

文章编号: 1006-9941(2013)06-0760-05

## 硝化纤维含能材料热物性参数的测量与分析

彭亚晶<sup>1</sup>, 王勇<sup>1</sup>, 刘玉强<sup>2</sup>, 张伟<sup>3</sup>, 杨延强<sup>2</sup>

(1. 渤海大学物理系, 辽宁锦州 121013; 2. 哈尔滨工业大学物理系, 黑龙江哈尔滨 150001; 3. 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

**摘要:** 为了确定硝化纤维(含氮量 11.89%~13.5%)的热物性参数,进行热分析计算,揭示其反应动力学机制,采用激光闪射法和差示扫描量热法对含氮量 12%的硝化纤维的热物性参数进行了测量。给出了其熔点以下 25~140℃的热扩散率、比热容及热导率的数值。结果表明,随着温度的升高,比热容逐渐增大,而热导率和热扩散率有所减小,但变化幅度并不显著。在热分析计算时,这些参数可近似为一组平均值:  $c_p = 1.131 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $D = 0.413 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.142 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

**关键词:** 热物性学; 含能材料; 硝化纤维; 热物性; 激光闪射法; 差示扫描量热法(DSC)

**中图分类号:** TJ55; O482.2

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.014

### 1 引言

硝化纤维(Nitrocellulose, NC)学名纤维素硝酸酯,是一种聚合物,分子式为 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_a(\text{OH})_{3-a}]_m$ ,其中  $a$  为酯化度,  $m$  为聚合度。习惯上用含氮量质量百分数代表酯化程度,又依含氮量的不同称为胶棉或火棉。含氮量 11.89%~13.5%的硝化纤维作为一种重要的火炸药原材料,具有燃烧速度快、释放能量大等诸多优点,被广泛应用于推进剂、发射药及炸药等领域<sup>[1-2]</sup>。尽管硝化纤维(11.89%~13.5%)作为一种含能材料被人们所熟知,但到目前为止,其热物性参数仍没有一套确切的数值。董海山等<sup>[3]</sup>从实验上标定了不同含氮量的硝化纤维的反应动力学参数,如反应热、活化能等,但热导率、比热容和热扩散率等热物性参数并没有完全确定。研究表明,含能材料的点火、爆炸等特性与其热物性参数有着密切的关系<sup>[4]</sup>。明确含能材料的热物性参数不仅是进行热分析计算的前提,也是深刻理解其热分解及热爆炸反应动力学特性的基础<sup>[3-4]</sup>。

收稿日期: 2012-10-12; 修回日期: 2013-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(21203012),北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金(KFJ14-08M)

作者简介: 彭亚晶(1979-),女,副教授,主要从事含能材料反应动力学研究。e-mail: pengyajing@126.com

通讯联系人: 杨延强(1967-),男,教授,主要从事含能材料超快光谱研究。e-mail: yqyang@hit.edu.cn

激光闪射法是目前瞬态测量材料导热性能的主流方法。该方法要求的样品尺寸较小,测量范围较广。它不仅能测量普通固体样品的导热性能,使用合适的夹具或样品容器并选用合适的热学计算模型,还可测量纤维、液体、粉末、薄膜、熔融金属、基质上的涂层、多层复合材料、各向异性材料等特殊样品的热物性参数<sup>[5]</sup>。差示扫描量热法(DSC)是目前测量比热容的最有效方法<sup>[7]</sup>。为了明确硝化纤维(含氮量 11.89%~13.5%)的热物性参数,进行热分析计算,揭示其反应动力学机制,本实验利用激光闪射法和 DSC 对含氮量 12%的硝化纤维的热扩散率和比热容进行了测量,并计算了热导率。综合应用此两种方法给出了熔点以下(25~140℃)温度范围内,NC(12%N)多点温度下的热导率、比热容和热扩散率的值。

### 2 实验

#### 2.1 实验仪器及材料

利用德国耐驰仪器制造有限公司生产的 LFA447 闪光导热仪测量 NC(12%N)(市售)热扩散率及比热容。测量中,使用 LFA 纤维夹具将纤维束成圆柱状,截去上下多余部分后形成具有一定厚度的圆片。圆片厚度 5 mm,直径 12.3 mm,表观密度  $0.302 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,称重 179.2 mg。激光脉冲为氩纳秒脉冲。激光闪射法测量比热的参比样品为 pyrex 玻璃,称重 560 mg。同时,利用德国耐驰仪器有限公司的差示扫描量热仪 DSC204F1 再次测量了比热容;测量中 NC(12%N)

样品称重 9.92 mg, 参照的标准样品蓝宝石称重 20.28 mg。

### 2.2 激光闪射法测量热扩散率及比热容

图 1 为激光闪射法测量 NC(12% N) 热扩散率和比热容的基本原理示意图。在设定的某一温度  $T$  (恒温条件) 下, 激光源瞬间发射一束短光脉冲, 均匀照射在样品下表面。下表面吸收激光能量后温度瞬时升高, 并将能量向上表面传递。使用红外检测器连续测量样品上表面中心部位的温升过程, 得到如图 2 所示的检测器电压信号 (受温度影响) 随时间的变化曲线。若光脉冲宽度很小, 则其相对于样品半升温时间, 即光脉冲照射后, 样品上表面温度 (检测器信号) 升高到最大值的一半所需的时间  $t_{50}$ , 可近似忽略。此时, 热量在样品内部不存在横向热流, 近似为理想的一维传热。外部测量环境为理想的绝热条件, 因此样品上表面温度升高到最大值后保持恒定。通过计量图 2 中所示的半升温时间  $t_{50}$  可获得热扩散率为<sup>[6-7]</sup>:

$$D = \frac{0.1388d^2}{t_{50}} \quad (1)$$

式中,  $D$  为样品在某一温度下的热扩散率,  $m^2 \cdot s^{-1}$ ;  $d$  为样品的厚度,  $m$ 。

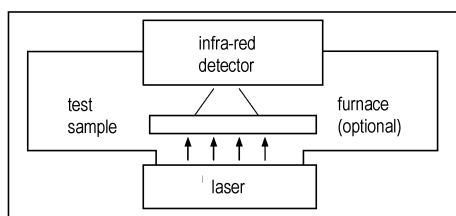


图 1 激光闪射法测量热物性参数的原理示意图

Fig. 1 Measurement diagram of thermophysical parameters with laser flash method

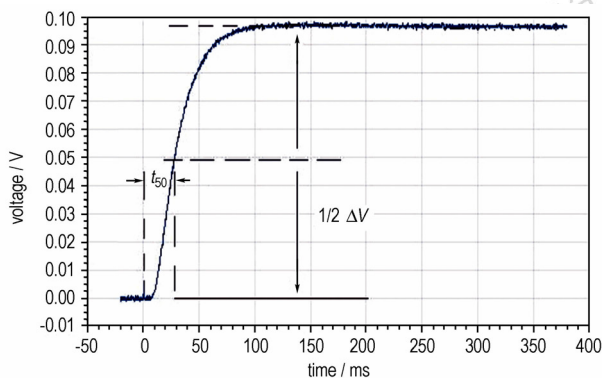


图 2 样品上表面中心温度随时间变化曲线

Fig. 2 Curves of middle temperature vs time in upper surface of sample

当然, 在实际测量的过程中, 任何对理想条件的偏离, 如边界热损耗、样品表面与径向的辐射散热、非均匀照射导致的径向热流、样品表面涂覆不够致密导致的部分光能量透射或深层吸收、半升温时间很短导致光脉冲宽度不可忽略等, 都需要使用适当的数学模型进行修正计算<sup>[6]</sup>。Cowan 模型<sup>[8]</sup>是我国国家规定的军用材料高温热扩散率试验方法的标准修正模型<sup>[9-10]</sup>。本测量数据即是利用测试系统自带的 Cowan 漏热模型修正后得到的。

比热容是利用比较法在 LFA447 闪光导热仪中与热扩散率同时测量得到的。用一个与 NC(12% N) 样品几何尺寸相近、热物性相近、表面结构一致、光滑程度相同且比热容已知的 pyrex 玻璃 (称重 560 mg) 作为参比样品, 为了确保二者表面具有相同的能量吸收比和红外发射率, 把 NC(12% N) 样品与参比样品进行相同的表面涂覆, 并对二者同时测量。设在激光辐照下, 质量分别为  $m_{NC}$  和  $m_{std}$  的 NC(12% N) 样品和参照的 pyrex 玻璃标准样品分别吸收了能量  $Q_{NC}$  和  $Q_{std}$  后温度上升了  $\Delta T_{NC}$  和  $\Delta T_{std}$ , 则二者比热容之比为:

$$\frac{c_{p,NC}}{c_{p,std}} = \frac{Q_{NC}/\Delta T_{NC} m_{NC}}{Q_{std}/\Delta T_{std} m_{std}} \quad (2)$$

通过对两者表面进行相同处理, 使 NC(12% N) 与 pyrex 玻璃标样被激光辐照的表面积和吸收比相同, 则两种材料吸收的激光能量相同, 即  $Q_{NC} = Q_{std}$ 。则 NC(12% N) 样品的比热容为

$$c_{p,NC} = \frac{c_{p,std} \Delta T_{std} m_{std}}{\Delta T_{NC} m_{NC}} \quad (3)$$

### 2.3 DSC 测量比热容

DSC 实验时, 环境气体为  $N_2$  气, 升温速率为  $10 K \cdot min^{-1}$ , 试样容器为加盖的铂坩埚。DSC204F1 热分析仪测量了 NC(12% N) 样品和蓝宝石参比样品的热流量  $\phi$  随温度变化关系。DSC 测量比热容的基本原理为扣除基线 (baseline) 后的 DSC 绝对信号大小与样品热容 (比热容  $\times$  质量) 成正比。即对任一温度  $T$  有如下关系式<sup>[12]</sup>:

$$\frac{(\phi_{NC} - \phi_{bsl})/M_{NC}}{(\phi_{std} - \phi_{bsl})/M_{std}} = \frac{c_{p,NC}}{c_{p,std}} \quad (4)$$

式中,  $\phi_{bsl}$  为在绝对坐标下基线 (baseline) 测量的 DSC 信号,  $mW$ ;  $\phi_{std}$  为在绝对坐标下标准样品 (standard, 此处为蓝宝石) 测量的 DSC 信号,  $mW$ ;  $\phi_{NC}$  为在绝对坐标下 NC(12% N) 样品测量的 DSC 信号,  $mW$ ;  $M$  为质量, 单位  $g$ ;  $c_p$  为比热容,  $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ 。因此, 可得到 NC(12% N) 样品在温度  $T$  下的比热容:

$$c_{p,NC} = c_{p,std} \frac{(\phi_{NC} - \phi_{bsl}) / M_{NC}}{(\phi_{std} - \phi_{bsl}) / M_{std}} \quad (5)$$

## 2.4 热导率的计算

热导率( $\lambda$ )与热扩散率( $D$ )及比热容( $c_p$ )之间的换算关系为

$$\lambda(T) = D(T) c_p(T) \rho(T) \quad (6)$$

式中, $\rho$ 是材料的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。测量中,硝化纤维样品表观密度为  $0.302 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。因此,在热扩散率和比热容测量结果的基础上,可计算出材料的热导率。这里,密度随温度的变化可使用材料的热膨胀系数进行修正,但在测量温度不太高、密度变化不太大的情况下也可近似认为不变。

## 3 结果与分析

图3为激光闪射法测量NC(12%N)的热扩散率、比热容及计算得到的热导率随温度变化关系曲线。图4为DSC测量NC(12%N)的比热容-温度关系图。从两幅图可看出,热扩散率曲线和比热容曲线均出现了峰值,原因可能是水分的挥发峰。硝化纤维的安定性较低,干燥时极易发生不可逆的化学反应或着火<sup>[12]</sup>。所以此热物性参数测量过程中并不能完全排除水分的影响。当温度逐渐升高时,样品中水分开始挥发,导致测得的热扩散率及比热容增大。随着温度继续升高,水分挥发完毕,测得的参数逐渐下降。因此,热扩散率和比热容曲线上出现了峰。图3的热导率是由热扩散率、比热容和密度的乘积得到,因此出现了两个峰。比较图3和图4,两种方法测量得到NC(12%N)的比热容的

峰值温度并不相同,这主要是由于两种实验中所用样品称重不一样所致,激光闪射实验中样品称重量大(179.2 mg),而DSC实验中样品称重量小(9.92 mg)。

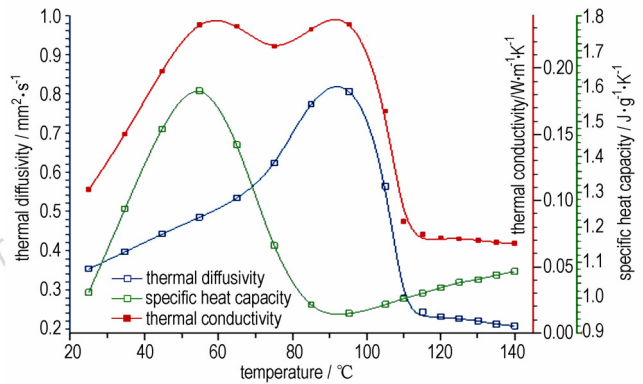


图3 激光闪射法测量NC(12%N)热扩散率、比热容,及由两者计算得到的热导率随温度变化曲线

Fig. 3 Thermal conductivity was calculated by the thermal diffusivity and specific heat capacity by laser flash method

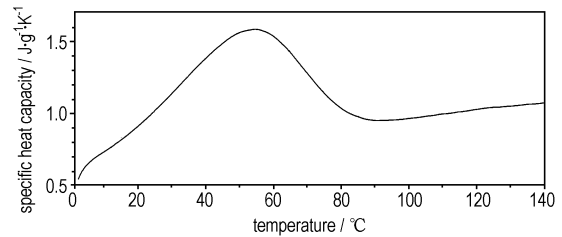


图4 DSC测量NC(12%N)比热容随温度变化曲线

Fig. 4 Curve of specific heat capacity vs temperature for NC (12% N) by DSC

表1和表2分别给出了两种方法测得的NC(12%N)热物性参数值。比较可见,在相同温度下,

表1 激光闪射法测量的NC(12%N)热物性参数

Table 1 Thermophysical parameters of NC(12%N) obtained by laser flash method

temperature / °C	thermal diffusivity / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	standard deviation / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	specific heat capacity / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	thermal conductivity / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
25.0	0.353	0.004	1.015	0.108
34.8	0.397	0.011	1.252	0.150
44.8	0.443	0.018	1.478	0.198
54.8	0.485	0.022	1.587	0.233
64.9	0.535	0.007	1.434	0.232
75.0	0.623	0.007	1.148	0.216
85.0	0.774	0.003	0.980	0.229
95.1	0.806	0.127	0.955	0.233
105.1	0.565	0.354	0.981	0.167
110.0	0.279	0.031	0.997	0.084
115.1	0.243	0.010	1.013	0.074
120.0	0.231	0.007	1.028	0.072
125.0	0.226	0.005	1.043	0.071
130.1	0.221	0.002	1.051	0.070
135.0	0.213	0.001	1.074	0.068
140.0	0.208	0.001	1.074	0.067

表 2 DSC 方法测量的不同温度下的 NC (12%N) 比热容

Table 2 Specific heat capacity of NC(12%N) by DSC under different temperatures

temperature / $^{\circ}\text{C}$	time /min	specific heat capacity / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
10.0	1.4	0.729
15.0	1.9	0.811
20.0	2.4	0.905
25.0	3.0	1.013
30.0	3.5	1.131
35.0	4.0	1.255
40.0	4.5	1.375
45.0	5.0	1.481
50.0	5.5	1.560
55.0	6.0	1.587
60.0	6.5	1.544
65.0	7.0	1.434
70.0	7.5	1.291
75.0	8.0	1.151
80.0	8.5	1.043
85.0	9.0	0.981
90.0	9.5	0.954
95.0	10.0	0.955
100.0	10.5	0.965
105.0	11.0	0.980
110.0	11.6	0.997
115.0	12.1	1.012
120.0	12.6	1.028
125.0	13.1	1.043
130.0	13.6	1.051
135.0	14.1	10.64
140.0	14.6	1.074

两种方法测量的比热容值相差很小。此外还可看出,若不考虑水分挥发影响,比热容随着温度的升高逐渐增大;热扩散率和热导率随着温度的升高逐渐减小。但三者变化幅度均不大。因此,在熔点以下温度变化范围内,NC (12%N)的热扩散率、比热容和热导率可近似为一组平均值。从表 1 中可得 NC (12%N)的比热容平均值为  $1.131 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,热扩散率的平均值为  $0.413 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,热导率平均值为  $0.142 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。值得注意的是,由于实验过程中水分的挥发的影响,这些值比实际的值要稍偏高。

#### 4 结 论

利用激光闪射法和差示扫描量热法测试了 NC (12%N)的热扩散率、比热容,并计算了热导率。结果表明,NC(12%N)融化之前(25~140 $^{\circ}\text{C}$ ),随着温度的升高,比热容逐渐增大,而热导率和热扩散率有所减小,

但变化幅度均不是很大。因此,对 NC(12%N)进行热分析计算时,可忽略温度对比热容、热扩散率和热导率的影响。比热容、热扩散率和热导率可近似为一组常数:  $c_p = 1.131 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $D = 0.413 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.142 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这为 NC(12%N)的热分析计算提供了依据。

#### 参考文献:

- [1] 夏敏,罗运军,华毅龙. 纳米硝化纤维素的制备及性能表征[J]. 含能材料,2012,20(2): 167-171.  
XIA Min, LUO Yun-jun, HUA Yi-long. Preparation and characterization of nitrocellulose nano-fibers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2):167-171.
- [2] 宋云飞. 含能材料硝化纤维-铝颗粒的时间和空间分辨光谱研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,2007: 6.  
SONG Yun-fei. Time and special resolved spectroscopy research of NC/Al energetic material [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007:6.
- [3] 董海山,胡荣祖,姚朴,等. 含能材料热谱集[M]. 第一版. 北京: 国防工业出版社,2002: 1-2.  
DONG Hai-shan, HU Rong-zu, YAO Pu, et al. Thermograms of energetic materials [M]. Version 1. Beijing: National Defense Industry Press, 2002:1-2.
- [4] 张会生,张小兵,袁亚雄. 含能材料激光点火性能的试验研究[J]. 中国激光,2002,29(11): 1037-1040.  
ZHANG Hui-sheng, ZHANG Xiao-bing, YUAN Ya-xiong. Experimental study on the laser ignition characteristics of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2002,29(11):1037-1040.
- [5] 宫尚宝. LFA 激光导热仪的测试原理与误差分析[J]. 安徽冶金, 2007,(3): 27.  
GONG Shang-bao. Test principle and error analysis of LFA laser flash apparatus [J]. *Anhui Metallurgy*, 2007, (3):27.
- [6] 王东,孙晓红,赵维平,等. 激光闪射法测试耐火材料导热系数的原理与方法[J]. 计量与测试技术,2009,36(3): 38-42.  
WANG Dong, SUN Xiao-hong, ZHAO Wei-ping, et al. Principle and method of refractory thermal conductivity measurement by laser flash method[J]. *Metrology & Measurement Technique*, 2009, 36(3):38-42.
- [7] 皮智华,张芹,刘菊,等. 硅胶/荧光粉复合材料的导热率[C]//中国工程热物理学会传热传质学学术会议暨国家自然科学基金传热传质领域项目进展交流会议,上海,2010.  
PI Zhi-hua, ZHANG Qin, LIU Ju, et al. Thermal conductivity of silicon/fluorescence powder composite materials[C]// Chinese Society of Engineering Thermophysics Heat and Mass Transfer and Exchange Meeting of the Project Progress of National Natural Science Foundation in Heat and Mass Transfer Areas, Shanghai, 2010.
- [8] Cowan R D. Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperature[J]. *J Appl Phys*, 1963, 34(4): 926-927.
- [9] GJB1201.1-1991, 固体材料高温热扩散率试验方法,激光脉冲法[S].  
GJB1201.1-1991, Experiment method of thermal diffusivity of solid materials with high temperature, Laser pulse method[S].
- [10] 颜熹琳,周筱雨,李敬明,等. 基于 Cowan 模型的激光脉冲法的材料热扩散率研究[C]//四川省电子学会电子测量与仪器专委会

会第 14 届学术年会论文集, 绵阳, 2009: 6-10.

YAN Xi-lin, ZHOU Xiao-yu, LI Jing-ming, et al. Research based on Cowan model on thermal diffusivity of materials using pulse laser method [C] // The Fourteenth Annual Conference of Electronic Measurement and Instrument Committee in Sichuan Province, Mianyang, 2009: 6-10.

- [11] 石海荣, 特古斯, 张天臣, 等. 用 DSC 法测定  $Mn_xFe_{(2-x)}P_{(0.4)}Si_{(0.6)}$  化合物比热容 [J]. 内蒙古师范大学学报, 2011, 40(6): 589-595.

SHI Hai-rong, TE Gu-si, ZHANG Tian-chen, et al. Measurement of specific heat capacity of  $Mn_xFe_{(2-x)}P_{(0.4)}Si_{(0.6)}$  compounds by DSC method [J]. *Journal of Inner Mongolia Normal University*, 2011, 40(6): 589-595.

- [12] 邵自强, 王文俊. 硝化纤维素结构与性能 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 6.

SHAO Zi-qiang, QANG Wen-jun. Structure and properties of cellulose nitrate [M]. Beijing: National Defense Industry Press. 2011: 6.

## Measurement and Analysis of Thermal Physical Parameters on Nitrocellulose Energetic Materials

PENG Ya-jing<sup>1</sup>, WANG Yong<sup>1</sup>, LIU Yu-qiang<sup>2</sup>, ZHANG Wei<sup>3</sup>, YANG Yan-qiang<sup>2</sup>

(1. Physical Department of Bohai University, Jinzhou 121013, China; 2. Physical Department of Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** In order to obtain the thermal physical parameters of nitrocellulose (nitrogen content 11.89% ~ 13.5%) to make the thermal analysis calculations and reveal the reaction dynamics mechanism, laser flash method and differential scanning calorimetric (DSC) method were used to measure the thermal physical parameters of nitrocellulose with nitrogen content 12% (NC(12%N)). The values of thermal diffusivity, specific heat capacity, and thermal conductivity were obtained at temperature ranging from 25 °C to 140 °C. Results show that with the increase of temperature, the specific heat capacity increases, while the thermal conductivity and thermal diffusivity decrease. But the changes are not obvious. So these parameters can be determinatal as: in the calculation of thermal analysis:  $c_p = 1.131 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $D = 0.413 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.142 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Key words:** thermophysics; energetic materials; nitrocellulose; NC (12%N); thermo-physical property; laser flash method; DSC  
**CLC number:** TJ55; O482.2      **Document code:** A      **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.014

读者·作者·编者

## 中国化学会第六届全国化学推进剂学术会议在中国酒泉卫星发射中心成功召开

第六届全国化学推进剂学术会议于 2013 年 9 月 24 ~ 28 日在酒泉卫星发射中心召开, 主题为“绿色、高能、安全——推进剂应用新技术”。会议由中国化学会主办, 中国酒泉卫星发射中心承办。来自北京理工大学、国防科技大学、浙江大学、兰州大学、天津大学、第二炮兵工程大学、中国科学院、黎明化工研究院、防化研究院、大连化物、航天科技集团等全国 45 所高校和科研机构的 154 名科研工作者和学者参加了会议。

中国航天科技集团六院的禹天福研究员、黎明化工研究院王新德研究员、北京理工大学杨荣杰教授等 8 位专家分别作了《近年国际液体推进剂发展概况》、《化学推进剂及原材料近期进展》、《CCPE 复合固体推进剂研究进展》等 8 份大会报告。会上, 学者们就液体推进剂、固体推进剂、推进剂应用研究中推进剂的研制、分析测试、评价、发动机推进技术及催化剂技术、推进剂、推进剂生产储运及加注、推进剂安全防护、污染控制及三废处理等内容进行了广泛地交流。

会议收集论文 141 篇, 经会议学术委员认真讨论, 评选出优秀论文 32 篇。本次会议为我国推进剂研究和应用搭建了良好学术交流平台, 推动我国国防事业的快速发展起到了良好的促进作用。

第七届全国化学推进剂学术会议将于 2015 年在西安召开, 承办单位为第二炮兵工程大学。

(中国酒泉卫星发射中心 龙欣 供稿)

