

中文引用格式:柴华,戚凯旋. 含氮量对硝化纤维素热解过程影响研究[J]. 中国安全科学学报, 2024, 34(10): 158-165.

英文引用格式:CHAI Hua, QI Kaixuan. Study on influence of nitrogen content on nitrocellulose pyrolysis process[J]. China Safety Science Journal, 2024, 34(10): 158-165.

含氮量对硝化纤维素热解过程影响研究*

柴华¹讲师, 戚凯旋^{**2}助理研究员

(1 中共中央党校(国家行政学院)应急管理研究院, 北京 100091;

2 交通运输部水运科学研究院 安全与应急技术研究中心, 北京 100088)

中图分类号: X928.5 文献标志码: A DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2024.10.0560

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3007305); 国家自然科学基金面上项目资助(72074196); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(102409)。

【摘要】 为明确含氮量对硝化纤维素(NC)热解过程的影响, 借助傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、热重分析(TG)-FTIR(TG-FTIR)和裂解(Py)-气相色谱(GC)/质谱分析仪, 揭示不同含氮量NC的结构特征、热解特性和过程产物。结果表明: 随着含氮量的增加, NC的取代硝基数量增多, 热解反应速率和反应进行程度随之增加, 轻质气体比例增大且产物种类增多, 高温下出现多种化学重组形式; NC的热解过程是先发生脱硝反应, 再将大分子分解为小分子, 然后发生碳骨架和环内氧桥断裂, 通过明确不同含氮量NC的共性产物和各阶段主要的氮氧化物, 建立一种基于温度划分原则的NC热解过程机制。

【关键词】 含氮量; 硝化纤维素(NC); 热解过程; 结构特征; 气态产物

Study on influence of nitrogen content on nitrocellulose pyrolysis process

CHAI Hua¹, QI Kaixuan²

(1 Emergency Management Research Institute, Party School of the Central Committee of C. P. C (National Academy of Governance), Beijing 100091, China; 2 Security and Emergency Technology Research Center, China Waterborne Transport Research Institute, Beijing 100088, China)

Abstract: In order to study the effect of nitrogen content on pyrolysis process of NC, Fourier Transform Infrared spectrometer (FTIR), thermogravimetric analysis (TG)-FTIR and pyrolysis (Py) gas chromatography (GC)/mass spectrometry (MS) are used to reveal the structural characteristics, pyrolysis characteristics and process products of NCs with different nitrogen content. The results show that with the increase of nitrogen content, the amount of substituted nitro of NC increases, the pyrolysis reaction rate and reaction degree increase, the proportion of light gas increases and the product types increase, and a variety of chemical recombination forms appear at high temperature. In the pyrolysis process of NC, denitration reaction takes place first, and then large molecules are decomposed into small molecules, and

* 文章编号: 1003-3033(2024)10-0158-08; 收稿日期: 2024-06-20; 修稿日期: 2024-08-22

** 通信作者: 戚凯旋(1991—), 男, 江苏沛县人, 博士, 助理研究员, 主要从事突发事件风险评估与应急决策、水运安全与应急技术方面的研究。E-mail: qikaixuan@wti.ac.cn.

then carbon skeleton and ring oxygen bridge fracture occurs. By identifying the common products of NC with different nitrogen content and the main nitrogen oxides in each stage, a mechanism of NC pyrolysis process based on the principle of temperature division is established.

Keywords: nitrogen content; nitrocellulose (NC); pyrolysis process; structural characteristics; gaseous products

0 引言

硝化纤维素(Nitrocellulose, NC)是一种典型的含能材料,常用于工业和军事领域^[1]。由于 NC 的冲击敏感性高且化学稳定性差,其引发火灾和爆炸的可能性极大。2015 年 8 月 12 日我国天津港发生的由 NC 热自燃引发的特别重大火灾事故,造成 165 人死亡,直接经济损失 68.66 亿元人民币^[2]。由于 NC 的热危害与其含氮量直接相关,因此,明确含氮量对 NC 结构特征及热解过程的影响、揭示其内在机制,对确保 NC 的本质安全、研究 NC 及硝基化合物等的过程安全至关重要^[3]。

已有大量关于 NC 热解过程的研究^[1,4-11]。KUMITA 等^[4]利用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)来确定 NC 热解产物的关键特征结构,包括羟基、氢过氧化物和羰基等。LIU Huawei 等^[5]借助于裂解(Pyrolysis, Py)-气相色谱(Gas Chromatography, GC)/质谱分析仪(Mass Spectrometry, MS)测定了 NC 在热解过程中释放的大多数轻质气体,如 CO、NO、HCHO、N₂O、NO₂、CO₂ 等。然而,针对 NC 在热解过程中产生的主要氮氧化物尚未达成共识。例如:DAUREMAN 等^[6]将快速扫描质谱仪连接到束流燃烧器上,用以检测在氦气氛下 NC 热解过程中产生的气态挥发物,并确定生成的主要氮氧化物为 NO。但也有研究表明:NO₂ 是 NC 热解过程中的主要挥发物,并推断 NC 热解反应发生的初始步骤是 CO-NO₂ 键的断裂^[7]。ROBERTSON 等^[8]在 NC 的热解过程中检测到 NO 和 NO₂ 共存。此外,邵自强等^[1]提出了 NC 的热解机制,推断出 NC 热解过程各阶段主要的轻质气态产物。近年来,有研究^[9-13]揭示了 NC 在整个分解过程中化学键断裂的位置和先后顺序,并提出针对 NC 热解机制的新见解。但目前尚未有关于含氮量对 NC 的结构特征、气态产物类别以及主要的氮氧化物分布的影响研究。

因此,笔者拟通过分析不同含氮量 NC 的分子结构特征及其随温度的变化情况,鉴定不同含氮量 NC 在各个温度阶段下的主要热解产物,综合分子

结构特征变化和共性产物以揭示 NC 的整个热解过程,以确保本质安全提供理论支持。

1 NC 材料及热分析试验

1.1 NC 材料准备和样品编号

试验选用含氮量为 11.63%、11.92% 和 12.60% 的 3 种 NC 样品分别表示低含氮量 NC、边界含氮量 NC 和高含氮量 NC^[1-3],分别标记为 NC-11.63、NC-11.92 和 NC-12.60,用以探究含氮量对 NC 热解过程的具体影响。试验前所有材料均被置于真空干燥机中,以防其他因素干扰。

1.2 热分析试验装置和测试条件

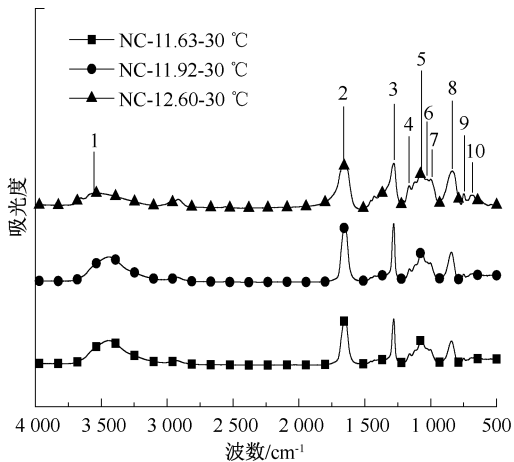
在 10 °C/min 的升温速率下进行 FTIR 试验,测试前所有 NC 样品被研磨成细粉,与 KBr 混合并压缩至半透明状,气体氛围为 N₂,频率范围是 4 000~500 cm⁻¹。热重(Thermogravimetric, TG)-FTIR 耦合了同步热分析仪和 FTIR 光谱仪。具体条件设置为:传输线温度 280 °C,NC 样品质量 4 mg,氮气流速 30 mL/min,升温速率 10 °C/min,温度范围 30~300 °C,频率范围 4 000~500 cm⁻¹。Py-GC/MS 的裂解温度设置在 210 和 250 °C;GC 在 40 °C 保持 1 min 后以 5 °C/min 的升温速率从 40 °C 加热至 200 °C 并保持 1 min,再以 20 °C 的升温速率加热到 280 °C 并停留 1 min;MS 在 70 eV 的电子电离模式下运行,质荷比 m/z 位于 50~650 间。

2 分子结构特征及变化情况

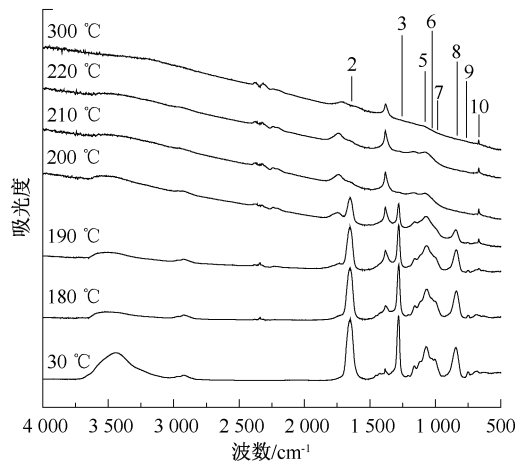
图 1 为不同含氮量 NC 在 30 °C 下的 FTIR 光谱以及 NC-11.92 在非等温条件下的 FTIR 光谱。由图 1a 可以看出,30 °C 下不同含氮量 NC 的特征基团类别无明显差别;图 1a 中 2、3、8、9、10 处光谱特征峰对应 -NO₂ 基团振动,4 为不对称氧桥振动,6、7 为环内 C-O 单元振动^[1,14-16]。以 1 处 -OH 的拉伸振动吸光度为基准,不同含氮量 NC 样品的特征峰吸光度比较见表 1。从表 1 看出,随着含氮量的增加,NC 的取代硝基基团数量、不对称氧桥和环内 C-O 单元增加,表明含氮量对 NC 的内在结构存在影

响。图 1b 为 NC-11.92 在非等温条件下的 FTIR 图谱, $-\text{NO}_2$ 基团的特征峰吸收强度(2、3、8、9、10) 随温度升高而降低, 且 210 $^\circ\text{C}$ 下 8 处的特征峰最先消失, 表明 NC 在热解过程中最先发生 $\text{O}-\text{NO}_2$ 键断裂; 同时, 5 处对应的环间 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团吸收峰强度

随温度升高而降低, 但与环内 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团(6、7) 相比, 其降低地更加快速。由此推断, NC 的热解过程大体分为 3 个阶段: 脱硝反应、大分子分解为较小的分子以及碳骨架和环内氧桥的断裂。



(a) 不同含氮量 NC 在 30 $^\circ\text{C}$ 下的 FTIR 光谱



(b) NC-11.92 在非等温条件下的 FTIR 光谱

图 1 不同含氮量 NC 在 30 $^\circ\text{C}$ 下的 FTIR 光谱以及 NC-11.92 在非等温条件下的 FTIR 光谱

Fig. 1 FTIR spectra of NC with different nitrogen content at 30 $^\circ\text{C}$ and FTIR spectra of NC-11.92 under non-isothermal conditions

表 1 不同含氮量 NC 在 FTIR 光谱中的特征峰谱带、特征基团及相对吸光度 (基于 3 440 cm^{-1} 处 $-\text{OH}$ 的拉伸振动吸光度计算得到)

Table 1 Characteristic peak bands, characteristic groups and relative absorbance of NC with different nitrogen content in FTIR spectra (calculated based on the stretching vibration absorbance of $-\text{OH}$ at 3 440 cm^{-1})

编号	波数 / cm^{-1}	特征基团	相对吸光度		
			NC-11.63	NC-11.92	NC-12.60
1	3 440	$-\text{OH}$ 拉伸振动	1	1	1
2	1 661	$-\text{NO}_2$ 不对称拉伸振动	1.94	2.35	3.50
3	1 279	$-\text{NO}_2$ 对称拉伸振动	1.86	2.33	3.04
4	1 159	不对称氧桥拉伸振动	0.18	0.20	0.63
5	1 067	环间 $\text{C}-\text{O}$ 拉伸振动	0.57	0.65	0.59
6	1 022	环内 $\text{C}-\text{O}$ 拉伸振动	0.02	0.03	0.04
7	1 002	环内 $\text{C}-\text{O}$ 拉伸振动	0.10	0.14	0.41
8	836	$-\text{NO}_2$ 拉伸振动	0.94	1.13	2.66
9	746	$-\text{NO}_2$ 螺旋振动	0.13	0.15	0.66
10	688	$-\text{NO}_2$ 螺旋振动	0.09	0.10	0.42

3 热解过程影响分析及产物鉴定

3.1 线性升温条件下 NC 热解过程

图 2 为氮气气氛中不同含氮量 NC 在 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的 TG 曲线和 TG 的一次微分 (Derivative Thermogravimetric, DTG) 曲线。由于 NC 的整个热解反应非常剧烈, 不同含氮量 NC 的 TG 曲线和 DTG 曲线近乎重合。将 NC 的热解过程划分

为 3 个阶段, 即: 初始反应阶段(室温 ~ 180 $^\circ\text{C}$), 主体反应阶段(180 ~ 240 $^\circ\text{C}$) 和后反应阶段(240 ~ 300 $^\circ\text{C}$)。NC-11.63、NC-11.92 和 NC-12.60 的最大热失重速率峰值温度分别为 207.19、206.70 和 205.73 $^\circ\text{C}$ 。随着含氮量的增加, NC 的热失重速率峰值温度降低, 峰值增加, 残渣量减少, 表明含氮量增加促使 NC 反应速率加快, 热解反应更为剧烈且进行得更为彻底。

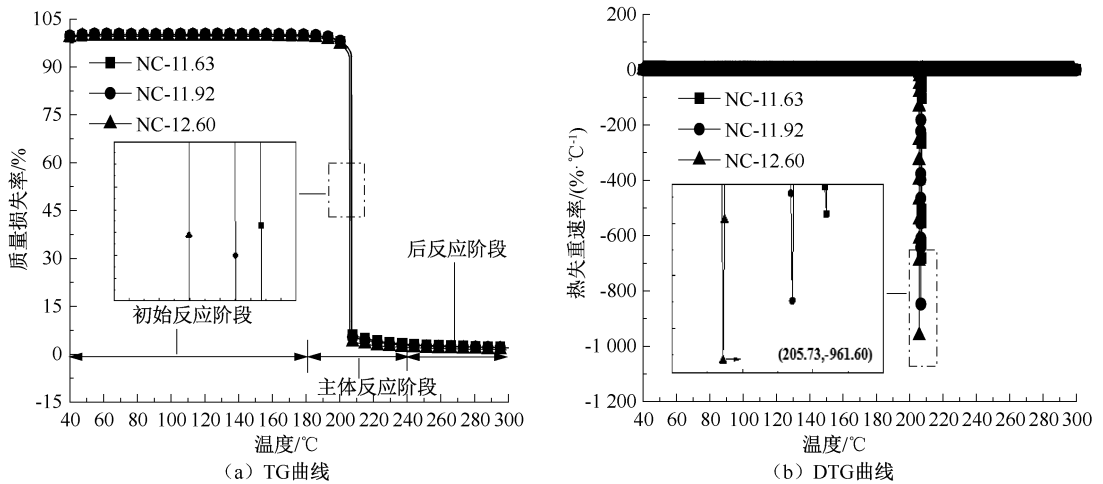


图 2 不同含氮量 NC 在 10 °C/min 升温速率下的 TG 曲线和 DTG 曲线(氮气气氛)

Fig. 2 TG and DTG curves of NCs with different nitrogen content at 10 °C/min (nitrogen atmosphere)

3.2 不同温度下 NC 热解产物鉴别

3.2.1 TG-FTIR 分析结果

图 3 为氮气气氛中 NC-12.60 在 10 °C/min 下气态产物的三维 FTIR 光谱和吸光度随温度变化情况。不难发现,最大吸光度出现在 1 057.50 s 左右,该结

果与 DTG 测试数据基本一致,吸光度峰值温度(206.25 °C)与最大失重速率温度(205.73 °C)差别极小。鉴于 NC 热解产物的生成与其热失重直接相关,NC-12.60 在不同温度下的吸光度变化情况与 TG 曲线的阶段特征几近吻合,同样划分为 3 个阶段。

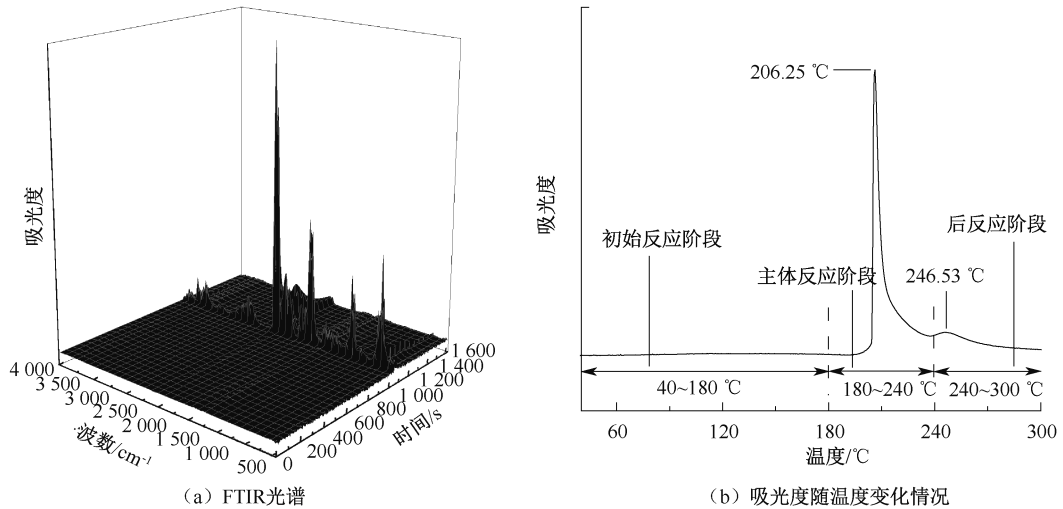


图 3 NC-12.60 在 10 °C/min 下气态产物的三维 FTIR 光谱和吸光度随温度变化情况(氮气气氛)

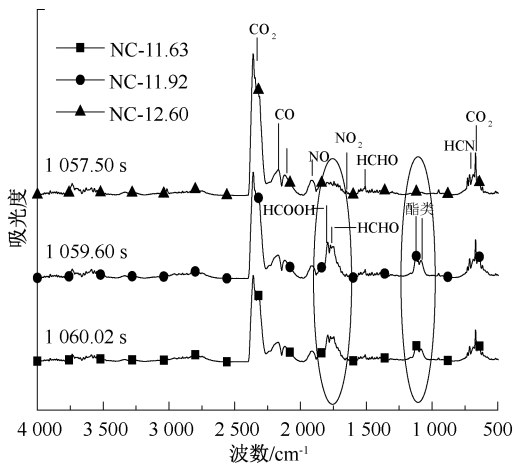
Fig. 3 Three-dimensional FTIR spectra and absorbance changes with temperature of gaseous products of NC-12.60 at 10 °C/min (nitrogen atmosphere)

图 4 为吸光度峰值时刻不同含氮量 NC 样品的气态产物 FTIR 图谱以及 NC-12.60 在不同温度下的 FTIR 图谱。由图 4a 表明,NC-11.63 与 NC-11.92 产生的气态产物类似,但与 NC-12.60 对应的气态产物有所区别。其中,1 050~1 300 cm^{-1} 范围内的特征峰对应于醇、酚、醚、羧酸和酯的 C-O 键拉伸振动,1 600~1 820 cm^{-1} 处的特征峰则对应酸酐、酯、酮、醛、酸和酰胺类物质内 C=O 基团的振动^[15],揭示出含氮量对 NC 的热解产物种类有明显影响。同

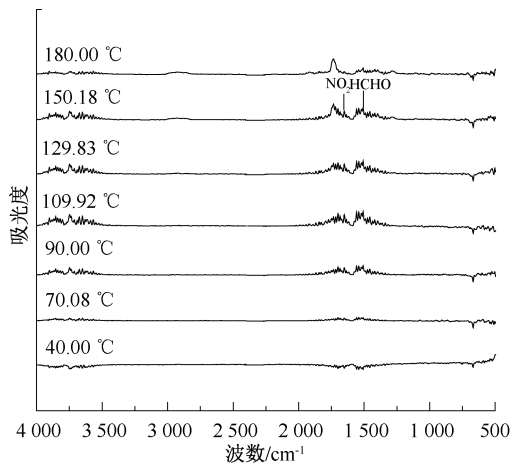
时,CO₂、CO、NO、HCOOH、HCHO、NO₂ 和 HCN 被检测为 NC 在吸光度峰值时刻对应的主要气态产物^[1,14-16]。由于 NC-12.60 在圆圈内标记的气态产物特征峰更为宽平,直接表明随含氮量增加,气态产物类型随之增多。图 4b—图 4d 给出了 NC-12.60 在不同阶段的 FTIR 图谱,可以看出,初始反应阶段的主要产物为 NO₂ 和 HCHO,NO₂ 为初始反应阶段主要的氮氧化物。在主体反应阶段,部分 NO₂ 和 HCHO 与凝聚相 NC 发生反应,生成 CO₂、CO、NO、

HCOOH 和 HCN 等轻质气体; NO 的吸光度远大于 NO₂, 表明主体反应阶段氮的主要氧化物转变为 NO; 在后反应阶段, 轻质气体类型与主体反应阶段差别不大, NO 和 NO₂ 的吸光度差别不明显, 无法

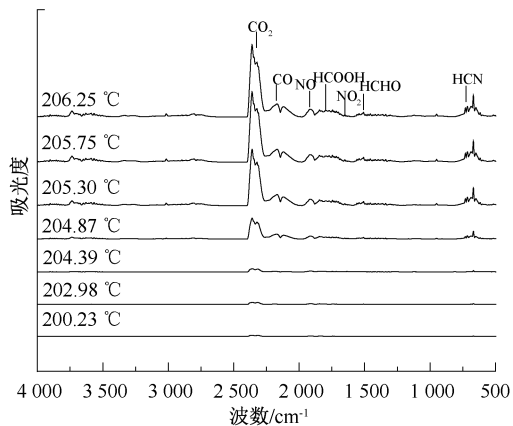
准确判定后反应阶段主要的氮氧化物是 NO 和 NO₂; 在 1 000~2 000 cm⁻¹ 范围内出现的宽平峰, 表明更多的化学键在高温下被破坏, 产物种类进一步增加。



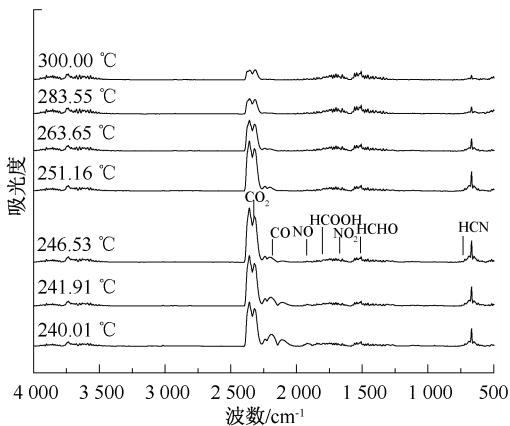
(a) 吸光度峰值时刻不同含氮量 NC 气态产物 FTIR 图谱



(b) NC-12.60 在初始反应阶段的 FTIR 图谱



(c) NC-12.60 在主体反应阶段的 FTIR 图谱



(d) NC-12.60 在后反应阶段的 FTIR 图谱

图 4 吸光度峰值时刻不同含氮量 NC 样品的气态产物 FTIR 图谱以及 NC-12.60 在不同温度下的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of gaseous products of NCs with different nitrogen content at peak absorbance moments and FTIR spectra of NC-12.60 at different temperatures

3.2.2 Py-GC/MS 分析结果

图 5 为 210 和 250 °C 下 NC-12.60 的总离子色谱图 (Total Ion Chromatogram, TIC) 和对应的特征质谱图。分别表示主体反应阶段和后反应阶段主要的气态产物。NC-12.60 的 TIC 图在 2 个温度下均呈现多个特征峰重叠, 代表各类轻质气体集合。其中, 结合红外测试结果分析, 推断 m/z 30 对应于 NO 和 HCHO, m/z 46 则对应于 NO₂ 和 HCOOH。不难发现, 图 4c 中 NO 的吸光度远大于 HCHO, 同时, HCOOH 的吸光度相较于 NO₂ 也更为明显, 对照 NC-12.60 在 210 °C 下 2.963 min 的质谱图, m/z 30 的丰度远高于 m/z 46, 进一步表明: NO 是主体反应阶段主要的氮的氧化物。同理, 250 °C 下 1.442 min

的质谱图内 m/z 30 的物质产量远高于 m/z 46, 由此揭示 NO 仍是后反应阶段主要的氮的氧化物。

除多个特征峰重叠外, 还有许多代表不同气态产物的尖锐特征峰见表 2。结合 ALON 等^[17] 研究结果, 对比不同含氮量 NC 的气态产物不难发现, 在主体反应阶段, 随含氮量增加, 轻质气体比例升高, 气态产物类型增多。对比图 4a 中不同含氮量 NC 在最大吸光度下的 FTIR 图谱, 发现 1 600~1 820 cm⁻¹ 范围内的主要物质是酮和羧酸。此外, 在 1 050~1 300 cm⁻¹ 处的振动信号归因为酯类物质。GC/MS 的测试结果表明: 羧酸类物质种类随含氮量的增加而增加。但是, 对于特定的羧酸或酮, 其相应比例随含氮量的增加而降低, 这与 NC-12.60 在 FTIR 图谱

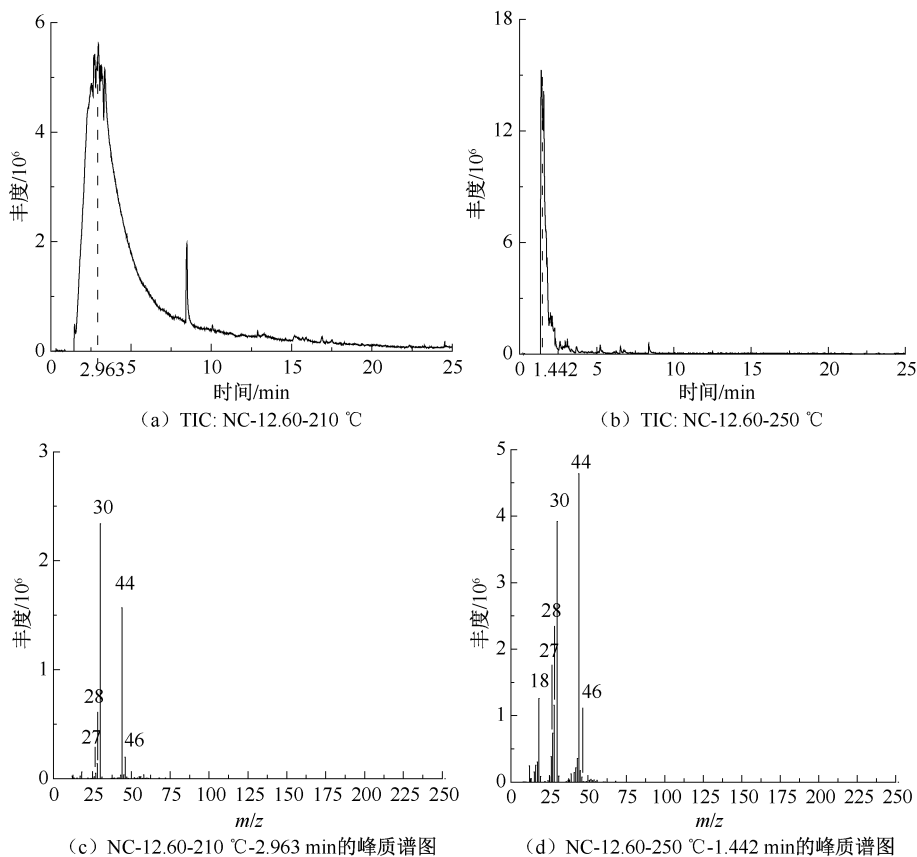


图 5 NC-12.60 在 210 和 250 °C 下的 TIC 及峰质谱图

Fig. 5 TIC and peak mass spectrometry of NC-12.60 at 210 and 250 °C

上呈现的宽平峰保持一致。值得注意的是,被鉴定为 E-8-甲基-9-十四烯-1-醇乙酸酯的酯类物质仅出现在 NC-11.63 和 NC-11.92 的热解产物中,这恰恰揭示了与 NC-12.60 宽平峰明显不同的尖峰产生的主要原因。造成这些差异的原因可能是不同含

氮量 NC 样品中化学键断裂的时间和位置不同,进而导致产物种类的变化。同时,该阶段绝大多数产物均包含羰基基团,不同含氮量 NC 典型的共性产物是 1-甲基-2-吡咯烷酮(C_5H_9NO)。

各类物质在总产物中所占比例见表 3。可以发

表 2 210 °C 下通过 Py-GC/MS 测得的不同含氮量 NC 的相对峰面积分布

Table 2 Relative peak area distribution of NC with different nitrogen content measured by Py-GC/MS at 210 °C

时间/ min	产物	化学式	分子量/ ($g \cdot mol^{-1}$)	相对峰面积占比/%		
				NC-11.63	NC-11.92	NC-12.60
2.42	轻质气体	—	—	66.59	75.79	88.38
8.47	1-甲基-2-吡咯烷酮	C_5H_9NO	99.13	6.29	2.40	2.07
28.74	(Z)-11-十六碳二烯酸	$C_{16}H_{30}O_2$	254.41	0.00	0.00	0.71
29.02	正十六烷酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	0.00	3.80	2.97
30.46	(E)-8-甲基-9-十四烯-1-醇乙酸酯	$C_{17}H_{32}O_2$	268.43	22.40	10.07	0.00
31.04	十八烷酸	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	0.00	4.31	0.95

现,轻质气体和含氮有机物所占比例随着含氮量的增加而增大,表明 NC 的断裂程度随着含氮量的增加而加深;含苯环的芳香族有机化合物的出现表明:NC 主链上的六元杂氧环结构在升温条件下遭到破坏,发生开环和环间氧桥断裂,并经过一系列重组形成苯环结构。随着含氮量增加,含苯环的芳香族有

机化合物所占比例增大,而脂肪族有机化合物所占比例降低,均说明此过程中出现了明显的化学重组现象。此外,该阶段除轻质气体外脂肪族有机化合物占比最高,不同含氮量 NC 的共性产物包括糠醛($C_5H_4O_2$)、双环[4.2.0]八-1,3,5-三烯(C_8H_8)、2(5H)-呋喃酮($C_4H_4O_2$)、2H-吡喃-2-1

表3 不同含氮量 NC 样品在 250℃ 下各类热解产物所占比例

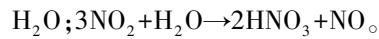
Table 3 Proportion of various pyrolysis products in NC samples with different nitrogen content at 250 °C %

气态产物		相对峰面积占比		
		NC-11.63	NC-11.92	NC-12.60
轻质气体		55.06	69.01	69.91
含氮有机物		5.16	5.24	7.2
无氮有机物	含苯环的芳香族有机化合物	1.77	3.35	3.45
	脂肪族有机化合物	33.1	17.49	14.74

($C_6H_{10}O_2$)、苯酚(C_6H_6O)和1-甲基-2-吡咯烷酮(C_5H_9NO)等。

3.3 NC 热解过程机制研究

基于不同含氮量 NC 的共性产物,提出基于温度划分准则的 NC 热解过程机制,不难发现,初始反应阶段(室温~180 °C)首先发生脱硝反应,生成 NO_2 和 HCHO, NO_2 为最初的氮氧化物;主体反应阶段(180~240 °C)形成大量含羰基基团产物,伴有 NO_2 、HCHO、HCOOH、CO、 CO_2 、NO、HCN 和 C_5H_9NO 生成,该阶段主要的氮氧化物是 NO;在后反应阶段(240~300 °C),NC 的化学键进一步断裂形成线性脂肪烃,并伴有多种轻质气体和低分子量化合物生成,发生多种形式的环化重组,该阶段主要的氮氧化物仍为 NO。有研究表明^[9,18]:高温下 NO 含量增加的主要原因归结为 2 个方面: NO_2 会在 150 °C 的条件下发生吸热分解并释放出 NO: $2NO_2 \cdot \rightarrow 2NO + O_2$, $\Delta H = 114 kJ/mol$;NC 的热解过程中可能存在反应: $RH + NO_2 \cdot \rightarrow R \cdot + HNO_2$?; $2HNO_2 \rightarrow NO + NO_2 +$



4 结 论

1) 含氮量对 NC 的内在结构存在影响,随着含氮量增加,NC 的取代硝基基团数量、不对称氧桥和环内 C-O 单元增加。NC 的热解过程首先是发生脱硝反应,然后是现有的大分子分解为较小的分子,最后是碳骨架和环内氧桥断裂。含氮量增加促使 NC 反应速率加快,热解反应更为剧烈且进行得更加彻底。NC-11.63、NC-11.92 和 NC-12.60 的最大热失重速率峰值温度分别为 207.19、206.70 和 205.73 °C。

2) NC 的热解过程可划分为 3 个阶段:初始反应阶段(室温~180 °C),主体反应阶段(180~240 °C)和后反应阶段(240~300 °C)。在主体反应阶段,NC-11.63、NC-11.92 和 NC-12.60 的轻质气体占比分别为 66.59%、75.79% 和 88.38%。随含氮量增加,轻质气体所占比例增大且气体种类增多,该阶段绝大多数气态产物包含羰基基团。除 NO_2 、HCHO、HCOOH、CO、 CO_2 、NO、HCN 轻质气体外,不同含氮量 NC 典型的共性产物是 1-甲基-2-吡咯烷酮(C_5H_9NO)。

3) 在后反应阶段,随含氮量增加,轻质气体、含氮有机物、含苯环的芳香族有机化合物占比增大,脂肪族有机化合物占比降低,出现多种化学重组形式。除轻质气体外,不同含氮量 NC 的共性产物包括糠醛($C_5H_4O_2$)、双环[4.2.0]八-1,3,5-三烯(C_8H_8)、2(5H)-咪喃酮($C_4H_4O_2$)、苯酚(C_6H_6O)和 1-甲基-2-吡咯烷酮(C_5H_9NO)等 11 种。

参 考 文 献

- [1] 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,2011:1-30.
- [2] 国务院调查组. 天津港“8·12”瑞海公司危险品仓库特别重大火灾爆炸事故调查报告[R]. 2016.
- [3] 张任栋,张礼敬,陶刚. 模糊推理-组合赋权的化工工艺本质安全度研究[J]. 中国安全科学学报,2023,33(8): 149-155.
ZHANG Rendong, ZHANG Lijing, TAO Gang. Study on intrinsic safety degree of chemical process based on fuzzy reasoning and combinatorial weighting[J]. China Safety Science Journal, 2023, 33(8): 149-155.
- [4] KUMITA Y, WADA Y, ARAI M, et al. A study on thermal stability of nitrocellulose[J]. Journal of the Japan Explosives Society: Explosion, Explosives and Pyrotechnics, 2002, 63(5): 271-274.
- [5] LIU Huawei, FU Ruonong. Studies on thermal decomposition of nitrocellulose by pyrolysis-gas chromatography[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1988, 14(2/3): 163-169.
- [6] DAUERMAN L, TAJIMA Y A. Thermal decomposition and combustion of nitrocellulose[J]. AIAA Journal, 1968, 6(8): 1468-1473.

- [7] SHAFIZADEH F, WOLFROM M. The controlled thermal decomposition of cellulose nitrate. IV. C14-tracer experiments I, 2[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(7): 1 675-1 677.
- [8] ROBERTSON R, NAPPER S S. LXXI.—The evolution of nitrogen peroxide in the decomposition of guncotton[J]. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1907, 91: 764-786.
- [9] NEVES A, ANGELIN E M, ROLDAO E, et al. New insights into the degradation mechanism of cellulose nitrate in cinematographic films by Raman microscopy[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, 50(2): 202-212.
- [10] BERTHUMEYRIE S, COLLIN S, BUSSIERE P O, et al. Photooxidation of cellulose nitrate: new insights into degradation mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 272: 137-147.
- [11] 丁汀, 王昱, 纪晓慧, 等. 工作场所空气中甲醛含量快速检测方法[J]. *中国安全科学学报*, 2023, 33(10): 247-252.
- DING Ding, WANG Yu, JI Xiaohui, et al. Rapid detection method of formaldehyde content in workplace air[J]. *China Safety Science Journal*, 2023, 33(10): 247-252.
- [12] JIN Miaomiao, LUO Nan, LI Guoping, et al. The thermal decomposition mechanism of nitrocellulose aerogel[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 121(2): 901-908.
- [13] RYCHL J, LATUATI-DERIEUX A, MATISOV-RYCHL L, et al. Degradation of aged nitrocellulose investigated by thermal analysis and chemiluminescence [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 107(3): 1 267-1 276.
- [14] ZHAO Jing, XIUWEN Wang, HU Jun, et al. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108: 133-138.
- [15] 武汉大学. 分析化学:第五版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011:234-239.
- [16] MOVASAGHI Z, REHMAN S, UR REHMAN D I. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2008, 43(2): 134-179.
- [17] ALON T, AMIRAV A. How enhanced molecular ions in cold EI improve compound identification by the NIST library[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2015, 29: 2 287-2 292.
- [18] FAN S S, MASON D M. Properties of the system $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1962, 7: 183-186.



作者简介: 柴华 (1992—),女,河南焦作人,博士,讲师,主要从事危险化学品热风险性预测、城市风险防控、安全生产、应急管理等方面的研究。E-mail:xc30@mail.ustc.edu.cn。