

文章编号: 1006-9941(2014)06-0774-006

HNF 的热分解动力学和热安全性

孙笑, 王娟, 周新利

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了解硝仿胍(HNF)的热分解动力学和热安全性,用真空安定性试验(VST)、差示扫描量热法(DSC)和热重法(TG)研究了 HNF 的热分解特性。根据 HNF 在升温速率为 5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹ 时的 DSC 曲线的峰温和 TG 曲线的分解深度(α), 分别用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算了 HNF 热分解反应的表现活化能(E_k 和 E_a) 和指前因子(A_k)、提出了描述 HNF 放热分解过程的动力学方程。计算了 HNF 热分解反应的热力学参数(活化自由能 ΔG^\ddagger , 活化焓 ΔH^\ddagger 和活化熵 ΔS^\ddagger) 和 HNF 的热安全性参数(自发热温度 T_{bpo} 和自加速分解温度 T_{SADT})。结果表明, HNF 的放气量为 0.41 mL · g⁻¹, 不超过 2 mL · g⁻¹ 的标准, 显示 HNF 有良好的热安定性。HNF 吸热熔融后的放热分解反应过程可分两个阶段。 $E_k = 257.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_k = 1.74 \times 10^{33} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 103.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 253.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 380.78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_{bpo} = 400.28 \text{ K}$ 和 $T_{SADT} = 395.10 \text{ K}$ 。放热分解反应的动力学方程可描述为: 对 $\alpha = 0.20 \sim 0.65$ 的第一阶段 $d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) = 5.14 \times 10^{21} \times (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}} \exp(-1.81 \times 10^4/T)$ 对 $\alpha = 0.65 \sim 0.80$ 的第二阶段 $d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) = 3.30 \times 10^{14} \times (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-1} \exp(-1.33 \times 10^4/T)$

关键词: 物理化学; 硝仿胍(HNF); 差示扫描量热法(DSC); 热重法(TG); 热分解动力学; 热安全性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.012

1 引言

硝仿胍(Hydrazinium nitroformate, HNF)为三硝基甲烷(硝仿, NF)与胍反应所生成的盐, 一般为橙黄色结晶, 属于单斜晶系^[1]。自 20 世纪 80 年代以来, HNF 作为火箭推进剂的氧化剂迅速发展^[2]。荷兰、美国、日本等近些年都报道了安全制备硝仿和 HNF 的生产新工艺, 荷兰还成功开发了小批量连续化生产高纯度、不同粒径 HNF 的新技术^[3]。另外, HNF 有比高氯酸铵(AP)更高的比冲与更低的热感度^[4], 被视为推进剂的重要组成部分。更重要的是, HNF 中不含氯元素^[4], 具有无烟, 对环境无污染等环境友好性能。

国内外学者对 HNF 热分解过程进行了大量的研究^[4-5], 其中 Williams 和 Brill^[5] 在 25 ~ 400 °C 温度范围内采用 T-Jump/FTIR 光谱法对 HNF 的燃烧过程进行了分析。在 125 °C 以下只观察到 HNF 的缓慢分解, 在燃烧的 HNF 表面有一层熔融层, 通过 IR 检测到

唯一的固体产物为硝酸铵; 在 125 ~ 260 °C 温度范围内, 在气相中可检测到 NF(气), 胍(气), N₂O, H₂O, NF, CO₂ 和硝仿铵(ANF)等气溶胶而未发现 NH₃(气)。

虽然 Klerk^[7] 曾通过 DSC 测试并利用 Kissinger^[6] 法计算了 HNF 的热分解活化能 E_k 和指前因子 A_k , 也由真空安定性实验评价过 HNF 的热安全性^[1], 但 HNF 的热分解动力学机理函数和其他热力学参数, 以及热安全参数的具体计算却鲜见报道。本研究用真空安定性试验(VST)、差示扫描量热法(DSC)和热重法(TG)研究 HNF 的热分解特性, 根据 HNF 在升温速率为 5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹ 时 DSC 曲线的峰温和 TG 曲线的分解深度, 分别用 Kissinger 法和 Ozawa 法^[8-9] 计算 HNF 的热分解表现活化能、指前因子、机理函数和动力学方程, 进而用 Zhang-Hu-Xie-Li^[10] 等方法计算热力学参数和热安全性参数, 包括活化自由能 ΔG^\ddagger 、活化焓 ΔH^\ddagger 、活化熵 ΔS^\ddagger , 自发热温度 T_{bpo} 和自加速分解温度 T_{SADT} , 为 HNF 在推进剂中的应用提供理论和实验依据。

2 实验部分

2.1 样品的制备

HNF 为项目组实验室自制样品, 其制备方法见文

收稿日期: 2013-12-31; 修回日期: 2014-04-02

作者简介: 孙笑(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事推进剂的研究。

e-mail: 150208232@163.com

通信联系人: 周新利(1973-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料的研究。e-mail: xinlizhou@aliyun.com

献[11]。HNF 为橙黄色针状晶体,纯度为 99.78%。

真空安定性试验(VST)需要将 HNF 样品经粉碎过 SSW1.4/0.71 的实验筛后制得试样。

2.2 仪器和实验条件

VST: 真空安定性实验装置 71L168。按照 GJB772A-1997 方法 501.1 的要求,用汞压力计法进行测试。

将 20g 样品在 53 °C 及 0.012MPa 条件下于真空干燥箱内抽真空 2 h。测试条件为: 加热温度 60 °C, 加热时间 48 h。

DSC: DSC823e 差示扫描量热仪,瑞士 METTLER TOLED 公司。样品质量为(0.5800±0.02) mg,升温区间为 30 ~ 200 °C,升温速率分别为 5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹,气氛为流动 N₂,流速为 30 mL · min⁻¹。

TG: TGA/SDTA851e 热分析仪,瑞士 METTLER TOLED 公司。样品质量为(0.6000±0.02) mg,升温区间为 30 ~ 200 °C,升温速率分别为 5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹,气氛为流动 N₂,流速为 30 mL · min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 HNF 的热分解特性

3.1.1 真空安定性试验(VST)结果

HNF 的热分解温度较低,根据文献[2]真空安定性试验选择的条件为: 样品质量约 5 g,加热温度 60 °C,加热时间 48 h。3 次平行实验结果见表 1。

表 1 由 VST 得到的 HNF 的试验结果

Table 1 Test results of HNF obtained by vacuum stability test(VST)

number	mass/g	V _{gas} /mL · (5g) ⁻¹	V _{gas} /mL · g ⁻¹
1	5.0028	2.083	0.42
2	5.0109	1.945	0.39
3	5.0014	2.059	0.41

根据 GJB772A-1997 方法 501.1 的标准,VST 条件下的气体放气量不超过 2 mL · g⁻¹时,则认为安定性合格。文献[12]综述了国内外的研究成果,给出的 HNF 的放气量为 2 ~ 10 mL · g⁻¹。而在与本文相同加热温度和加热时间的条件下,文献[2]给出用不同重结晶方法得到的 HNF 的放气量均小于 0.5 mL · g⁻¹。本研究中 HNF 的 VST 三次实验结果平均值为 0.41 mL · g⁻¹,表明 HNF 具有良好的热安定性。

3.1.2 差示扫描量热分析(DSC)结果

测定了 HNF 不同升温速率下(5,10,15,20 °C · min⁻¹)

的 DSC 曲线,见图 1。由图 1 获得 HNF 热分解的特征参数见表 2。

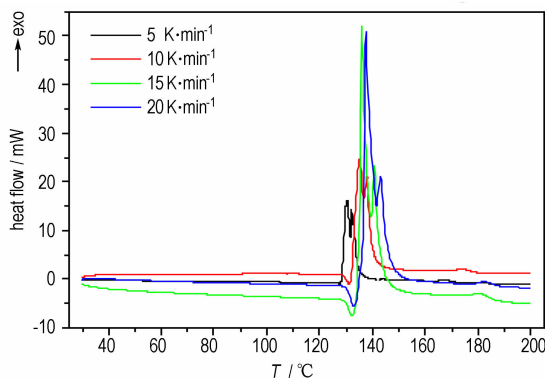


图 1 不同升温速率下 HNF 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of HNF at different heating rates

表 2 不同升温速率下 HNF 的 DSC 结果

Table 2 DSC results of HNF at different heating rates

β /°C · min ⁻¹	T _m /°C	T _e /°C	T _{p1} /°C	T _{p2} /°C	ΔH_d /J · g ⁻¹
5	127.58	129.00	130.45	132.05	1409.97
10	131.17	133.00	135.17	137.67	1305.52
15	132.25	135.50	135.75	140.75	1699.48
20	133.00	137.20	137.67	143.23	1280.64

Note: β is heating rate; T_m is melting point; T_e is extrapolated onset temperature; T_{p1} is the first temperature of exothermic peak; T_{p2} is the second temperature of exothermic peak; ΔH_d is decomposition enthalpy.

从图 1 可看出,随着升温速率的增加,DSC 曲线的放热峰向高温方向移动,且四条曲线峰形相似。在 HNF 的加热过程中(5,10,15,20 °C · min⁻¹),第一个吸热峰表明 HNF 在 127.58 ~ 133.00 °C 之间发生了熔化。从升温速率为 5 °C · min⁻¹ 的 DSC 曲线中未观察到明显的熔融峰(吸热峰),这可能是因为 HNF 熔融吸热过程被紧跟着的快速放热分解过程所掩盖。继续加热,HNF 出现了两个剧烈的放热峰,这表明 HNF 发生了快速分解反应,这与文献[13]的结果较吻合。

3.1.3 热重(TG)分析结果

HNF 在升温速率分别为 5,10,15,20 °C · min⁻¹ 时的 TG 曲线见图 2,升温速率为 5 °C · min⁻¹ 的 TG-DTG 曲线见图 3。

从图 2 可知,不同升温速率下 HNF 的 TG 曲线趋势相似,升温速率为 5,10,15,20 °C · min⁻¹ 的 HNF 分别于 130.33,142.33,147.25,151.33 °C 时分解完毕,其失重百分数随温度的升高而不再变化,表明未再有质量的损失。整理数据可得它们最后的质量损失分别为 99.33%,97.66%,99.99%,97.23%,几乎都接

近于100%。以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的TG-DTG为例,从图3可明显看出,HNF的热分解过程主要为两个阶段。第一阶段温度区间为 $30\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$,质量损失为66.76%;第二阶段温度区间为 $110\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,质量损失为32.57%。

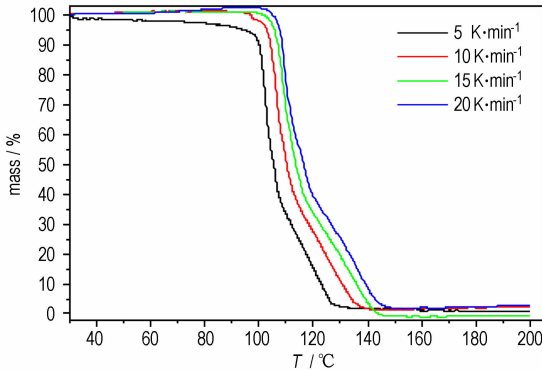


图2 不同升温速率下HNF的TG曲线

Fig. 2 TG curves of HNF at different heating rates

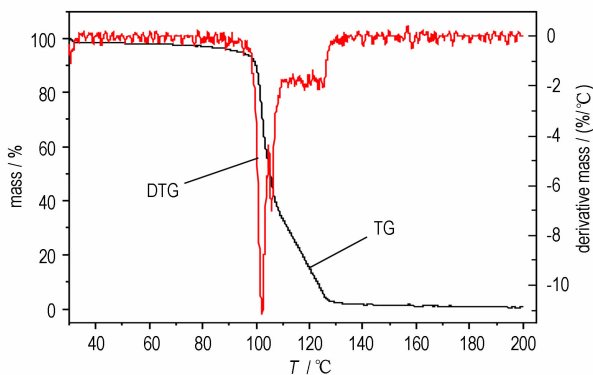


图3 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时HNF的TG-DTG曲线

Fig. 3 TG-DTG curve of HNF at $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

3.2 动力学参数计算

3.2.1 Kissinger 法

根据HNF在升温速率分别为 $5, 10, 15, 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时DSC曲线的峰温,用Kissinger公式^[6]通过线性回归求得热分解动力学参数。

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln \frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{RT_{pi}} \quad i=1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

式中, β_i 为试样升温速率, $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; T_{pi} 为DSC曲线上的第一个峰温,K; E_k 为表观活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; A_k 为指前因子, s^{-1} ; R 为理想气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由 $\ln \beta_i / T_{pi}^2 \sim 1/T_{pi}$ 的关系,经回归分析求 E_k 的值。用第一个峰温计算得到HNF的表观活化能 $E_k = 257.10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_k = 1.74 \times 10^{33}\text{ s}^{-1}$ 。

3.2.2 Ozawa 法^[8-9]

通过不同升温速率下的TG曲线用非等温法进行

热分解动力学研究时,常用的Ozawa公式为:

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE_a}{RF(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; α 为炸药反应深度; R 为理想气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; E_a 为表观活化能, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为温度,K; $F(\alpha)$ 为机理函数的积分形式。

如果选择相同的 α , $\lg \beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系,由直线的斜率计算活化能,并用来求解热分解的机理函数。

根据Doyle法^[8], (2)式可变换为:

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

对任何热分解机理函数, $\lg F(\alpha)$ 与 $1/T$ 呈线性关系。对某个假设的反应机理函数,若通过Doyle法求得的热分解活化能与Ozawa法求得的活化能接近,且线性相关系数好,则可由此获得最可几热分解反应机理函数。

本实验的升温速率分别为 $5, 10, 15, 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温的温度区间为 $30\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。从TG曲线对应的失重台阶来看,HNF热分解主要分为两个阶段,分别位于反应深度为 $0.2\sim 0.65$ 和 $0.65\sim 0.8$ 。对于热分解的第一阶段($\alpha = 0.2\sim 0.65$),根据HNF的热重曲线求出反应深度分别为 $0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65$ 时所对应的分解温度 T 。根据公式(2)和试验数据对 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 进行线性拟合,由直线斜率获得表观活化能 E_a ,计算结果见表3。

表3 由Ozawa法得到的HNF的热分解反应活化能($\alpha = 0.20\sim 0.65$)

Table 3 Activation energy of the thermal decomposition reaction in the α range of $0.20\sim 0.65$ of HNF obtained by Ozawa's method

α	$T/^{\circ}\text{C}$				E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$\beta = 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	
0.2	101.55	105.65	108.45	108.6	202.65
0.25	102.05	106.2	109.1	110.4	184.41
0.3	102.45	106.75	109.6	111.15	179.34
0.35	102.95	107.4	110.4	112.05	172.18
0.4	103.57	108.25	111.4	113.3	162.59
0.45	104.4	109.3	112.5	114.9	153.23
0.5	105.4	110.25	113.6	116.4	147.75
0.55	106.1	111.3	114.8	117.7	140.86
0.6	107.17	112.9	116.38	119.66	132.64
0.65	109.07	115.167	119.05	122.9	121.49
average					159.71

Note: α is depth of reaction; E_a is active energy.

对假设的炸药热分解反应机理函数的相应 $\lg F(\alpha)$ 与 $1/T$ 进行线性回归分析, 线性拟合结果表明: 对于 HNF 的热分解, HNF 在反应深度为 0.2 ~ 0.65 阶段的热分解属于随机成核和随后生长, An, JMA(2) 机理^[14], 此时求得的活化能与 (2) 式所得的活化能最为接近, 且相关系数好, 计算结果详见表 4。

用同样的方法 (Ozawa 法) 对第二个阶段 ($\alpha =$

0.65 ~ 0.8) 进行表观活化能的计算, 根据 HNF 的热重分析曲线求出反应深度分别为 0.65, 0.7, 0.75, 0.8 时所对应的分解温度 T , 计算结果见表 5。线性拟合结果表明, 对于 HNF 的热分解, HNF 在反应深度为 0.65 ~ 0.8 阶段的热分解属于随机成核和随后生长, $n=2$ 机理^[14], 此时求得的活化能与 (2) 式所得的活化能最为接近, 且相关系数好, 计算结果详见表 6。

表 4 $\lg F(\alpha)-1/T$ 的线性拟合结果 ($\alpha=0.20 \sim 0.65$)

Table 4 Liner fitting result of $\lg F(\alpha)-1/T$ in the α range of 0.20 ~ 0.65

$\beta/K \cdot \text{min}^{-1}$	doyle method			$E_a/kJ \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	$E_a/kJ \cdot \text{mol}^{-1}$
	intercept	slope	r^2			
5	28.66734	-10543.3565	0.98096	191.94	1.15×10^{22}	
10	23.01907	-8518.27495	0.98044	155.07	2.09×10^{27}	
15	21.00076	-7811.32667	0.98083	142.2	1.82×10^{20}	159.71
20	16.49473	-6107.57767	0.98939	111.19	9.55×10^{15}	
average				150.1	2.57×10^{21}	

Note: A is pre-exponential factor.

表 5 由 Ozawa 法得到的 HNF 的热分解反应活化能 ($\alpha=0.65 \sim 0.80$)

Table 5 Activation energy of the thermal decomposition reaction in the α range of 0.65 ~ 0.80 of HNF obtained by Ozawa's method

α	$T/^\circ\text{C}$				$E_a/kJ \cdot \text{mol}^{-1}$
	$\beta=5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	
0.65	109.07	115.167	119.05	122.9	121.49
0.7	111.85	118.33	122.4	126.6	115.97
0.75	114.583	121.5	126	130	112.1
0.8	117.42	124.43	129.45	133.15	110.55
average					115.03

表 6 $\lg F(\alpha)-1/T$ 线性拟合结果 ($\alpha=0.65 \sim 0.8$)

Table 6 Liner fitting results of $\lg F(\alpha)-1/T$ in the α range of 0.65 ~ 0.80

$\beta/K \cdot \text{min}^{-1}$	doyle method			$E_a/kJ \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}	$E_a/kJ \cdot \text{mol}^{-1}$
	intercept	slope	r^2			
5	17.4113	-6639.97414	0.99977	120.88	1.82×10^{16}	
10	15.89145	-6156.493	0.99902	112.08	1.2×10^{15}	
15	14.33468	-5606.24263	0.99968	102.06	5.5×10^{13}	115.03
20	14.69942	-5808.18498	0.99803	105.74	1.62×10^{14}	
average				110.19	6.6×10^{14}	

Note: β is heating rate; A is pre-exponential factor; E_a is activation energy.

线性回归的分析结果表明, HNF 在反应深度为 0.2 ~ 0.65 阶段的热分解属于随机成核和随机生长, An, JMA(2) 机理。反应机理的微分形式为 $f(\alpha) = 2(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$, 热分解动力学方程为:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) = 5.14 \times 10^{21} \times (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1.81 \times 10^4}{T}\right) \quad (4)$$

HNF 在反应深度为 0.65 ~ 0.8 阶段的热分解属

于随机成核和随机生长, $n=2$ 机理, 反应机理的微分形式为 $f(\alpha) = 1/2(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ 。热分解动力学方程为:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) = 3.30 \times 10^{14} \times (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-1} \exp\left(-\frac{1.33 \times 10^4}{T}\right) \quad (5)$$

3.3 热力学参数计算

根据文献[15], HNF 的热力学参数, 包括活化自

由能 ΔG^\ddagger , 活化焓 ΔH^\ddagger 和活化熵 ΔS^\ddagger 可按式(6)计算:

$$A_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) = \frac{k_B T_{po}}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT_{po}}\right) \quad (6)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT_{po} \quad (7)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{po} \Delta S^\ddagger \quad (8)$$

式中, A_k 为指前因子, s^{-1} ; E_k 为表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; T_{po} 为加热速率趋于零时的外推峰温, K; k_B 为 Boltzmann 常数, $1.3807 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$; h 为 plank 常数, $6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$ 。

计算 HNF 可得分解反应的活化自由能 $\Delta G^\ddagger = 103.37 kJ \cdot mol^{-1}$, 活化焓 $\Delta H^\ddagger = 253.82 kJ \cdot mol^{-1}$ 以及活化熵 $\Delta S^\ddagger = 380.78 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

3.4 热安全性参数计算

根据 GJB772A-1997 方法 505.1, 按下式线性回归计算加热速率趋于零时的外推峰温:

$$T_{pi} = T_{po} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad i=1, 2, 3, 4 \quad (9)$$

式中, β_i 为试样升温速率, $^\circ C \cdot min^{-1}$; T_{po} 为加热速率趋于零时 DSC 曲线上的外推峰温, K。

将峰温及加热速率代入(9)式中, 则求得, $T_{po} = 395.10 K$ 。

根据 GJB772A-1997 方法 505.1 中的 Zhang-Hu-Xie-Li 法及文献[10], 按下式计算自发火温度:

$$T_{bpo} = \frac{E_k - \sqrt{E_k^2 - 4E_k RT_{po}}}{2R} \quad (10)$$

式中, E_k 为用峰温计算得到的表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; R 如式(1); T_{po} 如式(9); T_{bpo} 为用 Zhang-Hu-Xie-Li 法处理的 E_k 和 T_{po} 值得到的试样的自发火温度, K。将 E_k 及 T_{po} 代入(10)式中, 计算可得 $T_{bpo} = 400.28 K$ 。

根据文献[16], 自加速分解温度可按式(11)计算:

$$T_{SADT} = T_{bpo} - \frac{RT_{bpo}^2}{E_k} \quad (11)$$

式中, T_{SADT} 为自加速分解温度, K; T_{bpo} , E_k 如式(10)。将 E_k 及 T_{bpo} 代入(11)式中, 计算可得 $T_{SADT} = 395.10 K$ 。

4 结论

(1) 通过真空安定性试验(VST), 测得 HNF 在 $60^\circ C$, 48h 条件下的放气量为 $0.41 mL/g$ 。符合安定性的标准, 表明 HNF 有较好的热安定性。

(2) 由非等温条件下的 TG-DTG 曲线可知, HNF 热分解有主要有两个阶段。其中, 第一个阶段属于随机成核和随后生长, An, JMA(2) 机理, 其机理函数为 $f(\alpha) = 2(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$; 第二个阶段属于随机

成核和随后生长, $n=2$ 机理, 反应机理的微分形式为 $f(\alpha) = 1/2(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ 。

(3) 由非等温 DSC 曲线通过 Kissinger 法和 Zhang-Hu-Xie-Li 法计算得到活化能 $E_k = 257.10 kJ \cdot mol^{-1}$, 指前因子 $A_k = 1.74 \times 10^{33} s^{-1}$, 自发火温度 $T_{bpo} = 400.28 K$, 自加速分解温度 $T_{SADT} = 395.10 K$ 以及活化自由能 $\Delta G^\ddagger = 103.37 kJ \cdot mol^{-1}$, 活化焓 $\Delta H^\ddagger = 253.82 kJ \cdot mol^{-1}$ 和活化熵 $\Delta S^\ddagger = 380.78 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Klerk W P C, Heijden A E D M, Veltmans W H M. Thermal analysis of the high-energetic material HNF[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64: 973-985.
- [2] SchÖyer H F R, Veltmans W H M, Louwers J, et al. Overview of the development of hydrazinium nitroformate[J]. *Journal of Production and Power*, 2002, 18(1): 131-137.
- [3] 李上文, 高凤起, 罗阳, 等. 国外含 AND 或 HNF 的高能复合推进剂[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 137-142.
LI Shang-wen, GAO Feng-qi, LUO Yang, et al. High energy composite propellant containing AND and HNF at abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(suppl.): 137-142.
- [4] Dragomir O E, Tummers M J, Veen E H, et al. Condensed phase decomposition and gas phase combustion of hydrazinium nitroformate[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156: 1810-1817.
- [5] Willams G K, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 67. hydrazinium nitroformate (HNF) rates and pathways under combustionlike conditions[J]. *Combustion and Flame*, 1995, 102(3): 418-426.
- [6] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29 (11): 1702-1706.
- [7] Klerk W P C, Popescu C, Heijden A E D M. Study on the decomposition kinetics of FOX-7 and HNF[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 72: 955-966.
- [8] 何志伟, 高大元, 刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物及其黏结炸药的热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(2): 32-35.
HE Zhi-wei, GAO Da-yuan, LIU Zu-liang. Thermal decomposition kinetics of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide and its formulation explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2009, 32(2): 32-35.
- [9] 马晓明, 李斌栋, 吕春绪, 等. 无氯 TATB 的合成及其热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 24-27.
MA Xiao-ming, LI Bin-dong, Lü Chun-xu, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of TATB without chloride[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2009, 32(6): 24-27.
- [10] 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]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244 (3): 171-176.
- [11] 汪慧英, 文亮, 杨红伟, 等. 硝仿肼的合成工艺与晶体结构[J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 43-46.
WANG Hui-ying, WEN Liang, YANG Hong-wei, et al. Synthesis technique and crystal structure of HNF[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2013, 36(6): 43-46.

- [12] 丁黎, 陆殿林. 硝仿胍及其推进剂的研究进展[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 35-38.
DING Li, LU Dian-lin. Advance in hydrazinium nitroformate (HNF) and HNF based propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2003, 26(3): 35-38.
- [13] Tummers M J, Heijden A E D M, Veen E H. Selection of burning rate modifiers for hydrazinium nitroformate[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159: 882-886.
- [14] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [15] 胡荣祖, 高红旭, 赵凤起, 等. 1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑-水合物和 2,2'-二甲基-5,5'-偶氮四唑的热安全性[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 126-131.
HU Rong-zu, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal safety of 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole and 2,2'-dimethyl-5,5'-azotetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 126-131.
- [16] 汤焱, 杨利, 乔小晶, 等. HMX 热分解动力学与热安全性研究[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 396-400.
TANG Zhan, YANG Li, QIAO Xiao-jing, et al. On thermal decomposition kinetics and thermal safety of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 396-400.

Thermal Decomposition Kinetics and Thermal Safety of HNF

SUN Xiao, WANG Juan, ZHOU Xin-li

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To understand the thermal decomposition kinetics and thermal safety of hydrazinium nitroformate (HNF), thermal decomposition characteristics of HNF were studied by vacuum stability test (VST), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). According to peak temperatures of DSC curves and conversion degrees (α) of TG curves at 5, 10, 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ and 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, the apparent activation energy (E_k and E_a) and pre-exponential factor (A_k) for thermal decomposition reaction of HNF were calculated by Kissinger's method and Ozawa's method, respectively. The kinetic equations describing the exothermic decomposition process of HNF were presented. Thermodynamic parameters (free energy of activation ΔG^{\ddagger} , enthalpy of activation ΔH^{\ddagger} and entropy of activation ΔS^{\ddagger}) for thermal decomposition reaction of HNF and thermal safety parameters (critical temperature of thermal explosion T_{bpo} and self-accelerating decomposition temperature T_{SADT}) for HNF were calculated. Results show that the volume of gas evolved for HNF is 0.41 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, which does not exceed the standard of 2 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, revealing that HNF has good thermal stability. The exothermic decomposition process of HNF after melting can be divided into two stages. $E_k = 257.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_k = 1.74 \times 10^{33} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^{\ddagger} = 103.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = 253.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger} = 380.78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_{\text{bpo}} = 400.28 \text{ K}$ and $T_{\text{SADT}} = 395.10 \text{ K}$. The kinetic equation of exothermic decomposition reaction may be described as: for the first stage in the α range of 0.20 ~ 0.65, $d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) = 5.14 \times 10^{21} \times (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{1.81 \times 10^4}{T})$, and for the second stage in the α range of 0.65 ~ 0.80, $d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) = 3.30 \times 10^{14} \times (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-1} \exp(-\frac{1.33 \times 10^4}{T})$.

Key words: physical chemistry; hydrazinium nitroformate (HNF); differential scanning calorimetry (DSC); thermogravimetry (TG); thermal decomposition kinetics; thermal safety

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.012