



富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉热分解行为的影响研究

赵杨, 金波*, 彭汝芳

西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 绵阳 621010

*通讯作者, E-mail: jinbo0428@163.com

收稿日期: 2021-12-13; 接受日期: 2022-01-12; 网络版发表日期: 2022-05-05

国家自然科学基金(编号: 51972278)、四川省优秀青年科技人才计划(编号: 19JCQN0085)和西南科技大学环境友好型能源材料国家重点实验室课题(编号: 20fksy16)资助项目

摘要 本文采用差热分析法、等温热失重试验法、甲基紫试纸试验法、绝热加速量热法和差示扫描量热法等热分析技术研究了富勒烯基苯胺类衍生物对硝化棉热分解行为的影响。差热分析结果表明, 添加富勒烯基苯胺类安定剂后, 硝化棉的热爆炸临界温度提高了0.36~7.62°C。等温热失重试验与甲基紫试纸试验的结论具有较高的一致性, 结果表明, 富勒烯基苯胺类安定剂可以有效延长硝化棉试样使甲基紫试纸变色的时间以及达到相同失重率所需的时间; 绝热加速量热分析结果表明, 富勒烯基苯胺类安定剂虽然对硝化棉绝热分解初期的分解压力和分解温度影响不大, 但可以有效降低硝化棉绝热分解的最高温升速率; 差示扫描量热中断回扫试验结果表明, 富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉的热安定性效果明显, 对硝化棉的自催化分解具有明显的抑制作用。

关键词 硝化棉, 安定剂, 富勒烯衍生物, 热分解, 绝热加速量热, 差热分析

1 引言

双基推进剂以其高能、宽温域、低气体信号的特点被广泛应用于各种火箭和导弹武器系统作为主要的动力源。双基推进剂的主要成分是硝化棉和硝化甘油, 而硝化棉是一种高度易燃的聚合物, 通过硝酸或其他强硝化剂硝化纤维素形成, 在长期储存过程中容易分解生成氮氧化物自由基, 这些自由基又可以加速硝化棉的分解, 从而影响推进剂的安全性, 引发燃烧甚至爆炸等危险事故的发生^[1~8]。

为了抑制硝化棉的自催化分解, 推进剂中通常会

加入安定剂, 如二苯胺(DPA)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)和N-甲基-4-硝基苯胺(MNA), 这类碱性的苯胺类衍生物能够与氮氧化物自由基快速结合, 抑制硝化棉的持续自催化分解, 起到稳定推进剂的作用, 但苯胺类衍生物较强的碱性同时也促进了硝酸酯的皂化反应, 降低了硝化棉的化学稳定性^[9]。

富勒烯基安定剂被证实是一类具有独特结构的高效新型硝化棉热安定剂, 由于富勒烯的强自由基清除能力而备受关注^[10~12]。其中富勒烯基苯胺类安定剂在前期的研究中被证实对硝化棉受热释放的氮氧自由基具有优越的清除能力, 能够起到有效抑制硝化棉自催

引用格式: Zhao Y, Jin B, Peng RF. Effect of aniline-fullerene based stabilizer on thermal decomposition of nitrocellulose. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 758–767, doi: 10.1360/SSC-2021-0243

化热分解的作用, 并且富勒烯基苯胺类安定剂其自身的碱性并不高, 同时降低了强碱性可能引起的皂化反应等不稳定因素的风险. 但目前对于富勒烯基苯胺类安定剂的作用机制并没有深入研究和广泛认可的理论, 因此, 富勒烯基苯胺类安定剂在硝化棉热分解过程中的热行为分析仍需进行充分研究, 以进一步了解富勒烯基苯胺类安定剂在硝化棉热分解动力学和绝热加速分解反应中的影响情况.

硝化棉热分解研究中, 一些简单、便捷的热分析方法能够通过较小药量的测试获得多种热分析数据, 被越来越多地应用于热安定性评价. 差示扫描量热法(DSC)、差热分析(DTA)、热失重分析(TGA)和绝热加速量热法(ARC)等热分析方法可通过毫克级的样品用量, 在较短的测试时间内获得样品的反应热稳定性、相变和化学反应热以及动力学参数等热分解特性. 2010年, Lin等^[13]通过DSC方法研究了二苯胺含量对硝化棉热分解过程的影响; 胡荣祖等^[14]通过公式推导获得了用非等温DSC数据估算硝化棉 B_{na} 自催化分解反应热爆炸临界温升速率的表达式; Ma等^[15]利用DSC与TG-FTIR技术探究了硝化棉复合含能材料的热分解机理. 本文采取DSC、DTA、TGA、ARC等热分析技术获取了硝化棉热分解过程的热力学参数, 并探究了富勒烯基苯胺类安定剂在硝化棉热分解过程中的作用机制、热行为和影响因素, 综合评价了几种富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉的热安定作用.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

除富勒烯自制外(纯度99.9%), 其他有机试剂均购自阿拉丁公司(中国), 分析纯. 溶剂购自成都科龙化学试剂有限公司(中国), CS_2 经蒸馏后使用. 硅胶(300~400目)购自青岛海浪化学试剂有限公司(中国). 核磁共振分析使用Bruker Avance 600光谱仪(瑞士), $CDCl_3$ 为氘代试剂, TMS为内标. 红外光谱分析使用Nicolet 380分光光度计(Thermo Fisher Nicolet, 美国), 测试范围为 $4000\sim 4\text{ cm}^{-1}$. 紫外光谱分析使用紫外可见分光光度计(Thermo Scientific Evolution 201, 美国), 测试范围为190~1100 nm, 双光束光源. 质谱分析使用Varian 1200 LC/MS质谱仪(美国). 差热分析使用WCR-1B微机差热仪(北京北光宏远仪器有限公司, 中国). 热失

重分析采用WRT-1D热分析仪(北京北光宏远仪器有限公司, 中国). 绝热加速量热分析采用ARC 244型绝热加速量热仪(德国Netzsch公司), 采用“加热-等待-搜索”模式, 钛合金炸膛. 差示扫描量热分析采用TA Q200型差示扫描量热仪(美国).

2.2 实验方法

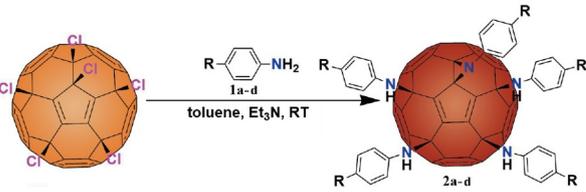
2.2.1 富勒烯基苯胺类安定剂的合成

富勒烯基苯胺类安定剂按照本课题组^[16]之前的工作进行了合成. 首先, 按照文献中的方法制备氯化富勒烯 $C_{60}Cl_6$, 然后将其与苯胺衍生物反应获得苯胺类富勒烯衍生物(表1). 取0.11 mmol $C_{60}Cl_6$ 溶于100 mL甲苯中, 完全溶解后加入1.1 mmol苯胺衍生物(苯胺、甲基苯胺、乙基苯胺或丙基苯胺), 随后立即加入1.1 mmol三乙胺, 室温下剧烈搅拌反应, 观察到反应溶液颜色由黄棕色变为深棕色, 且薄层色谱法(TLC)显示反应物基本完全消耗时终止反应. 随后水洗有机相2~3次, 洗去多余的三乙胺, 过滤干燥后在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下旋转蒸发除去溶剂, 获得黄褐色粗产物. 使用甲苯/乙酸乙酯(10/1)为淋洗液, 层析柱纯化获得苯胺类富勒烯衍生物2a~2d.

2.2.2 安定剂对硝化棉的热安定性能

掺杂富勒烯基安定剂2a~2d的硝化棉试样通过溶剂挥发法制备. 制备流程: 将15 mg富勒烯基安定剂2a~2d完全溶解于10 mL二氯甲烷中, 随后向混合溶液中加入485 mg干燥后的硝化棉, 不停搅拌混合样品直

表1 以 $C_{60}Cl_6$ 为起始原料制备不同富勒烯苯胺类安定剂
Table 1 Preparation of different aniline-fullerenes starting from $C_{60}Cl_6$



项目	化合物	R	时间 (h)	产量 (%)
1	2a	H	2	35
2	2b	CH ₃	2	58
3	2c	C ₂ H ₅	2	62
4	2d	C ₃ H ₇	1.5	60

至溶剂挥发;同时称取500 mg硝化棉制作对照组.将混合样品在55°C下真空干燥至恒重,获得硝化棉试样,其组成成分如表2所示.

DTA: 分别采用5、10、15、20 °C min⁻¹升温速率对硝化棉样品进行DTA测试; 温度范围: RT~350°C; 气氛: 空气; 样品用量: 2.0±0.02 mg. 等温热失重分析(TG): 在134.5°C下进行持续时间360 min的等温热失重测试; 升温阶段升温速率: 10 °C min⁻¹; 气氛: 空气; 样品用量: 4.0±0.01 mg. DSC中断回扫分析: 选择193、195、197°C作为三个中断温度点进行中断回扫测试,将样品加热至中断温度点后降温至室温,然后继续加热至完全分解,保留最后一次升温阶段的DSC曲线; 样品用量: 0.5±0.01 mg. 甲基紫试纸试验分析: 将300 mg硝化棉试样置于专用试管中,在距硝化棉试样顶端2.5 cm处横向放入一张甲基紫试纸,在134.5°C的管式金属加热器中进行甲基紫试纸试验分析.

3 结果与讨论

3.1 结构表征

采用核磁共振氢谱、核磁共振碳谱和红外光谱对富勒烯基苯胺类安定剂**2a~2d**的结构进行表征,与文献进行对比后确定结构为预期的对位加成的富勒烯基苯胺类安定剂.

由图1的核磁共振氢谱中可以看出,6.90~7.60 ppm的化学位移为苯环峰,2.23~2.25 ppm的化学位移为**2b**中的甲基峰,2.49~2.72 ppm的化学位移为**2c**和**2d**中乙基和丙基中靠近苯环的亚甲基峰,1.46~1.64 ppm的化学位移为**2d**中丙基远离苯环的亚甲基峰,1.08~1.26 ppm和0.83~0.94 ppm的化学位移为**2c**和**2d**中的甲基峰,其积分面积也与氢的数量一致.

表2 硝化棉试样成分

Table 2 The composition of nitrocellulose samples

试样	NC	安定剂
S1	100%	—
S2	97%	3% 2a
S3	97%	3% 2b
S4	97%	3% 2c
S5	97%	3% 2d

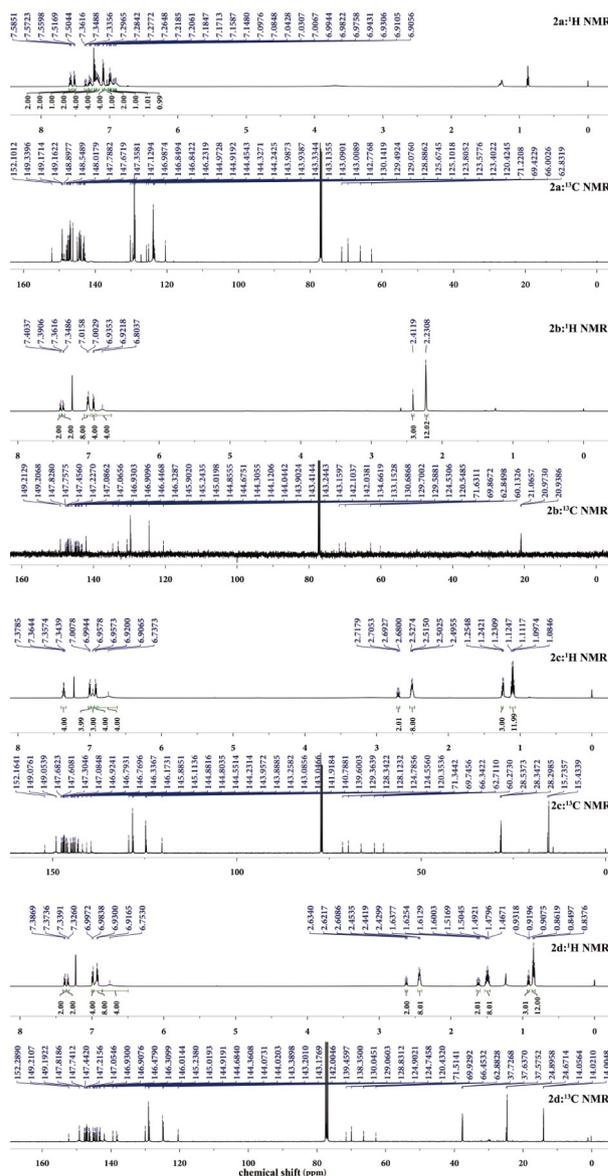


图1 富勒烯基苯胺类安定剂**2a~2d**的核磁共振氢谱和核磁共振碳谱(网络版彩图)

Figure 1 ¹H NMR and ¹³C NMR of **2a~2d** (color online).

富勒烯基苯胺类安定剂的核磁共振碳谱的化学位移也与预期结构一致.高场范围内(60~72 ppm)出现4个信号对应富勒烯碳笼上的4个sp³ C,在110~140 ppm内出现的信号峰对应苯环上sp² C,在140~155 ppm内出现的信号峰对应富勒烯碳笼上的sp² C.

2a~2d的红外光谱如图2所示,其中3400 cm⁻¹为N-H的伸缩振动吸收峰;2800~3000 cm⁻¹为苯环和烷基C-H伸缩振动吸收峰;1636~1490 cm⁻¹为苯环的骨

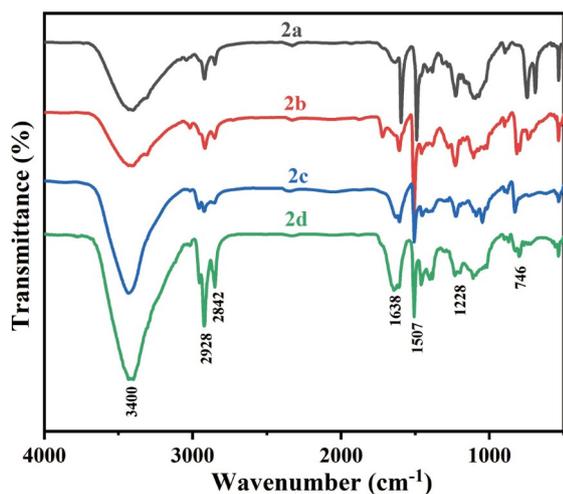


图2 富勒烯基苯胺类安定剂2a~2d的红外光谱(网络版彩图)

Figure 2 FTIR spectra of 2a~2d (color online).

架振动吸收峰; 1228 cm^{-1} 为C-N键的伸缩振动吸收峰; 746、691 cm^{-1} 为苯环C-H面外弯曲振动吸收峰; 534、1094 cm^{-1} 为 C_{60} 的特征吸收峰^[16]. 表征结果和化合物2a~2d的官能团一致.

3.2 非等温差热分析

本文在不同的升温速率(5、10、15和20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$)下探究了富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉热分解活化能的影响, 硝化棉试样S1~S5在不同升温速率下的DTA曲线图如图3所示. 由图可知, 相同的升温速率下, 随着掺杂的安定剂的不同, 硝化棉试样的热分解峰值温度也发生了变化, 但所有试样的热分解曲线中都仅有一个放热峰, 并且随着升温速率的增加, 峰形变宽, 峰值温度增加.

由图3的DTA曲线中硝化棉试样的热分解峰值温度, 可根据Kissinger公式(式(1))和式(2)计算获得硝化棉试样的各热分解参数:

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_p^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{E_a}\right] - \frac{E_a}{T_p} \quad (1)$$

$$T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad (2)$$

式中, β 为升温速率; T_p 为热分解峰值温度; A 为指前因子; R 为气体常数(8.314 $\text{J min}^{-1} \text{K}^{-1}$); E_a 为活化能. T_{pi} 为升温速率为 β_i 时硝化棉的热分解峰值温度; T_{p0} 为升温速率趋于零时硝化棉的热分解峰值温度; b 、 c 、 d 为

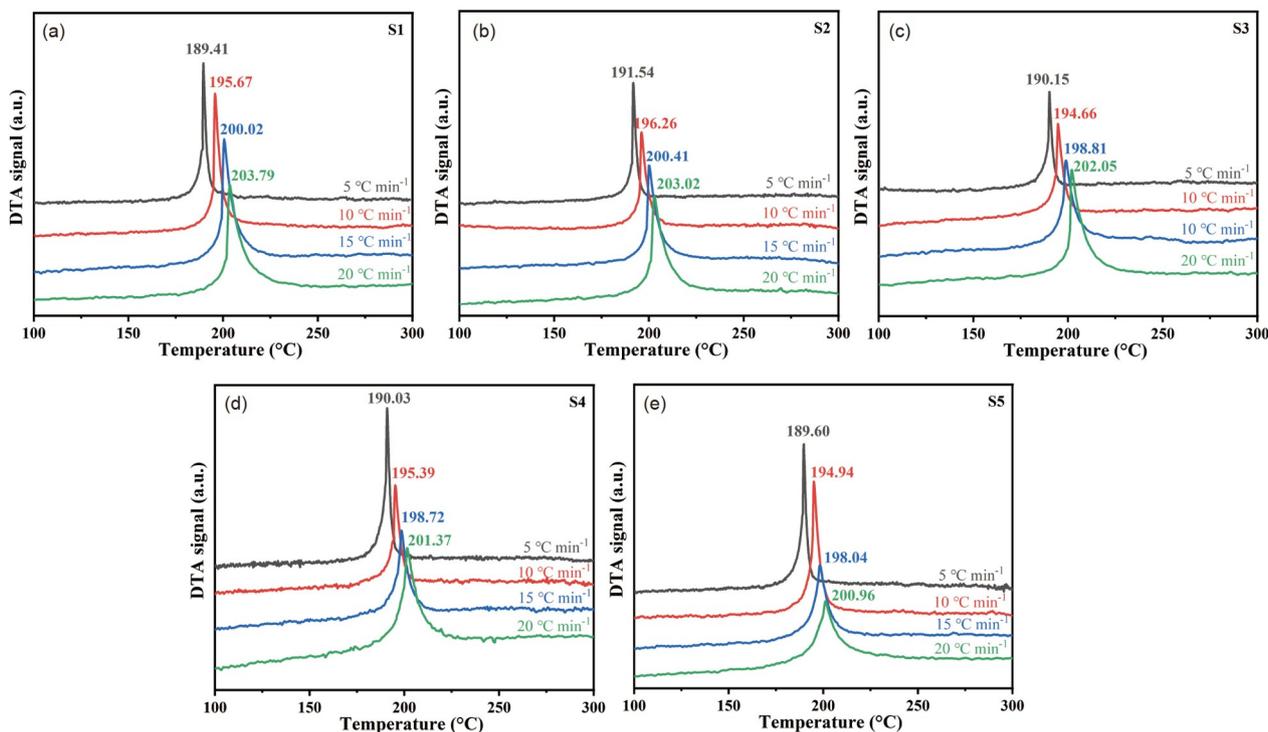


图3 不同升温速率下硝化棉试样的DTA曲线. (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 (网络版彩图)

Figure 3 DTA curves of nitrocellulose samples at different heating rates. (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 (color online).

常数(计算过程中温度单位为K).

由表3中的热分解数据可知, 富勒烯基苯胺类安定剂**2a~2d**的加入, 使硝化棉的热分解活化能分别增加了41.14、33.39、42.80和47.17 kJ mol^{-1} , 致使硝化棉的 T_{p0} 分别提高了7.62、6.23、3.69和0.36 $^{\circ}\text{C}$. 与传统安定剂^[13,17]相比, 富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉热安定性的增强更明显.

结果表明, 富勒烯基苯胺类安定剂可以有效提高硝化棉的热安定性, 影响程度的强弱顺序为**2a>2b>2c>2d**, 可能是富勒烯基苯胺类安定剂苯环上的取代基不同导致的. 此外, 富勒烯基苯胺类安定剂引起的硝化棉热分解参数变化均符合GJB 772A-1997《炸药试验方法》中相容性良好的评价标准: $\Delta T_{p0} \leq 2.0^{\circ}\text{C}$.

3.3 等温热重分析

本文通过GJB 772A-1997《炸药试验方法》中的热安定性测试方法对硝化棉试样进行了甲基紫试纸试验, 结果如表4所示. 几种硝化棉试样放置在相同的测试试管内, 并在134.5 $^{\circ}\text{C}$ 下保持恒温, 60 min后硝化棉试管内的甲基紫试纸颜色由紫色变为橙色; 而掺杂了富勒烯基苯胺类安定剂**2a~2d**的硝化棉试样的试管内甲

表3 硝化棉试样的热分解参数

Table 3 Thermal decomposition parameters of nitrocellulose samples

试样	安定剂	E_a (kJ mol^{-1})	$\log A$ (s^{-1})	R^2	T_{p0} ($^{\circ}\text{C}$)
S1	—	170.35	14.62	0.9920	179.60
S2	2a	211.49	19.15	0.9995	187.22
S3	2b	203.74	18.36	0.9912	185.83
S4	2c	213.15	19.42	0.9993	183.29
S5	2d	217.52	19.93	0.9962	179.96

表4 硝化棉试样的甲基紫试纸实验

Table 4 Discoloration time of methyl violet paper test at 134.5 $^{\circ}\text{C}$

试样	安定剂	时间 (min)	存放5 h
S1	—	60	
S2	2a	125	不发生燃烧 或者爆燃
S3	2b	118	
S4	2c	113	
S5	2d	100	

基紫试纸分别在125、118、113和100 min发生颜色变化. 实验结果显示富勒烯基苯胺类安定剂能够有效延长硝化棉使甲基紫试纸发生变色的时间, 并在后续长达5 h的持续恒温实验中不发生燃烧或者爆燃现象.

随后, 采用等温热失重实验进一步探究了富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉热安定性的影响, 在134.5 $^{\circ}\text{C}$ 下测量硝化棉试样S1~S5的热失重现象, 其等温热失重曲线如图4所示. 从图4可知, 相同时间内, 硝化棉失去的重量最多, 受热分解最剧烈, 而掺杂了富勒烯基苯胺类安定剂的硝化棉试样的热失重相对较弱, 说明富勒烯基苯胺类安定剂能够有效缓解硝化棉的热分解, 影响程度的强弱顺序与甲基紫试纸试验结果一致.

为了更直观地说明等温热失重实验与甲基紫试纸试验的相关性, 以硝化棉试样S1的甲基紫试纸变色的时间60 min为参照点, 从图4中可以获得此时S1的失重率为1.6%, 其他硝化棉试样S2~S5达到相同失重率所需时间分别为123、109、102和89 min, 以图像的形式展示于图5中. 结果显示, 硝化棉试样S1~S5的等温热失重实验与甲基紫试纸试验具有较为相似的规律性, 对硝化棉热分解影响程度的强弱顺序均为**2a>2b>2c>2d**.

3.4 绝热加速量热分析

采用绝热加速量热实验测量硝化棉试样S1~S5在绝热条件下的热分解情况, 样品用量为40 mg, 开始温度设定为100 $^{\circ}\text{C}$, 测量结果如图6所示, 对硝化棉试样在

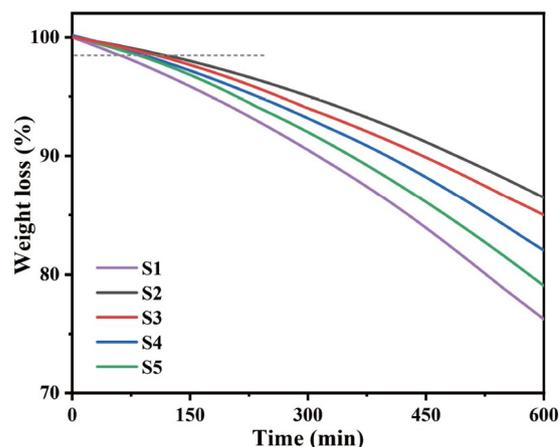


图4 硝化棉试样的等温TG曲线(134.5 $^{\circ}\text{C}$)(网络版彩图)

Figure 4 Iso-TG curves of nitrocellulose samples at 134.5 $^{\circ}\text{C}$ (color online).

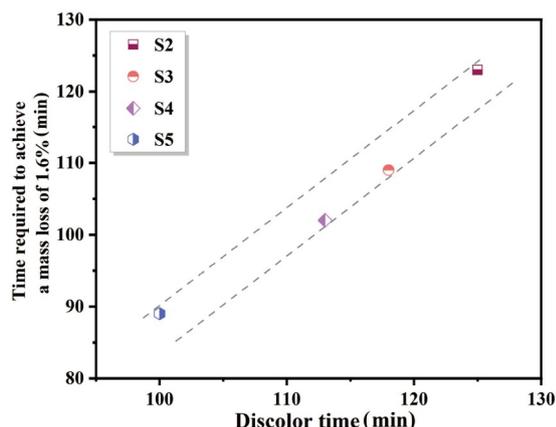


图5 硝化棉试样等温失重时间与甲基紫试纸变色时间的关系(网络版彩图)

Figure 5 Relationship between time of iso-TG and discoloration time of methyl violet paper of nitrocellulose samples (color online).

自放热阶段的升温速率与温度之间的关系进行计算后得到具体的绝热分解参数, 结果如表5所示。

由图6可知, 自起始检测温度开始, 硝化棉试样S1~S5分别经历了9个、10个、11个、11个和12个温度程序后检测到自放热现象, 且在自放热过程中只有一个温度和压力随时间增长而急速增加的阶段, 变化趋势单一, 说明硝化棉试样在添加富勒烯基苯胺类安

定剂前后均表现为一次放热反应。

由表5中的绝热分解参数可知, 添加富勒烯基苯胺类安定剂前后硝化棉试样自放热反应初期的分解温度和分解压力变化不大, 但绝热分解开始后, 硝化棉试样S1的最高温升速率($1.08\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)明显高于添加了富勒烯基苯胺类安定剂的硝化棉试样S2~S5的最高温升速率($0.62\sim 0.64\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)。

采用参考文献^[18]中的反应危险性评价方法对硝化棉试样S1~S5的反应危险性进行评级, 结果如图7所示。反应危险性等级由I到IV逐渐降低, 实验结果显示富勒烯基苯胺类安定剂能够有效减弱硝化棉的热危险性, 使其起始分解温度由低温升至较高温度, 释放热量降低。

3.5 DSC中断回扫法分析

DSC中断回扫法是一种通过检测样品热分解反应的部分分解产物对整个热分解反应的影响程度评价其自催化反应特性的热分析方法^[19]。对硝化棉试样S1~S5进行了DSC的三步中断回扫法测试, 测试结果如图8所示, 热分解具体参数如表6所示。结果显示随着中断温度的增高, 硝化棉试样受热释放的自催化分解产物增多, 硝化棉试样热分解的起始温度和峰值温

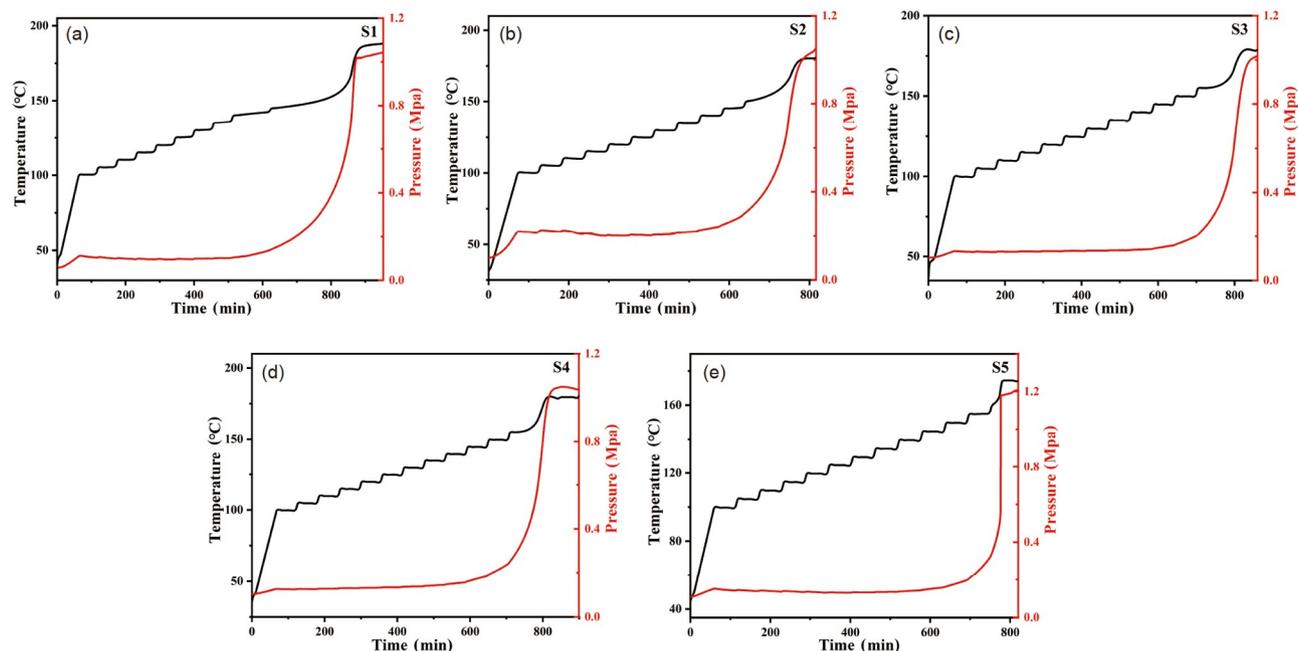


图6 硝化棉试样的绝热分解曲线。(a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 (网络版彩图)

Figure 6 Adiabatic decomposition curves of nitrocellulose samples. (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 (color online).

表 5 硝化棉试样的绝热分解参数^{a)}

Table 5 Adiabatic decomposition parameters of nitrocellulose samples^{a)}

试样	安定剂	T_0 (°C)	P_0 (MPa)	m_0 (°C min ⁻¹)	T_f (°C)	P_f (MPa)	m_m (°C·min ⁻¹)	T_m (°C)	ΔT_{ad} (°C)
S1	—	146.12	0.181	0.03	188.04	1.039	1.08	172.08	41.93
S2	2a	150.51	0.308	0.098	179.96	1.05	0.62	169.93	29.46
S3	2b	155.14	0.264	0.068	178.94	1.016	0.62	168.88	23.8
S4	2c	155.07	0.312	0.07	180	1.037	0.64	170.31	24.93
S5	2d	160.97	0.378	0.036	174.22	1.181	0.63	169.36	13.23

a) T_0 , 起始分解温度, °C; P_0 , 起始分解压力, MPa; m_0 , 起始升温速率, °C min⁻¹; T_f , 最高分解温度, °C; P_f , 最终分解压力, MPa; m_m , 最高升温速率, °C min⁻¹; T_m , 最高升温速率时的温度, °C; ΔT_{ad} , 绝热温升, °C

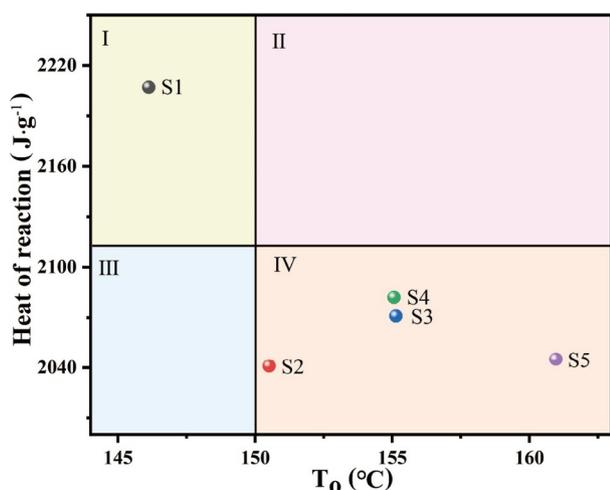


图 7 硝化棉试样的危险分类(网络版彩图)

Figure 7 Hazard classification for nitrocellulose samples (color online).

度均向低温方向移动, 峰宽逐渐变宽.

中断回扫法的结果显示硝化棉热分解受前期热分解产物的影响很大, 三次加热回扫导致S1热分解的峰值温度向低温移动了3.9°C. 而富勒烯基苯胺类安定剂可以减弱硝化棉热分解产物的影响, 三次加热回扫导致S2~S5峰值温度向低温移动了1.4~2.2°C.

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9所示.

拟合得到的硝化棉试样的 γ 与 α_0 的关系式如下:

$$\begin{aligned} \gamma_{S1} &= 2.089 - 1.562 \times \exp((0.005 - \alpha_0)/0.074) \quad (R^2 = 0.9937) \\ \gamma_{S2} &= 0.976 - 0.664 \times \exp((0.010 - \alpha_0)/0.084) \quad (R^2 = 0.9764) \\ \gamma_{S3} &= 0.901 - 0.660 \times \exp((0.005 - \alpha_0)/0.069) \quad (R^2 = 0.9996) \\ \gamma_{S4} &= 0.971 - 0.678 \times \exp((0.001 - \alpha_0)/0.019) \quad (R^2 = 0.9595) \end{aligned}$$

表 6 硝化棉试样DSC中断回扫法的热分解参数

Table 6 Conditions and results of the DSC tests of the “interruption and re-scanning” method

试样	安定剂	T_{onset} (°C)	T_p (°C)	ΔH (J g ⁻¹)
S1-1#	—	200.5	208.8	2207
S1-2#	—	195.7	207.7	2184
S1-3#	—	194.1	206.8	2151
S1-4#	—	189.2	205.9	1692
S1-5#	—	180.9	204.9	941
S2-1#	2a	203.7	206.5	2041
S2-2#	2a	199.4	205.9	1889
S2-3#	2a	190.5	205.4	1560
S2-4#	2a	189.6	205.2	1378
S2-5#	2a	185.0	204.9	1131
S3-1#	2b	201.0	207.3	2071
S3-2#	2b	194.5	206.8	1937
S3-3#	2b	188.5	206.4	1743
S3-4#	2b	187.8	206.0	1620
S3-5#	2b	185.1	205.8	1066
S4-1#	2c	203.2	206.8	2082
S4-2#	2c	199.2	206.2	1952
S4-3#	2c	192.8	205.1	1638
S4-4#	2c	190.6	205.0	1537
S4-5#	2c	185.0	204.8	1149
S5-1#	2d	201.8	207.6	2045
S5-2#	2d	201.0	206.8	1944
S5-3#	2d	200.8	206.3	1772
S5-4#	2d	199.8	206.0	1622
S5-5#	2d	199.1	205.2	1106

$$\gamma_{S5} = 1.253 - 0.845 \times \exp((0.005 - \alpha_0)/0.137) \quad (R^2 = 0.9971)$$

横向对比硝化棉试样S1~S5起始转化率为0.2和

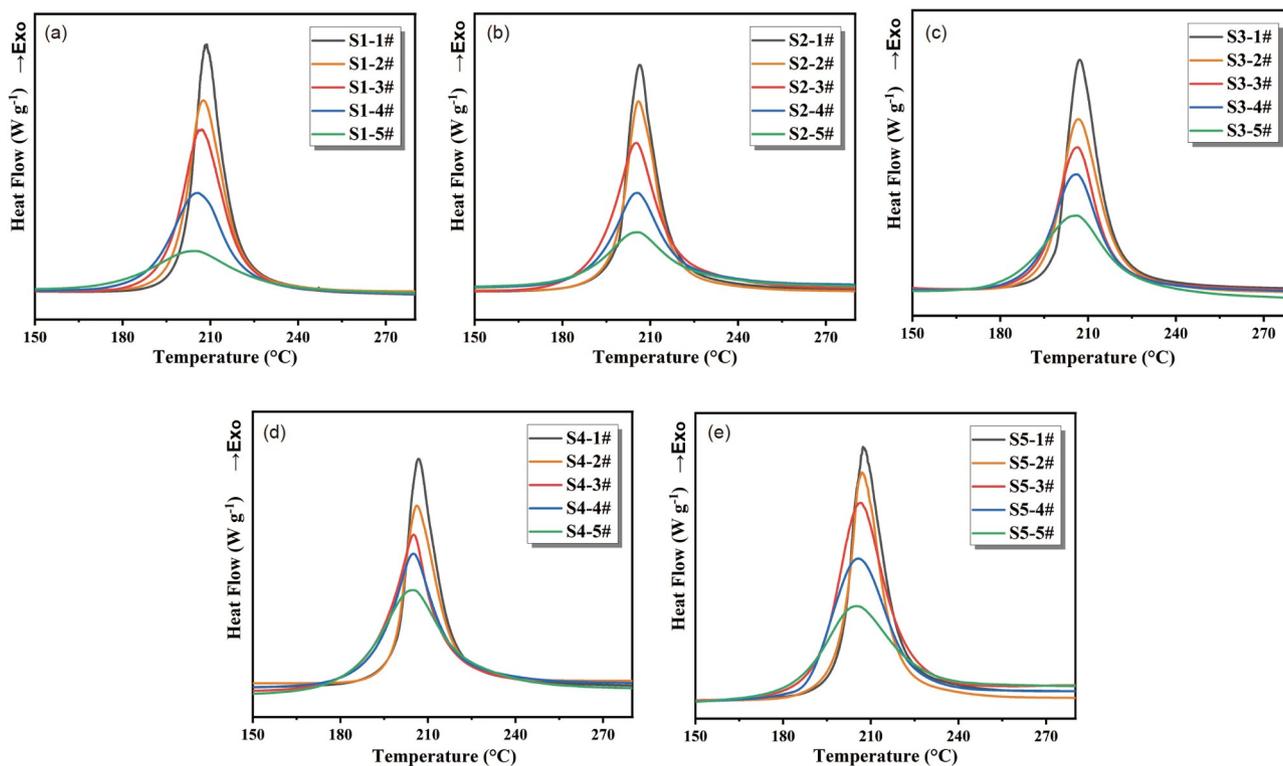


图8 通过中断回扫法获得的硝化棉试样的DSC曲线. (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 (网络版彩图)

Figure 8 DSC curves of nitrocellulose samples by the “interruption and re-scanning” method. (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5 (color online).

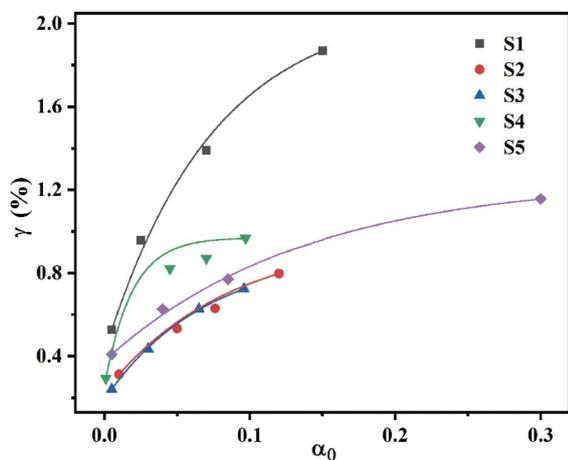


图9 硝化棉试样 γ 与 α_0 的关系曲线(网络版彩图)

Figure 9 The relation curve between γ and α_0 of nitrocellulose samples (color online).

0.5时的峰温变化率, 并将计算结果列于表7中.

由表7可知, 当 $\alpha_0=0.2$ 时, 富勒烯基苯胺类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**2a>2d>2b>2c**; 当 $\alpha_0=0.5$ 时, 富勒烯基苯胺类安定剂

表7 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 7 The γ of nitrocellulose samples at the α_0 of 0.2 and 0.5

试样	安定剂	$\alpha_0=0.2$ (%)	$\alpha_0=0.5$ (%)
S1	—	1.98	2.09
S2	2a	0.91	0.97
S3	2b	0.86	0.90
S4	2c	0.97	0.97
S5	2d	1.05	1.23

对硝化棉自催化反应特性的影响程度由强到弱的顺序为**2a>2d>2c>2b**.

综合上述实验结果表明, 富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉热安定性的影响受其对位取代基的影响, 取代基的给电子能力越强, 富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉的热安定作用越强.

4 结论

本文采用Kissinger方程对不同升温速率下硝化

棉试样的DTA曲线进行分析, 结果表明富勒烯基苯胺类安定剂与硝化棉相容性良好, 且能够将硝化棉试样的 T_{p0} 提高 $0.36\sim 7.62\text{ }^\circ\text{C}$ 。等温热重分析的研究结果与甲基紫试纸试验的变色趋势基本一致, 结果显示富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉的影响程度的强弱顺序为**2a>2b>2c>2d**。绝热加速量热分析的研究结果显示

富勒烯基苯胺类安定剂可以有效降低硝化棉最高温升速率 $0.44\sim 0.46\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 。DSC中断回扫法证实安定剂可以减弱硝化棉热分解产物对硝化棉热分解行为的影响。富勒烯基苯胺类安定剂对硝化棉的热安定性效果明显, 对硝化棉的自催化分解具有明显的抑制作用。

参考文献

- 1 Zayed MA, Soliman AAW, Hassan MA. *J Hazard Mater*, 2000, 73: 237–244
- 2 Zayed MA, Hassan MA. *Propel Exp Pyrotech*, 2010, 35: 468–476
- 3 Zayed MA, Mohamed AA, Hassan MAM. *J Hazard Mater*, 2010, 179: 453–461
- 4 Zayed MA, El-Begawy SEM, Hassan HES. *J Hazard Mater*, 2012, 227–228: 274–279
- 5 Lin CP, Li JS, Tseng JM, Mannan MS. *J Loss Prev Proc Indust*, 2016, 40: 259–265
- 6 Trache D, Khimeche K. *J Therm Anal Calorim*, 2013, 111: 305–312
- 7 Trache D, Khimeche K. *Fire Mater*, 2013, 37: 328–336
- 8 Zayed MA, El-Begawy SEM, Hassan HES. *Arabian J Chem*, 2013, 10: 573–581
- 9 de Klerk WPC. *Propel Exp Pyrotech*, 2015, 40: 388–393
- 10 Zhao Y, Jin B, Peng R, Ding L, Zheng T. *J Hazard Mater*, 2020, 391: 121857–121863
- 11 Zhao Y, Jin B, Peng R, Ding L. *Cellulose*, 2020, 27: 3611–3622
- 12 Li G, Jin B, Chai Z, Liao L, Chu S, Peng R. *Polym Testing*, 2020, 86: 106493–106497
- 13 Lin CP, Chang YM, Gupta JP, Shu CM. *Process Saf Environ Protection*, 2010, 88: 413–419
- 14 Song HY, Zhang H, Hu RZ, Yao EG. *Chin J Exp Propell*, 2015, 38: 87–89 (in Chinese) [宋花玉, 张海, 胡荣祖, 姚二岗. 火炸药学报, 2015, 38: 87–89]
- 15 Guo Y, Zhao N, Zhang T, Gong H, Ma H, An T, Zhao F, Hu R. *RSC Adv*, 2019, 9: 3927–3937
- 16 Chai Z, Luo L, Jin B, Zhao Y, Xiao L, Li G, Ding L, Zhang Q, Peng R. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 3005–3014
- 17 Zhao Y, Zheng T, Ding Lin, Peng RF, Jin B. *Chin J Energ Mater*, 2021, 29: 1106–1114 (in Chinese) [赵杨, 郑天, 丁玲, 彭汝芳, 金波. 含能材料, 2021, 29: 1106–1114]
- 18 Saraf SR, Rogers WJ, Mannan MS. *J Hazard Mater*, 2003, 104: 255–267
- 19 Roduit B, Hartmann M, Folly P, Sarbach A, Baltensperger R. *Thermochim Acta*, 2014, 579: 31–39

Effect of aniline-fullerene-based stabilizer on thermal decomposition of nitrocellulose

Yang Zhao, Bo Jin^{*}, Ru-Fang Peng

State Key Laboratory of Environmental Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

**Corresponding author (email: jinbo0428@163.com)*

Abstract: The influence of aniline-fullerene-based stabilizer on the thermal decomposition behavior of nitrocellulose was studied by thermal analysis, isotherm thermogravimetric test, methyl purple paper test, adiabatic accelerated calorimetry and differential scanning calorimetry. The results of the differential thermal analysis showed that the critical temperature of the thermal explosion of nitrocellulose increased 0.36–7.62 °C with the addition of aniline-fullerene-based stabilizer. The results of the isothermal thermogravimetric analysis are in good agreement with the conclusions of the methyl violet test paper. The results show that an aniline-fullerene-based stabilizer can effectively prolong the discoloration time of methyl violet test paper and the time required to achieve the same weight loss rate of nitrocellulose samples. The results of adiabatic accelerated calorimetry showed that although aniline-fullerene-based stabilizer had little effect on the pressure and temperature at the initial stage of adiabatic decomposition of nitrocellulose, it could effectively reduce the maximum temperature rise rate. The effects of thermal history on the thermal decomposition of nitrocellulose samples are investigated by DSC interruption and re-scanning method. The results showed that the aniline-fullerene-based stabilizer had obvious thermal stability effect on nitrocellulose and inhibited the autocatalytic decomposition of nitrocellulose.

Keywords: nitrocellulose, stabilizers, fullerene derivatives, thermal decomposition, adiabatic accelerated calorimetry, differential thermal analysis

doi: [10.1360/SSC-2021-0243](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0243)