

文章编号: 1006-9941(2016)04-0336-07

HTPE 与 FOX-7 和 FOX-12 混合体系的热分解

王国强, 陆洪林, 党永战, 王晗, 康冰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用差示扫描量热(DSC)法和热重-微商热重(TG-DTG)法得到端羟基聚醚(HTPE)/1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)混合体系和 HTPE/*N*-脒基脒二硝酰胺(FOX-12)混合体系在不同升温速率(2.5, 5.0, 10.0, 20.0 °C·min⁻¹)下的热分解曲线,用 Kissinger 公式和 Ozawa 公式计算了 HTPE、HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 体系热分解的表观活化能。结果表明,HTPE 的热分解过程为一个失重过程,其表观活化能 E_k 为 127.45 kJ·mol⁻¹。Kissinger 公式和 Ozawa 公式计算的 HTPE/FOX-7 混合体系表观活化能分别为 288.16 kJ·mol⁻¹ 和 270.85 kJ·mol⁻¹, HTPE/FOX-12 混合体系的表观活化能分别为 179.50 kJ·mol⁻¹ 和 170.35 kJ·mol⁻¹。对于同一体系,两种公式计算的结果基本一致。与单组份(FOX-7 或 FOX-12)相比,HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 体系的表观活化能分别降低了 17.1~34.5 kJ·mol⁻¹ 和 78.8~87.9 kJ·mol⁻¹。HTPE 均降低了 2 种钝感含能组份(FOX-7 和 FOX-12)的(主)分解峰温度,FOX-7 高温分解放热峰峰温降低了 14.4°C,FOX-12 的分解放热峰峰温降低了 17.4°C。HTPE/FOX-7 混合体系分解放热量增加了 196.2 J·g⁻¹,而 HTPE/FOX-12 混合体系分解放热量减少了 275.2 J·g⁻¹。

关键词: 端羟基聚醚(HTPE); 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); *N*-脒基脒二硝酰胺(FOX-12); 混合体系; 热分解; 表观活化能

中图分类号: TJ55; TQ013.2

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.004

1 引言

新型粘合剂端羟基聚醚(HTPE)是低易损性推进剂的关键组份之一。尽管粘合剂 HTPE 与目前常用的粘合剂无规共聚醚(PET)均是环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚,但是,两者分子结构有比较明显的区别^[1-3]。有关 HTPE 粘合剂和 HTPE 固体推进剂的报道较多,汪存东等^[4]研究了 HTPE 及其弹性体的性能,Comfort 等^[2,5]介绍了 HTPE 推进剂的研究进展,赵孝彬等^[6]研究了 HTPE 推进剂慢速烤燃特性的影响因素。

FOX-7(1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯)和 FOX-12(*N*-脒基脒二硝酰胺)是近年来受世界各国关注的钝感含能材料,可应用于固体推进剂配方。FOX-7 有低温和高温的热分解放热峰,金朋刚^[7]、付秋菠等^[8]均研究了 FOX-7 的低温放热分解的动力学参数,如表观活化能和指前因子等。刘子如^[9]利用高温放热峰数据计算 FOX-7 的表观活化能和指前因子等;刘翔

等^[10]研究了 FOX-12 的热分解动力学参数。高红旭等^[11]研究了 FOX-12 热分解反应的动力学行为。但是有关新型粘合剂 HTPE 与 FOX-7 和 FOX-12 混合体系热分解的报道较少。

由于推进剂配方包含多种组份,因此推进剂的热分解过程非常复杂,组份间相互作用更为复杂^[9]。为了避繁就简,本研究利用差示扫描量热(DSC)法得到 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 二元混合体系在不同升温速率下热分解曲线,用 Kissinger 公式和 Ozawa 公式估算了 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 体系热分解的动力学参数,以期研究这种新型粘合剂对二元混合体系热分解的影响,为 HTPE 在低易损性推进剂配方的应用提供理论依据。

2 实验部分

2.1 原材料及样品制备

新型粘合剂 HTPE: 数均分子量(M_n)为 4081,羟值为 4.847×10^{-4} mol/g,平均官能度(f_n)为 1.98,水份含量为 0.045%,黎明化工设计研究院责任有限公司提供。

FOX-7 和 FOX-12 均为西安近代化学研究所提供。

收稿日期: 2015-04-26; 修回日期: 2015-07-18

基金项目: 武器装备预先研究项目(51328040301)

作者简介: 王国强(1963-),男,高级工程师,主要从事固体推进剂配方和工艺研究。e-mail: 13571984349@163.com

将 HTPE 分别与 FOX-7 和 FOX-12 各称量 5 g 在 50 mL 的烧杯中,加入 30 mL 丙酮(分析纯),搅拌均匀,加热抽真空除去丙酮后得到混合体系样品。单一体系直接取样称量即可。

2.2 仪器和实验条件

DSC 204 型差示扫描量热仪(德国 NETZSCH 公司),样品质量为约 0.500~1.000 mg,升温区间为 50~350 °C(对于单一体系,升温区间为 50~500 °C),升温速率分别为 2.5,5.0,10.0,20.0 °C·min⁻¹,N₂气氛,流速为 50 mL·min⁻¹。

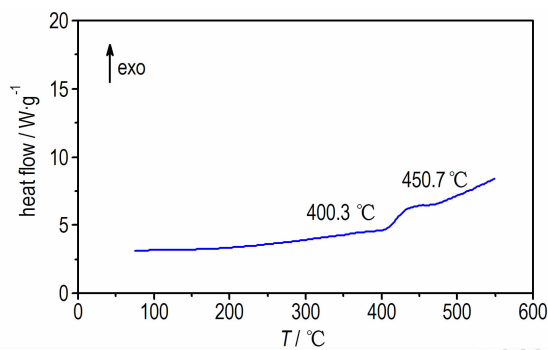
2950 型 TGA HR 热重分析仪(美国 TA Instruments Thermal Analysis 公司)样品质量为约 1.500~2.000 mg,升温区间为 50~500 °C,升温速率为 5.0,10.0,15.0,20.0 °C·min⁻¹,气氛为流动 N₂,流速为 60 mL·min⁻¹。

3 结果与讨论

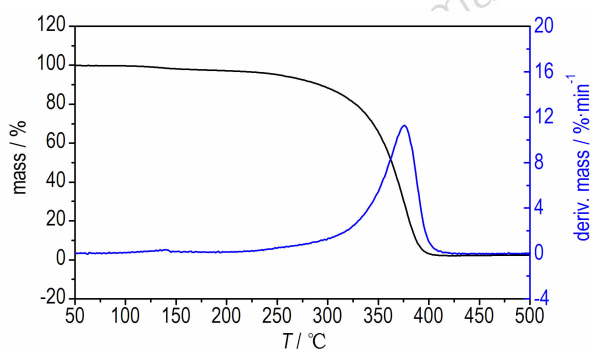
3.1 HTPE 的热分解特征和热分解动力学参数

3.1.1 HTPE 的热分解特征

在 10.0 °C·min⁻¹ 升温速率下,HTPE 的 DSC 和 TG-DTG 曲线如图 1。在 DSC 曲线上,HTPE 在 400.3 °C 有一极小的吸热峰,在 450.7 °C 有一非常小



a. DSC



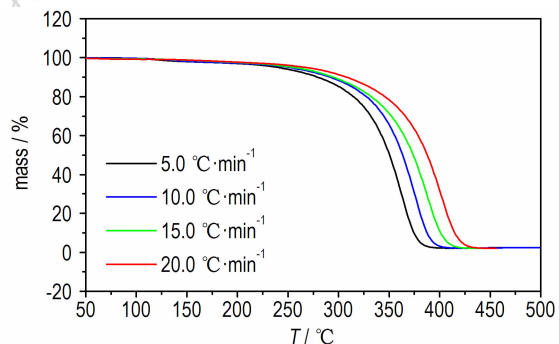
b. TG-DTG

图 1 HTPE 的 DSC 和 TG-DTG 曲线

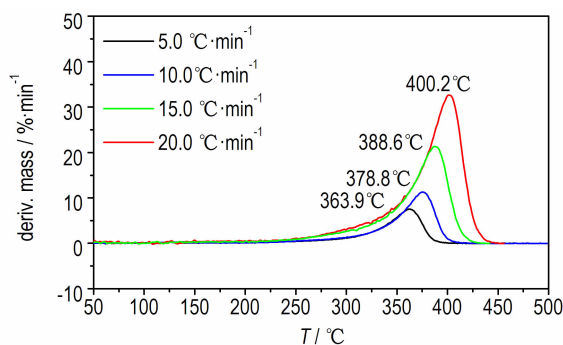
Fig.1 DSC and TG-DTG curves of HTPE

放热峰,说明 HTPE 的放热过程比较缓慢,放热量非常小。在 TG-DTG 曲线上,HTPE 的热分解只有一个失重过程:从约 140 °C 开始,到约 450 °C,失重过程结束,在 378 °C 有一个失重峰,失重约 97%。这说明 HTPE 热分解温度较高。

图 2 为 5.0,10.0,15.0,20.0 °C·min⁻¹ 升温速率下,HTPE 的 TG 和 DTG 曲线。由图 2 可知,随着升温速率的升高,HTPE 的热分解峰温向高温方向偏移,峰高增大。热分解过程仍为一个失重过程。



a. TG curves



b. DTG curves

图 2 不同升温速率下 HTPE 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of HTPE at different heating rates

3.1.2 HTPE 的热分解动力学参数

根据 Kissinger 的特定反应机理模式^[12],在不同升温速率下,最大热分解反应处的转化率 α 基本是相同的,利用特征温度 T_m 的直观性,来判断反应速率的变化情况。从 DSC 曲线测得不同升温速率时最大热分解速率对应的峰温 T_m ,由 Kissinger 公式计算表观活化能,即:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{A_k R}{E_k}\right) - \frac{E_k}{RT_m} \quad (1)$$

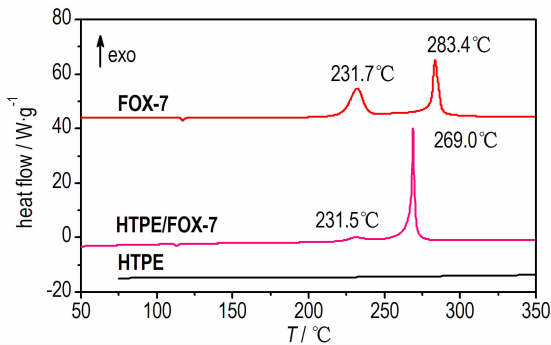
式中: E_k 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; T_m 为热分解峰温, K ; A_k 为指前因子, s^{-1} ; β 为升温速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由公式(1)计算得到 HTPE 表观活化能 $E_k = 127.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A_k = 9.33 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, 相关系数为 0.99161。

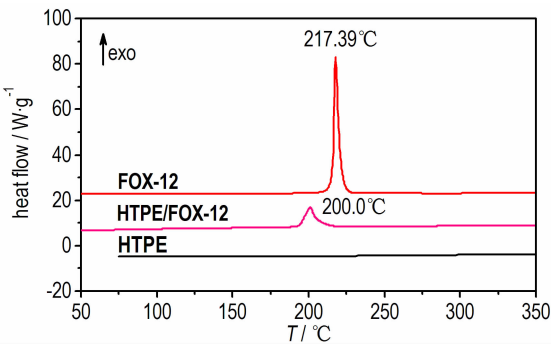
3.2 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 混合体系的热分解特征和热分解原因分析

3.2.1 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 混合体系的热分解特征

HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 混合体系在 $10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的 DSC 曲线见图 3。表 1 是 2 种混合体系的 DSC 分解热测试结果。



a. HTPE/FOX-7



b. HTPE/FOX-12

图 3 单组份及 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of HTPE, FOX-7 and FOX-12 and the mixed systems of HTPE/FOX-7 and HTPE/FOX-12

从图 3 可看出, FOX-7 的第一个分解放热峰(在此称作低温放热峰)峰温为 $231.7 \text{ }^\circ\text{C}$, FOX-7 发生硝基与亚硝基的重排^[7,9]释放出 N_2O 和 NO ; 第二个分解放热峰(在此称作高温放热峰)峰温为 $283.4 \text{ }^\circ\text{C}$, FOX-7 发生脱硝基释放出 NO 和 NO_2 ; HTPE/FOX-7 混合体系的低温放热峰峰温为 $231.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 高温放热峰峰温为 $269.0 \text{ }^\circ\text{C}$; 与单组份 FOX-7 相比, 高温放热峰降低了 $14.4 \text{ }^\circ\text{C}$, 而混合体系的低温放热峰仅降低了 $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 几乎没有变化。

表 1 单组份体系及混合体系 DSC 的分解热

Table 1 Decomposition heat of the single systems of FOX-7 and FOX-12 and the mixed systems of HTPE/FOX-7 and HTPE/FOX-12

system	$\Delta H_d / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	
	low temperature	high temperature
FOX-7	592.7	758.5
HTPE/FOX-7	-	871.8
FOX-12	1500.2	
HTPE/FOX-12	474.9	

Note: ΔH_d represents the decomposition heat.

由表 1 看到, 单组份 FOX-7 低温和高温分解总放热量为 $592.7 + 758.5 = 1351.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 HTPE/FOX-7 混合体系分解放热为 $871.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。3.1.1 实验结果显示, 单组份 HTPE 的分解放热非常小, 可以忽略不计。因而, 按比例折算, 实际相对于单组份 FOX-7, 混合体系的放热量增加了 $196.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ($871.8 - 1351.2/2$)。即 HTPE/FOX-7 混合体系分解总放热量增加了 $196.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

单组份 FOX-12 的放热峰峰温为 $217.3 \text{ }^\circ\text{C}$, 而 HTPE/FOX-12 混合体系的热分解峰温为 $200.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 比 FOX-12 降低了 $17.4 \text{ }^\circ\text{C}$, 且混合体系的放热峰峰形显著变小。同样, 按比例折算, HTPE/FOX-12 混合体系的放热量比 FOX-12 减少 $275.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3.2.2 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 混合体系的热分解原因分析

从 3.2.1 结果看, 加入 HTPE 均导致 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 混合体系热分解(主)放热峰温向低温方向偏移, 但是混合体系放热量却有增有减, 以下分别进行分析说明。

(1) 从热分解的特征来看, 与惰性的 HTPE 高分子粘合剂相比, 钝感含能组分 FOX-7 和 FOX-12 的热分解有以下特点: 分解温度较低, 放热量大, 放热过程比较集中, 放热峰较尖锐。当 HTPE 分别与 FOX-7 和 FOX-12 形成混合体系时, 在钝感含能组分颗粒的表面均匀包覆了一层粘合剂薄膜。这种薄膜隔离了原本相邻的钝感含能组分颗粒, 使得其在受热达到其起始分解温度时各自分解放热, 放热过程相互影响减弱, 热量不能集中释放。由于 HTPE 的分解温度较高, 因此, 钝感含能组分分解放出热量被 HTPE 薄膜吸收, 通常情况下混合体系内(组分之间或组分与产物之间或产物之间)没有发生物理变化或化学反应作用时, 其放热量将会减少约为钝感含能组分放热量

的一半,放热峰温通常也会降低。

(2) 与 FOX-7 或 FOX-12 相比,惰性的 HTPE 分子结构中没有含能基团,在整个热分解过程中放热量非常小,分解温度较高,加入混合体系后,对混合体系低温阶段的分解放热几乎没有贡献。

(3) 对于 HTPE/FOX-7 混合体系,HTPE 对 FOX-7 低温分解和高温分解的影响是不同的。低温分解峰温基本不变,放热量显著减少;而高温分解峰温明显前移,放热量明显增加;总放热量增加了 $196.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。原因可能是:尽管高分子粘合剂 HTPE 从 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始发生质量损失,但是非常缓慢,在 $231.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,其质量损失仅为 3.5% ,因此,有大量的 HTPE“包裹”着大多数 FOX-7 颗粒,因此,“包裹”着的 FOX-7 颗粒发生部分低温分解,低温分解峰温基本不变,热量被 HTPE 吸收因而放热量大幅度减少;当温度上升到 $269 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于混合体系吸收大量热量,HTPE 放松了对 FOX-7 的束缚,大量的 FOX-7“逃脱”了 HTPE 的“包裹”束缚发生分解,这样,FOX-7 本应在低温分解释放的热量连同高温分解释放的热量同时集中释放,以及 HTPE 因受 FOX-7 分解放热作用也发生少量分解,FOX-7 分解产物^[9]主要是 NO 、 N_2O 、 CO_2 、 NO_2 等,与 HTPE 的分解产物^[13]酯类,还有烯类、甲基和新的醇类相互作用,使混合体系的放热量增加。也正是由于 HTPE 吸收了 FOX-7 的分解放出的热量降低了 FOX-7 的高温分解峰温。

(4) HTPE 对 FOX-12 热分解的影响与 FOX-7 明显不同,即放热量没有增加,而是大幅减少。原因可能是,由于混合体系在 FOX-12 分解时的温度很低 ($200 \text{ }^\circ\text{C}$),而提升混合体系的温度,达到 HTPE 的分解温度 ($378.8 \text{ }^\circ\text{C}$) 需要大量的热量;HTPE 包覆的钝感含能组分颗粒在混合体系中分解放热时,FOX-12 释放的热量完全被 HTPE 所吸收用于提升体系温度;而由于 HTPE 的包覆作用,FOX-12 颗粒分解产生的热量难以集中释放出来;虽然 FOX-12 分解的产物与极少量 HTPE 分解的产物^[13]酯类,还有烯类、甲基和新的醇类相互作用,但是,在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下,这种反应进行非常缓慢,根本无法满足混合体系的热量需求;因此,由于这几个因素的影响作用,混合体系放热量没有增加,而是大幅减少,同时 FOX-12 分解峰温也大幅降低。

3.3 不同升温速率下两种混合体系的热分解特征和动力学参数

3.3.1 不同升温速率下两种混合体系的热分解特征

不同升温速率下 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12

混合体系的 DSC 曲线见图 4。由图 4 可以看出,两种混合体系在升温速率增大时,热分解峰温逐渐向高温推移,放热量也逐渐增大,与 FOX-7 在不同升温速率下热分解的现象一致^[7]。

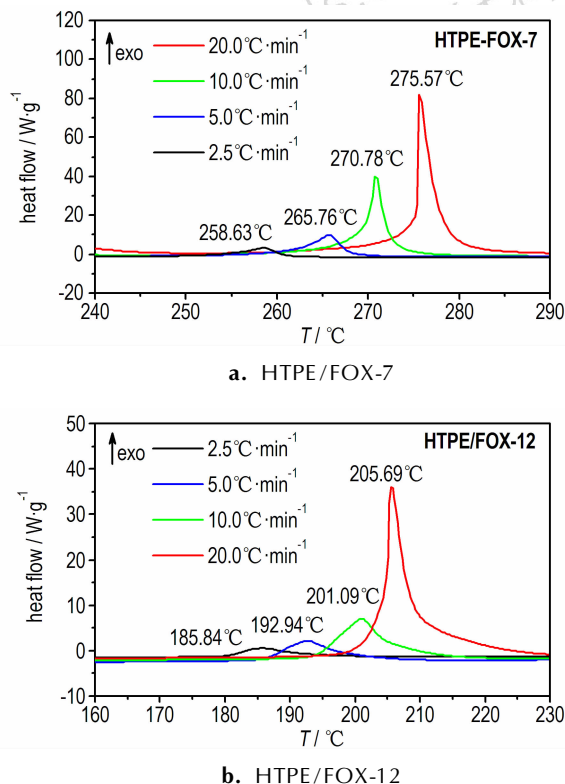


图 4 不同升温速率下 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 混合体系的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of the mixed systems of HTPE/FOX-7 and HTPE/FOX-12 at different heating rates

3.3.2 Kissinger 公式计算两种混合体系的热分解动力学参数

表 2 所示为两种混合体系的 Kissinger 公式计算动力学参数。可以看到,在不同升温速率 ($2.5, 5.0, 10.0, 20.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 下,HTPE/FOX-7 混合体系高温分解反应的表现活化能 $E_k = 288.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、指前因子 $A_k = 9.55 \times 10^{28} \text{ s}^{-1}$,相关系数大于 0.99。与 FOX-7 单组份^[8]比较,HTPE/FOX-7 混合体系中 FOX-7 的高温分解反应的表现活化能降低了 $50.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

还可以看到,与 FOX-12^[10-11]单组份比较,HTPE/FOX-12 混合体系的表现活化能 E_k 为 $179.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,降低了 $58.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $78.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 A_k 由 $3.020 \times 10^{23} \text{ s}^{-1}$ 或 $5.958 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ 减小到 $1.096 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$,相关系数大于 0.99。

表 2 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 混合体系的热分解峰温和 Kissinger 公式计算动力学参数

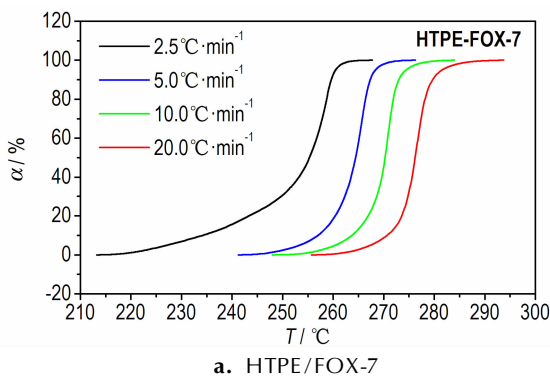
Table 2 Thermal decomposition temperatures and kinetic parameters of the mixed systems of HTPE/FOX-7 and HTPE/FOX-12 at four different heating rates

system	$T_m/^\circ\text{C}$				kinetic parameters		
	$2.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$E_k/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A_k/\text{s}^{-1})$	r_k
FOX-7	—	—	283.4	—	338.8 ^[8]	—	—
HTPE/FOX-7	258.63	265.76	270.78	275.57	288.16	28.98	0.99775
FOX-12	—	—	217.39	—	258.25 ^[10]	25.775 ^[10]	0.9983 ^[10]
HTPE/FOX-12	185.84	192.94	200.00	205.69	237.76 ^[11]	23.48 ^[11]	0.99534

Notes: T_m represents the thermal decomposition temperatures, E_k represents the thermal decomposition apparent activation energy of Kissinger's, A_k represents the preexponential factor, r_k represents the correlation coefficient.

3.3.3 Ozawa 公式计算两种混合体系的热分解动力学参数

对不同升温速率下 DSC 曲线上 HTPE/FOX-7 的分解峰积分, 获得 HTPE/FOX-7 混合体系反应转化率与温度 (α - T) 关系曲线 (图 5), 从 FOX-7 的 DSC-TG 联用曲线^[8] 可以发现, FOX-7 低温放热分解完成时, 失重约 24.46%, 即为低温放热结束, 随后将是 FOX-7 的高温分解阶段。因此, 混合体系中 FOX-7 在高温分解放热阶段等反应转化率 α 取 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 时所对应的温度, 见表 3。



通过 Ozawa 公式^[12]:

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{A_0 E_0}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_0}{RT} \quad (2)$$

式中: E_0 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; T_m 为 DSC 热分解峰温, K ; A_0 为指前因子, s^{-1} ; β 为升温速率, $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $G(\alpha)$ 为机理函数的积分形式。用公式(2)及表 2 中的数据作 $\lg\beta-1/T$ 曲线, 线性回归得到了混合体系中 FOX-7 在 α 为上述 7 种情况时的表观活化能 E_0 , 并假定是(2)中 $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$, 求得 $\ln A_0$, 结果列于表 3。

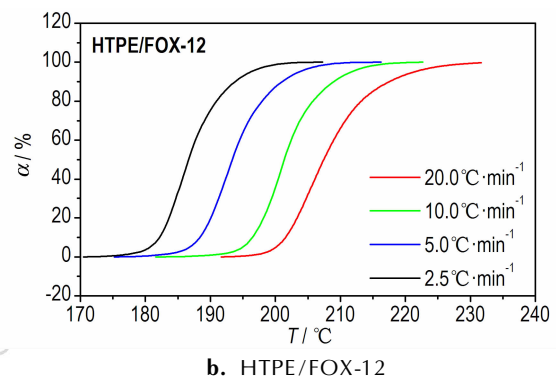
图 5 4 种升温速率下 HTPE/FOX-7 和 HTPE/FOX-12 混合体系 α - T 关系曲线Fig. 5 α - T curves of the mixed systems of HTPE/FOX-7 and HTPE/FOX-12 at different heating rates

表 3 HTPE/FOX-7 混合体系的热分解温度和 Ozawa 公式计算动力学参数

Table 3 Thermal decomposition temperatures and kinetic parameters of the mixed system of HTPE/FOX-7 at different heating rates

data point	α /%	$T/^\circ\text{C}$				kinetic parameters		
		$2.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$E_0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A_0/\text{s}^{-1})$	r_0
1	30	249.76	262.46	268.48	274.68	263.22	26.62	0.99988
2	40	253.20	263.44	269.62	275.49	267.70	27.17	0.99975
3	50	255.30	264.58	270.41	276.31	276.13	28.10	0.99980
4	60	256.77	265.24	270.77	276.80	280.68	28.65	0.99980
5	70	257.91	265.72	271.26	277.44	277.33	28.41	0.99970
6	80	258.55	266.21	271.77	278.26	270.17	27.79	0.99925
7	90	259.69	267.36	273.05	279.90	260.74	26.95	0.99890
average value						270.85	27.67	

Notes: T represents the thermal decomposition temperatures, α is reaction depth; E_0 represents the thermal decomposition apparent activation energy of Ozawa's, A_0 represents the preexponential factor, r_0 represents the correlation coefficient.

由表 3 可以看出,在不同升温速率(2.5, 5.0, 10.0, 20.0 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)和反应转化率分别为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 的条件下,分解温度在增加; HTPE/FOX-7 混合体系的表观活化能 $E_0 = 270.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、指前因子 $A_0 = 4.68 \times 10^{27} \text{ s}^{-1}$ 。与 Kissinger 公式计算表观活化能一致。

同样,依据图 5 所示的 HTPE/FOX-12 混合体系的热分解温度,采用 Ozawa 公式计算出 HTPE/FOX-12

混合体系的热分解动力学参数(表 4)。

可以看出,在不同升温速率(2.5, 5.0, 10.0, 20.0 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)和反应转化率分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 和 0.9 的条件下,分解温度在增加; HTPE/FOX-12 混合体系的平均表观活化能 $E_0 = 170.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、指前因子 $A_0 = 1.20 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$,与 Kissinger 公式计算表观活化能一致。

表 4 HTPE/FOX-12 混合体系的热分解温度和 Ozawa 公式计算动力学参数

Table 4 Thermal decomposition temperatures and kinetic parameters of the mixed system of HTPE/FOX-12 at four different heating rates

data point	α /%	T/ $^{\circ}\text{C}$				kinetic parameters		
		2.5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$E_0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg(A_0/\text{s}^{-1})$	r_0
1	10	182.17	188.50	196.36	201.68	177.54	20.38	0.99715
2	20	183.56	190.15	198.14	203.33	176.05	20.46	0.99644
3	30	184.71	191.17	199.40	204.73	174.48	20.43	0.99654
4	40	185.58	192.30	200.41	206.11	172.10	20.27	0.99755
5	50	186.60	193.32	201.43	207.38	171.27	20.26	0.99810
6	60	187.74	194.58	202.44	208.90	170.43	20.23	0.99915
7	70	189.14	195.85	203.71	210.81	168.17	20.03	0.99965
8	80	190.91	197.87	205.73	213.21	165.42	19.77	0.99985
9	90	193.70	201.05	208.78	217.64	157.70	18.92	0.99960
average value						170.35	20.08	

4 结 论

(1) HTPE 的热分解过程为一个失重过程, HTPE 的热分解过程放热量非常小,分解温度较高,其热分解表观活化能为 $127.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) Kissinger 公式和 Ozawa 公式计算的 HTPE/FOX-7 混合体系热分解表观活化能分别为 $288.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $270.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,两种公式计算的结果基本一致; HTPE 明显降低了 HTPE/FOX-7 混合体系的表观活化能,分别降低了 $17.1 \sim 34.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; HTPE 使 FOX-7 高温放热峰温降低了 $14.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$,混合体系分解放热量增加了 $196.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) Kissinger 公式和 Ozawa 公式计算 HTPE/FOX-12 混合体系的热分解表观活化能分别为 $179.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $170.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,两种公式计算的结果基本一致; HTPE 能够明显降低 HTPE/FOX-12 混合体系的表观活化能,分别降低了 $78.8 \sim 87.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; HTPE 使 FOX-12 的分解放热峰温降低了 $17.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$,混合体系分解放热量减少了 $275.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 宋晓庆,周集义,王文浩,等. HTPE 推进剂研究进展[J]. 含能材

料,2008,16(3): 349-352.

SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao, et al. Reviews on HTPE propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 349-352.

[2] Comfort T, Shanholtz C, Fletcher G. Progress in HTPE propellants [C]// NDIA 39th Annual Gun & Ammunition/Missiles & Rocket Conference, Baltimore, USA, 2004.

[3] 闫大庆,徐丹丹,师经国. 固体推进剂粘合剂 HTPE 研究及其分子设计思想概述[J]. 固体火箭技术,2009, 32(6): 644-653.

YAN Da-qing, XU Dan-dan, SHI Jing-guo. A review of solid propellant binder HTPE development and its molecular design philosophy[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(6): 644-653.

[4] 汪存东,罗运军,夏敏. HTPE 的合成及弹性体的性能[J]. 含能材料, 2011, 19(5): 518-522.

WANG Cun-dong, LUO Yun-jun, XIA Min. Synthesis of HTPE and Properties of HTPE[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(5): 518-522.

[5] Comfort T, Grow S. Update on HTPE propellant service life[C]// Insensitive munitions and energetic materials technology symposium, Tucson, Arizona, USA, May 2009.

[6] 赵孝彬,李军,程立国,等. 固体推进剂慢速烤燃特性的影响因素研究[J]. 含能材料, 2011, 19(5): 518-522.

ZHAO Xiao-bin, LI Jun, CHENG Li-guo, et al. Influence Factors of Slow Cook-off Characteristic for Solid Propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 669-672.

[7] 金朋刚,常海,陈智群. FOX-7 热分解动力学和机理研究[J]. 爆炸与冲击, 2006, 26(6): 528-531.

JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun. Studies on kinet-

- ics and mechanism of thermal decomposition of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) [J]. *Journal of Explosion and Shock Waves*, 2006, 26(6): 528-531.
- [8] 付秋波. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的合成及其性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [9] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 124-129.
- [10] 刘翔, 洪伟良, 赵凤起, 等. CuO/CNTs 复合催化剂的制备及对 FOX-12 热分解的催化性能[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(5): 509-511, 526.
LIU Xiang, HONG Wei-liang, ZHAO Feng-qi, et al. Synthesis of CuO/CNTs composites and its catalysis on thermal decomposition of FOX-12 [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(5): 509-511, 526.
- [11] 高红旭, 张海, 赵凤起, 等. N-脒基脒二硝酰胺放热分解反应的动力学行为[J]. 物理化学学报, 2008, 24(3): 453-458.
GAO Hong-xu, ZHANG Hai, ZHAO Feng-qi, et al. Kinetic behaviour of the exothermic decomposition reaction of N-guanylurea dinitramide [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(3): 453-458.
- [12] 高大元, 董海山, 李波涛, 等. 炸药热分解动力学研究及其应用[J]. 含能材料, 2006 年, 12 卷(增刊): 307-310.
GAO Da-yuan, DONG Hai-shan, LI Bo-tao, et al. Research and application of thermal decomposition kinetics for explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 12(Suppl.): 307-310.
- [13] 罗善国, 谭惠民, 张建国, 等. 环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚的热降解机理[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 79-88.
LUO Shan-guo, TAN Hui-min, ZHANG Jian-guo, et al. Thermooxidation mechanism of the co-polyether (EO/THF) [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 79-88.

Thermal Decomposition of HTPE/FOX-7 and HTPE/FOX-12 Mixed Systems

WANG Guo-qiang, LU Hong-lin, DANG Yong-zhan, WANG Han, KANG Bing

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

Abstract: The thermal decomposition behavior of hydroxyl-terminated polyether (HTPE) / 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) and HTPE/N-guanylurea-dinitramide (FOX-12) mixed systems under different heating rates (2.5 , 5.0 , 10.0 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and 20.0 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG) analysis. The thermal decomposition apparent activation energy of HTPE, HTPE/FOX-7 and HTPE/FOX-12 mixed system were calculated by Kissinger's and Ozawa's methods. Results show that the thermal decomposition apparent activation energy of HTPE by Kissinger's is 127.45 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Thermal decomposition of HTPE is a mass loss process. Apparent activation energy of HTPE/FOX-7 mixed system calculated by the two methods are 288.16 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and 270.85 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively, and 179.50 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and 170.35 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for HTPE/FOX-12 mixed system. Compared with FOX-7 and FOX-12, the apparent activation energy of mixed systems decrease by 17.1 - 34.5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and 78.8 - 87.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The main decomposition peak temperature for insensitive energetic components (FOX-7 and FOX-12) are decreased by HTPE with 14.4 $^{\circ}\text{C}$ and 17.4 $^{\circ}\text{C}$. The heat release during decomposition process for HTPE/FOX-7 mixed system increases 196.2 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ and decreases 275.2 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ for HTPE/FOX-12 mixed system.

Key words: hydroxyl-terminated polyether (HTPE) / 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7); HTPE/N-guanylurea-dinitramide (FOX-12); mixed system; thermal decomposition; apparent activation energy

CLC number: TJ55; TQ013.2

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.004