

用热分析法研究硝化棉的熔化过程

刘蓉 宁斌科 常宪歧 汪渊 姚朴 胡荣祖

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 用 MDSC、显微镜温台熔点测定仪和固体原位反应池/快速扫描傅立叶变换红外光谱(RSFT-IR)联用装置考察了硝化棉(NC)的熔化过程。MDSC 曲线表明吸热过程是可逆的,它系由 NC 和部分分解凝聚相产物的混合物的固液相变所引起。由 NC 的 MDSC 曲线得到的熔点、熔化焓(ΔH_m)、熔化熵(ΔS_m)、分解焓(ΔH_{dec})和分解反应热熵(ΔS_{dec})分别为 476.84K, 205.6J·g⁻¹, 0.4312J·g⁻¹·K⁻¹, -2475.0J·g⁻¹, -5.242J·g⁻¹·K⁻¹。不同含氮量 NC 的 MDSC 分析结果表明,随着含氮量增加,NC 的 ΔH_m 、 ΔS_m 、 ΔH_{dec} 、 ΔS_{dec} 的绝对值相应增加。

关键词 固体原位反应池/RSFT-IR 联用装置 MDSC 熔化过程 显微镜温台法 硝化棉

中图分类号 TQ560.72 O657.3

1 引言

关于 NC 是否存在熔点的问题,文献中有两种截然不同的观点:(1)伍惠沪^[1]、厉宝信^[2]和 Morrow^[3,4]等人认为,NC 不熔化,测不到熔点;(2)罗秉和等人^[5]借助熔点偏光显微镜测定仪、IR 和 DTA-TG 考察了 NC 的加热过程,指出 NC 存在熔点,并认为 NC 是先熔化后分解。为了验证上述观点的正确性,我们用 MDSC、显微镜温台熔点测定仪和固体原位反应池/RSFT-IR 联用装置考察了 NC 的熔化过程。

2 实验部分

2.1 试样

实验用 NC(14.14% N)和 NC(13.78% N)由我所应用化学研究部制备和纯化。NC(13.54% N)、NC(12.97% N)和 NC(11.92% N)由惠安化工厂提供。

2.2 仪器及实验条件

NC 熔化过程测定在德国产的显微镜温台熔点测定仪、美国 TA 公司产的 2100 型 MDSC 仪和固体原位反应池(厦门大学生产)/RSFT-IR(美国 Nicolet 公司生产的 60SXRFT-IR 仪)联用装置上进行。显微镜温台熔点测定仪的操作条件为:升温速率,2K·min⁻¹;放大倍数,100。MDSC 仪的操作条件为:试样量,1mg 左右;升温速率,10K·min⁻¹;参比物, α -Al₂O₃;气氛,流动氮气(50ml·min⁻¹,纯度 99.0%)。固体原位反应池/RSFT-IR 联用装置的

操作条件为: 试样量, 约 0.7mg; 试样/KBr, 1/100; 丙酮溶解、烘干压片; 升温速率, $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; 实验在固体原位反应池敞口条件下进行; 红外分辨率, 4cm^{-1} ; 光谱采集速率, 18files/min, 8scans/file; 检测器选用 DTGS 型。

3 结果与讨论

NC(14.14%N)在显微镜温台熔点测定仪上得到的摄影照片示于图1中。由这些照片可见,NC在等速加热过程中先后出现下列过程: 室温下的NC纤维(图1-I)被拉长、渐直、膨胀, 出现少量液滴, 纤维变透明(图1-II, III), 冒泡放出气相分解产物, 体系沸腾, 全部变成液体(图1-IV, V), 最后停止冒泡, NC纤维变直, 透明, 残余物随温度升高颜色加深变为胶状物(图1-VI)。这说明NC在加热过程中出现熔化伴随分解的复杂过程。

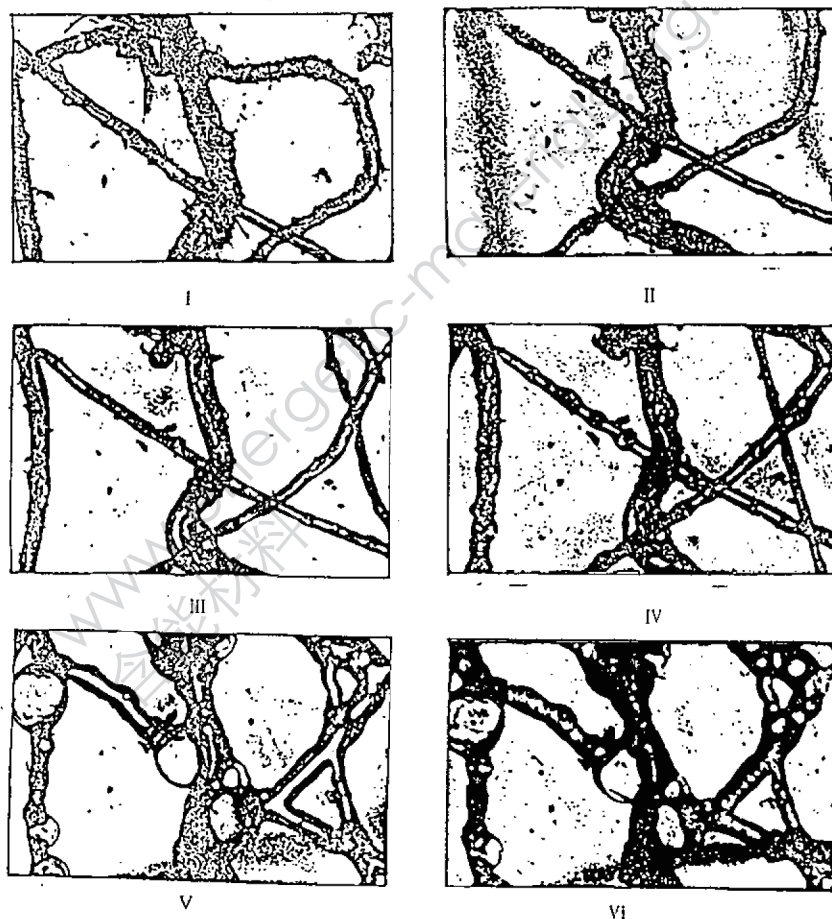


图1 用显微温台法得到的NC(14.14%N)照片
I, 室温; II, 465K; III, 469K; IV, 470K; V, 472K; VI, 476K。

Fig.1 Thermomicroscopy image of NC (14.14%N)
at RT(I), 465K(II), 469K(III), 470K(IV), 472K(V), 476K(VI)

NC(14.14%N)在 $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热条件下的 MDSC 曲线示于图 2。MDSC 曲线上的可逆吸热过程归因于 NC 的熔化,不可逆放热过程归因于 NC 的分解。对于 NC(13.54%N)、NC(12.97%N)和 NC(11.92%N),我们得到相似的 MDSC 曲线。熔化过程和分解过程的热力学数据: 熔化温度(T_m)、熔化焓(ΔH_m)、熔化熵(ΔS_m)、分解峰外推起始点温度(T_e)、分解焓(ΔH_{dec})和分解反应热熵(ΔS_{dec})列于表 1 中。NC 的含氮量与 ΔH_m 、 ΔS_m 、 ΔH_{dec} 和 ΔS_{dec} 的关系示于图 3 中。

由表 1 数据和图 3 可见,随含氮量的增高,NC 的 ΔH_m 、 ΔS_m 、 ΔH_{dec} 和 ΔS_{dec} 的绝对值相应增加。 T_m 高于 T_e ,说明 NC 熔化前已发生部分分解,熔化过程实际上是原始 NC 与凝聚相分解产物的混合物的共熔过程。表中的 T_m 值实际上是该混合物的共熔点。

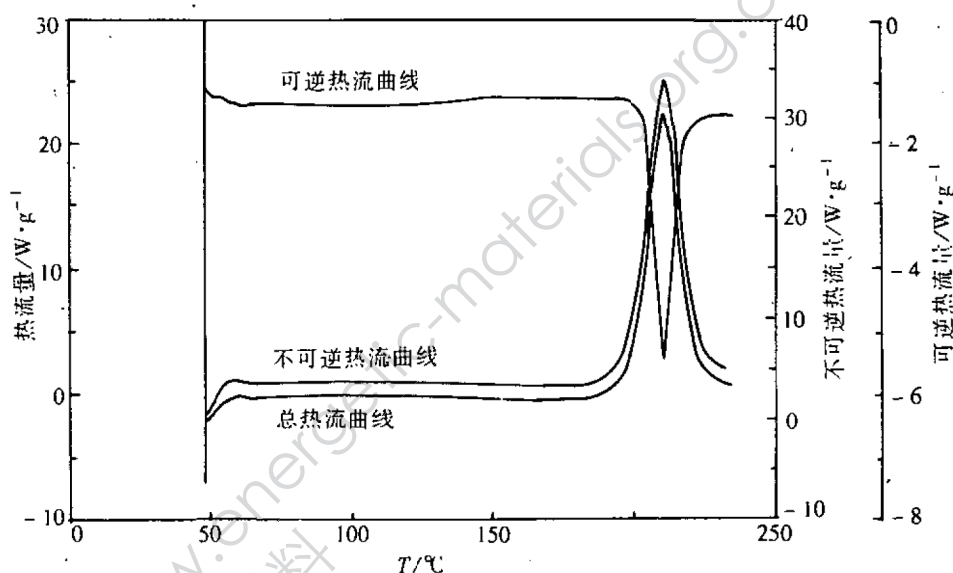


图 2 NC(14.14%N)的典型 MDSC 曲线(加热速率: $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.2 Typical MDSC curves of NC (14.14%N) at heating rate of $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

表 1 由 MDSC 测得的 NC 的热力学数据

Table 1 Thermodynamic data of NC determined by MDSC

样品	熔化过程			分解过程		
	T_m/K	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta S_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	T_e/K	$-\Delta H_{\text{dec}}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$-\Delta S_{\text{dec}}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
NC(14.14%N)	476.84	205.6	0.4312	472.18	2475.0	5.242
NC(13.54%N)	478.59	119.0	0.2486	472.07	2402.6	5.089
NC(12.97%N)	479.69	74.9	0.1561	471.46	2053.9	4.356
NC(11.92%N)	478.91	40.3	0.0841	470.15	1598.3	3.400

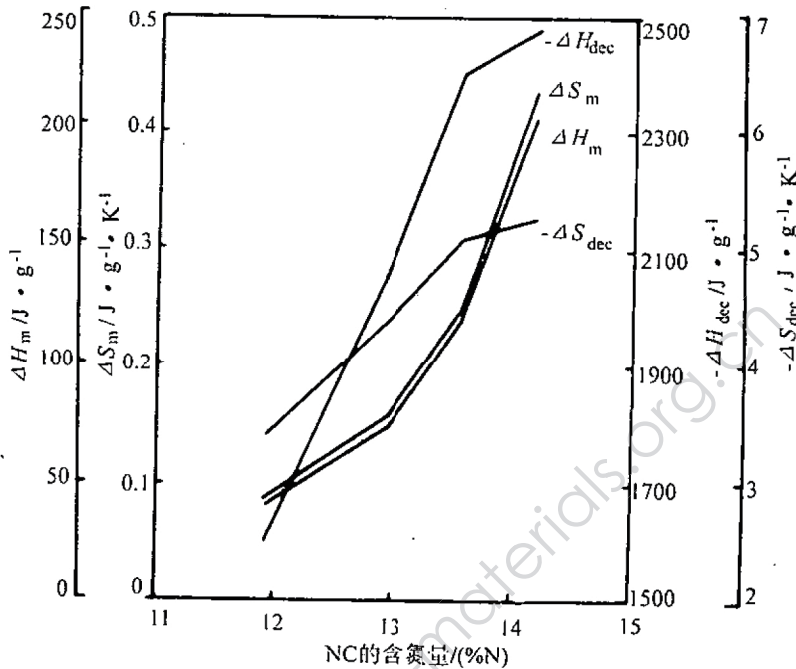


图3 NC的含氮量与 ΔH_m 、 ΔS_m 、 $-\Delta H_{dec}$ 、 $-\Delta S_{dec}$ 的关系

Fig.3 A plot of the values of ΔH_m , ΔS_m , $-\Delta H_{dec}$, $-\Delta S_{dec}$ vs the nitrogen content of NC

上述熔化过程在固体原位反应池敞口条件下测得的 NC 热分解凝聚相产物的 IR 谱 (图 4) 中也有所反映: NC 在 426 ~ 447K 间发生 IR 基线向透过率降低方向的突跃。为了证实这种突跃是 NC 熔化所致, 我们采集了相同实验条件下 KBr 压片, 与 KBr 混合压片的聚乙二醇 (PEG 1500)、聚乙烯 (PE) 和 乙烯-醋酸-乙烯酯共聚物 (EVA) 的 IR 谱证实纯 KBr 在中红外区 (4000 ~ 400 cm^{-1}) 无吸收, 未出现图 4 中的基线突跃现象, 这说明与 NC 一起压片的 KBr 不是引起等速加热条件下 IR 谱基线突跃的因素。而三种高聚物则在它们相应的熔程范围内出现上述的那种突跃。例如, 对于 PEG 1500, 这种突跃发生在 316 ~ 347K 温度范围内, 该温度范围与 PEG 1500 的熔程 300 ~ 332K 相近。为了证实这种突跃过程是否可逆, 我们将实验后 PEG 1500 自然冷却至室温, 重新采集 IR 谱进行试验, 证实这种突跃是可逆的。对于 PE 和 EVA, 我们观察到类似现象。这些事实表明, 高聚物的熔化是引起基线突跃的主要因素。NC 是一种高聚物, 基线突跃时的起始温度较低, 形成影响跃迁的炭黑的的天性不大。基线跃迁终止时, NC 中 O-NO₂ 基尚未完全消失, C-O-C 键亦未全部断裂, 分解反应远未结束, 在很大程度上可排除 NC 分解产物对基线透过率的影响。因此, 我们认为 NC 受热过程中发生的 IR 基线突跃现象应归因于 NC 的熔化, 基线跃迁的整个过程即为样品的液化过程, 跃迁的温度范围即为样品的熔程。基线突跃开始时, O-NO₂ 基的振动吸收峰强度已开始下降的事实, 说明 NC 熔化前确实发生了部分分解。

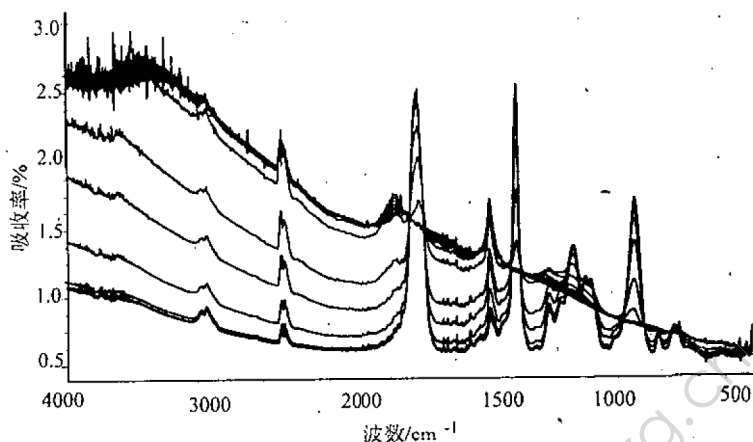


图4 NC(14.14%N)热分解凝聚相产物的IR谱(加热速率: $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig.4 IR spectra of NC (14.14%N) decomposition products in coacervate phase at heating rate of $20\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

4 结论

显微镜温台熔点测定仪、MDSC 和固体原位反应池/RSFT-IR 联用装置的分析结果证实: NC 熔融前已发生部分分解; 熔化还伴随分解; 所谓 NC 的熔点实际上是原始 NC 与其部分分解产物的混合物的共熔点。

参 考 文 献

- 1 伍惠沪. 硝化棉. 火炸药丛书. 北京: 国防工业出版社, 1974.
- 2 厉宝信, 傅若农. 硝化甘油、硝化纤维素化学工艺学. 北京: 北京科技教育编辑室, 1962.
- 3 Morrow S I. Microscopical Combustion Studies of Nitrocellulose Films Pressurized Capillary Tubes. *Microscope*, 1973, 21: 229
- 4 Morrow S I. Microscopical Combustion of Nitrocellulose Having Different Degrees of Nitration. *Microscope*, 1974, 22: 349
- 5 罗秉和, 刘继华等. 北京理工大学学报, 1996, 16(3): 259

A STUDY OF THE MELTING PROCESS OF NC BY THERMAL ANALYSIS

Liu Rong Ning Binke Chang Xianqi Wang Yuan Yao Pu Hu Rongzu

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

ABSTRACT The melting process of NC was examined by using MDSC technique, microscope carrier method and incorporation with the solid reaction cell/RSFT-IR. The experimental results show that the endothermic process in the MDSC curve is invertible. It is caused by the phase change from solid to liquid of the mixture of initial NC and partly decomposed products in condensed phase. The values of the melting point, melting enthalpy (ΔH_m), melting entropy (ΔS_m), and the enthalpy of decomposition (ΔH_{dec}) and the heat-temperature quotient (ΔS_{dec}) obtained by the MDSC curve of NC at heating rate of $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ are 476.84K , $205.6\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, $0.4312\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $-2475.0\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, $-5.242\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively. The MDSC analysis results of NC with different nitrogen contents show that with increase of nitrogen content in NC, the absolute values of ΔH_m , ΔS_m , ΔH_{dec} and ΔS_{dec} increase.

KEYWORDS MDSC, melting process, microscope carrier method, solid reaction cell/RSFT-IR, NC.



作者简介 刘蓉(Liu Rong), 南昌大学化工系助教, 1973年生于兰州, 1994年毕业于无锡轻工大学化工系, 1997年获西安近代化学研究所应用化学专业硕士学位, 发表学术论文五篇。