

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2025.06.001

甲壳素基含能聚合物的合成与热稳定性*

黄子淇 蔺向阳 邱程龙 郭传祥

南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)

[摘要] 为开发绿色、可持续利用的新型含能材料,以未脱乙酰化的甲壳素为原料,合成它的硝酸酯衍生物硝化甲壳素。对比不同反应体系及条件对硝化甲壳素结构、形貌及性能的影响,优选出最佳工艺参数。利用元素分析、扫描电镜(SEM)、激光粒径分析、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等方法对产物进行表征,并通过差示扫描量热法(DSC)对产物的热稳定性和热分解性能进行研究。结果表明:乙酸酐-硝酸(硝酐)体系硝化反应所得产物的颗粒形貌均匀,且具有较高的含氮量;经乙醇回流后处理的硝化甲壳素表现出优异的热稳定性,热分解峰温为211.9℃,非等温DSC分析得到的表观活化能为315.491 kJ/mol。同时,分解焓计算表明,硝酐体系醇洗得到的硝化甲壳素具有与硝化纤维素相当的能量水平。

[关键词] 含能高分子;甲壳素;硝化工艺;热分解特性

[分类号] TJ301

Synthesis and Thermal Stability Performances of Chitosan Based Energetic Polymers

HUANG Ziqi, LIN Xiangyang, QIU Chenglong, GUO Chuanxiang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to develop a new type of energetic material that is green and sustainable, nitrated chitosan, the nitrate derivative of chitosan, was synthesized using non deacetylated chitosan as the raw material. The effects of different reaction systems and conditions on the structure, morphology, and properties of nitrated chitosan were compared, and the optimal process parameters were selected. The product was characterized by elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM), laser particle size analysis, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The thermal stability and thermal decomposition performances of the products were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The results indicate that the particle morphology of the product obtained from the nitration reaction in acetic anhydride-nitric acid system was uniform and has a higher nitrogen content. The nitrated chitosan treated by ethanol reflux exhibits excellent thermal stability, with a thermal decomposition peak temperature of 211.9 °C and an apparent activation energy of 315.491 kJ/mol obtained by non isothermal DSC analysis. At the same time, the calculation of decomposition enthalpy shows that the nitrated chitosan washed by alcohol in acetic anhydride-nitric acid system has an energy level equivalent to that of nitrocellulose.

[KEYWORDS] energetic polymer; chitosan; nitration process; thermal decomposition characteristic

0 引言

随着全球石油资源的日益短缺和环境问题的日趋严峻,开发可再生能源并提高天然材料的利用率已成为当前研究的重要方向^[1]。在众多天然材料中,多糖具有独特的结构特性、良好的生物相容性、可再生性及加工简便性,成为设计和开发生物基功能材料的重要原料^[2-3]。

甲壳素是一种线性氨基多糖,主要由2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-吡喃葡萄糖通过β-(1,4)-糖苷键连接构成。甲壳素是自然界中第二丰富的结构多糖,生物质储量约占全球有机碳库的8%~12%,含量仅次于纤维素。它来源广泛,价格低廉,具有优异的化学和生物学特性,被认为是生物基功能材料开发的理想候选物^[3]。甲壳素的化学结构与纤维素极为相似。但在分子链的C2位置,甲壳素含有乙酰胺基—NHCOCH₃,而非纤维素中的羟基—OH。这一

* 收稿日期:2025-01-13

第一作者:黄子淇(2000—),男,硕士,主要从事含能高分子的研究。E-mail: huangziqi@njust.edu.cn

通信作者:蔺向阳(1969—),男,副研究员,博导,主要从事含能材料的研究。E-mail: linxiangyang@njust.edu.cn

特性使甲壳素在化学修饰方面具有独特优势。同时,因丰富的活性羟基,甲壳素展现出良好的生物降解性、生物相容性、抗菌性及无毒性,被广泛应用于生物医学、食品工业和农业等领域^[4]。

因能量密度高及物理化学特性优异,硝化纤维素(NC)在民用和军用含能材料领域均占居重要地位^[5]。然而,NC的化学稳定性差、冲击敏感性高及自燃风险等问题严重限制了它的储存及应用^[6-8]。通过结构修饰和纳米化技术对NC进行脱敏,可使纳米NC的机械敏感性显著降低。但高昂的制备成本仍限制了该技术进一步的推广^[9-10]。因此,探索低成本、性能优异且更加绿色环保的含能材料成为当前研究的重要方向。

近年来,甲壳素及其衍生物在含能材料领域的应用引起了广泛关注。甲壳素生物壳聚糖的硝化研究表明,甲壳素硝酸酯化产物(硝化甲壳素)的含氮质量分数可达16.67%,冲击感度为14.2 J,具有作为固体推进剂候选材料的潜力^[11]。生物基含能材料硝化甲壳素的分子结构中引入的硝基—NO₂显著提升了材料体系的氮含量水平^[12-13]。理论计算表明,该材料的理论含氮质量分数可提升至18%以上。这一特性对于含能材料的能量释放具有关键性作用,因为氮元素在爆轰过程中可通过生成高稳定性的N₂分子释放大量化学能。值得注意的是,硝化甲壳素的热分解产物主要为环境友好的CO₂、N₂和H₂O,完全避免了传统炸药爆炸中卤素和重金属的环境污染问题,可保证生态安全性和降低人体毒性^[14-15]。从材料开发角度分析,基于甲壳素丰富的资源优势、低廉的成本及良好的化学修饰特性,硝化甲壳素有望成为一种低成本、高能量密度的绿色含能生物聚合物材料,尤其是在爆炸材料应用领域具有巨大潜力。

以绿色、可持续利用的甲壳素为原料,合成了硝酸酯衍生物硝化甲壳素。系统研究了不同硝化体系及工艺条件对产物性能和结构的影响。通过优化合成与后处理工艺,最终制备出能量性能优异、热稳定性良好的硝化甲壳素。为绿色、可持续利用的新型含能材料的进一步应用提供了参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

甲壳素, BR, 南京都莱生物技术有限公司; 发烟硝酸、浓硫酸、乙酸酐、碳酸氢钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, AR, 广东光华科技有限

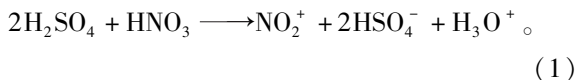
公司; 去离子水, 自制。

Nicolet iS5 型傅里叶红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; BT-9300H 型激光粒度仪, 丹东市百特仪器有限公司; DSC-500B 型差示扫描量热仪, 上海盈诺精密仪器有限公司; FlashSmart 型元素分析仪, 美国赛默飞世尔科技公司; JSM-7800F Prime 型场发射扫描电镜, 日本电子株式会社。

1.2 硝化甲壳素的制备

1.2.1 硫酸-硝酸硝化反应(硝磺)体系

量取 5 mL 发烟硝酸加入夹套反应器中, 开启搅拌, 循环液温度设为 -2 °C; 待温度降至 0 °C 后, 缓慢滴加硫酸 10 mL, 期间保持温度低于 5 °C; 保持搅拌, 称取 1.0 g 甲壳素缓慢加入混酸中, 设定循环温度, 恒温反应一段时间。化学反应式为



后续反应路径如图 1^[11-12] 所示。

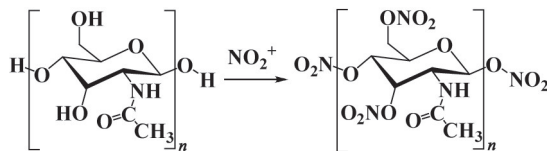
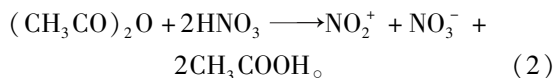


图 1 反应路径

Fig. 1 Reaction pathway

1.2.2 乙酸酐-硝酸硝化反应(硝酐)体系

量取 5 mL 乙酸酐加入夹套反应器中, 开启搅拌, 循环液温度设为 -5 °C; 待温度降至 0 °C 以下, 缓慢滴加硝酸 5 mL, 期间保持温度低于 0 °C; 保持搅拌, 称取 1.0 g 甲壳素缓慢加入混酸中, 设定循环温度, 恒温反应一段时间。化学反应式为:



后续反应路径见图 1。

1.2.3 产物后处理

将 1.2.1 和 1.2.2 的反应液倒入 50 mL 冰水中淬灭, 搅拌 30 min 后进行离心, 除去大部分酸液; 再用去离子水洗涤 3 次后, 将产物加入到饱和碳酸氢钠溶液中, 室温搅拌 24 h; 过滤后的产物再用去离子水洗涤 3 次。得到水洗硝化甲壳素。

将部分硝化甲壳素水洗产物加入到无水乙醇中, 在 80 °C 下恒温、恒压回流 1 h; 抽滤后, 再用无水乙醇洗涤。得到醇洗硝化甲壳素。

将得到的硝化甲壳素水洗产物和醇洗产物置于水浴烘箱中, 通过恒重法确保除去产物中的溶剂, 便于后续测试。

1.3 产物表征与热分解特性测试

1.3.1 结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪分别扫描测试硝化前、后的甲壳素样品,获得红外光谱图。测试条件为:KBr压片,测试分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数32,扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 粒径及分布测试

采用激光粒度仪对硝化前、后的甲壳素样品进行粒径分析。将待测样品悬浮于水中,超声分散后进行测定,获得粒径分布。

1.3.3 形貌分析

采用场发射扫描电镜(SEM)表征样品微观形貌。在二次电子成像(SEI)模式下进行测试。工作参数设定为:加速电压1 kV,探针电流10 nA,工作距离4.1 mm。样品喷金后,测试全程在高真空模式下完成。

1.3.4 元素分析

采用元素分析仪进行测试。在高温、富氧环境下使样品迅速完全燃烧。燃烧生成的混合气体通过色谱柱分离后,得到样品的碳、氮、氢、氧等元素的含量。

1.3.5 热分解特性测试

采用差示扫描量热仪(DSC)测试样品的热分解特性。在 50 mL/min 的氮气气氛下,分别以 $5、10、15、20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$,对样品进行热分解测试。获得热分解曲线,进而对样品进行热分解动力学分析。

2 结果与讨论

2.1 硝化条件优选

不同反应条件对硝化甲壳素产率的影响如表1所示。

由表1可知,硝化反应体系对产物产率的影响最大。在硝硫体系中,产物最大产率为53.4%;而硝酞反应体系的最低产率就已达63.2%。2种硝化反应体系均在低温环境下可以获得更高的产率。但导致该现象的原因各不相同:在硝硫体系中,提高温度会促使硫酸对甲壳素主体的酸解能力增强,导致更多的产物分解,从而导致最终产率下降^[14];而在硝酞体系中,提高温度会促使更多的硝酸和乙酸酐反应,并产生氮氧化物气体逸出,使反应体系的硝化能力下降,最终产率下降。升高温度后,硝酞体系中有明显的黄褐色气体产生,而硝硫体系没有。这一实验现象可以佐证以上分析^[15]。

表1 不同反应条件下硝化甲壳素的产率

Tab.1 Yield of nitrated chitosan under different reaction conditions

硝化反应体系	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h	产率/%	编号	
硝硫体系	10	3	14.5(水洗) 13.4(醇洗)		
		6	20.4(水洗) 18.8(醇洗)		
		3	36.4(水洗) 34.8(醇洗)		
	6	6	51.8(水洗) 53.4(醇洗)	1# 2#	
		10	3	72.8(水洗) 70.6(醇洗)	
			6	79.7(水洗) 78.0(醇洗)	
硝酞体系	6	3	64.6(水洗) 63.2(醇洗)		
		6	87.1(水洗) 85.3(醇洗)	3# 4#	

反应时间对最终产率的影响在2个反应体系中一致。提高反应时间后,产率均有明显增加。后处理过程中,通过乙醇回流洗涤后,产物的产率会有略微下降。

选择表1中硝化产率最高的4组产物1#~4#进行元素分析,含氮质量分数见表2。

表2 不同反应体系和后处理的硝化甲壳素的含氮质量分数

Tab.2 Nitrogen content of nitrated chitosan in different reaction systems and under different post-treatment conditions

反应体系	产物编号	$w(\text{氮})$
硝硫体系	1#	11.38
	2#	11.70
硝酞体系	3#	13.57
	4#	13.88

由表2可知,硝酞体系产物的含氮量显著高于硝硫体系的产物,且经过乙醇回流处理后产物的含氮质量分数略微上升。

综合分析可知,合成硝化甲壳素的最优反应条件如下:硝酞反应体系,在 $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,恒温硝化反应6 h,并通过乙醇回流后处理。此条件下得到产物的产率和含氮质量分数最高。

2.2 红外光谱分析

甲壳素及硝化甲壳素的红外光谱如图2所示。

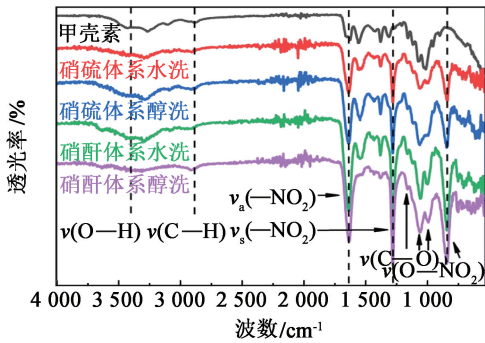


图 2 甲壳素及硝化甲壳素的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of chitosan and nitrated chitosans

甲壳素及硝化甲壳素均有乙酰基葡糖胺的典型特征峰。在 $3\ 360$ 、 $3\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 处,分别为 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动特征峰;在 $1\ 160\ \text{cm}^{-1}$ 处,为吡喃糖的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的环伸缩峰。除此之外,硝化甲壳素在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 278\ \text{cm}^{-1}$ 处有代表硝基的强吸收峰;在 $835\ \text{cm}^{-1}$ 处有 $\text{O}-\text{NO}_2$ 的特征峰。说明甲壳素上的羟基位点已反应生成硝酯基。同时,可以进一步说明甲壳素在硝化过程中并不影响多糖结构的完整性。

2.3 产物粒径与形貌分析

在粒径测试时,由于硝磺体系产物结块,难以分离,故选择对甲壳素和硝酞体系产物进行粒径测试。粒径分布测试结果如图 3 所示。甲壳素具有相对较大的粒径分布,范围为 $1.17 \sim 307.00\ \mu\text{m}$,中值直径 d_{50} 为 $46.99\ \mu\text{m}$ 。硝化甲壳素的粒径范围明显变窄:水洗硝化甲壳素的粒径分布范围为 $0.76 \sim 105.24\ \mu\text{m}$, $d_{50} = 20.63\ \mu\text{m}$;醇洗硝化甲壳素的粒径分布范

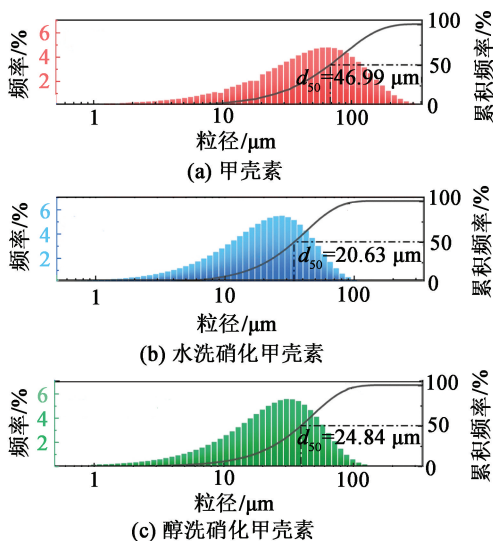


图 3 甲壳素及硝酞体系产物的粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of chitosan and products obtained in acetic anhydride-nitric acid system

围为 $0.95 \sim 130.37\ \mu\text{m}$, $d_{50} = 24.84\ \mu\text{m}$,相较于水洗硝化甲壳素,粒径分布范围变宽。

硝化甲壳素粒径分布范围大幅变窄,表明在反应过程中,硝酞体系对甲壳素的长链存在水解作用,导致大量长链分子断裂,生成短链小分子。此外,醇洗硝化甲壳素的粒径分布范围有一定程度的变宽。主要因为:乙醇回流时,进入到颗粒内部的乙醇发生汽化,使颗粒发生膨胀。这使得乙醇可以更容易洗涤去除反应过程产生的小分子硝酸酯中间体及残留酸,减少自催化分解风险;同时,乙醇汽化使颗粒膨胀,促进了内部杂质扩散,降低了形成局部热点的概率,改善了颗粒的均匀性,进而提高了产物的热稳定性。

甲壳素及硝化甲壳素的外观形貌如图 4 所示。不同硝化反应体系对甲壳素的形貌影响较大。

硝磺体系得到的产物有团聚现象,颗粒有卷缩成团的趋势。通过比较可以发现,甲壳素原本平整、光滑的表面变得粗糙、褶皱,且有许多孔洞。说明在硝磺体系中,部分产物发生分解,从而使原结构遭到较大的破坏。随着反应的进行,颗粒的形态结构也不断发生变化,会有部分酸液被固体包覆,导致产物内的残酸量增多。这对后续洗涤除酸提出了更高的要求。同时,也会影响到产物的热稳定性。

硝酞体系得到产物形态与甲壳素相近,颗粒变小,产物表面粗糙程度有所增加。且相较于水洗产物,醇洗产物的表面更为平整。

结果表明:硝磺体系中,产物降解现象明显,团聚现象严重,会导致后续产物后处理困难,产物热稳定性下降;硝酞体系中,产物形态变化不大,无团聚现象,有利于后续安定处理,产物硝化效果更好。同时,经过乙醇回流处理后,产物表面更为平整,颗粒均匀性更好。

2.4 热分解特性测试

由图 5 可知,相较于硝酞体系,硝磺体系硝化产物的分解峰温均较低,说明硝酞体系产物的热稳定性优于硝磺体系。

2 种硝化反应体系的产物经过水洗处理,均具有 2 个分解峰,且峰形宽而缓,放热区间大。出现第 1 个分解阶段的 2 个主要因素为:

1) 产物中局部有微量的酸或碱残留,部分产物提前分解;

2) 甲壳素部分发生脱乙酰化,硝化后产生 $\text{N}-\text{NO}_2$ 的稳定性低于 $\text{O}-\text{NO}_2$,使得分解提前发生。

经过乙醇回流处理后,2 种硝化反应体系的分解峰温均有明显的变化。硝磺体系中,2 个分解峰

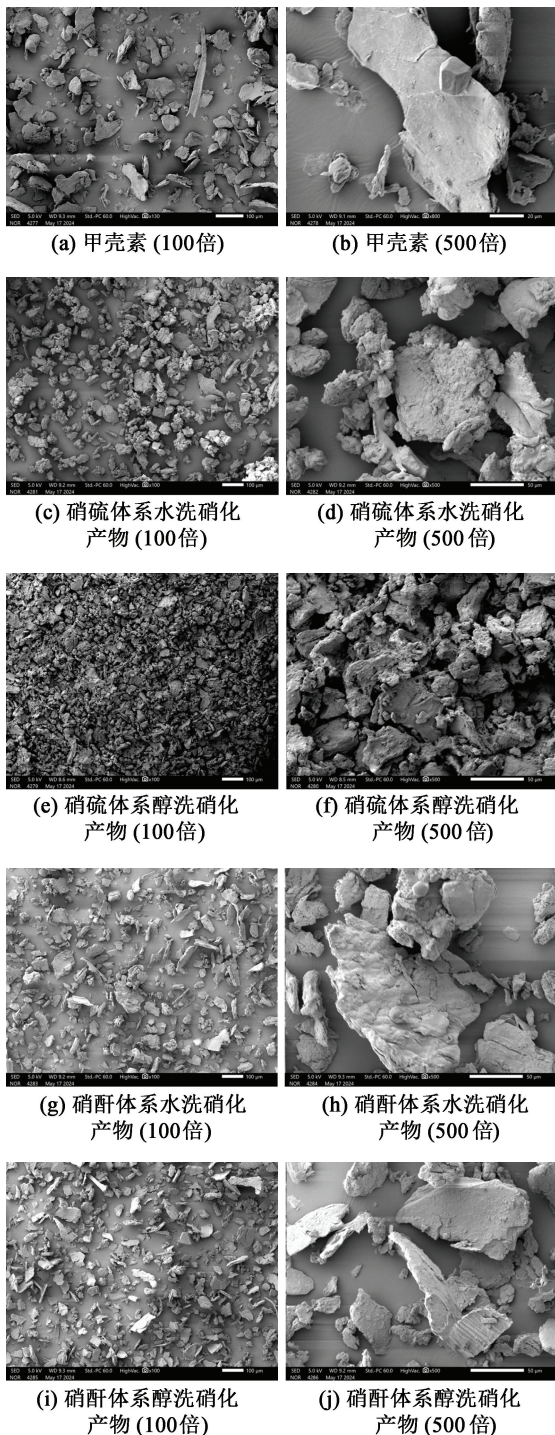


图4 甲壳素及硝化甲壳素的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of chitosan and nitrated chitosans

都向中间移动。第 1 分解阶段的峰温提高;第 2 分解阶段的峰温下降。硝酰体系中,醇洗产物的分解峰变为 1 个,分解峰温在未经过乙醇回流处理前 2 个分解峰温中间,并且经过乙醇回流后处理的峰形都变得窄而峭,放热集中。

乙醇回流处理起到的作用为:

1) 进一步将产物中的不安定杂质组分除去。从硝酰体系产物的 DSC 曲线中可知,经乙醇回流处

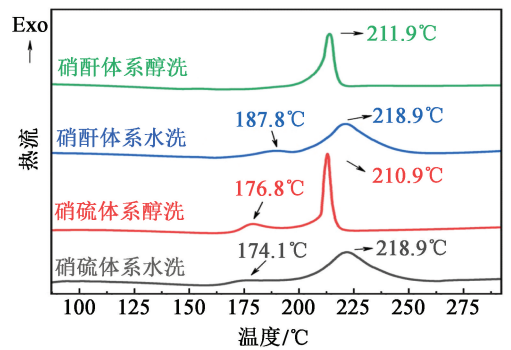


图5 不同处理方法得到的硝化甲壳素的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of nitrated chitosan obtained by different treatment methods

理后,分解峰只剩 1 个。

2) 提高产物的均匀性。经过乙醇回流处理后,相较于硝酰体系产物,硝硫体系产物的分解峰更尖锐,说明分解放热更为集中。

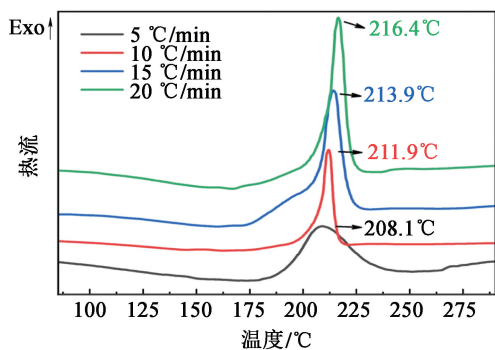
对不同体系处理后的硝化甲壳素以及 NC (B 棉,含氮质量分数约 12.5%) 进行分解焓的计算,结果如表 3 所示。硝化甲壳素的分解焓在不同合成及后处理体系中呈现显著差异:在硝酰体系中,醇洗产物的分解焓高达 658.35 kJ/mol,较 NC 提升约 4.1%,表现出优异的能量释放能力;而水洗产物的分解焓 642.26 kJ/mol,虽略低于醇洗产物,但仍与 NC 相当,表明硝酰体系产物整体具备高效能量输出潜力。相比之下,硝硫体系中,水洗产物的分解焓为 591.26 kJ/mol,较 NC 下降了 6.5%;而醇洗产物为 429.87 kJ/mol,能量大幅衰减,较 NC 下降了 32.0%。

表3 不同体系硝化甲壳素及 NC 的分解焓

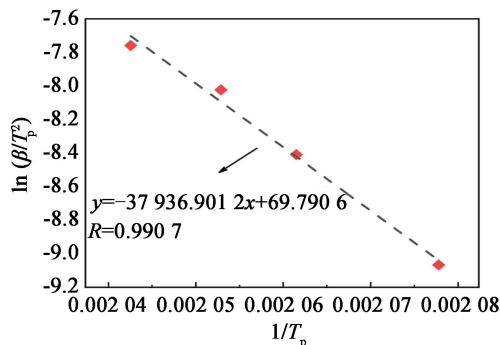
Tab. 3 Decompond enthalpy of NC and nitrated chitosans obtained in different systems

产物	分解焓 kJ/mol
硝酰体系醇洗	658.35
硝酰体系水洗	642.26
硝硫体系醇洗	429.87
硝硫体系水洗	591.26
NC	632.35

硝酰体系醇洗产物在不同升温速率条件下的 DSC 曲线如图 6(a) 所示。在升温速率为 5 °C/min 时,硝化甲壳素的分解放热比较分散;随着升温速率的提高,分解峰温不断提高,热分解加剧,放热集中。采用 Kissinger 法^[15] 计算热分解动力学参数,拟合曲线如图 6(b) 所示。热分解活化能 $E_a = 315.491$ kJ/mol。不同体系的热分解动力学参数见表 4。



(a) DSC 曲线



(b) 热分解反应动力学拟合曲线

图 6 硝酞体系醇洗产物的热分解曲线

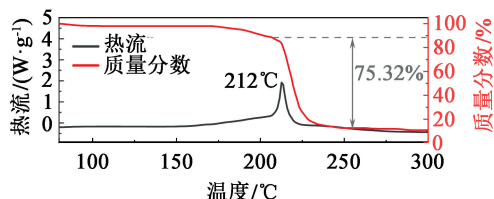
Fig. 6 Thermal decomposition curves of the products washed by ethanol in acetic anhydride-nitric acid system

表 4 不同体系得到的硝化甲壳素的热分解动力学参数

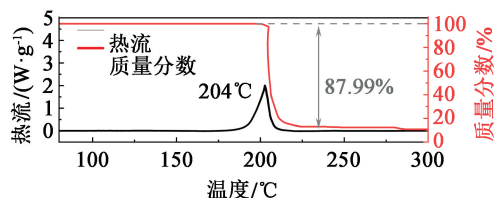
Tab. 4 Thermal decomposition kinetics parameters of nitrated chitosans obtained in different systems

产物	$\beta/$ ($K \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_p/$ $^{\circ}\text{C}$	$E_a/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
硝酞体系 醇洗	5	208.1	315.491
	10	211.9	
	15	213.9	
	20	216.4	
硝酞体系 水洗	5	214.2	296.019
	10	218.9	
	15	221.2	
	20	223.1	
硝硫体系 醇洗	5	206.1	294.423
	10	210.9	
	15	213.3	
	20	214.5	
硝硫体系 水洗	5	213.7	247.532
	10	218.9	
	15	222.3	
	20	224.0	

综上所述,硝酞反应体系制备的产物热稳定性更高。乙醇回流处理能有效提高硝化甲壳素的热稳定性。同时,由图7可知,在相同测试环境下,硝化



(a) 硝化甲壳素



(b) NC

图 7 硝酞体系醇洗得到的硝化甲壳素和 NC 的 TG-DSC 曲线

Fig. 7 TG-DSC curves of nitrated chitosan and NC washed by ethanol in acetic anhydride-nitric acid system

甲壳素在 211.9 °C 的分解峰温下质量损失为 75.32%,比 NC 的 87.99% 略低。与 NC 的分解峰温 204 °C 相比,硝化甲壳素的分解峰温更高,热稳定性更好。不同升温速率的 DSC 测试得到活化能 $E_a = 315.491 \text{ kJ/mol}$,说明硝化甲壳素发生热分解所需的能量更多,热稳定性更高。

3 结论

1)硝化甲壳素的最优合成工艺为:采用硝酞体系进行硝化,在 6 °C 下恒温反应 6 h,并通过乙醇回流后处理。得到的硝化甲壳素产率为 85.3%,含氮质量分数为 13.88%。

2)硝硫体系得到的产物团聚,表面粗糙多孔,结构破坏严重;硝酞体系得到的产物形态与原料相近,颗粒变小,表面略粗糙,乙醇回流处理后的产物表面更平整。

3)硝酞体系醇洗得到的硝化甲壳素的热分解峰温为 211.9 °C。通过非等温 DSC 测试,计算获得表观活化能 $E_a = 315.491 \text{ kJ/mol}$ 。证明具有较高的热稳定性。同时,分解焓计算表明,硝酞体系醇洗得到的硝化甲壳素具有与 NC 相当的能量水平。

参考文献

[1] RESHMY R, PHILIP E, MADHAVAN A, et al. Lignocellulose in future biorefineries: strategies for cost-effective production of biomaterials and bioenergy [J].

- Bioresource Technology, 2022, 344: 126241.
- [2] KAHDESTANI S A, SHAHRIARI M H, ABDOUSS M. Synthesis and characterization of chitosan nanoparticles containing teicoplanin using sol-gel [J]. Polymer Bulletin, 2021, 78(2): 1133-1148.
- [3] TRACHE D, KHIMECHE K, MEZROUA A, et al. Physicochemical properties of microcrystalline nitrocellulose from Alfa grass fibres and its thermal stability [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124(3): 1485-1496.
- [4] TARCHOUN A F, TRACHE D, KLAPÖTKE T M, et al. New insensitive nitrogen-rich energetic polymers based on amino-functionalized cellulose and microcrystalline cellulose: synthesis and characterization [J]. Fuel, 2020, 277: 118258.
- [5] ZHAO N N, LI J C, GONG H J, et al. Effects of α -Fe₂O₃ nanoparticles on the thermal behavior and non-isothermal decomposition kinetics of nitrocellulose [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 120: 165-173.
- [6] DOBRYNIN O S, ZHARKOV M N, KUCHUROV I V, et al. Supercritical antisolvent processing of nitrocellulose: downscaling to nanosize, reducing friction sensitivity and introducing burning rate catalyst [J]. Nanomaterials, 2019, 9(10): 1386.
- [7] MENG X J, PU C K, CUI P T, et al. Preparation, thermal and sensitivity properties of nano-sized spherical nitrocellulose composite crystal [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(8): 1194-1203.
- [8] TARCHOUN A F, TRACHE D, KLAPÖTKE T M, et al. Synthesis, characterization, and thermal decomposition kinetics of nitrogen-rich energetic biopolymers from aminated giant reed cellulosic fibers [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(52): 22677-22689.
- [9] TARCHOUN A F, TRACHE D, KLAPÖTKE T M, et al. Valorization of esparto grass cellulosic derivatives for the development of promising energetic azidodeoxy biopolymers: synthesis, characterization and isoconversional thermal kinetic analysis [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2022, 47(3): e202100293.
- [10] SAHNOUN N, ABDELAZIZ A, TRACHE D, et al. Unrevealing the role of the sulfonitric media composition on the design and properties of potato starch-based nitrogen-rich biopolymer [J]. Industrial Crops and Products, 2023, 205: 117536.
- [11] TARCHOUN A F, TRACHE D, HAMOUCHE M A, et al. Insights into characteristics and thermokinetic behavior of potential energy-rich polysaccharide based on chitosan [J]. Cellulose, 2022, 29(15): 8085-8101.
- [12] KHAJAVIAN M, VATANPOUR V, CASTRO-MUÑOZ R, et al. Chitin and derivative chitosan-based structures—Preparation strategies aided by deep eutectic solvents: a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 275: 118702.
- [13] BETZLER F M, KLAPÖTKE T M, SPROLL S. Energetic nitrogen-rich polymers based on cellulose [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2011, 8(3): 157-171.
- [14] LIU J P. Nitrate esters chemistry and technology [M]. Springer, 2019.
- [15] TSURKAN M V, VORONKINA A, KHRUNYK Y, et al. Progress in chitin analytics [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 252: 117204.