

文章编号: 1006-9941(2010)05-0568-06

NGEC 的热行为和热分解机理

张有德^{1,3}, 邵自强¹, 李博¹, 徐司雨², 古勇军³, 王艳萍³

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 3. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030008)

摘要: 采用 TG/DTG, DSC 及实时测定凝聚相分解产物的固体原位反应池/快速扫描傅立叶变换红外光谱联用技术, 研究了纤维素甘油醚硝酸酯 (NGEC) 的热行为和热分解机理, 利用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算了热分解反应活化能 E_a 和指前因子 A , 利用热力学关系式计算了分解反应的热力学函数 ΔG° 、 ΔH° 和 ΔS° , 通过非等温 DSC 曲线的特征温度估算得到了 NGEC 的热爆炸临界温度 T_b 。

关键词: 物理化学; 纤维素甘油醚硝酸酯; 固体原位反应池/RSFT-IR; 热分解机理; 热爆炸临界温度

中图分类号: TJ55; O657.33

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.020

1 引言

纤维素甘油醚硝酸酯 (NGEC) 是一种新型热塑性纤维素基含能粘合剂, 是硝化棉 (NC) 的一种衍生物, 其化学性质与 NC 基本相同, 物理性状有所不同。由于 NGEC 的大分子链上存在小支链, 起到分子内增塑作用, 使其结晶度比 NC 低, 柔顺性比 NC 好, 作为含能粘合剂应用于高固体含量的螺压改性双基推进剂中, 可以改善推进剂的低温力学性能和热加工的安全性能, 具有替代固体推进剂常用粘合剂 NC 的潜力。在含氮量相同的情况下, NGEC 具有与 NC 相当的能量^[1-3]。

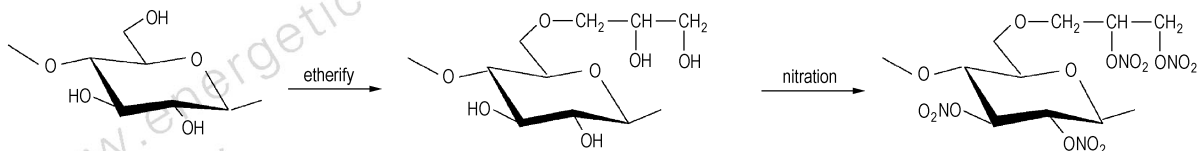
含能材料的热稳定性能关系到它的加工、运输、贮存和使用的安全性。TG/DTG、DSC、红外等方法常用的热分析手段, 近年来, 热分析方法的联用技术在研究材料的热分解机理方面表现出较大的优势^[4-6]。NC 作为传统的单、双基火药的粘合剂, 人们对它的热分解过程及动力学进行过详细的研究^[7-11]。关于 NC

分解反应级数, Pourmortazavi^[9] 认为 NC 为一级反应; 胡荣祖^[10] 则认为 NC 分解产生的 NO_2 气体, 对分解反应具有自催化作用, 在转化率 50% 以前属一级自催化反应; 宁斌科等^[11] 利用原位反应池/傅立叶红外联用技术、通过改良的 Coats-Fedfern 法得出了高氮量 NC 的脱硝反应级数为 0.9 级。作为新型的含能材料, NGEC 的热稳定性及分解机理目前尚没有研究报道。本文利用 TG/DTG DSC 及固体原位反应池/RSFT-IR 联用等热分析手段研究了 NGEC 的热分解, 并计算了其热分解反应的动力学参数, 为 NGEC 在固体推进剂中的应用提供基础研究。

2 实验部分

2.1 试样

NGEC: 白色粉末, 含氮量 13.1%, 分子的摩尔取代度 $MS=0.4$, 由北京理工大学与西安惠安北方化学工业有限公司联合制备, 其合成原理见 Scheme 1, 这里以一个纤维素葡萄糖环上的反应来说明。



Scheme 1 The synthetic principle of NGEC

收稿日期: 2010-01-08; 修回日期: 2010-02-25

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金 (No. 9140C3503011004)

作者简介: 张有德 (1968-), 男, 研究员级高工, 博士, 主要从事固体推进剂配方与应用研究。e-mail: zhangyoude45@sina.com

通讯作者: 邵自强 (1965-), 男, 教授, 博导, 主要从事固体推进剂和天然高分子功能化研究。e-mail: shaoziqiang@263.net

2.2 实验仪器及条件

(1) 变温固体原位反应池/红外光谱联用实验仪器: 美国 Thermo-Fisher 公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪; 变温反应池/红外光谱联用实验仪器: 美国 Thermo-Fisher 公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红

外光谱仪; 厦门大学变温反应池, 变温池为敞口无窗片型。变温红外实验样品准备: 将 0.7 mg 粉末 NGEC 样品, 加入干燥研细的溴化钾粉末 150 mg, 充分研磨后压片, 获得直径 13 mm、厚约 1 mm 的透明或均匀半透明的盐片, 放入变温池中, 待测。实验条件: 变温反应池升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。红外光谱分辨率 4 cm^{-1} ; 扫描速率 $7.5 \text{ files} \cdot \text{min}^{-1}$, $8 \text{ scans} \cdot \text{file}^{-1}$ 。检测器类型为氘代硫酸三胍 (DTGS)。

(2) TG/DTG 分析仪器: TGA Q50 V20.6 Build 31, 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品量为 1.237 mg。

(3) DSC 分析: NETZSCH DSC 204, 四种升温速率 2, 5, 10, 20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品量均约 0.7 mg。

3 实验结果与讨论

3.1 NGEC 的 TG/DTG 和 DSC 曲线

图 1 为升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时含氮量为 13.1% 的 NGEC 和 1[#] NC 的 TG/DTG 图, 比较发现 NGEC 分解温度区间比 NC 低 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。NGEC 的热分解主要在 $192.68 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $213.76 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间, DTG 曲线显示在 $201.88 \text{ }^\circ\text{C}$ 处分解速度最快, 此时失重率为 20.22%。分解反应第一阶段速度较快, 当温度再升高时分解反应明显缓慢, 到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后分解基本结束, 残余质量分率为 16.02%。NC 的热分解主要在 $198.03 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $216.36 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, $205.38 \text{ }^\circ\text{C}$ 分解速率最快, 此时失重率为 21.03%, 最终残余质量分率为 16.79%。从图形来看, NGEC 和 NC 的 TG/DTG 曲线十分相似, 这说明二者热稳定性相当, 并应具有相似的分解机理。

图 2 为不同升温速率下 ($\beta = 2, 5, 10$ 和 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) NGEC 的 DSC 曲线, 为了减少样品量对实验的影响^[12], 实验样品量均为 0.7 mg。图 2 中曲线上都仅有一个分解放热峰, 随升温速率 β 增大, 峰形变得尖而陡, 峰温 T_p 也增大, 峰面积也显著增加。从 DSC 曲线中获得的各特征温度见表 1。从 DSC 曲线中没有看到 NGEC 的熔化转变过程, 说明其熔化温度较高。文献[13]采用原位反应池研究了 NC 的变温红外曲线, 发现 NC 存在熔化现象, 并导致变温红外曲线随温度升高基线越来越偏离水平。但在 NC 的 DSC 图形上也难以看到熔化点, 主要因为 NC 的熔化和分解过程的温度区间太靠近、甚至重叠, 熔化和分解几乎同时进行的, NGEC 的情况与 NC 类似, 所以从图

上看不到熔化过程。

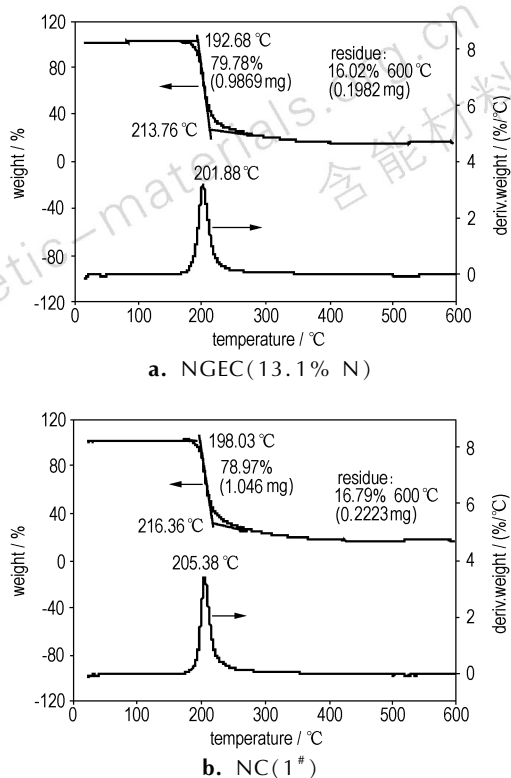


图 1 NGEC 和 NC 的 TG/DTG 曲线

Fig. 1 TG/DTG curves of NGEC and NC

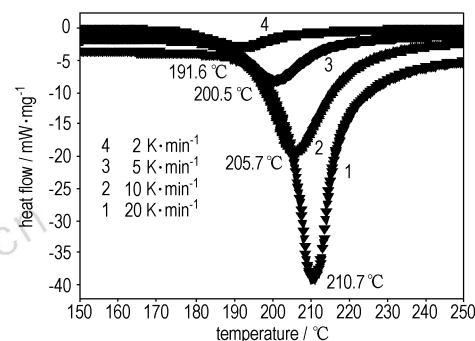


图 2 NGEC 的非等温 DSC 曲线 ($\beta = 2, 5, 10, 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 2 Non-isothermal DSC curves of NGEC ($\beta = 2, 5, 10, 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

表 1 NGEC 非等温 DSC 曲线的各特征温度

Table 1 Characteristic temperatures of non-isothermal DSC curves

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_e / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	remark
0	153.6	163.5	182.1	cal.
2	156.0	174.8	191.6	exp.
5	160.3	185.6	200.5	exp.
10	166.9	192.7	205.7	exp.
20	179.7	202.3	210.7	exp.

3.2 NGEc 热分解过程分析

利用固体原位反应池-FTIR 联用技术, 实时测得 NGEc 热分解过程的凝聚相红外谱图, 根据特征基团的红外吸收随温度的变化, 可以得到热分解过程的信息。图 3 为升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的三维变温红外谱图, 可以直观看出一定升温速率下各特征基团在不同时间的红外吸收变化情况。

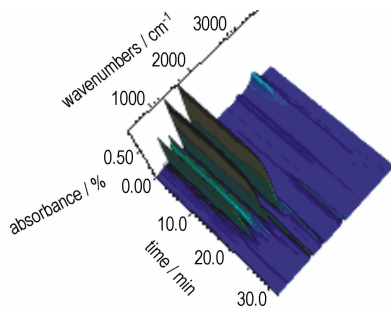


图 3 NGEc 热分解的三维红外图 ($\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 3 3D IR spectroscopy of absorbance-time-wavenumber for NGEc thermal decomposition ($\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)

对三维谱图 3 进行拆分, 可得到分解过程中的任意温度下凝聚产物的红外谱图 (图 4), 其中最初的升温零时刻谱图为室温下红外图 (图 5), 表 2 列出了室温下各特征吸收峰的归属。

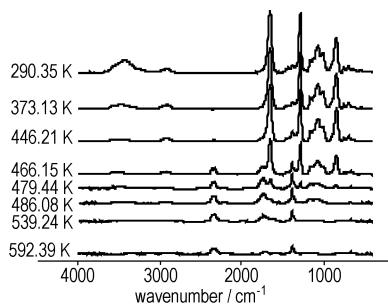


图 4 NGEc 热分解过程的凝聚产物红外图

Fig. 4 IR spectra of the condensed products at different temperatures during thermal decomposition process of NGEc

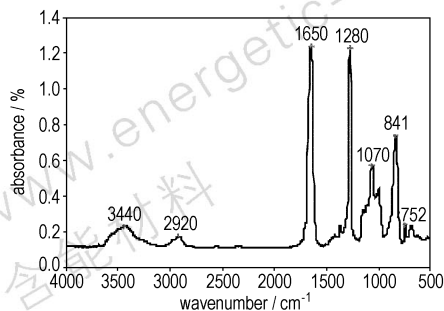


图 5 室温下 NGEc 的红外图

Fig. 5 IR spectrum of NGEc at room temperature

分析图 3 ~ 图 5 和表 2 可以知道, 在 NGEc 的加热过程中, 随着温度的升高, 373.13 K 时, 在 3440 cm^{-1} 处的一 OH 基吸收峰强度有较大降低, 这说明样品中含有部分水分, 温度升高后水分挥发, 一 OH 基吸收峰减弱。当温度到达 466.15 K 时, 特征基团一 NO_2 ($1650, 1280, 841 \text{ cm}^{-1}$ 处) 的吸收强度首先出现下降, 说明发生“脱硝”反应, 释放出 NO_2 气体。温度继续升高, 伴随“脱硝”反应, 在 1070 cm^{-1} 处的纤维素环间 C—O—C 基的特征吸收峰强度逐渐降低, 可见纤维素葡萄糖环及以醚键相连的侧链开始发生断裂。“脱硝”还引起 1381 cm^{-1} 处的一 CH 弯曲振动的吸收峰强度逐渐增强, 表明形成的凝聚相产物中含较多的一 CH 基。在 1749 cm^{-1} 处出现新的 C=O 基特征吸收峰的强度逐渐增强, 说明葡萄糖环自身发生了断裂, 形成新的羰基, 同时 CO_2 特征峰也明显出现在 $2368, 2325, 669 \text{ cm}^{-1}$ 处。继续升温, 残基不断分解产生气体, 到 592.39 K 以后, 红外谱图基本不再变化, 分解反应结束。

表 2 室温下 NGEc 红外特征吸收峰的归属

Table 2 Assignments of IR characteristic absorption peaks of NGEc at room temperature

IR data / cm^{-1}	relative intensity	assignment
3440	m	—OH vibration
2966	m	— CH_2 antisymmetric stretching vibration
2920	m	—CH stretching vibration
1650	s	— NO_2 antisymmetric stretching vibration
1381	m	—CH bending vibration
1280	s	— NO_2 symmetric stretching vibration
1159	m	antisymmetric oxo bridge stretching vibration
1116	m	antisymmetric ring stretching vibration
1070	s	C—O stretching vibration between rings
1022	w	C—O stretching vibration
1002	m	C—O stretching vibration
841	s	O— NO_2 stretching vibration
752	m	O— NO_2 distorting vibration
688	m	O— NO_2 distorting vibration

综合上述现象, 说明 NGEc 的热分解首先发生的是 O— NO_2 的断裂, 在“脱硝”过程中伴随纤维素环与环的断裂, 使大分子变为小分子, 而后环内氧桥才开始分解, 并有 NO_2 、 CO_2 等气体产生。推测分解机理见 Scheme 2。

3.3 NGEc 的热分解动力学参数

用 Coats-Fedfern 法^[10] 研究高聚物粘结剂的热分解, 其微分动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}(1-\alpha)^n \quad (1)$$

式中, E_a 为表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; T 为分解过程中的任一温度, K ; $f(\alpha)$ 为机理函数的微分式; α 为反应深度; n 为反应级数。

利用不同升温速率下的 DSC 曲线的峰温数据, 可以计算 NGEC 的分解动力学参数 A 和 E_a 。根据 Kissinger 公式^[10,14]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, $K \cdot min^{-1}$; T_p 为峰温, K 。

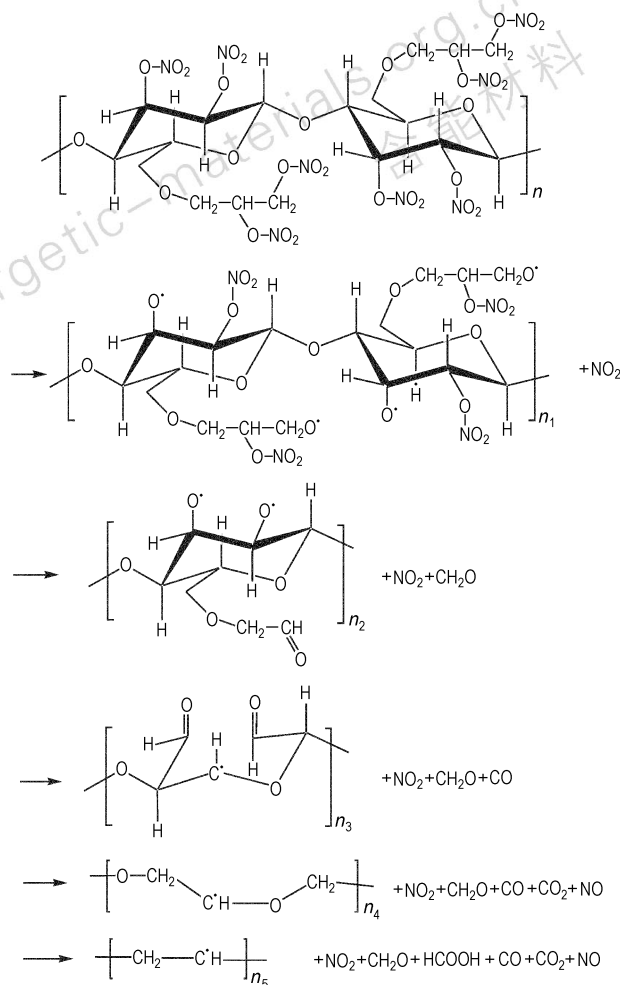
由 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$ 作图可得一条直线, 见图 6a, 从直线的斜率计算活化能 E_a , 由截距求得指前因子 A , 所得结果列于表 3。

同样, 根据 Ozawa 公式^[10,14]:

$$\lg\beta = \lg\left[\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中, $G(\alpha)$ 为机理函数的积分式。由于不同升温速率 β 下各 DSC 曲线的峰温 T_p 处反应深度 α 近似相等, 则 $\lg\beta - 1/T_p$ 成线性关系, 见图 6b, 由斜率计算 E_a 。为求解 A 值, 需将 DSC 曲线转化为反应深度随温度变化的曲线, 可将 DSC 曲线对温度积分获得的分解热量作为物质的初始量, 曲线上每段对应的部分分解热量与总分解热量的比值可看作反应深度。将公式 (3) 变换为 $\lg G(\alpha) = \lg\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT}$, 针对一定升

温速率的 DSC 曲线得到的 $\alpha - T$, 在最可几反应机理函数时 $\lg G(\alpha)$ 与 $1/T$ 之间应为直线关系。

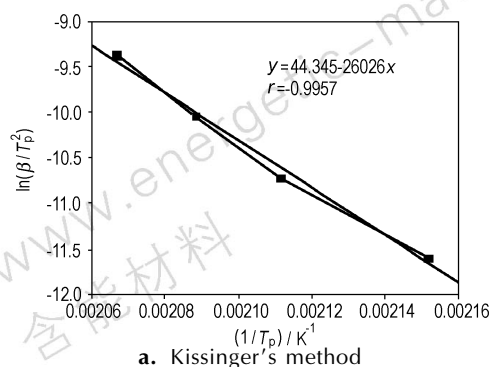


Scheme 2 Thermal decomposition mechanism of NGEC

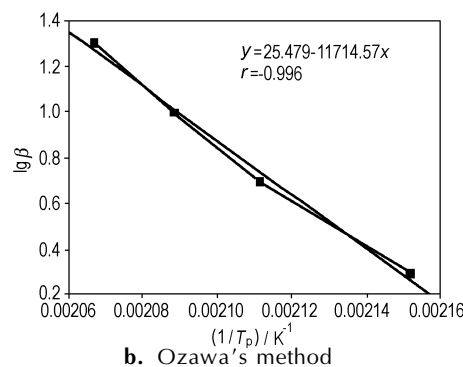
表 3 活化能 (E_a)、指前因子 (A) 及热力学函数的计算结果

Table 3 The calculation results of activation energy (E_a), pre-exponential factor (A) and thermodynamic functions

methods	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	$\ln(A/min^{-1})$	$\Delta G^\ddagger/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^\ddagger/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/J \cdot mol^{-1}$	$T_b/^\circ C$
Kissinger	216.28	54.51	119.22	212.33	196.00	171.10
Ozawa	213.16	53.41	116.14	209.21	195.92	171.22



a. Kissinger's method



b. Ozawa's method

图 6 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\lg(\beta)$ 与 $1/T_p$ 间的线性关系

Fig. 6 Linear relationship of $\ln(\beta/T_p^2)$ and $\lg(\beta)$ vs $1/T_p$

这样,对每个假设的反应机理函数用回归方法求得的分解活化能与 Ozawa 法求得的活化能最接近,且线性相关系数好,由此获得热分解的反应机理函数,并计算出指前因子。常用的反应机理函数有 20 余种^[14]。在 α 为 5%~80% 的范围,当 β 为 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、反应机理为 0.5 级化学反应时 E_a 为 $214.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,最接近 Ozawa 法求得的活化能 $213.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,此时 $\ln(A/\text{min}^{-1})$ 为 53.4,相关系数 r 为 0.976。将 Ozawa 法求得的活化能 E_a 及 $\ln(A/\text{min}^{-1})$ 结果列于表 3。可以看出 Kissinger 法和 Ozawa 法得到的 E_a 及 $\ln A$ 基本一致。

对 β 为 5、10、20 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线进行相似回归计算,也得到相近的结果,只是此时的反应机理函数有所不同,说明升温速率对分解反应机理有影响。

在得到 E_a 和 A 后,可以利用公式(4)、(5)、(6)分别计算分解反应各特征温度下的热力学函数 ΔG^\ddagger 、 ΔH^\ddagger 和 ΔS^\ddagger 。

$$A \exp \frac{-E_a}{RT} = \frac{K_B T}{h} \exp \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (5)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (6)$$

式中, K_B 和 h 分别为波尔兹曼常数和普朗克常数^[15]。表 3 中列出了 DTG 曲线峰温(475.03 K)下的热力学函数值。

3.4 NGEC 的热爆炸临界温度 T_b

热爆炸临界温度 T_b 是含能材料由热分解转为热爆炸的关键温度点,是反映和衡量火炸药等危险品热稳定性的一个重要参数,关系到火炸药的加工、使用和贮存的安全。按照文献[10,16-17], T_b 可以用公式(7)和(8)计算得到。

$$T_e = T_{e0} + b\beta + c\beta^2 + d\beta^3 \quad (7)$$

$$T_b = \frac{E_a - \sqrt{E_a^2 - 4E_a RT_{e0}}}{2R} \quad (8)$$

式中, E_a 为活化能。特征温度 T_e 和 T_{e0} ($\beta \rightarrow 0$ 时的 T_e) 可以从非等温 DSC 曲线得到,其定义如图 7 所示。按照图 7 的定义,对图 2 进行处理得到升温速率 β 为 2, 5, 10, 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线特征温度数据 T_0 、 T_e (见表 1),按公式(7)拟合得:

$$T_e = 163.52 + 6.567\beta - 0.497\beta^2 + 0.0133\beta^3$$

因此, $\beta \rightarrow 0$ 时 $T_e = 163.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。用 Ozawa 法得到的 E_a 数据,按公式(8)计算得到 $T_b = 171.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

另外,如果想进一步得到 $\beta \rightarrow 0$ 时 DSC 曲线的 T_0

和 T_p ,可以利用表 3 中的数据对 $T_0 - \beta$ 、 $T_p - \beta$ 作图拟合得到关系式:

$$T_0 = 153.60 + 1.31\beta \quad \text{和}$$

$$T_p = 182.12 + 5.563\beta - 0.434\beta^2 + 0.0114\beta^3$$

由此外推 $\beta \rightarrow 0$ 时的 $T_0 = 153.6 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_p = 182.12 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这样就获得了 $\beta \rightarrow 0$ 时 DSC 曲线上的特征温度数据 (见表 1)。

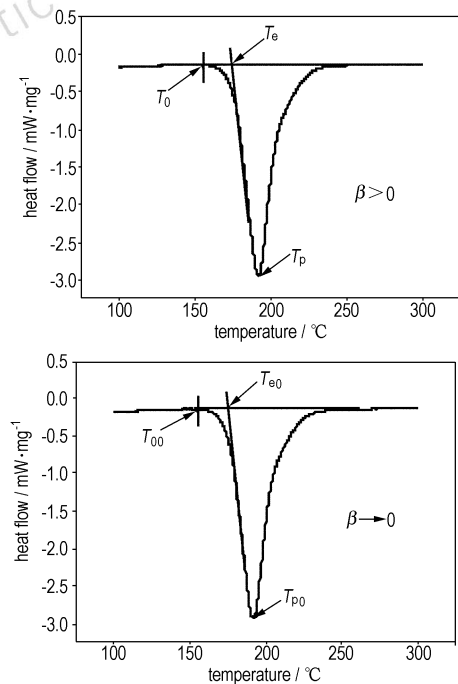


图 7 典型的 DSC 曲线

Fig.7 Typical DSC curves

4 结论

(1) 根据 TG/DTG、原位反应池与快速傅立叶红外联用测试结果,NGEC 的热分解机理与 NC 相似,其过程为: NGEC 的热分解首先发生的是 O—NO₂ 的断裂,在“脱硝”过程中伴随纤维素环与环的断裂,使大分子变为小分子,而后环内氧桥才开始断裂,并有 NO₂、CO₂ 等气体产生。

(2) 研究了 NGEC 热分解的反应动力学参数, Ozawa 法得到的分解活化能 E_a 为 $213.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 A 为 $e^{53.41} \text{ min}^{-1}$,并计算了 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下 DTG 曲线峰温下的热力学函数值。

(3) 利用不同温升速率的 DSC 曲线的特征温度,计算了 NGEC 的热爆炸临界温度 T_b 为 $171.2 \text{ }^\circ\text{C}$,并利用曲线拟合方法外推得出了 $\beta \rightarrow 0$ 时的特征温度 T_0 、 T_e 和 T_p 值分别为 $153.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $163.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $182.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 邵自强,王飞俊,杨斐霏,等. 二羟丙基纤维素硝酸酯的合成及性能表征[J]. 含能材料,2004,12(3): 138-142.
SHAO Zi-qiang,WANG Fei-jun,YANG Fei-fei, et al. The synthesis and characterization of nitric acid ester of dihydroxypropyl cellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2004,12(3): 138-142.
- [2] 王飞俊,杨斐霏,王江宁,等. NGEC 基改性双基推进剂的制备及性能[J]. 火炸药学报,2006,29(6): 51-53.
WANG Fei-jun,YANG Fei-fei,WANG Jiang-ning, et al. Preparation and performance of double base propellant modified by NGEC[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2006,29(6): 51-53.
- [3] 潘葆,刘所恩,张有德,等. 纤维素甘油醚硝酸酯(NGEC)在高能低特征信号推进剂配方中应用研究[C]//火炸药学术研讨会论文集,贵阳,2008: 443-445.
PAN Bao,LIU Suo-en,ZHANG You-de, et al. Application study of new binding agent-cellulose nitrate ester in formulation of high energy and low characteristic signal propellant[C]// Academic Symposium on Propellant and Explosive, Guiyang, 2008: 443-445.
- [4] 宋秀铎,赵凤起,刘子如,等. 柠檬酸铋的热分解机理、非等温反应动力学及其对双基推进剂燃烧的催化作用[J]. 高等学校化学学报,2006,27(1): 125-128.
SONG Xiu-duo,ZHAO Feng-qi,LIU Zi-ru, et al. Thermal decomposition mechanism, non-isothermal reaction kinetics of bismuth citrate and its catalytic effect on combustion of double-base propellant[J]. *Chem J Chinese Universities*,2006,27(1): 125-128.
- [5] 金朋刚,常海,陈智群,等. FOX-7 的热分解研究[J]. 光谱实验室,2006,23(4): 831-838.
JIN Peng-gang,CHANG Hai,CHENG Zhi-qun, et al. Investigation on the decomposition of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*,2006,23(4): 831-838.
- [6] 汪渊,刘蓉,宁斌科,等. 硝化棉的热分解机理[J]. 含能材料,1998,6(4): 157-168.
WANG Yuan,LIU Rong,NING Bing-ke, et al. A study of the thermal decomposition mechanism of nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,1998,6(4): 157-168.
- [7] Gzycki J F. The thermal decomposition of nitrocellulose[J]. *Chem Ztg*,1950,74: 649-651.
- [8] Phillips R W,Orlick C A,Steinberger R. The kinetics of the thermal decomposition of nitrocellulose[J]. *Phys Chem*,1955,59: 1034-1039.
- [9] Pourmortazavi S M,Hosseini S G,Rahimi-Nasrabadi M. Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,162: 1141-1144.
- [10] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社,2001.
- [11] NING Bin-ke,YANG Zheng-quan,LIU Rong. A study on the denitration kinetics of highly nitrated nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2000(1): 65-67.
- [12] 于伯龄. I 级反应 DTG,DTA 与 DSC 曲线峰顶温度关系的研究[J]. 北京服装学院学报,2001,21(1): 26-30.
YU Bo-ling. The relationship of peak temperatures of DTG,DTA and DSC curves in a first-order reaction[J]. *Journal of Beijing Institute of Clothing Technology*,2001,21(1): 26-30.
- [13] 刘蓉,宁斌科,常宪歧,等. 用热分析法研究硝化棉的熔化过程[J]. 含能材料,1998,6(3): 112-117.
LIU Rong,NING Bing-ke,CHANG Xian-qi, et al. A study of the melting process of NC by thermal analysis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,1998,6(3): 112-117.
- [14] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社,2008: 62-63.
- [15] Pourmortazavi S M,Kohsari I,Teimouri M B, et al. Thermal behaviour kinetic study of dihydroglyoxime and dichloroglyoxime[J]. *Materials Letters*,2007,61: 4670-4673
- [16] 胡荣祖,谢怡,吴善祥,等. 用非等温 DSC 或 DTA 曲线计算火炸药自发火温度的一个经验式[J]. 化学世界,1996(增刊): 329-330.
HU Rong-zu,XIE Yi,WU Shan-xiang, et al. A empirical formula to calculate spontaneous ignition temperature of propellants and explosives by non-isothermal DSC or DTA[J]. *Chinese Journal of Chemistry World*,1996(Supplement): 329-330.
- [17] ZHANG Tong-lai,HU Rong-zu,XIE Yi, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. *Thermochim Acta*,1994,244: 171-176.

Thermal Behavior and Thermal Decomposition Mechanism of Nitrate Glycerol Ether Cellulose

ZHANG You-de^{1,3}, SHAO Zi-qiang¹, LI Bo¹, XU Si-yu², GU Yong-jun³, WANG Yan-ping³

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Xi'an Modern Chemical Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. Shanxi Northern Xing'an Chemical Industrial Co., Ltd., Taiyuan 030008, China)

Abstract: The thermal behavior and decomposition mechanism of nitrate glycerol ether cellulose(NGEC) were studied by means of TG/DTG,DSC and solid reaction cell in situ in conjunction with rapid-scan Fourier transform infrared spectroscopy (RFST-IR) for measuring the condensed phase decomposition products in real time. The kinetics parameters (activation energy and pre-exponential factor) and the free energy activation,enthalpy of activation and entropy of activation for decomposition reaction were computed by using the Kissinger's method,Ozawa's method and thermodynamic relations. Based on the characteristic temperature from the non-isothermal DSC curves,the critical temperature of thermal explosion of NGEC was estimated.

Key words: physical chemistry; nitrate cellulose glycerol ether; solid reaction cell in situ/RSFT-IR; thermal decomposition mechanism; critical temperature of thermal explosion

CLC number: TJ55; O657.33

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.020