

文章编号: 1006-9941(2016)06-0555-05

## 端叠氮聚叠氮缩水甘油醚的热分解动力学

董军, 欧江阳, 朱林, 李彬

(泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646605)

**摘要:** 为了解端叠氮聚叠氮缩水甘油醚(GAPA)的热分解动力学和热安全性,采用差示扫描量热法(DSC)、热重法(TG)对GAPA进行了热分解特性研究。根据GAPA在升温速率为2,5,10,20 °C·min<sup>-1</sup>时放热峰温和分解深度,考察了GAPA热分解反应的表现活化能、指前因子和热分解动力学方程,计算出热力学参数和热安全性参数。结果表明,GAPA的热分解反应过程分为两个阶段,表现活化能 $E_k$ 为218.47 kJ·mol<sup>-1</sup>,指前因子 $A_k$ 为 $1.06 \times 10^{22}$  s<sup>-1</sup>,自发热温度 $T_{bpo}$ 为506.55 K,自加速分解温度 $T_{SADT}$ 为496.78 K,以及活化自由能( $\Delta G^\ddagger$ )、活化焓( $\Delta H^\ddagger$ )和活化熵( $\Delta S^\ddagger$ )分别为132.76 kJ·mol<sup>-1</sup>、214.34 kJ·mol<sup>-1</sup>和164.21 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。

**关键词:** 端叠氮聚叠氮缩水甘油醚(GAPA); 热分析; 热分解动力学; 机理函数; 热安全性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.007

## 1 引言

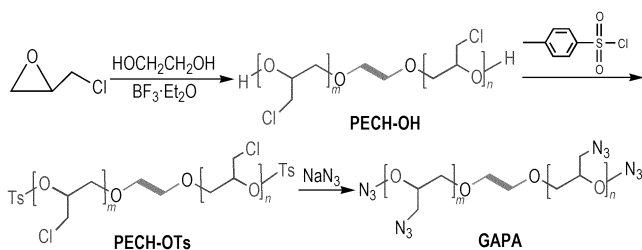
叠氮聚醚类含能增塑剂(GAPA)是含有烷基叠氮基团的端叠氮脂肪族聚醚含能增塑剂,因其具有生成热高、密度大、燃气无腐蚀性、氮含量高、改善能量释放特性等优点<sup>[1]</sup>,主要用于火箭推进剂、烟火剂和高聚物黏结炸药(PBX)中。为了更好地研究GAPA推进剂性能,需要对GAPA在温度升高时的热分解反应历程有一个较为清楚的认识,目前国内外应用多种方法进行了广泛的实验及理论计算研究<sup>[2-4]</sup>。王刚<sup>[5]</sup>等采用TG/DSC-IR-MS联用技术对GAPA及其增塑聚P(BAMO/AMMO)的热分解特性进行研究,GAPA、GAPA/P(BAMO/AMMO)的热分解主要经历两个阶段,即叠氮基团的分解和聚醚主链的分解,GAPA可以降低P(BAMO/AMMO)的分解温度,并且能提高体系表观分解热。徐若干<sup>[6]</sup>等合成了三臂型叠氮含能增塑剂GAPA,并采用DSC和TG对GAPA进行了热分解研究,表明GAPA是一种性能优良的齐聚物含能增塑剂。但是有关GAPA的热分解动力学过程尚未见报道。为此,本研究采用TG-DSC联用技术对GAPA热分解规律进行了研究,并在此基础上研究了GAPA热分解特性、机理函数、动力学方程、热力学参

数和热安定性参数,为深入研究GAPA推进剂热安定性和高温下燃烧性能奠定了基础。

## 2 实验部分

## 2.1 样品的制备

GAPA为实验室自制样品,其制备方法如图1所示。采用三步合成法,以乙二醇为起始剂,三氟化硼为催化剂,环氧氯丙烷为单体进行聚合反应,合成出高分子聚合物(PECH-OH),经磺酸酯化、叠氮化后合成出端叠氮聚叠氮缩水甘油醚(GAPA)<sup>[7]</sup>。GAPA为淡黄色粘性液体,数均分子量810(GPC),羟值2.95 mgKOH·g<sup>-1</sup>,纯度97.8%,密度1.27 g·cm<sup>-3</sup>,水分0.04%。元素分析(C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>N<sub>24</sub>O<sub>2</sub>,%) : 理论值(实测值)C 34.33(35.06),H 4.8(4.89),N 41.79(46.15)。



Scheme 1 Synthetic route of GAPA<sup>[7]</sup>

## 2.2 仪器和实验条件

差示扫描量热(DSC)分析: DSC 200 F3型差示扫描量热仪,德国耐驰公司。样品质量为0.5~1.0 mg,

收稿日期: 2015-07-23; 修回日期: 2015-08-25

基金项目: 青年科技创新基金项目(QKCZ-2014-255-01)

作者简介: 董军(1984-),男,工程师,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: 251495822@qq.com

升温区间为 $-70 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 升温速率分别为 $2, 5, 10, 20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 动态氮气气氛, 流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 试样皿为铝盘。

热重(TG)分析: TG 209 F3 型热重分析仪, 德国耐驰公司。样品质量为 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg}$ , 升温区间为 $30 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为 $2, 5, 10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 动态氮气气氛, 试样皿为铝盘。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 GAPA 热分解特性

##### 3.1.1 DSC 分析结果

GAPA 在不同升温速率下( $2, 5, 10, 20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )的 DSC 曲线如图 1 所示。由图 1 获得 GAPA 热分解的特征参数见表 1。

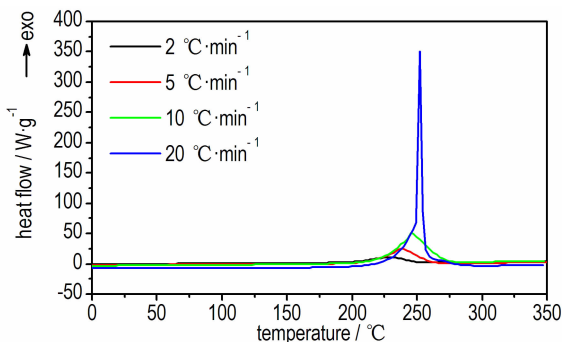


图 1 不同升温速率下 GAPA 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of GAPA at different heating rates

表 1 不同升温速率下 GAPA 的 DSC 结果

Table 1 DSC results of GAPA at different heating rates

$\beta$ / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_s$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_p$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_e$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_g$ / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_d$ / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
2	173.87	229.90	257.90	-61.34	8599
5	184.73	237.23	269.72	-60.06	8336
10	192.61	245.10	282.60	-59.90	8229
20	211.78	251.78	286.78	-40.72	5832

Note:  $\beta$  is heating rate;  $T_s$  is start decomposition temperature;  $T_p$  is exothermic peak temperature;  $T_e$  is end decomposition temperature;  $T_g$  is glass transition temperature;  $\Delta H_d$  is decomposition enthalpy.

从图 1 可以看出, GAPA 的 DSC 曲线均为单峰, 当升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时整个放热过程发生在 $207.6 \sim 276.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。随着升温速率的增加, DSC 曲线的放热峰向高温方向移动, 放热峰温和放热量逐渐增大, 当升温速率为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 DSC 曲线峰温最大, 峰形最尖, 放热速率最快, 这可能是因为 GAPA 放热速率随着升温速率的增大而增大。

##### 3.1.2 TG 分析结果

GAPA 在升温速率分别为 $2, 5, 10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 TG 曲线见图 2, 升温速率为 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 TG-DTG 曲线见图 3。

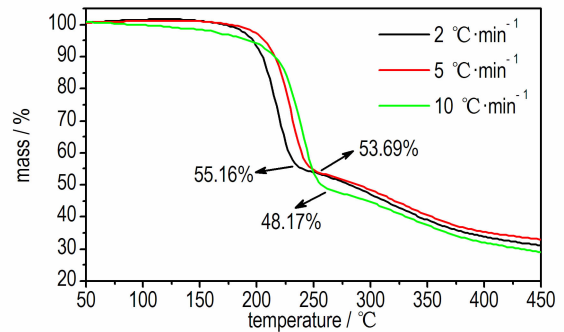


图 2 不同升温速率下 GAPA 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of GAPA at different heating rates

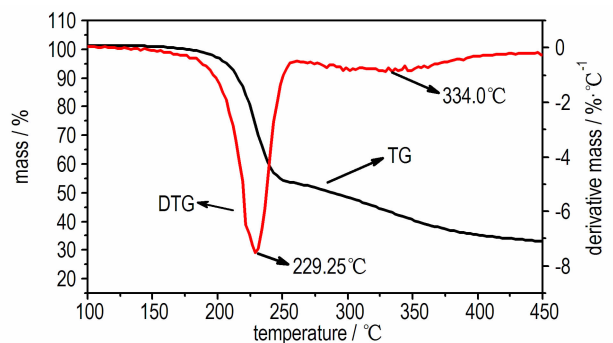


图 3  $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 GAPA 的 TG-DTG 曲线

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

从图 2 和图 3 可知, 不同升温速率下 GAPA 的 TG 曲线趋势相似, GAPA 加热到约 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 才有较明显的质量损失, GAPA 的热分解过程包括两个阶段。第一阶段为放热分解阶段, 温度区间为 $188 \sim 248 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 质量损失为 $44.8\% \sim 51.8\%$ , DTG 峰温为 $229.25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 该阶段为叠氨基团的热分解所致<sup>[7]</sup>, 这与 GAPA 的氮含量 $46.15\%$ 结果一致; 第二阶段为 GAPA 骨架裂解阶段, 温度区间为 $248 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 质量损失为 $25\%$ , DTG 峰温为 $334.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 该阶段为碳、氢等的分解, 没有明显的放热效应; 当温度加热到 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 失重百分数随温度的升高而不再变化, 未再有质量损失。

#### 3.2 动力学参数计算

##### 3.2.1 Kissinger 法

根据 GAPA 在升温速率 $2, 5, 10, 20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时 DSC 曲线的峰温, 用 Kissinger 法<sup>[8]</sup>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,  $\beta_i$  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,  $\text{s}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由  $\ln \beta_i / T_{pi}^2 - 1/T_{pi}$  的关系, 经回归分析求得 GAPA 的表观活化能  $E_k = 218.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A_k = 1.06 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$ , 其中线性回归相关性为 0.99791, 标准偏差为 0.07491。

### 3.2.2 Ozawa 法

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<sup>[9]</sup>为:

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

式中,  $\beta$  为试样升温速率,  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $A$  为指前因子,  $\text{s}^{-1}$ ;  $E_a$  为表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为温度, K;  $\alpha$  为反应深度;  $F(\alpha)$  为机理函数的积分形式。由  $\ln \beta_i - 1/T_{pi}$  的关系, 经回归分析求得 GAPA 的表观活化能  $E_o = 215.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其中线性回归相关性为 0.99807, 标准偏差为 0.03246。

如果选择相同的  $\alpha$ ,  $\lg \beta$  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<sup>[9]</sup>, (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,

表 3  $\lg F(\alpha)$  与  $1/T$  线性拟合结果 ( $\alpha = 0.10 \sim 0.45$ )

Table 3 Liner fitting result of  $\lg F(\alpha) - 1/T$  in the range of 0.10 ~ 0.45

$\beta$ / $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	doyle method			$E_a$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A$ / $\text{s}^{-1}$	$E_a$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	intercept	slope	$r^2$			
2	18.9775	-10069.5539	0.9389	183.31	$1.78 \times 10^{17}$	193.09
5	19.4147	-10521.3642	0.9374	191.54	$1.16 \times 10^{18}$	
10	20.3164	-11052.4620	0.9978	201.20	$1.77 \times 10^{19}$	
average				192.01	$2.95 \times 10^{19}$	

对 30 种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 GAPA 的热分解, 在反应深度为 0.10 ~ 0.45 阶段的热分解属于随机成核和随后生长, 属于第 2 号函数, 其积分形式为  $F(\alpha) = \alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$ , 反应机理的微分形式为  $f(\alpha) = -[\ln(1-\alpha)]^{-1}$ , 表观活化能  $E_a$  为  $192.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $A$  为  $2.95 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ , 热分

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。

本实验的升温速率为 2, 5, 10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温的温度区间为 30 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$ 。从 TG 曲线对应的失重台阶来看, GAPA 热分解主要分为两个阶段, 分别位于反应深度为 0.10 ~ 0.45 和 0.45 ~ 0.75。对于热分解的第一阶段 (0.10 ~ 0.45), 根据 GAPA 的热重曲线求出反应深度分别为 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45 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 2, 线性拟合结果见表 3。

表 2 由 Ozawa 法得到的 GAPA 热分解反应活化能 ( $\alpha = 0.10 \sim 0.45$ )

Table 2 Activation energy of the thermal decomposition reaction in the range of 0.10 ~ 0.45 of GAPA obtained by Ozawa's method

$\alpha$	$T / ^{\circ}\text{C}$			$E_a$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$\beta = 2 \text{ } ^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 5 \text{ } ^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ } ^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	
0.10	205.59	216.77	215.63	209.18
0.15	209.63	221.86	224.81	183.68
0.20	213.61	224.38	229.98	186.47
0.25	217.76	228.01	233.0	202.22
0.30	219.56	231.61	237.81	171.76
0.35	223.49	235.05	241.39	178.59
0.40	227.44	238.60	244.72	187.7
0.45	239.47	250.83	248.02	225.16
average				193.09

解动力学方程为:

$$\begin{aligned} d\alpha/dt &= kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \\ &= -2.95 \times 10^{19} [\ln(1-\alpha)]^{-1} \exp\left(-\frac{2.31 \times 10^4}{T}\right) \quad (4) \end{aligned}$$

同理, 采用 Ozawa 法对第二个阶段 ( $\alpha = 0.50 \sim 0.65$ ) 进行表观活化能的计算, 根据 GAPA 的热重分析曲线求出反应深度分别为 0.50, 0.55, 0.60, 0.65

时所对应的分解温度, 计算结果见表 4, 线性拟合结果见表 5。

表 4 由 Ozawa 法得到的 GAPA 热分解反应活化能 ( $\alpha=0.50 \sim 0.65$ )

Table 4 Activation energy of the thermal decomposition reaction in the range of 0.50–0.65 of GAPA obtained by Ozawa's method

$\alpha$	$T / ^\circ\text{C}$			$E_a$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	$\beta=2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta=10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	
0.50	281.60	288.98	256.96	77.56
0.55	311.61	321.53	295.37	91.31
0.60	341.63	354.08	331.87	90.33
0.65	385.64	404.13	368.19	66.09
average				81.33

表 5  $\lg F(\alpha)$  与  $1/T$  线性拟合结果 ( $\alpha=0.50 \sim 0.65$ )

Table 5 Liner fitting result of  $\lg F(\alpha)-1/T$  in the range of 0.50 ~0.65

$\beta$ /K·min <sup>-1</sup>	doyle method				$E_a$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$E_a$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	intercept	slope	$r^2$	$E_a$ /kJ·mol <sup>-1</sup>		
2	3.97792	-2554.56547	0.99828	46.50	$3.85 \times 10^{12}$	81.33
5	3.65407	-2405.48525	0.99774	43.79	$6.22 \times 10^{12}$	
10	3.49702	-2199.48284	0.99814	40.04	$1.61 \times 10^{13}$	
average				43.44	$8.72 \times 10^{12}$	

GAPA 在  $T_{p0}$  时热力学参数反应的活化熵 ( $\Delta S^\ddagger$ )、活化焓 ( $\Delta H^\ddagger$ ) 和活化自由能 ( $\Delta G^\ddagger$ ) 由式 6、7、8 求得<sup>[9]</sup>。

$$A_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) = \frac{k_B T_{p0}}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT_{p0}}\right) \quad (6)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT_{p0} \quad (7)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0} \Delta S^\ddagger \quad (8)$$

式中,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $h$  为 Planck 常数,  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A_k$  为指前因子,  $1.06 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$ ;  $E_k$  为表观活化能,  $218.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

计算 GAPA 可得分解反应的活化自由能  $\Delta G^\ddagger = 132.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 活化焓  $\Delta H^\ddagger = 214.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  以及活化熵  $\Delta S^\ddagger = 164.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

### 3.4 热安全性参数计算

根据 GJB772A-1997 方法 505.1 中的 Zhang-Hu-Xie-Li 法<sup>[10]</sup>, 按下式计算自发火温度:

$$T_{bpo} = \frac{E_k - \sqrt{E_k^2 - 4E_k RT_{p0}}}{2R} \quad (9)$$

式中,  $E_k$  为表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,

线性拟合结果表明, 在反应深度为 0.50 ~0.65 阶段的热分解属于随机成核和随后生长,  $n=4$  机理, 属于第 13 号函数, 其积分形式为  $F(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$ , 反应机理的微分形式为  $f(\alpha) = (1/4)(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-3}$ , 表观活化能  $E_a$  为  $43.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $A$  为  $8.72 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , 热分解动力学方程为:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) = 2.18 \times 10^{12} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-3} \exp\left(-\frac{5.22 \times 10^3}{T}\right) \quad (5)$$

### 3.3 热力学参数计算

根据表 1 中的  $\beta$  和  $T_p$  值由 (式 6)  $T_{pi} = T_{p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3$  计算出在升温速率  $\beta$  趋于零时 DSC 曲线上的外推峰温  $T_{p0}$  为  $223.65\text{ }^\circ\text{C}$ 。

$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T_{p0}$  为加热速率趋于零时的外推峰温, K;  $T_{bpo}$  为 Zhang-Hu-Xie-Li 法处理得到的自发火温度, K。将  $E_k$  和  $T_{bpo}$  代入 (10) 式中, 计算得到  $T_{bpo} = 506.55 \text{ K}$ 。

根据文献[11], 自加速分解温度可按式计算:

$$T_{SADT} = T_{bpo} - \frac{RT_{bpo}^2}{E_k} \quad (10)$$

式中,  $T_{SADT}$  为自加速分解温度, K;  $T_{bpo}$ ,  $E_k$  如式 (9)。将  $E_k$  及  $T_{bpo}$  代入 (10) 式中, 计算可得  $T_{SADT} = 496.78 \text{ K}$ 。

## 4 结论

(1) GAPA 热分解经历两个阶段, 第一阶段为叠氮基团热分解阶段, 温度区间为  $188 \sim 248\text{ }^\circ\text{C}$ , 质量损失为  $44.8\% \sim 51.8\%$ , DTG 峰温为  $229.25\text{ }^\circ\text{C}$ ; 第二阶段为骨架裂解阶段, 温度区间为  $248 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ , 质量损失为  $25\%$ , DTG 峰温为  $334.0\text{ }^\circ\text{C}$ , 没有明显的放热效应。

(2) GAPA 热分解第一阶段属于随机成核和随后生长, 反应机理函数为  $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$ , 热分解动力学方程为:  $d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) = -2.95 \times$

$10^{19} [\ln(1-\alpha)]^{-1} \exp(-\frac{2.31 \times 10^4}{T})$ ; 第二阶段属于随机成核和随后生长,  $n=4$  机理, 反应机理函数为  $f(\alpha) = (1/4)(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-3}$ , 热分解动力学方程为:

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) = 2.18 \times 10^{12} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-3} \exp(-\frac{5.22 \times 10^3}{T})。$$

(3) 由非等温 DSC 曲线通过 Kissinger 法计算得到动力学参数, 其中活化能  $E_k$  为  $218.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $A_k$  为  $1.06 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$ 。

(4) 由 Zhang-Hu-Xie-Li 法计算出 GAPA 热力学参数, 其中自发火温度  $T_{bpo}$  为  $506.55 \text{ K}$ , 自加速分解温度  $T_{SADT}$  为  $496.78 \text{ K}$ , 以及活化自由能 ( $\Delta G^\ddagger$ )、活化焓 ( $\Delta H^\ddagger$ ) 和活化熵 ( $\Delta S^\ddagger$ ) 分别为  $132.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $214.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $164.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 王平, 郁卫飞, 刘春. 支化聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯的制备[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 395-397.  
WANG Ping, YU Wei-fei, LIU Chun. Preparation of branched glycidyl azide polymer nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 395-397.
- [2] Farber M, Harris S P, Srivastava R D. Mass spectrometric kinetic studies on several azido polymers[J]. *Combustion Flame*, 1984, 55(84): 203-211.
- [3] Haas Y, Ben Eliahu Y, Welner S. Welner infrared laser induced decomposition of GAP[J]. *Combustion Flame*, 1994, 96(3): 201-211.
- [4] Tang C J, Lee Y J, Litzinger T A. Simultaneous temperature and species measurements of the glycidyl azide polymer (GAP) propellant during laser induced decomposition [J]. *Combustion Flame*, 1999, 117: 244-256.
- [5] 王刚, 葛震, 李霄羽, 等. GAPA 及 GAPA/P(BAMO/AMMO) 含能热塑性弹性体的热性能[J]. 中国科学: 化学, 2015, 45(7): 719-724.  
WANG Gang, GE Zhen, LI Xiao-yu, et al. The thermal property of GAPA and GAPA/P (BAMO/AMMO) [J]. *Science China Chemistry*, 2015, 45(7): 719-724.
- [6] 徐若干, 姬月萍, 丁峰, 等. 三臂型叠氮含能增塑剂 GAPA 的合成与性能[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 681-684.  
XURuo-qian, JI Yue-ping, DING Feng, et al. Synthesis and Properties of Tri-arms glycidyl azide polymer azide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 681-684.
- [7] 王晓, 罗运军, 柴春鹏. 端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚的合成与热性能[J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 57-60.  
WANG Xiao, LUO Yun-jun, CHAI Chun-peng. Synthesis and thermal Property of azido-terminated glycidyl azide polymer [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 2010, 33(6): 57-60.
- [8] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [9] 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.
- [10] 胡荣祖, 史启祯. 热分解动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 127-131.  
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2001: 127-131.
- [11] 汤焜, 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 Kinetic Study of Azido-terminated Glycidyl Azide-polymer

DONG Jun, OU Jiang-yang, ZHU Lin, LI Bin

(Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646605, China)

**Abstract:** To understand the thermal decomposition kinetics and thermal safety property of azido-terminated glycidyl azide polymer (GAPA), its thermal decomposition characteristics was investigated through differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetry (TG). The apparent activation energy, pre-exponential factor and thermal decomposition kinetic equation were studied based on the DSC curve peak temperatures and the TG curve decomposition degrees at heating rates of  $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  and  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Its kinetic parameters thermodynamic and thermal safety parameters were calculated. The study indicates that there are two stages in the GAPA thermal decomposition reaction with the apparent activation energy  $E_k = 218.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , pre-exponential factor  $A_k = 1.06 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$ , self-ignition temperature  $T_{bpo} = 506.55 \text{ K}$ , self-accelerated decomposition temperature  $T_{SADT} = 496.78 \text{ K}$ , free energy of activation  $\Delta G^\ddagger = 132.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , enthalpy of activation  $\Delta H^\ddagger = 214.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and entropy of activation  $\Delta S^\ddagger = 164.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Key words:** azido-terminated glycidyl azide-polymer (GAPA); thermal analysis; thermal decomposition kinetics; mechanism function; thermal safety

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.007