3.3 NGO/NC 的热性能分析

为了研究 NGO 对 NC 热分解催化性能的影响,采用 TG-DSC 对 NGO、NC、0.5%NGO/NC、0.75%NGO/NC、1%NGO/NC、1.25%NGO/NC 和 1.5%NGO/NC 复合含能材料进行热分析测试(气氛: N_2 , 气体流量: $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率: $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围: 室温 $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$),其 DSC 测试结果如图 4 和表 1 所示。

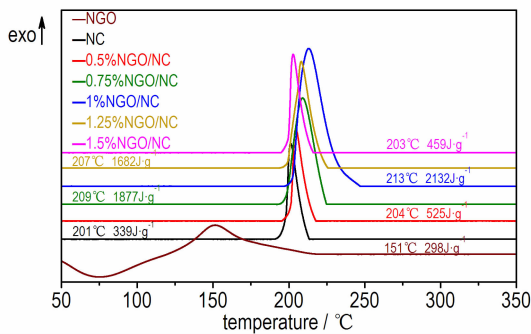


图 4 NGO、NC 和不同质量比 NGO/NC 复合含能材料的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of NGO, NC and NGO/NC energetic composites in different mass ratios

表 1 NGO、NC 和不同质量比 NGO/NC 复合含能材料的放热峰温度和表观分解热

Table 1 Exothermic peak temperature and the apparent decomposition heat of NGO, NC and NGO/NC energetic composites in different mass ratios

sample	$T_d / ^\circ\text{C}$	$-\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
NGO	151	298
NC	201	339
0.5%NGO/NC	204	525
0.75%NGO/NC	209	1877
1%NGO/NC	213	2132
1.25%NGO/NC	207	1682
1.5%NGO/NC	203	459

Note: T_d is the exothermic peak temperature during the thermal decomposition;
 $-\Delta H$ is the total thermal decomposition heat release of the samples.

由图 4 可以看出,NGO 在 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有一个由 NGO 中水蒸发引起的吸热峰,在 $151 \text{ }^\circ\text{C}$ 处为其放热峰,

其表观分解热为 $298 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。NC 的热分解过程只在 $201 \text{ }^\circ\text{C}$ 处出现一个放热峰,其表观分解热为 $339 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。不同质量比 NGO/NC 复合含能材料的热分解过程也都只出现一个放热阶段,且放热峰面积都明显增强,表观分解热都显著提高(表 1);当 NGO 添加量从 0.5% 增加到 1% 时,复合含能材料的表观分解热随着 NGO 添加量的增加而提高,NGO 对 NC 的表观分解热有较好的催化效果;但当 NGO 添加量超过 1% 后,复合含能材料的表观分解热随 NGO 添加量的增加减小;其中,NGO 的添加量为 1% 时,NGO 对 NC 表观分解热的催化效果最好,1%NGO/NC 复合材料的表观分解热为 $2132 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,大于 NC 的 $339 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

引起这种情况可能的原因:NC 中 O—NO₂ 键能最弱,所以 NC 热分解的初始反应为 O—NO₂ 键断裂生成大量的 NO₂,初始反应产物进一步分解产生 CH₂O,然后 CH₂O 与 NO₂ 反应,进而放出大量的热 ($-\Delta H = 1350 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$),但 NO₂ 的生成量不足以使 CH₂O 完全反应^[23-26]。NGO 的热分解也会产生部分 NO₂ 和 CH₂O。当 NGO 的添加量不超过 1% 时,这时 NGO 热分解提供的 NO₂ 能与 CH₂O 充分反应,因此 NC 的表观分解热会大大增加。当 NGO 的添加量超过 1% 后,NC 的含量将越来越少,由于 NGO 含 N 量的限制,NC 热分解提供的 NO₂ 和 CH₂O 远大于 NGO 热分解所提供的。这时,由于复合含能材料中 NC 含量减少得过多,复合含能材料的热分解过程没有足够的 NO₂ 和 CH₂O 使放热反应充分进行,从而导致表观分解热降低。

由图 4 还可以看出,不同质量比 NGO/NC 复合含能材料的放热峰温度相对于 NC 的放热峰温度明显滞后。当 NGO 的添加量分别为 0.5%、0.75%、1% 时,NGO/NC 复合含能材料的放热峰温度分别为 204、209、213 $^\circ\text{C}$,表明当 NGO 的添加量小于 1% 时,NGO/NC 复合含能材料的放热峰温度随着 NGO 添加量的增加滞后得越多,NC 的热稳定性越好;当 NGO 添加量超过 1% 后,NGO/NC 复合含能材料的放热峰温度随着催化剂添加量的增加逐渐提前,但还是都高于 NC 的放热峰温度。测试结果表明,NGO 的加入减缓了 NC 的热分解过程,提高了 NC 热分解的稳定性。

上述现象是由于不同质量比 NGO/NC 复合含能材料中 NC 和 NGO 热分解产生的 NO₂ 滞留在 NGO/NC 复合含能材料的凝聚相骨架中,抑制了 NC 热分解初始反应的进行,这时将需要更高的温度才能使其

反应,所以导致了热分解峰温度的升高^[27-28]。随着 NGO/NC 复合含能材料中 NGO 质量分数的增加,NC 的质量分数相对减少,所产生 NO₂量也开始减少。当 NGO 的添加量超过 1%后,随着 NGO 添加量的增加,滞留在 NGO/NC 复合含能材料凝聚相骨架中的 NO₂越来越少,NC 热分解初始反应将不会被抑制,所以放热峰温度将随之提前。

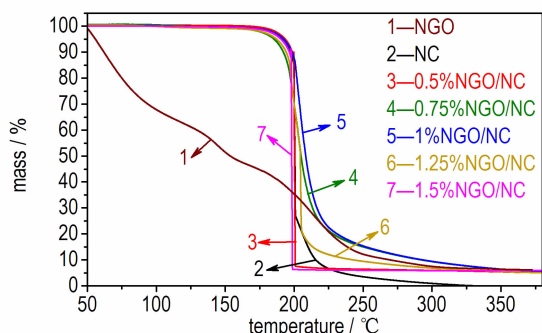


图 5 NGO、NC 和不同质量比 NGO/NC 复合含能材料的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of NGO, NC and NGO/NC energetic composites in different mass ratios

图 5 为 NGO、NC 和不同质量比 NGO/NC 复合含能材料的 TG 曲线。由图 5 可以发现,当 NGO 由室温加热至 500 °C 时,其质量损失是一个连续的过程,质量损失为 96%。NC 质量损失为 100%,表明其热分解没有固体物质残留在坩埚中。0.5% NGO/NC、0.75% NGO/NC、1% NGO/NC、1.25% NGO/NC 和 1.5% NGO/NC 复合含能材料也都显示一个连续的质量损失过程,质量损失为 96%。

4 结论

(1) 制备了不同质量比 NGO/NC 复合含能材料,1% NGO/NC 复合含能材料为多孔的三维网络结构。

(2) NGO、NC 和不同质量比 NGO/NC 复合含能材料的 TG-DSC 测试表明,不同添加量的 NGO 加入都使 NC 的表观分解热提高,同时也能改善 NC 的热稳定性,当 NGO 的添加量为 1% 时,改善最明显:复合含能材料的质量损失为 96%,表观分解热达到了 $2132 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,放热峰温度为 213 °C,相较于 NC 的表观分解热提高了 $1739 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$,放热峰温度升高了 12 °C。

参考文献:

[1] 张国涛,周遵宁,张同来,等. 固体推进剂含能催化剂研究进展

[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(3): 319-323.

ZHANG Guo-tao, ZHOU Zun-ning, ZHANG Tong-lai, et al. Advances on energetic catalysts for solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(3): 319-323.

[2] 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)*, 2015, 23(1): 89-98.

[3] Tong R, Zhao Y, Wang L, et al. Recent research progress in the synthesis and properties of burning rate catalysts based on ferrocene-containing polymers and derivatives[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014, 75(5): 16-32.

[4] 柴玉萍,张同来. 国内外复合固体推进剂燃速催化剂研究进展[J]. 固体火箭技术, 2007, 30(1): 44-47.

CHAI Yu-ping, ZHANG Tong-lai. Advances on burning rate catalyst of composite solid propellant at home and abroad[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(1): 44-47.

[5] 张文文. 硝化石墨烯的制备及其对 AP 的催化性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2014.

ZHANG Wen-wen. Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2014.

[6] Lengelle G, Bizot A, Duterque J, et al. Steady-state burning of homogeneous propellants[J]. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 1984, 90(2): 361-407.

[7] Preckel R. Plateau ballistics in nitrocellulose propellants[C] // Solid Propellant Rocket Conference. Palo Alto, USA, 1964.

[8] Fowler J D, Allen M J, Tung V C, et al. Practical chemical sensors from chemically derived graphene[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(2): 301-306.

[9] Zhang X, Hikal W M, Zhang Y, et al. Direct laser initiation and improved thermal stability of nitrocellulose/graphene oxide nanocomposites[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(14): 141905.

[10] Li R, Wang J, Shen J P, et al. Preparation and characterization of insensitive HMX/graphene oxide composites[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(6): 798-804.

[11] 黄海丰, 孟子晖, 周智明, 等. 含能盐和含能离子液体[J]. 化学进展, 2009, 21(1): 152-163.

HUANG Hai-feng, MENG Zi-hui, ZHOU Zhi-ming, et al. Energetic salts and energetic ionic liquids[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(1): 152-163.

[12] 黄海丰, 周智明. 基于有机阴离子的含能离子盐研究进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(3): 1-10.

HUANG Hai-feng, ZHOU Zhi-ming. Progress of study on organic anion based energetic salts[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2012, 35(3): 1-10.

[13] Zhang W W, Luo Q P, Duan X H, et al. Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 50(2): 73-78.

[14] 齐晓飞, 严启龙, 刘萌, 等. DIANP 对 NC 溶塑作用的实验与模拟[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 269-273.

QI Xiao-fei, YAN Qi-long, LIU Meng, et al. Experiment and simulation on plastication of NC by DIANP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 269-273.

- [15] 王泽山. 火炸药科学技术[M]. 第二版. 北京: 北京理工大学出版社, 2002: 272–273.
WANG Ze-shan. The science and technology of explosives[M]. Second Edition. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002: 272–273.
- [16] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806–4814.
- [17] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [18] Mou Z, Chen X, Du Y, et al. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(5): 1704–1710.
- [19] Ren P G, Yan D X, Ji X, et al. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(5): 55705–55713.
- [20] Bekyarova E, Itkis M E, Ramesh P, et al. Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(4): 1336–1337.
- [21] Adenier A, Cabetdeliry E, Chaussé A, et al. Grafting of nitrophenyl groups on carbon and metallic surfaces without electrochemical induction[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(3): 491–501.
- [22] Paula M, Maura B, Mark A, et al. A novel example of X-ray-radiation-induced chemical reduction of an aromatic nitro-group-containing thin film on SiO₂ to an aromatic amine film[J]. *Chemphyschem*, 2003, 4(8): 884–889.
- [23] Makashir P S, Mahajan R R, Agrawal J P. Studies on kinetics and mechanism of initial thermal decomposition of nitrocellulose[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1995, 45(3): 501–509.
- [24] Druet L, Asselin M. A review of stability test methods for gun and mortar propellants. II: Stability testing and surveillance[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1988, 6(3–4): 215–254.
- [25] Saunders C W, Taylor L T. A review of the synthesis, chemistry and analysis of nitrocellulose[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1990, 8(3): 149–203.
- [26] Brill T B, Kinloch S A. Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO: discussion[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B Biological Sciences*, 1992, 339(1654): 377–385.
- [27] Chen J K, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 50. Kinetics and mechanism of nitrate ester polymers at high heating rates by SMATCH/FTIR spectroscopy[J]. *Combustion & Flame*, 1991, 85(3): 479–488.
- [28] Bergens A, Danielsson R. Decomposition of diphenylamine in nitrocellulose based propellants-I. Optimization of a numerical model to concentration-time data for diphenylamine and its primary degradation products determined by liquid chromatography with dual-amperometric detection[J]. *Talanta*, 1995, 42(2): 171–183.

Preparation and Thermal Decomposition Properties of NGO/NC Energetic Composites

YUAN Shen, LI Zhao-qian, DUAN Xiao-hui, LUO Qing-ping, LIU Xun, PEI Chong-hua

(State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to enhance the thermal decomposition property of nitrocellulose (NC), an energetic combustion catalyst nitrated graphene oxide (NGO) was introduced to NC and NGO/NC energetic composites were prepared. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscope (SEM) were used to investigate the structure and morphology of NGO/NC energetic composites, respectively. The thermal decomposition properties of NC in the presence of NGO were characterized through thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC). With the NGO addition amount of 1%, the structure of NC does not obviously change and NGO/NC energetic composite possesses a porous three-dimensional network structure. The apparent decomposition heat of NC enhances from 339 J · g⁻¹ to 2132 J · g⁻¹ with a mass loss of 96% and the exothermic peak temperature increases from 201 °C to 213 °C, indicating that the addition of NGO can enhance the apparent decomposition heat and thermal stability of NC.

Key words: nitrated graphene oxide (NGO); nitro cellulose (NC); catalytic; thermal decomposition property

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.005