

文章编号:1006-9941(2021)11-1106-09

四种典型安定剂对硝化棉热安定性能的影响

赵杨,郑天,丁玲,彭汝芳,金波

(西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川 绵阳 621010)

摘要: 采用差热分析、差示扫描量热、绝热加速量热等热分析技术研究了四种典型安定剂(二苯胺、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二苯脲、3-甲基-1,1-二苯基脲和 *N*-甲基-4-硝基苯胺)对硝化棉热分解行为的影响,获得了不同情况下硝化棉试样的热分解参数。非等温量热法计算结果表明,添加四种典型安定剂后硝化棉的热爆炸临界温度分别提高了0.06,0.82,1.00和1.56 K;绝热加速量热实验显示,安定剂对硝化棉绝热分解初期的温升速率和初始压力影响有限,但使硝化棉的最高温升速率分别降低了0.39,0.64,0.70和0.65 K·min⁻¹;通过中断回扫实验探究了热历史对硝化棉试样热分解行为的影响。结果表明,四种安定剂热安定性效果明显,虽然硝化棉热分解初期受安定剂的影响较小,但随着热分解反应的进行,硝化棉热分解产物引起的剧烈自催化分解可以通过与安定剂进行快速反应而得到缓解,并降低热历史对硝化棉热分解反应的影响。对比可知,*N*-甲基-4-硝基苯胺对硝化棉自催化分解的抑制作用最为明显。

关键词: 硝化棉;热分解;安定剂;绝热加速量热;差示扫描量热

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021104

1 引言

硝化棉(Nitrocellulose, NC)是一种广泛应用于工业生产、炸药和推进剂生产中的重要工业产品,但硝化棉中的热敏感性基团容易引发自催化分解反应,给含有硝化棉的含能材料的运输和储存带来了很大的挑战^[1-9]。工业生产中通常采用添入安定剂的方法抑制硝化棉的自分解反应^[10],当前普遍使用的安定剂有二苯胺、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-二苯脲、3-甲基-1,1-二苯基脲、*N*-甲基-4-硝基苯胺等,这些安定剂能够捕获硝化棉热分解产生的氮氧化物,形成较为稳定的二次衍生物^[11],缓解硝化棉的自催化分解反应。但是,安定剂

的弱碱性又有可能引起皂化反应降低系统的稳定性。因此,针对硝化棉的分解行为的复杂性和不易控制性,了解不同的安定剂对硝化棉热分解过程中的催化分解、分解反应动力学、温升或压力变化的影响,不仅对改善含能材料性能有帮助,而且对其安全运输、长期储存和废弃物销毁等也很重要。

含能材料的安全性研究多采用量热法和量气法,获取多种热分解参数。但这些方法实验耗时较长,试样用量较大,不利于尚处于实验室研究阶段的含能材料安全性评价。小药量的热分析仪器以较小的试样量可获得样品的热分解数据,减少了新型含能材料实验室研究过程中的压力,成为逐渐兴起的含能材料安全性评价方法。绝热加速量热仪(ARC)可以同时测量样品在绝热分解过程中引发的系统热量和压力的变化^[12-13],能够模拟自然储存状态下的化学品内部的热分解情况,是一种常用的工业安全性评估装置。何志伟等^[14]通过绝热加速量热仪测量并获得了2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的热分解性能和热稳定性。王凯等^[15]利用绝热加速量热仪研究了硝酸胍的绝热安全性。差示扫描量热仪(DSC)和差热分析仪(DTA)能够获得含能材料的反应热稳定性、相变和化

收稿日期: 2021-04-23; 修回日期: 2021-07-02

网络出版日期: 2021-08-08

基金项目: 国家自然科学基金资助(51972278);四川省科技发展基础研究项目资助(No. 2019YJ0355);四川省优秀青年科技人才计划资助(No. 19JCQN0085);西南科技大学环境友好型能源材料国家重点实验室课题资助(project no. 20fksy16)

作者简介: 赵杨(1995-),女,博士研究生,主要从事含能材料和碳材料研究。e-mail: 330218786@qq.com

通信联系人: 金波(1982-),男,教授,博士生导师,主要从事含能材料研究。e-mail: jinbo0428@163.com

引用本文: 赵杨,郑天,丁玲,等. 四种典型安定剂对硝化棉热安定性能的影响[J]. 含能材料, 2021, 29(11):1106-1114.

ZHAO Yang, ZHENG Tian, DING Ling, et al. Effects of Four Typical Stabilizers on the Thermal Decomposition Behavior of Nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11):1106-1114.

学反应热以及动力学参数等物质的热分解特性^[16-18],且样品用量仅需毫克级,是最常见的热分析仪器。2010年,Lin等^[19]通过DSC测试了不同含量的二苯胺对硝化棉热分解性质的影响,获得了安定剂的含量对硝化棉热分解过程的影响。

目前,在硝化棉热分解和热安全性的研究工作中,多是针对硝化棉自身的热分解特性^[20]以及单一安定剂对硝化棉的影响^[19, 21],鲜少考虑安定剂的化学结构对硝化棉分解行为的影响,缺乏典型安定剂对硝化棉热稳定性、热分解热力学和动力学参数的影响的对比研究。为此,本文拟在通过简单、小药量的热分析方法获得可靠的硝化棉试样热安定性和热分解动力学数据,并分析安定剂的化学结构对其的影响。方法上,考虑绝热加速量热法能够获得硝化棉试样在绝热条件下的热分解参数和热稳定性数据,且实际储存情况中硝化棉产品堆积内部环境接近绝热,所获得的热分解数据与实际情况更为接近,实验样品用量为百毫克级的特点;以及差热分析法和差示扫描量热法可以通过毫克级的样品质量获得样品的多项热分解动力学参数,且计算公式较多,计算结果横向对比的参考数据较多;综合测试样品质量、测试时间、测试方法普适性等因素,研究选择绝热加速量热法、不同升温速率下的差热分析法和差示扫描量热中断回扫法进行测试。安定剂上,选用工业上常见的热安定剂苯胺衍生物或苯脲衍生物,且热安定机理存在区别的**二苯胺**、***N,N'*-二甲基-*N,N'*-二苯脲**、**3-甲基-1,1-二苯基脲**、***N*-甲基-4-硝基苯胺**两类共四种典型安定剂。在探究硝化棉热安定性的小药量热分析评价方法的可靠性基础上,通过探究掺杂不同安定剂的硝化棉试样在绝热条件和非绝热条件下的热分解行为,综合分析安定剂的化学结构对热安定机理的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:硝化棉(NC,氮含量12.76%),中国工程物理研究院;二苯胺(DPA),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;***N,N'*-二甲基-*N,N'*-二苯脲**(C2),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;3-甲基-1,1-二苯基脲(AK II),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;***N*-甲基-4-硝基苯胺**(MNA),分析纯,北京百灵威科技有限公司;无水乙醇,分析纯,成都市科隆化工试剂厂。

仪器:WCR-1B型差热分析仪(北京光学仪器厂);

ARC 244型绝热加速量热仪(德国Netzsch公司);Q200型差示扫描量热仪(美国TA公司)。

四种典型安定剂(DPA,C2,AK II,MNA)的化学结构式如图1所示,均为苯胺和苯脲类衍生物。

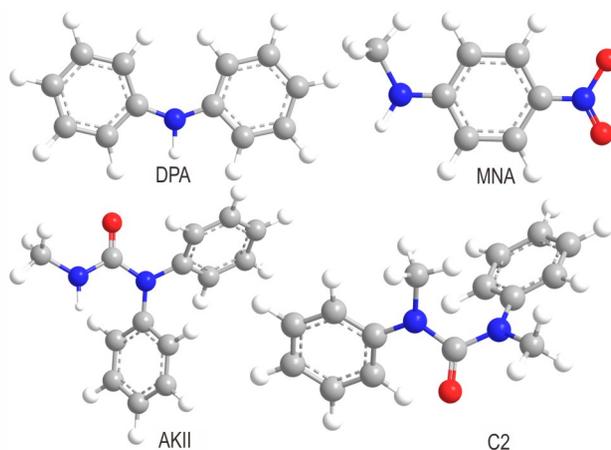


图1 四种典型安定剂的结构式

Fig.1 Structures of four typical stabilizers

2.2 实验过程

硝化棉试样的制备:制备掺杂不同安定剂的硝化棉试样N1~N5。制作过程为:称取3 mg安定剂(DPA,C2,AK II和MNA),完全溶解于无水乙醇,随后添加97 mg硝化棉,将混合样品搅拌均匀后晾干;取100 mg硝化棉同样以无水乙醇润湿,搅拌后晾干。

随后,将晾干的混合样品在318.15 K下真空干燥2 d,烘干至样品质量不再下降,获得硝化棉试样N1~N5,成分如表1所示。

表1 硝化棉试样成分

sample	N1	N2	N3	N4	N5
nitrocellulose	100	97	97	97	97
stabilizer ^a	0	3 (DPA)	3 (C2)	3 (AK II)	3 (MNA)

Note: a. inside () is the stabilizer of nitrocellulose sample.

差热量热分析(DTA):操作温度为313~623 K,测试样品量为3 mg,氮气气氛,气体流量为30 mL·min⁻¹,升温速率为2,5,10,15,20 K·min⁻¹。绝热量热分析(ARC):操作温度为313~623 K,压力为0~30 MPa,测试样品量为80 mg;测试程序选择“加热-等待-搜索(H-W-S)”模式:升温速率为10 K·min⁻¹,搜索时间为30 min,起始温度为373.15 K,放热阈值为0.02 K·min⁻¹。差示扫描量热分析(DSC):操作温度为313~623 K,测试样品量为3 mg,氮气气氛,气体流量为30 mL·min⁻¹,升温速率为10 K·min⁻¹。

ARC测试耗材规格如下:钛合金炸膛,炸膛底部装有热电偶夹,炸膛质量 M_b 为 10.00 g,炸膛比热容 $c_{v,b}$ 为 $0.52 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;样品比热容 c_p 为 $0.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

DSC回扫法测试程序如下:(1)进行硝化棉试样DSC全分解测试,获得热分解曲线,得到硝化棉试样热分解曲线脱离基线的温度(T_o)以及热分解结束时的终止温度(T_{end});(2)选择能够使样品发生部分分解的中断回扫温度(T_s),保证 $T_o < T_s < T_{end}$; (3)将样品从室温升温至 T_s 后重新降温至室温,然后继续升温至 T_{end} ,重复实验操作三次,保留最后一次升温阶段的DSC曲线。

3 结果与讨论

3.1 不同升温速率下的差热分析法

非等量热法能够快速、准确地获得各种样品的热分解参数,为了探究不同安定剂对硝化棉热分解行为的影响,对硝化棉试样N1~N5进行了升温速率为 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的DTA测试,根据公式(1)计算可以获得硝化棉样品的 α - T 曲线,结果如图2所示。

$$\alpha = \frac{A_T}{A_\infty} \times 100\% \quad (1)$$

式中, α 为硝化棉试样热分解反应的反应深度,%; A_T 为从开始加热到温度到达T时刻的DTA曲线积分面积; A_∞ 为从开始加热到分解完全的DTA曲线积分面积。

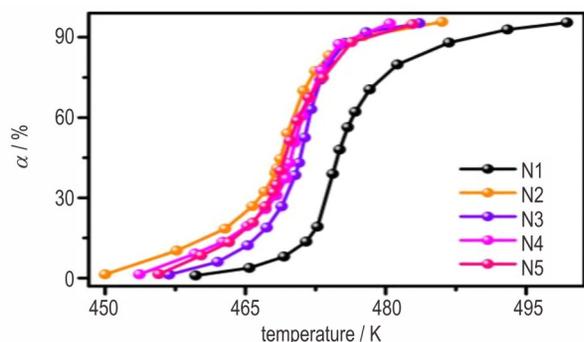


图2 含不同安定剂的硝化棉试样的 α - T 曲线

Fig.2 α - T curves of nitrocellulose samples with different stabilizers

由图2中可以看出,未掺杂任何安定剂的硝化棉试样N1的 α - T 曲线为典型的S型自催化曲线^[22],而掺杂3%安定剂(DPA, C2, AK II和MNA)之后,硝化棉试样N2~N5的 α - T 曲线的S型曲线特征减弱,说明安定剂对硝化棉的热分解反应产生了一定的影响,可能

减缓了硝化棉的自催化分解。

进一步通过不同升温速率(2,5,10,15和20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)的DTA测试探究了安定剂对硝化棉热分解活化能的影响,硝化棉试样N1~N5在不同升温速率下的DTA曲线如图3所示。由图3可知,硝化棉试样热分解的DTA曲线只有一个放热分解峰,且随着升温速率的增加,硝化棉试样的热分解放热峰的峰形变宽,峰值温度也逐渐向高温方向移动。

根据图3中DTA曲线的热分解峰值温度,采用Ozawa法(公式(2))^[23],计算获得了硝化棉试样的热分解非等温动力学参数。由于使用Ozawa法计算活化能时反应机理的选择对结果没有影响,因此避免了因反应机理的假设不同而可能带来的误差。此外,根据GJB 772A-1997《炸药试验方法》^[24]中的定义,采用公式(3)计算获得升温速率趋近零时试样的峰值温度和外推始点温度,采用公式(4)计算获得热爆炸临界温度,计算结果如表2所示。

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE_a}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

$$T_{p_i, e_i} = T_{p_0, e_0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 + e\beta_i^4 \quad (3)$$

$$T_{bpo, beo} = \frac{E_o - \sqrt{E_o^2 - 4E_oRT_{p_0, e_0}}}{2R} \quad (4)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; T_p 和 T_e 分别为硝化棉试样的热分解峰值温度, K; R 为气体常数, $\text{J}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; E_a 为硝化棉试样热分解的表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{min}^{-1}$; T_{p_i} 和 T_{e_i} 分别为升温速率为 β_i 时硝化棉试样的热分解峰值温度和外推始点温度, K; T_{p_0} 和 T_{e_0} 分别为 $\beta \rightarrow 0$ 时硝化棉试样的热分解峰值温度和外推始点温度, K; E_o 为通过Ozawa法计算获得的表观活化能, $\text{J}\cdot\text{min}^{-1}$; T_{bpo} 和 T_{beo} 为硝化棉试样的热爆炸临界温度, K; b, c, d, e 为常数。

由表2中硝化棉试样热分解参数的计算结果表明,四种典型安定剂会明显提高硝化棉的热安定性。此外,对比几种硝化棉试样活化能(E_a)可知, DPA(N2)对硝化棉活化能的影响最大,使硝化棉的热分解活化能增加了 $43.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。硝化棉试样(N1~N5)的热爆炸临界温度 T_{bpo} 分别为 460.34, 460.40, 461.16, 461.34 和 461.90 K, 四种典型安定剂的添加分别使硝化棉的热爆炸临界温度 T_{bpo} 提高了 0.06, 0.82, 1.00 和 1.56 K, 说明典型安定剂能够明显提高硝化棉的热安定性, 其中 MNA(N5) 对硝化棉热爆炸临界温度的影响最大。

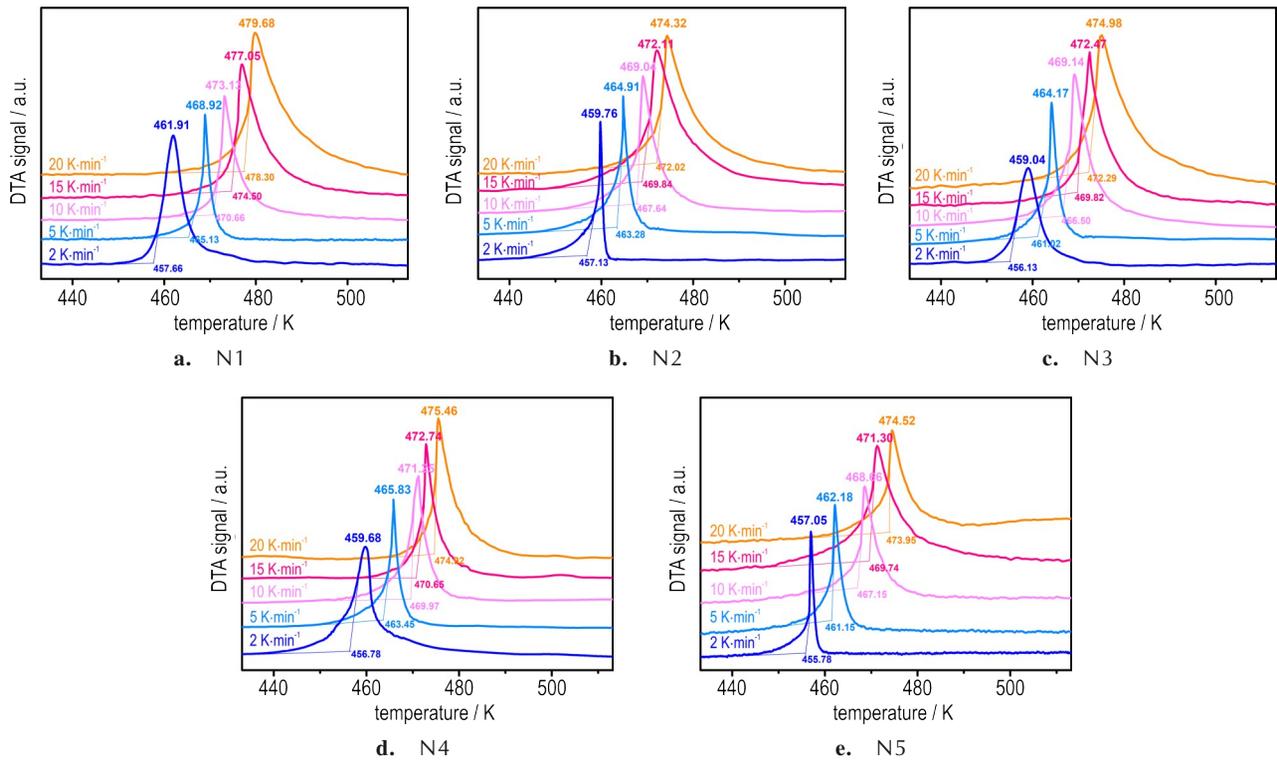


图3 不同升温速率下硝化棉试样的DTA曲线

Fig.3 DTA curves of nitrocellulose samples at different heating rate

表2 硝化棉试样的热分解参数

Table 2 Thermal decomposition parameters of nitrocellulose samples

sample	stabilizer	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	R^2	T_{p0} / K	T_{e0} / K	T_{bpo} / K	T_{beco} / K
N1	none	230.47	0.9945	452.70	449.06	460.34	456.58
N2	DPA	273.76	0.9954	453.96	450.33	460.40	456.66
N3	C2	247.58	0.9917	454.02	452.02	461.16	459.10
N4	AK II	253.04	0.9930	454.35	452.26	461.34	459.19
N5	MNA	223.37	0.9883	453.96	452.14	461.90	460.02

3.2 绝热加速量热法

采用ARC的“H-W-S”模式对硝化棉试样N1~N5进行了绝热加速分解实验。实验的起始温度设置为373.15 K,实验结果如图4所示。

由图4可知,硝化棉试样(N1~N5)在经历了数个“加热-等待-搜索(H-W-S)”周期后,分别于379.15, 379.15, 399.15, 384.15和379.15 K开始检测到样品的自发放热升温,且在绝热分解过程中仅有一个温度和压力随时间的增加而急速增长的阶段,与自催化热分解的特性相符^[25]。根据图4中的硝化棉试样的绝热分解曲线,N1~N5的绝热分解参数计算结果如表3所示。

由图4可知,硝化棉试样的温升速率变化趋势单一,只经历了一个升降过程,与绝热分解曲线相对应,

实验结果证明硝化棉试样的绝热分解行为表现为一次放热反应。而根据表3可知,硝化棉试样(N1~N5)的初始温升速率和初始压力分别为0.05~0.06 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和0.14~0.15 MPa,安定剂对硝化棉绝热热分解反应初期的绝热分解参数影响较小,说明安定剂在硝化棉自放热初期阶段起到的作用较微弱,对热分解行为的影响也较小。

随着反应的进行,硝化棉试样的自放热现象也随之增加,温升速率、温度和压力持续升高。N1~N5的温升速率分别于1.00, 0.61, 0.36, 0.30和0.35 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 处达到最大值;接着温升速率开始下降,直至放热反应结束,但是,温升速率不断下降的过程中,温度和压力会继续升高,在放热结束后温度和压力达到最高值。比较几种硝化棉试样的绝热分解参数可知,安定剂在

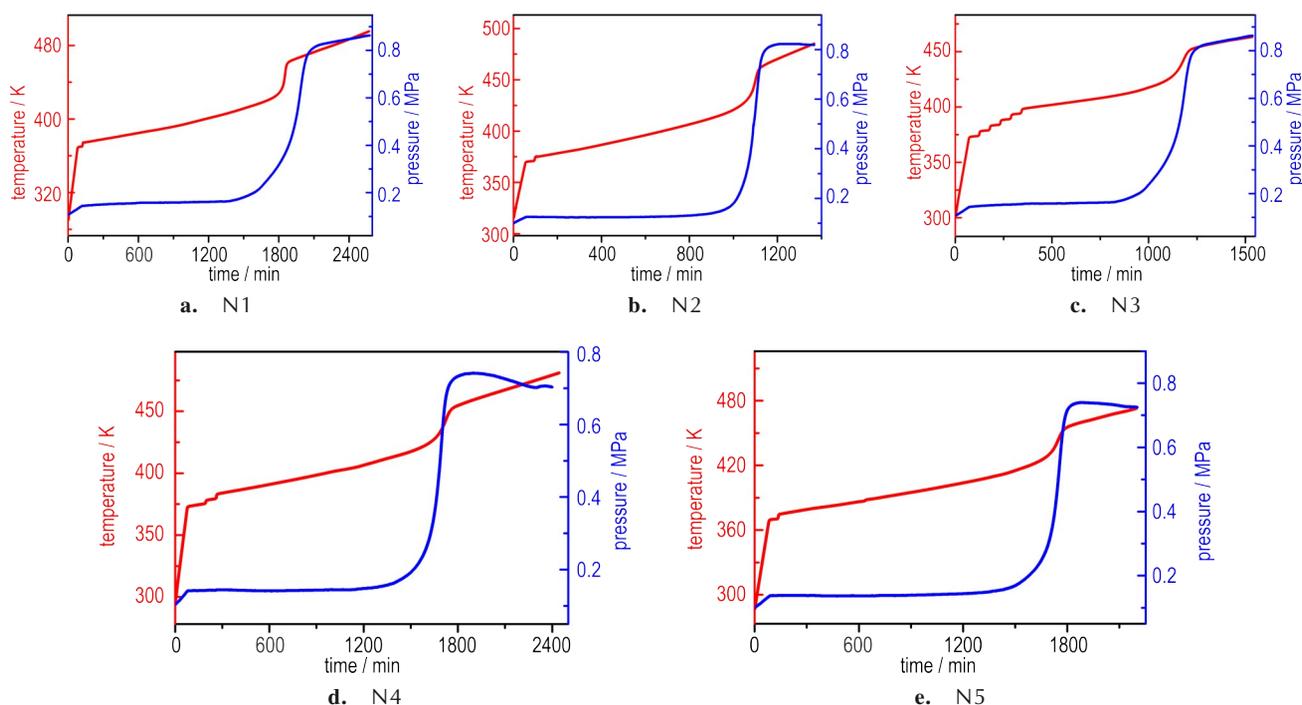


图4 硝化棉试样的绝热分解曲线

Fig.4 Adiabatic decomposition curves of nitrocellulose samples

表3 硝化棉试样的绝热分解参数

Table 3 Adiabatic decomposition parameters of nitrocellulose samples

sample	stabilizer	T_0 / K	p_0 / MPa	m_0 / K·min ⁻¹	T_i / K	p_i / MPa	m_m / K·min ⁻¹	T_m / K	ΔT_{ad} / K
N1	none	379.15	0.15	0.06	495.56	0.86	1.00	449.66	116.41
N2	DPA	379.15	0.15	0.06	485.16	0.83	0.61	440.69	106.01
N3	C2	399.15	0.15	0.06	468.46	0.87	0.36	442.25	69.31
N4	AK II	384.15	0.14	0.05	481.06	0.74	0.30	442.21	96.91
N5	MNA	379.15	0.14	0.05	473.02	0.74	0.35	443.64	93.87

Note: T_0 , initial decomposition temperature; p_0 , initial decomposition pressure; m_0 , initial temperature rise rate; T_i , maximum decomposition temperature; p_i , final pressure; m_m , maximum temperature rise rate; T_m , temperature at maximum temperature rise rate; ΔT_{ad} , adiabatic temperature rise.

硝化棉的自放热分解从初期的简单分解过度到剧烈分解时开始起到了减弱硝化棉热分解的作用,这一阶段硝化棉试样由于受热释放出大量的分解气体从而引起了压力的增长。很明显,未掺杂安定剂的硝化棉试样N1的自放热分解反应进行的更剧烈,热效应和压力效应也更明显,温升速率、压力和温度都表现出更显著的变化,安定剂对硝化棉绝热分解反应的影响程度强弱顺序为:AK II > MNA > C2 > DPA。

对硝化棉试样N1~N5的绝热分解动力学进行计算分析,采用 n 级反应和 B_{na} 自催化反应两种函数模型进行拟合^[26],获得的绝热分解动力学参数如表4所示。 n 级反应模型的反应函数为反应级数函数^[27],反应机理为化学反应,反应速率公式如公式(5)所示; B_{na} 自催化反应的反应函数为Prout-Tompkins方程^[27],反

应机理为 n 级反应的 a 级自催化反应,反应速率公式如公式(6)所示。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^a (1-\alpha)^n \quad (6)$$

式中, α 为硝化棉热分解反应的反应深度,%; A 为指前因子; n 为反应级数; a 为常数。

N1的两条拟合曲线与实验曲线均较为接近,但从表4中的数据可知,N1采用 n 级反应模型计算获得的活化能(324.97 kJ·mol⁻¹)偏高,采用 n 级反应模型计算获得的活化能(224.51 kJ·mol⁻¹)则更为接近理论数值,因此N1的绝热分解更贴近 B_{na} 自催化反应;而

表 4 模型配合法获得的硝化棉试样绝热分解动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of adiabatic decomposition of nitrocellulose samples obtained by model-fitting method

sample	stabilizer	function	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	n	a
N1	none	Fn	324.97	35.71	2.71	-
		Bna	244.51	25.58	2.26	0.27
N2	DPA	Fn	273.22	29.40	2.50	-
		Bna	151.74	14.30	1.61	0.26
N3	C2	Fn	247.03	26.32	1.77	-
		Bna	197.01	20.04	1.54	0.05
N4	AK II	Fn	262.04	28.01	2.00	-
		Bna	199.05	20.01	1.82	0.23
N5	MNA	Fn	221.23	23.06	1.65	-
		Bna	152.93	14.38	1.74	0.12

Note: E_a , Apparent activation energy of thermal decomposition of nitrocellulose samples, $\text{kJ}\cdot\text{min}^{-1}$.

N2~N4 的绝热分解曲线更贴近两条拟合曲线中的 n 级反应模型曲线。实验结果说明,安定剂的添加会导致硝化棉的热分解机理发生变化,形成由自催化反应向 n 级反应转变的趋势。

3.3 DSC 中断回扫法

中断回扫法是近几年被研究者使用的一种鉴别自催化反应的新方法^[28]。其判断依据是,一般来说具有自催化反应特性的热分解反应的部分分解产物会影响

样品的稳定性,而没有自催化反应特性的热分解反应的部分分解产物对整个热分解反应没有影响或者影响较小可以忽略;因此样品发生部分分解行为对其热分解反应的影响程度成为一种快速鉴别样品自催化反应特性的方法。

含能材料在一定温度下发生部分分解或者长期储存导致缓慢分解产生热分解产物被称为该物质有过“热历史”,为了获得热历史对掺杂不同安定剂的硝化棉试样热分解行为的影响,对硝化棉试样进行了 DSC 的三步中断回扫法测试(图 5),热分解具体参数如表 5 所示。

由于硝化棉具有自催化分解特性,一般伴随着尖锐而狭窄的峰形,安定剂的加入使得硝化棉试样的放热峰形的尖锐感降低。由图 5 可知,DSC 的中断回扫实验结果显示硝化棉的热历史对其热分解反应有很大的影响,随着中断温度的升高,硝化棉试样受热释放的自催化产物增多,硝化棉试样热分解的起始温度和峰值温度均向低温方向移动,峰宽逐渐变宽。

由表 5 可知,N1 热分解的起始温度范围为 454~474 K,N2 热分解的起始温度范围为 466~476 K,N3 热分解的起始温度范围为 459~471 K,N4 热分解的起始温度范围为 464~470 K,N5 热分解的起始温度范围为 463~472 K。从几种试样热分解峰值温度和峰形变化对比可知热历史对 N1 热分解的影响最大,三次不

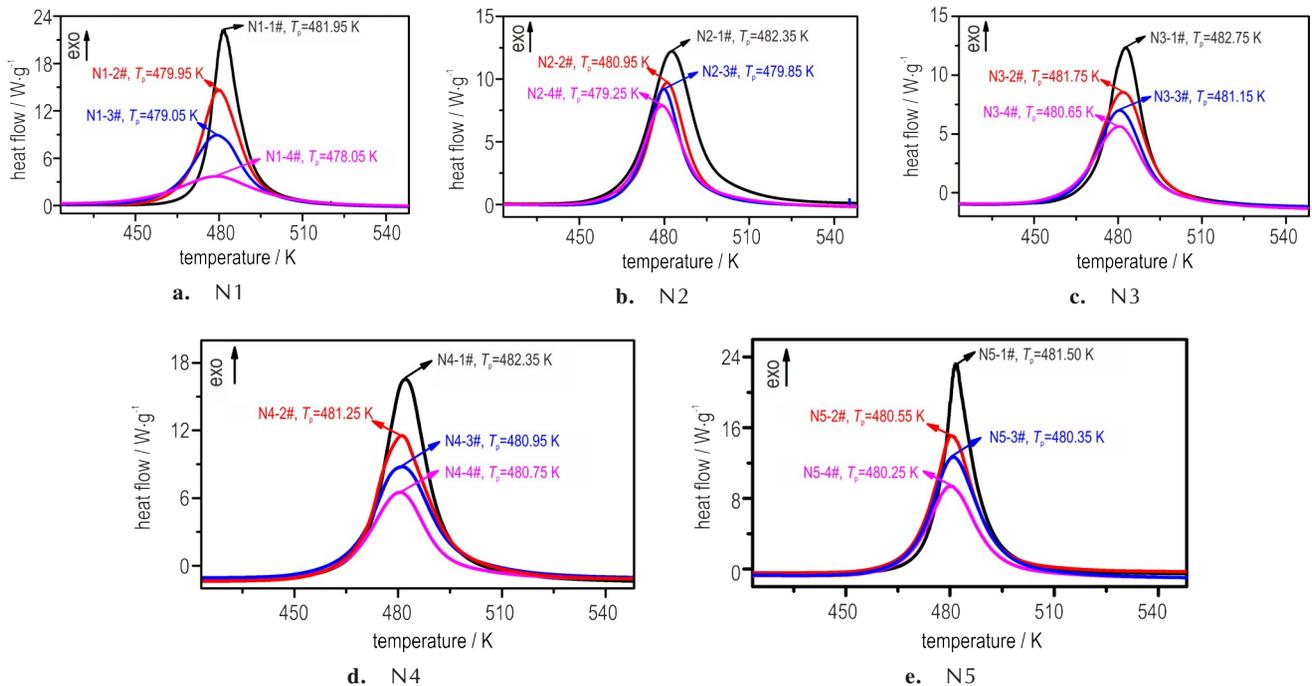


图 5 通过中断回扫法获得的硝化棉试样的 DSC 曲线

Fig.5 The DSC curves of nitrocellulose samples by the “interruption and re-scanning” method

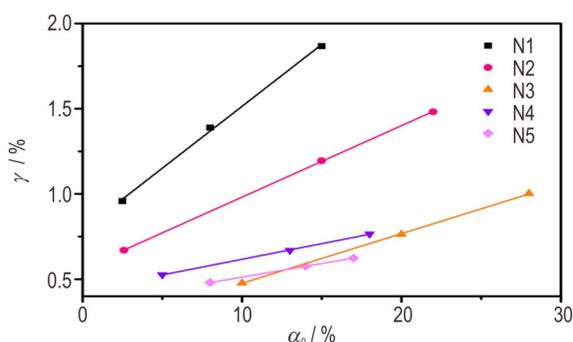
表5 硝化棉试样 DSC 中断回扫法的热分解参数

Table 5 Conditions and results of the DSC tests of the "interruption and re-scanning" method

sample	stabilizer	$T_{\text{onset}} / \text{K}$	T_p / K	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	sample	stabilizer	$T_{\text{onset}} / \text{K}$	T_p / K	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
N1-1#	none	473.65	481.95	2207	N3-3#	C2	463.65	481.15	1684
N1-2#	none	467.25	479.95	2151	N3-4#	C2	459.95	480.65	1566
N1-3#	none	462.35	479.05	1692	N4-1#	AK II	469.45	482.35	2162
N1-4#	none	454.05	478.05	941	N4-2#	AK II	466.95	481.25	2054
N2-1#	DPA	475.25	482.35	2140	N4-3#	AK II	464.25	480.95	1974
N2-2#	DPA	470.15	480.95	1968	N4-4#	AK II	464.95	480.75	1767
N2-3#	DPA	467.85	479.85	1836	N5-1#	MNA	471.55	481.50	2049
N2-4#	DPA	466.65	479.25	1775	N5-2#	MNA	469.05	480.55	1995
N3-1#	C2	470.65	482.75	2236	N5-3#	MNA	465.95	480.35	1886
N3-2#	C2	465.95	481.75	2008	N5-4#	MNA	463.75	480.25	1601

同中断温度加热回扫的热历史导致硝化棉试样热分解的起始温度和峰值温度分别向低温移动了 19.60 K 和 3.90 K。而安定剂与硝化棉受热释放的自加速催化物质的结合速度快于自加速催化物质对硝化棉的催化作用^[11], 因此, 安定剂的添加会减弱热历史对硝化棉热分解的影响。实验结果显示, 掺杂 3% DPA, C2, AK II 和 MNA 的硝化棉试样经历三次加热后热分解的起始温度分别向低温移动 8.60, 10.70, 4.50 和 7.80 K; 峰值温度分别向低温移动了 3.10, 2.10, 1.60 和 1.25 K。

为了更直观地对比安定剂对硝化棉自催化反应特性的影响程度, 将几种硝化棉试样在不同起始转化率 α_0 时的峰温变化率 γ 进行线性拟合, 得到 γ 与 α_0 的关系曲线, 如图 6 所示。

图6 含不同安定剂的硝化棉试样的 γ - α_0 曲线Fig.6 γ - α_0 curves of nitrocellulose samples with different stabilizers

由图 6 可知, N1 的 γ 与 α_0 拟合曲线的斜率和截距最大, 在相同条件下, N1 的峰温变化率 γ 大于 N2~N5, 说明热历史对 N1 热分解曲线峰温的影响更大, N1 的自催化反应更明显。拟合得到的硝化棉试样的 γ 与 α_0 的关系式如下:

$$\gamma(\text{N1}) = 0.79 + 7.26 \alpha_0 (R^2 = 0.997)$$

$$\gamma(\text{N2}) = 0.56 + 4.19 \alpha_0 (R^2 = 0.998)$$

$$\gamma(\text{N3}) = 0.18 + 2.91 \alpha_0 (R^2 = 0.997)$$

$$\gamma(\text{N4}) = 0.43 + 1.83 \alpha_0 (R^2 = 0.999)$$

$$\gamma(\text{N5}) = 0.35 + 1.60 \alpha_0 (R^2 = 0.995)$$

为了研究硝化棉试样自催化反应特性的强弱, 横向对比了硝化棉试样在热分解初期和中期(起始转化率为 0.2 和 0.5)时的峰温变化率, 并将计算结果列于表 6 中。

表6 硝化棉试样在起始转化率为 0.2 和 0.5 时的峰温变化率

Table 6 The γ of nitrocellulose samples at the α_0 of 0.2 and 0.5

sample	stabilizer	$\gamma / \%$	
		$\alpha_0=0.2$	$\alpha_0=0.5$
N1	none	2.24	4.42
N2	DPA	1.40	2.66
N3	C2	0.76	1.64
N4	AK II	0.80	1.35
N5	MNA	0.67	1.15

由表 6 可知, 热历史对硝化棉热分解曲线的影响会随着安定剂的添加有所减弱。在硝化棉热分解反应初期, $\alpha_0=0.2$ 时, 几种典型安定剂对硝化棉自催化反应特性的影响程度由强到弱的顺序为: MNA > C2 > AK II > DPA; 在硝化棉热分解反应最激烈的反应中期, $\alpha_0=0.5$ 时, 几种典型安定剂对硝化棉自催化反应特性的影响程度由强到弱的顺序为: MNA > AK II > C2 > DPA。

综合上述实验结果表明, MNA 对硝化棉自催化反应特性的影响最强, DPA 的影响最弱。MNA 分子结构中的硝基大大减弱了其碱性, 且反应过程中易发生分子重排, 可转移吸收的氮氧化物到苯环上, 提高了对氮氧化物的吸收能力, 因此对自催化反应的影响最大;

而DPA的亲核性较高,随着温度的升高可能会抑制其吸收氮氧化物的能力。苯脲类的安定剂显示出更好的综合性能,AK II 优异的热安定效果源于其化学结构,AK II 的氮原子上连接了羧基,增加分子内共轭效应的同时降低了氮原子的碱性,使其不会发生有损硝化棉化学安定性的皂化反应,且AK II 上 π 电子的给电子效应使其易于与硝化棉热分解产物反应;与AK II 相比,C2的分子中少了一个氨基N原子,使其安定效果略弱于AK II。

4 结论

(1) 采用 Ozawa 方程对不同升温速率下硝化棉试样的 DTA 曲线进行分析,结果表明几种典型安定剂对硝化棉的热安定性良好;添加安定剂后,硝化棉的 T_{bpo} 下降了 0.06~1.56 K, T_{beo} 下降了 0.08~3.44 K。

(2) 对含有不同安定剂的硝化棉试样进行绝热加速分解实验,探究了安定剂在硝化棉绝热分解不同阶段的作用。结果证实安定剂对硝化棉热分解初期的影响较弱,随着反应的进行可以显著减弱硝化棉剧烈的自加速分解反应,硝化棉绝热分解的最高温升速率降低了 0.39~0.70 $K \cdot \text{min}^{-1}$,绝热温升下降了 10.40~47.10 K。

(3) 硝化棉试样的绝热分解动力学研究表明,安定剂的添加会导致硝化棉的自催化反应机理发生变化,硝化棉的热分解机理可能会由 B_{na} 自催化反应变得偏向 n 级反应。

(4) DSC 中断回扫法显示,掺杂 3% DPA, C2, AK II 和 MNA 的硝化棉试样经历三次加热后热分解的起始温度分别向低温移动 8.60, 10.70, 4.50 和 7.80 K; 峰值温度分别向低温移动了 3.10, 2.10, 1.60 和 1.25 K。而硝化棉试样的起始温度和峰值温度分别向低温移动了 19.60 K 和 3.90 K。安定剂可以减弱热历史对硝化棉热分解行为的影响, MNA 对硝化棉自催化反应特性的影响效果最为显著。

参考文献:

- [1] Zayed M A, Soliman A A, Hassan M A. Evaluation of malo-nalides as new stabilizers for double-base propellants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 73(3): 237-244.
- [2] Zayed M A, Hassan M A. Stability of non-isothermally treated double - base propellants containing different stabilizers in com-parison with molecular orbital calculations [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 35(5): 468-476.
- [3] Zayed M A, Mohamed A A, Hassan M A M. Stability studies of double-base propellants with centralite and malonanilide stabilizers using MO calculations in comparison to thermal studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 453-461.
- [4] Zayed M A, El-Begawy S E M, Hassan H E S. Enhancement of stabilizing properties of double - base propellants using nano-scale inorganic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012: 274-279.
- [5] Lin C P, Li J S, Tseng J M. Thermal run-away reaction for highly exothermic material in safe storage temperature [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 40: 259-265.
- [6] Trache D, Khimeche K. Study on the influence of ageing on chemical and mechanical properties of N, N'-dimethyl-N, N'-diphenylcarbamide stabilized propellants [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 111(1): 305-312.
- [7] Trache D, Khimeche K. Study on the influence of ageing on thermal decomposition of double-base propellants and prediction of their in-use time[J]. *Fire and Materials*, 2013, 37(4): 328-336.
- [8] Zayed M A, El-Begawy S E M, Hassan H E S. Mechanism study of stabilization of double-base propellants by using zeolite stabilizers (nano- and micro-clinoptilolite) [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, 10(4): 573-581.
- [9] De Klerk W P C. Assessment of Stability of Propellants and Safe Lifetimes [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2015, 40: 388-393.
- [10] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015.
TAN Hui-min. The chemistry and technology of solid rocket propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015.
- [11] Katoh K, Yoshino S, Kubota S, Wada Y, Ogata Y, Nakahama M, Kawaguchi S, Arai M. The Effects of Conventional Stabilizers and Phenol Compounds Used as Antioxidants on the Stabilization of Nitrocellulose [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2007, 32: 314-321.
- [12] Bhattacharya A. A general kinetic model framework for the interpretation of adiabatic calorimeter rate data[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 110: 67-78.
- [13] Dong Y, Hiroshi K, Kazutoshi H. Predicting the self-accelerating decomposition temperature (SADT) of organic peroxides based on non-isothermal decomposition behavior [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2003, 16: 411-6.
- [14] 何志伟, 颜事龙, 刘祖亮, 等. 加速量热仪研究 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的热分解[J]. 含能材料, 2015, 23(5): 415-419.
HE Zhi-wei, YAN Shi-long, LIU Zu-liang, et al. Adiabatic decomposition properties of 2, 4, 6-Triamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide by accelerating rate calorimeter[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(5): 415-419.
- [15] 王凯, 刘大斌, 徐森, 等. 硝基胍自催化热分解特性及绝热安全性[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 284-288.
WANG Kai, LIU Da-bin, XU Sen, et al. Autocatalytic thermal decomposition properties and adiabatic safety of nitroguanidine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 284-288.

- [16] Sun J H, Li X R, Hasegawa K, Liao G X. Thermal hazard evaluation of complex reactive substance using calorimeters and Dewar vessel[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 76: 883-93.
- [17] Simon P, Kolman L. DSC study of oxidation induction periods [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64: 813-20.
- [18] Berger B, Charsley E L, Rooney J J, et al. Thermal analysis studies on the zirconium/nickel alloy-potassium perchlorate-nitrocellulose pyrotechnic system[J]. *Thermochim Acta*, 1995, 269: 687-96.
- [19] Lin C P, Chang Y M, Guptac J P, Shu C M. Comparisons of TGA and DSC approaches to evaluate nitrocellulose thermal degradation energy and stabilizer efficiencies[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2010, 8: 413-419.
- [20] Wang K, Liu D B, Xu S, Cai, G W. Research on the thermal history's influence on the thermal stability of EHN and NC[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 610: 23-28.
- [21] 罗利琼, 柴作虎, 金波, 等. 二苯胺对硝化棉的等温热分解动力学的影响[J]. 含能材料, 2019, 27(12): 991-997.
LUO Li-qiong, CHAI Zuo-hu, JIN Bo, et al. Effects of diphenylamine on isothermal thermal decomposition kinetic of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(12): 991-997.
- [22] 郑照宁, 王玉英, 包涵龄. S型曲线与自催化机制[J]. 系统工程理论方法应用, 2001(3): 180-183.
ZHENG Zhao-ning, WU Yu-ying, BAO Han-ling. S Curve and Autocatalytic Mechanism [J]. *Systems Engineering-Theory Methodology Applications*, 2001(3): 180-183.
- [23] ASTM E 698-11: Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method[S], 2011.
- [24] 国防科学技术工业委员会. GJB 772A-97: 炸药试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
Technology and Industry for National Defence. GJB 772A-97: Explosive Test Method [S]. Beijing: China Standard Press, 1997.
- [25] 曾秀琳, 王凤武, 方文彦, 等. 硝酸酯热分解的机理[J]. 计算机与应用化学, 2010, 5(2): 206-210.
ZENG Xiu-lin, WANG Feng-wu, FANG Wen-yan, et al. Research on pyrolysis mechanism of nitrate[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2010, 5(2): 206-210.
- [26] 王耘, 冯长根, 郑妮. 含能材料热安全性的预测方法[J]. 含能材料, 2000(3): 119-121.
WANG Yun, FENG Chang-gen, ZHENG Rao. Prediction of thermal safety of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000(3): 119-121.
- [27] 胡荣祖, 史启祯, 高胜利, 张同来, 赵凤起, 张建军. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 151-159.
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen, GAO Sheng-li, ZHANG Tong-lai, ZHAO Feng-qi, ZHANG Jian-jun. Thermal Analysis Kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008: 151-159.
- [28] Roduit B, Hartmann M, Folly P, et al. Prediction of thermal stability of materials by modified kinetic and model selection approaches based on limited amount of experimental points [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 579(5): 31-39.

Effects of Four Typical Stabilizers on the Thermal Decomposition Behavior of Nitrocellulose

ZHAO Yang, ZHENG Tian, DING Ling, PENG Ru-fang, JIN Bo

(State Key Laboratory of Environmental-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The effects of four typical stabilizers (DPA, C2, AK II, MNA) on the thermal decomposition behavior of nitrocellulose, the thermal decomposition parameters of nitrocellulose samples under different conditions are obtained by DTA, DSC and ARC. The results of non-isothermal calorimetry show that the critical temperature of thermal explosion of nitrocellulose increases by 0.06, 0.82, 1.00 and 1.56 K, respectively, after adding four typical stabilizers. The adiabatic thermal test show that the stabilizers have limited effect on the initial temperature rise rate and pressure of nitrocellulose at the initial stage, but reduces the maximum temperature rise rate of nitrocellulose by 0.39, 0.64, 0.70 and 0.65 K·min⁻¹. The effects of thermal history on the thermal decomposition of nitrocellulose samples are investigated by DSC interruption and re-scanning method. The results show that four typical stabilizers have good thermal stability. Although the initial thermal decomposition of nitrocellulose is less affected by stabilizers, but with the progress of thermal decomposition reaction, the severe autocatalytic decomposition caused by nitrocellulose thermal decomposition products could be alleviated by rapid reaction with stabilizers, and the influence of thermal history on the thermal decomposition of nitrocellulose could be reduced. *N*-methyl-4-nitroaniline has the most obvious inhibition effect on the autocatalytic decomposition of nitrocellulose.

Key words: nitrocellulose; thermal decomposition; stabilizers; adiabatic accelerated calorimetry; differential scanning calorimetry

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021104

(责编: 姜梅)