

文章编号: 1006-9941(2014)01-0026-05

硝化棉气凝胶的微结构及热分解特性

于宪峰¹, 晋苗苗²

(1. 中国人民解放军 63961 部队, 北京 100012; 2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 为研究硝化棉(NC)气凝胶的微结构及其与热性能的关系,用溶胶-凝胶法以及超临界干燥法制备了硝化棉气凝胶。用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、热重-红外联用(TG-FTIR)表征了其微观结构、结晶性及热性能。结果表明: NC气凝胶的微观结构为纳米颗粒堆积成的纳米多孔结构。其结晶遭到破坏,呈非晶无序特征。与NC相比,NC气凝胶的DTG峰温及DSC放热峰温度分别提前7℃和11℃,分解热由1429.87 J·g⁻¹提高至1689.21 J·g⁻¹。

关键词: 高分子材料学; 硝化棉(NC)气凝胶; 纳米结构; 热分解

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.006

1 引言

纳米复合含能材料由于其各组分间能够达到纳米级接触,可促进材料的传热及传质过程,在使体系能量释放速率得到提高的同时,可降低感度,因此成为近年来研究的热点^[1]。溶胶-凝胶法由于其操作安全、制备过程简单以及尺寸可控等优点,同时凝胶骨架的存在可有效防止纳米晶体的团聚,成为近年来制备纳米复合含能材料的重要方法。溶胶-凝胶法制备的纳米复合含能材料的凝胶骨架可分为含能凝胶骨架和惰性凝胶骨架两类,目前惰性骨架类型有SiO₂、酚醛树脂(RF)等^[1-5],但由于惰性材料能量低,难以满足进一步提高能量的要求,因此,在制备纳米复合含能材料时,若以含能材料为骨架可进一步提高体系能量。目前,国外已有研究者以硝化棉(NC)、聚叠氮缩水甘油醚(GAP)为凝胶骨架制备了GAP/CL-20^[6]及NC/CL-20^[7]等复合含能干凝胶(Xerogel),研究结果表明该类复合材料的热性能为CL-20与凝胶骨架协同作用结果,同时CL-20的感度有所降低;但该凝胶的制备后期采用冷冻干燥,凝胶收缩塌陷严重,纳米孔洞遭受破坏,未能得到充分利用。

收稿日期: 2013-10-11; 修回日期: 2013-11-05

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金(YBKT11-01)

作者简介: 于宪峰(1966-),男,工程师,主要从事弹药研究、论证和管理工作。

通信联系人: 晋苗苗(1987-),女,博士研究生,主要从事含能高分子材料的研究。e-mail: miaomiaomiao@163.com

为此,制备一种具有高比表面积,同时孔径尺寸在纳米级的含能凝胶骨架对填充高比例的纳米级单质炸药/氧化剂具有重要意义。本工作在已经制备成功的NC气凝胶的基础上^[8],进一步研究了其结晶性和热性能,探讨了NC气凝胶的分解机理。

2 实验部分

2.1 原料

硝化棉(NC),含氮量12%,山西北方兴安化学工业有限公司;溶剂:丙酮,分析纯,北京化学试剂公司;交联剂:甲苯二异氰酸酯(TDI),德国拜耳公司;催化剂:二月桂酸二丁基锡(T-12),分析纯,天津市博迪化工有限公司。

2.2 仪器及实验条件

超声波清洗机:SB-5200DTDN,宁波新芝生物科技股份有限公司,频率为40kHz,温度为30℃;干燥设备与条件:SFE1000超临界流体萃取系统,美国THAR公司,温度为45℃,压力为120bar;扫描电镜:S-4800(Hitachi)场发射扫描电镜,日本日立公司,样品测试前镀金处理,电压5kV;X射线衍射仪:X'Pert PRO MPD型X射线衍射仪,荷兰帕纳科公司,测试范围 $\theta=0^\circ\sim90^\circ$;热失重分析仪:TGA/DSC1 SF/417-2型热失重分析仪,瑞士Mettler-toledo公司,温度范围30~600℃,升温速率10℃·min⁻¹,氮气气氛;TG/DSC-FTIR联用热分析仪:TGA/DSC同步热分析仪,瑞士Mettler-toledo公司,试样:1~2mg,升温速度为10℃·min⁻¹,氮气流量:40mL·min⁻¹,氧化铝陶瓷

试样池; 红外光谱仪: Thermo Scientific Nicolet iS10, 红外检测器为 DTGS KBr, 分辨率为 4 cm^{-1} , 热分析与红外仪之间的气相产物传送连接管度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 红外原位池的温度为 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

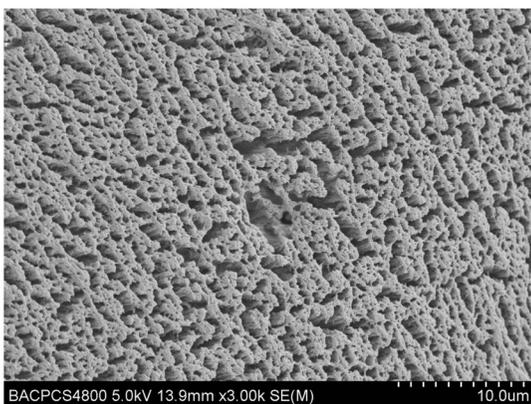
2.3 样品制备

参照文献[8]的制备方法, 将计量好的 NC 室温下搅拌溶于 5 mL 丙酮中, 得到浓度为 $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NC 丙酮溶液。然后分别向溶解完全的 NC 丙酮溶液中滴加计量 TDI 以及适量 T-12 (维持 R 值 $n(-\text{NCO})$: $n(-\text{OH})$ 恒定), 混合均匀后, 超声处理 10 min 除气泡, 然后静置于一定温度下恒温水培箱一段时间, 得到 NC 湿凝胶。制得的湿凝胶最后经超临界干燥即得到 NC 气凝胶。

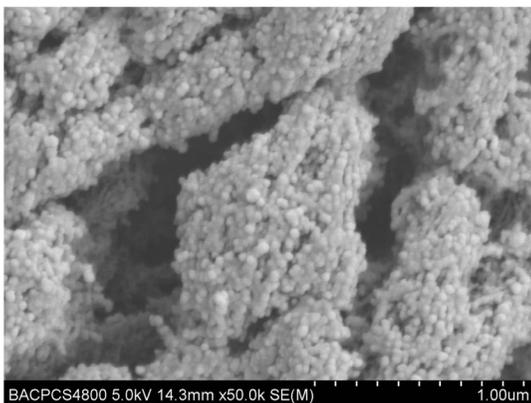
3 分析与讨论

3.1 SEM

图 1 为 NC 气凝胶的扫描电镜照片。



a. $\times 3000$



b. $\times 50000$

图 1 NC 气凝胶的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photographs of NC aerogel

由图 1 可知, NC 气凝胶是一种多孔材料, 其空隙

尺寸在 $20\text{ nm}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 之间; NC 凝胶骨架的微观结构由尺寸为 $20\sim 30\text{ nm}$ 的纳米颗粒堆积而成, 颗粒与颗粒之间存在大量纳米级空隙。

3.2 XRD 分析

为考察溶胶-凝胶法制备过程对 NC 晶型的影响, 取 NC 原料及干燥后 NC 气凝胶样品进行 XRD 测试, 测试结果如图 2 所示。

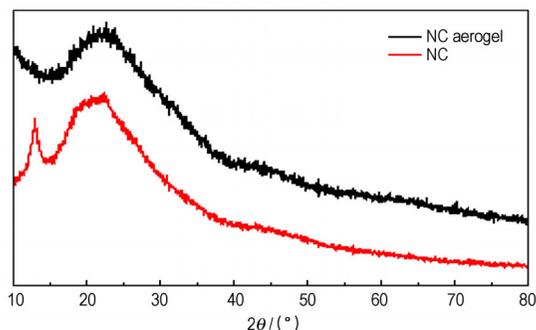


图 2 NC 及 NC 气凝胶的 XRD 曲线

Fig.2 XRD patterns of NC and NC aerogel

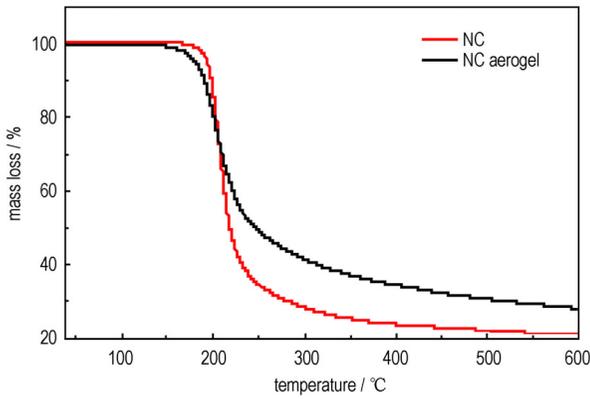
由图 2 可见, 纯 NC 的 XRD 谱图在 $2\theta=12.98^{\circ}$ 处出现较强的结晶衍射峰, 而在 $2\theta=15^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 处出现宽的非晶弥散峰, 说明纯 NC 有一定结晶存在, 经 Jade 软件拟合计算其结晶度为 3.25% , 结晶度较低; 而 NC 气凝胶的 XRD 谱图中, $2\theta=12.98^{\circ}$ 处的结晶衍射峰消失, 只在 $2\theta=15^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 处出现典型的非晶弥散峰, 说明 NC 凝胶过程中, 其结晶被溶解过程破坏, 交联形成三维网络结构之后又限制了 NC 分子有序重排, 因此 NC 气凝胶呈现出非晶无序特征。

3.3 热性能分析

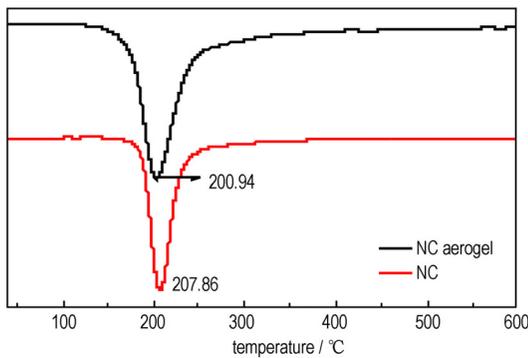
3.3.1 热失重分析

图 3 为 NC 及 NC 气凝胶的热失重曲线及其对应 DTG 曲线。由图 3 可知, 与 NC 相比, NC 气凝胶的最大分解温度提前约 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 同时 NC 气凝胶的残渣剩余率增大。文献[9]提出, NC 热分解与其粒径大小有密切联系, NC 分解温度随着其尺寸的减小而降低, 纳米级 NC 分解温度会提前, 而 NC 气凝胶其微观结构为纳米级 NC 凝胶粒子堆积而成, 因此其最大分解温度提前; 同时, NC 分解所产生的 NO_2 气体对 NC 热分解有自催化作用, NC 气凝胶的多孔结构能够吸附其分解产生的 NO_2 气体, 减缓其逸出速度, 加强其自催化作用, 使 NC 最大分解温度提前。此外, 本研究在气凝胶的制备过程中使用异氰酸酯与 NC 分子链上剩余的羟基进行交联, 生成了氨基甲酸酯键, 文献[10]的研究结

果表明,氨基甲酸酯基团的断裂发生在 170 ~ 200 °C,这也可能是 NC 气凝胶最大分解温度提前的原因。



a. TG



b. DTG

图 3 NC 及 NC 气凝胶的热失重曲线及其对应 DTG 曲线
Fig. 3 TG and DTG curves of NC and NC aerogel

3.3.2 DSC 分析

图 4 为 NC 及 NC 气凝胶的 DSC 曲线。由图 4 可知,NC 及 NC 气凝胶的 DSC 曲线中均没有出现熔融吸热峰,这是由于 NC 的熔融发生在 200 °C 左右^[11],熔融与分解同时进行,熔融吸热被其自身的分解放热抵消所导致,而 XRD 测试表明 NC 气凝胶呈非晶无序特征,不存在熔融吸热现象。同时,由于 NC 气凝胶的纳米微观结构,其 DSC 放热峰温较 NC 提前约 11 °C,这是由 NC 气凝胶的纳米结构及分解产生 NO₂ 气体的自催化作用共同导致的。

分别对 NC 及 NC 气凝胶的放热峰进行积分,得到两者的分解热分别为 1429.87, 1689.21 J · g⁻¹。NC 气凝胶分解热升高,一方面是由于 NC 气凝胶不存在熔融吸热过程,另一方面是由于 NC 气凝胶的纳米多孔结构,使其初始分解产物被吸附于纳米空隙中进一步与凝聚相反应,从而使体系的分解更彻底、分解产物更稳定导致的。

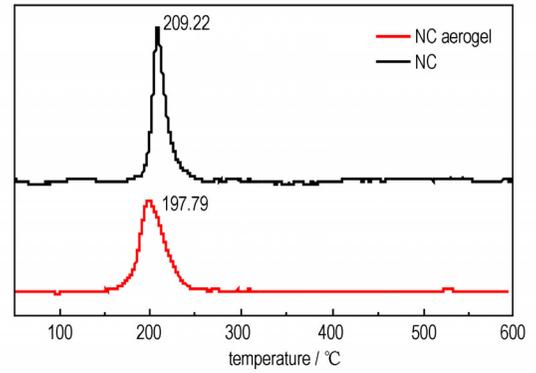
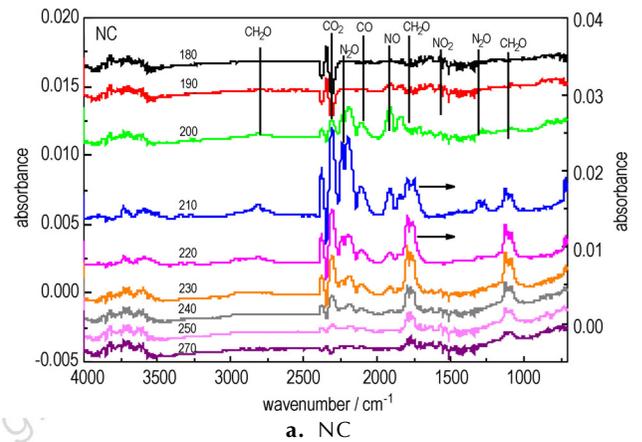


图 4 NC 及 NC 气凝胶的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of NC and NC aerogel

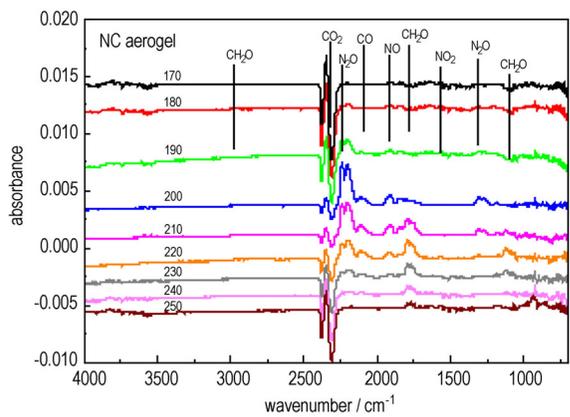
3.4 TG-FTIR 分析

为进一步分析 NC 与 NC 气凝胶产物量或成分的变化,采用 TG-FTIR 联用,分别考察了 NC 及 NC 气凝胶的气相产物种类。

分别截取了 NC 及 NC 气凝胶不同温度下的产物红外图,如图 5 所示。由图 5 可知,NC 及 NC 气凝胶



a. NC



b. NC aerogel

图 5 不同温度下 NC 及 NC 气凝胶分解的气相产物的 FTIR 曲线
Fig. 5 FTIR curves of gas products of NC and NC aerogel decomposition at different temperature

的主要气相产物类型一致,包括 CH_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2O 、 NO 、 H_2O 等(不同气相产物的红外特征吸收峰位置^[9,12]见表1)。

由图 5a 可知,NC 在 190 °C 附近开始分解,首先发生仲 O—NO₂ 的脱硝反应生成 NO₂ 气体,然后最初逸出的 NO₂ 气体作用于凝聚相,引发自催化反应,加速剩余 O—NO₂ 键的断裂和环内氧桥的断裂,进一步放出 NO、N₂O、CO₂、CH₂O 等气体。NC 气凝胶由于其纳米结构,在 180 °C 即开始分解(图 5b),发生脱硝反应生成 NO₂ 气体,由于 NC 气凝胶的多孔结构,对气体具有较好的吸附性,可以吸附生成的 NO₂ 进一步催化加速剩余 O—NO₂ 键和环内氧桥的断裂,释放出 NO、N₂O、CO₂、CH₂O 等气体。

表 1 不同气相产物的红外特征吸收峰位置

Table 1 FTIR wavenumber ranges of different gas phase products

gas phase products	wavenumber ranges/cm ⁻¹
CO ₂	2310 ~ 2380
CO	2140 ~ 2250; 1880 ~ 2140
CH ₂ O	1680 ~ 1750; 2740 ~ 3940
H ₂ O	3500 ~ 3750; 1565 ~ 1650
N ₂ O	1250 ~ 1375; 2140 ~ 2250
NO	1880 ~ 2140
NO ₂	1565 ~ 1650

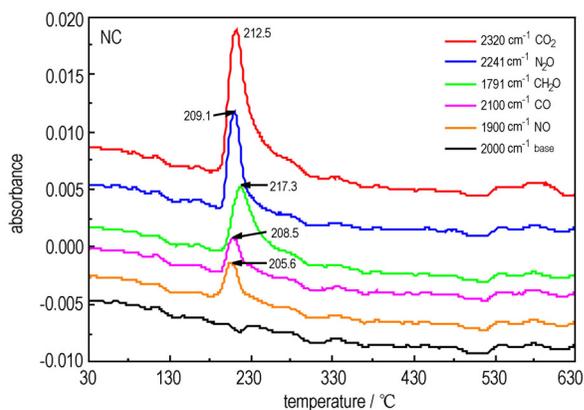
同时,可以看到两者分解产物红外吸收强度最高时的温度滞后于样品 DSC 放热峰温,这是由于 DSC 放热时产生的气体经红外检测到有一定时间滞后导致的。

图 6 为 NC 及 NC 气凝胶每种气相产物随温度变化的强度曲线。由图 6 可知,NC 及 NC 气凝胶分解产物出现最大强度时的温度顺序与其产物初始出现顺序一致,可知其分解历程一致。分别计算 NC 及 NC 气凝胶的气相分解产物的红外吸收强度分数见表 2。由表 2 可知,与 NC 相比,NC 气凝胶的热分解产物中,CO₂、CH₂O、CO 的强度分数增大,同时 NO、N₂O 的强度分数降低。

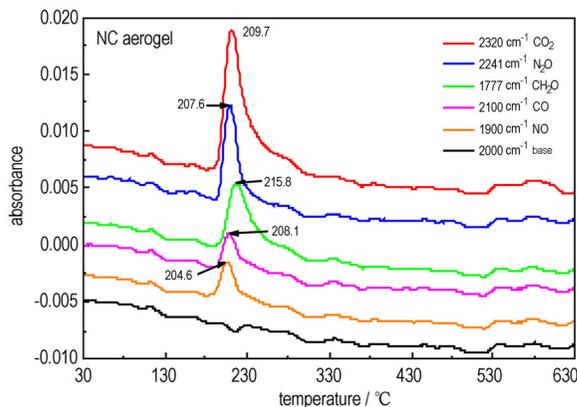
表 2 NC 及 NC 气凝胶不同气相分解产物的强度分数

Table 2 Strength percentage of different NC and NC aerogel gaseous products

strength percentage/%	CO ₂	N ₂ O	CH ₂ O	CO	NO
NC	38.05	26.02	16.98	9.48	9.46
NC-aerogel	38.73	25.48	17.05	9.60	9.17



a. NC



b. NC aerogel

图 6 NC 及 NC 气凝胶气相分解产物的特征吸收峰强度随温度的变化曲线

Fig.6 Intensity of characteristic absorption peaks vs. temperature curves of gas products of NC and NC aerogel decomposition

根据无机物热力学数据手册^[13],几种气体的标准生成焓见表 3,由表 3 可知 NC 气凝胶的热分解产物中,生成放热的气相产物(如 CO₂、CH₂O、CO)强度分数增大,同时生成吸热的气相产物(N₂O、NO)强度分数降低,这共同导致了 NC 气凝胶的放热量大于 NC 放热量,这与 3.3 节 DSC 结果一致。

表 3 NC 及 NC 气凝胶不同气相分解产物的标准生成焓

Table 3 Standard enthalpy of formation of different NC and NC aerogel gaseous products

gas	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CO ₂	-393.51
CO	-110.54
CH ₂ O	-116.12
H ₂ O	-241.81
N ₂ O	82.01
NO	90.29

4 结 论

(1) 由 SEM 及 XRD 测试结果可知, NC 气凝胶的微观结构为纳米颗粒堆积成的纳米多孔结构; 其结晶遭到破坏, 呈非晶无序特征。

(2) 与 NC 相比, NC 气凝胶的 DTG 峰温及 DSC 放热峰温分别提前 7 °C 和 11 °C; 同时, 由于 NC 气凝胶气相分解产物组成的变化, 其分解热由 NC 的 1429.87 J · g⁻¹ 提高至 1689.21 J · g⁻¹。

(3) 与 NC 相比, NC 气凝胶的气相分解产物中 CO₂、CH₂O、CO 的强度分数增大, 同时 NO、N₂O 的强度分数降低, 是 NC 气凝胶分解热提高的原因。

参考文献:

- [1] Tillotson T M, Hrubesh L W, Simpson R L, et al. Sol-gel processing of energetic materials[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 225: 358-363.
- [2] Randall L S, Thomas M T, Hrubesh L W, et al. Nanostructured energetic materials derived from sol-gel chemistry[C]//31st Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2000.
- [3] Bryce C T, Thomas B B. Thermal decomposition of energetic materials 85: cryogels of nanoscale hydrazinium diperchlorate in resorcinol-formaldehyde[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28, (2): 72-76.
- [4] Gash A, Satcher J, Simpson R, et al. Nanostructured energetic materials with sol-gel methods[R]. UCRL-PROC-201186.
- [5] 陈人杰, 李国平, 孙杰, 等. 溶胶-凝胶法制备 RDX/AP/SiO₂ 复合含能材料[J]. *固体火箭技术*, 2010, 33(6): 667-674. CHEN Ren-jie, LI GUO-ping, SUN jie, et al. Preparation of RDX /AP / SiO₂ composite energetic materials by sol-gel method [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33 (6): 667-674.
- [6] LI Jun , Thomas B B. Nanostructured Energetic composites of CL-20 and binders Synthesized by sol gel methods [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2006, 31 (1): 61-69.
- [7] Bryce C T, Thomas B B. Thermal decomposition of energetic materials 86. cryogel synthesis of nanocrystalline CL-20 coated with cured nitrocellulose [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2003(28): 223-230.
- [8] 晋苗苗, 罗运军. NC 气凝胶的制备与表征[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(1): 82-86. JIN Miao-miao, LUO Yun-jun. Preparation and characterization of nitrocellulose aerogel [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellant*, 2013, 36(1): 82-86.
- [9] Sovizi MR, Hajimirsadeghi S S, Naderizadeh B. Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2009(168): 1134-1139.
- [10] Yoshitake, N. Furukawa, M. Thermal degradation mechanism of 2,3,4-triphenyl alkyl allophanate as a model polyurethane by pyrolysis-high-resolution gas chromatography/FT-IR [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 1995(33): 269-281.
- [11] Berger B, Charsley E L, Warrington S B. Characterization of the zirconium perchlorate/nitrocellulose pyrotechnic system by simultaneous thermogravimetry-differential thermal analysis-mass spectrometry [J]. *Propel Expl Pyrotech*, 1995 (20): 266-272.
- [12] DONG Xiu-Fang, YAN Qi-Long, ZHANG Xiao-Hong, et al. Effect of potassium chlorate on thermal decomposition of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012(93): 160-164.
- [13] 梁英教, 车萌昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1994: 442-479.

Microstructure and Thermal Behavior of NC Aerogel

YU Xian-feng¹, JIN Miao-miao²

(1. Department 63961 of PLA, Beijing 100012, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To study the microstructure of nitrocellulose (NC) aerogel and its relationship with thermal properties, NC aerogel was prepared by sol-gel method and supercritical drying. The microstructure, crystallizability and thermal properties of the aerogel were characterized by SEM, XRD and TG/DSC-FTIR methods. Results show that: the microstructure of NC aerogel is nano-porous structure accumulated by nano-particles. The crystallization of NC is destroyed in NC aerogel, presenting amorphous disordered state. In comparison with NC, the DTG peak temperature and DSC exothermic peak temperature of NC aerogel shift 7 °C and 12 °C downwards, respectively, and the decomposition heat increases from 1429.87 J · g⁻¹ to 1689.21 J · g⁻¹.

Key words: polymer-science; nitrocellulose (NC) aerogel; nano-structure; thermal decomposition

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.006