

文章编号:1006-9941(2022)02-0171-07

# 甲基胂热分解的动力学特性及热安全性

徐飞扬,吴星亮,王旭,罗一民,马腾,刘大斌,徐森

(南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为了评估甲基胂液体推进剂在生产、贮存、运输以及使用过程中的热安全,借助差示扫描量热法(DSC)研究了甲基胂的热分解特性和热安全性,分别计算了甲基胂的动力学、热力学和热安全性参数,并获得了半径为1 m的球形甲基胂液体推进剂在不同超临界环境温度下的热爆炸延滞期,基于等转化率法使用AKTS软件进一步计算得到了甲基胂的绝热诱导期以及自加速分解温度。结果表明:甲基胂的热分解过程只有一个较强的放热峰,采用Kissinger法和Ozawa法计算得到甲基胂的活化能值分别为 $159.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $158.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,自加速分解温度为 $451.53 \text{ K}$ ,热爆炸临界温度为 $469.55 \text{ K}$ ,热力学参数活化熵( $\Delta S^\ddagger$ )、活化焓( $\Delta H^\ddagger$ )和吉布斯活化自由能( $\Delta G^\ddagger$ )分别为 $73.93 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $155.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $121.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;使用AKTS软件计算得到8、24 h和168 h绝热诱导期对应的温度分别为 $429.55$ 、 $424.05 \text{ K}$ 和 $414.95 \text{ K}$ ;包装质量分别为5、25、50 kg和100 kg时,甲基胂的自加速分解温度依次为 $415.15$ 、 $414.15$ 、 $413.15 \text{ K}$ 和 $412.15 \text{ K}$ 。研究结果为评价甲基胂在生产、储运和使用过程中的热安全性提供了必要的理论基础。

**关键词:** 甲基胂;热分解特性;动力学参数;热力学参数;绝热诱导期;自加速分解温度

**中图分类号:** TJ04; O69

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021103

## 1 引言

甲基胂(MMH)因冰点低、热稳定性好和燃烧过程稳定等优点被广泛应用于多种火箭、卫星和武器系统中,是可贮存胂类液体火箭推进剂燃料之一<sup>[1-4]</sup>。甲基胂作为一种强还原剂,同时还是医药、化工、生物和农药等领域内一种使用广泛的重要中间体<sup>[5-7]</sup>。液体推进剂是运载火箭和空间飞行器等推进系统的主要动力源和危险源,热安全性是液体推进剂生产、使用、运输和储存等诸方面的重要安全指标之一。密闭体系下的甲基胂在高温环境下容易发生剧烈分解,产生大量的气体和热量,从而导致密闭环境中的温度和压力急

剧升高,容易引发爆炸事故,另一方面,火箭、飞行器在穿过大气层后,处于空间环境下的推进剂会受到强烈的辐射影响,动力系统内的推进剂处于严酷的热环境中,有导致燃烧和爆炸事故的风险,因此,研究甲基胂的热分解行为十分有必要。含能材料安全一直是人们关注的焦点<sup>[8-11]</sup>,国内外学者在液态含能物质热分解领域开展了大量的研究工作。Wei<sup>[12]</sup>运用量热法对硝酸羟胺(质量24%)/水的热分解危害进行了评价,Mur等<sup>[13]</sup>用差示扫描量热法对油包水乳液中水滴的蒸发温度进行了系统的实验分析,并根据水滴尺寸获得了几种不同油包水乳液最可能的蒸发温度;Jiang<sup>[14]</sup>等研究了几种离子液体对有机过氧化物过氧苯甲酸叔丁酯(TBPB)热分解过程的影响;孙占辉等<sup>[15]</sup>利用C80微量量热仪测定了纯硝酸铵、混有盐酸的硝酸铵在热分解过程中的反应和放热特性;Hoyani等<sup>[16]</sup>研究了HAN在制备中的热稳定性;Askey<sup>[17]</sup>运用紫外线吸收法分析了无水胂的热分解特性。

目前关于甲基胂液体推进剂的热安全性参数的研究鲜有报道,为此,本研究采用差示扫描量热法(DSC)研究了甲基胂的热分解特性,分别计算了甲基胂的动

收稿日期:2021-04-21;修回日期:2021-05-16

网络出版日期:2021-09-15

基金项目:装备预研国防科技重点实验室基金项目(6142603200509,6142603180408)

作者简介:徐飞扬(1992-),博士生,主要从事液体推进剂安全性方面研究。e-mail:2443634307@qq.com

通信联系人:徐森(1981-),副教授,主要从事爆炸力学,含能材料爆轰、危险性分级方面的研究。e-mail:xusen@njust.edu.cn

引用本文:徐飞扬,吴星亮,王旭,等.甲基胂热分解的动力学特性及热安全性[J].含能材料,2022,30(2):171-177.

XU Fei-yang, WU Xing-liang, WANG Xu, et al. Kinetic Characteristics of Thermal Decomposition and Thermal Safety for Methylhydrazine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(2):171-177.

力学参数、热力学参数以及热爆炸等特征参数,探讨了甲基胂的热行为,基于等转化率法,通过AKTS软件进一步推导甲基胂的绝热诱导期,对不同质量包装条件下甲基胂的自加速分解温度进行预测,为评价甲基胂在生产、贮存、运输以及使用过程中的热安全性提供必要的理论指导。

## 2 实验

### 2.1 试验样品

甲基胂化学式为 $\text{CH}_6\text{N}_2$ ,是具有类似氨臭味的无色透明液体,吸湿性较强,甲基胂属于极性物质,能够溶于水 and 低级醇。试验用甲基胂推进剂由北京航天试验技术研究所提供,纯度 $\geq 98.6\%$ 。

### 2.2 仪器及实验条件

DSC,瑞士Mettler Toledo生产的DSC1热流型差式扫描量热仪。样品量为 $(1.2 \pm 0.1)$  mg,升温速率分别为 $1, 2, 8, 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,升温区间为 $30 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,气氛为流动 $99.99\%$ 的 $\text{N}_2$ ,流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。甲基胂与不锈钢一级相容,不锈钢对甲基胂既无反应活性,也无催化活性<sup>[1]</sup>,因此采用不锈钢坩埚研究甲基胂的热行为,考虑到试验过程中甲基胂液体推进剂可能会发生相变,且甲基胂具有腐蚀性,为了防止试验过程中蒸发的气体“逸散”,同时保护DSC传感器不受腐蚀,因此,试验样品选择在密闭环境中测试。将样品置于坩埚内后,拧紧螺纹,试验结束后坩埚仍然处于密闭状态,证明密闭性条件良好。

## 3 结果与讨论

### 3.1 热分解行为分析与讨论

图1为升温速率 $1, 2, 8, 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时甲基胂的DSC曲线,表1是基于DSC曲线不同加热速率下试样的放热分解特征参数。由图1和表1可知,升温速率为 $1, 2, 8, 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,样品的外推起始分解温度为 $459.70 \sim 475.28 \text{ K}$ ,放热峰值温度区间为 $465.46 \sim 491.97 \text{ K}$ 。可以看出,升温速率越快,样品放热峰的峰值( $T_p$ )就越高,这是由甲基胂的热分析过程中的热滞后现象所导致,升温速率增加,样品与环境之间的热交换过程缩短,导致分解温度升高。甲基胂热分解过程只有一个较强的放热峰,分析认为,甲基胂沸点较低<sup>[1]</sup>(约 $87.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ),DSC曲线中没有出现吸热峰的主要原因是锈钢坩埚壁厚相对较厚且导热性良好,液体蒸发时,仪器未能检测到吸热现象。

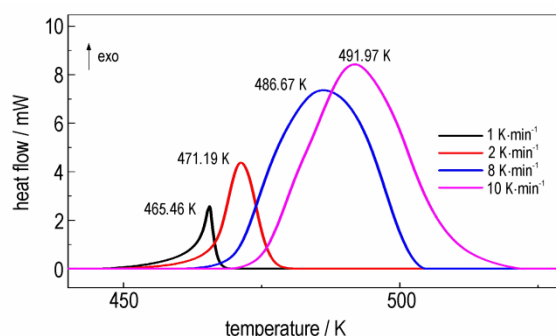


图1 甲基胂的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of MMH at four different heating rates

表1 不同升温速率下甲基胂放热分解阶段的热特征参数

Table 1 Thermal characteristic parameters of the exothermic decomposition stage-determined from DSC curves at various heating rates

sample	$\beta$ / $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_0$ / $\text{K}$	$T_e$ / $\text{K}$	$T_p$ / $\text{K}$	$T_{\text{end}}$ / $\text{K}$	$\Delta H_d$ / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
MMH	1	445.47	459.70	465.46	468.07	901.22
	2	448.86	464.38	471.19	476.34	917.72
	8	460.36	469.65	486.67	498.41	1120.34
	10	469.03	475.28	491.97	508.87	1080.83

Note:  $\beta$  is heating rate;  $T_0$  is onset temperature;  $T_e$  is extrapolated onset temperature;  $T_p$  is exothermic peak temperature;  $T_{\text{end}}$  is reaction termination temperature.

### 3.2 热分解动力学计算

采用Kissinger法(式(1))<sup>[18]</sup>和Ozawa法(式(2))<sup>[19]</sup>求解试样的表观活化能( $E$ )和指前因子( $A$ ):

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{pi}} \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

$$\lg\beta_i = \lg\frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT_{pi}} \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (2)$$

式中, $\beta_i$ 为线性升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $T_{pi}$ 为DSC曲线上的第一个热分解峰温, $\text{K}$ ;  $E$ 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$ 为指前因子, $\text{s}^{-1}$ ;  $R$ 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\alpha$ 为转化率, $\%$ ;  $G(\alpha)$ 为反应机理函数。

求解出不同升温速率下由DSC曲线放热峰峰温( $T_p$ )得到的动力学参数,如表2所示。 $E_k$ 为在不同 $T_p$ 下由Kissinger计算得到的表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_o$ 为在不同 $T_p$ 下由Ozawa方程计算得到的表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从表2可以看出,由Kissinger计算得到的表观活化能 $E_k$ 和Ozawa计算得到的表观活化能 $E_o$ ,二者相差很小,可以认为在本试验条件下研究物质的热分解机理是可靠的,且线性相关系数均接近1,表明计算结果可信。

表 2 基于 DSC 曲线不同升温速率下试样放热分解反应的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters from the exothermic decomposition reaction for MMH at various heating rates based on DSC curves

sample	$E_K$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	lg( $A_K/s^{-1}$ )	$r_K$	$E_O$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$r_O$
MMH	159.13	16.84	0.991	158.89	0.992

Note:  $\beta$ , heating rate;  $E$ , apparent activation energy;  $A$ , pre-exponential constant;  $r$ , linear correlation coefficient; subscript K and O data obtained by Kissinger's method and Flynn Wall Ozawa's method from  $T_p$ .

### 3.3 热力学参数计算

按(3)式线性回归计算 $\beta \rightarrow 0$ 的初始分解温度  $T_0$ 、外推起始分解温度  $T_{e0}$  和外推峰温  $T_{p0}$ <sup>[20]</sup>:

$$T_{0/e/p} = T_{00/e0/p0} + b\beta_i + c\beta_i^2 + d\beta_i^3 \quad (3)$$

式中,  $b, c, d$  是系数;  $\beta_i$  为加热速率, K·min<sup>-1</sup>;  $T_0$  为 DSC 曲线上的初始分解温度, K;  $T_e$  为 DSC 曲线上的外推起始分解温度, K;  $T_p$  为峰值温度, K;  $T_{00}$  为  $\beta \rightarrow 0$  时的初始分解峰温, K;  $T_{e0}$  为  $\beta \rightarrow 0$  时的外推起始分解峰温, K (其值视为自加速分解温度, 即  $T_{SADT}$ );  $T_{p0}$  为当  $\beta \rightarrow 0$  时对应的外推热分解峰温度, K。

含能材料的热力学参数主要包括活化熵 ( $\Delta S^*$ )、活化焓 ( $\Delta H^*$ ) 和吉布斯活化自由能 ( $\Delta G^*$ ), 它们是预测含能材料化学和物理特性的重要参数<sup>[21-22]</sup>。可按(4)~(6)式计算:

$$A = \left( k_B T / h \right) \left( e^{\Delta S^* / R} \right) \quad (4)$$

$$\Delta H^* = E - RT \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (6)$$

式中,  $T = T_{p0}$  为加热速率  $\beta \rightarrow 0$  时 DSC 曲线上的外推峰温, K;  $E = E_K$ , J·mol<sup>-1</sup>;  $A = A_K$ , s<sup>-1</sup>;  $R$  为摩尔气体常数, 8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>;  $k_B$  为 Boltzmann 常数, 1.3807×10<sup>-23</sup> J·K<sup>-1</sup>;  $h$  为 Planck 常数, 6.626×10<sup>-34</sup> J·s<sup>-1</sup>。

计算结果如表 3 所示。

表 3 甲基胍的热安全性及热力学参数

Table 3 Thermal safety and thermodynamic parameters of MMH

parameters	MMH
$T_{00}/K$	440.74
$T_{SADT}/K$	451.53
$T_{p0}/K$	458.01
$\Delta G^*/kJ \cdot mol^{-1}$	121.46
$\Delta H^*/kJ \cdot mol^{-1}$	155.32
$\Delta S^*/J \cdot mol^{-1}$	73.93

通过表 3 可知,  $\beta \rightarrow 0$  时自加速分解温度 ( $SADT$ ) 为 451.53 K;  $\Delta H^*$  的物理含义是分子从普通状态变为活化状态所需吸收的能量, 因此, 试样的  $\Delta H^*$  值非常接近  $E_K$  值; 试样的  $\Delta G^*$  值为正值, 表明甲基胍的热分解反应必须在加热条件下进行。

### 3.4 热爆炸临界温度计算

热爆临界温度 ( $T_{bpo}$ ) 是评价含能材料热分解和热爆炸安全性的一个重要参数<sup>[23]</sup>, 是保证含能材料安全储存和工艺操作的重要参考依据。

按(7)式计算热爆炸临界温度<sup>[24]</sup>:

$$T_{bpo} = \frac{E_O - \sqrt{E_O^2 - 4E_O RT_{p0}}}{2R} \quad (7)$$

式中,  $E_O$  是由 Ozawa 方程计算得到的表观活化能, J·mol<sup>-1</sup>;  $R$  为理想气体常数, 8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。经计算, 热爆炸临界温度 ( $T_{bpo}$ ) 为 469.55 K。

### 3.5 非均温系统环境温度和热爆炸延滞期

热爆炸延滞期是评价含能材料热稳定性和安全性的重要参数之一, 一般发生热爆炸的化学放热系统均为超临界化学放热系统, 为阐明在边缘超临界的化学放热系统中, 甲基胍的非均温系统环境温度和热爆炸延滞期的关系, 假定甲基胍液体样品形状为球形, 特征尺寸半径  $\chi$  为 1 m, 样品被气体包围。通过加热环境气体的方法使此小球发生热点火, 要求此小球在 1s 内点火<sup>[25-27]</sup>。(8)和(9)式为 LambertW 函数, 给出了超临界环境温度  $T_a$  与热爆炸延滞期  $t_{ign}$  的关系式。

$$\frac{\chi^2 Q E \rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{\lambda R T_a^2} = \delta_{cr} \left\{ \left[ \frac{\chi^2 M \rho C_p}{\lambda \delta_{cr} (M+1)^2 t_{ign}^2} \right]^2 + 1 \right\} \quad (8)$$

$$T_a = \frac{E}{2R \text{LambertW} \left( -1, -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{E \lambda \delta_{cr}}{\chi^2 R Q \rho A} + \frac{E \rho (C_p \chi M)^2}{R Q A \lambda \delta_{cr} (M+1)^2 t_{ign}^2}} \cdot \frac{1}{t_{ign}^2} \right)} \quad (9)$$

式中,  $\chi$  为特征尺寸, 1 m;  $Q$  为样品反应热, 取 1005.02 J·g<sup>-1</sup> (DSC 测试平均值);  $E = E_K$ , kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\lambda$  为导热系数, 0.252 W/(m·K)<sup>[1]</sup>;  $\rho$  为密度, 0.874 g·cm<sup>-3</sup><sup>[1]</sup>;  $\delta_{cr}$  为热爆炸的界限准数, 取 3.322;  $M$  为比例常数, 取 1.32<sup>[25-27]</sup>, 计算结果见表 4。

由表 4 可知, 甲基胍在热爆炸延滞期  $t_{ign}$  为 0.1~1 s 时对应的超临界环境温度为 421.97~460.33 K, 热爆炸延滞期与温度呈反比关系, 说明在假定条件下 (甲基胍液体样品形状为球形, 特征尺寸半径  $\chi$  为 1 m, 样品被气体包围), 甲基胍的  $t_{ign}$  增加时, 超临界环境温度逐

渐降低,且观察表中结果可知  $t_{\text{ign}}$  越小,温度的变化极差越大。

表 4 甲基肼在不同超临界环境温度下的延滞期

Table 4 Different times to ignition under different super critical ambient temperatures for MMH

$t_{\text{ign}}/s$	$T_a/K$
0.1	460.33
0.2	445.32
0.3	437.51
0.4	432.60
0.5	429.25
0.6	426.86
0.7	425.10
0.8	423.78
0.9	422.77
1	421.97

### 3.6 绝热诱导期和 SADT 预测

使用 AKTS 软件计算绝热诱导期和 SADT 是以等转化率法为前提的,因此,采用 Friedman 方法(式(10))利用 DSC 在 4 种不同升温速率下的热分解曲线进行动力学计算,结果如图 2 所示。

$$\lg \beta = \ln \frac{AE_a}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (10)$$

绝热诱导期 ( $TMR_{\text{ad}}$ )<sup>[28-29]</sup>是指物质从初始状态到达最大反应速率的时间,它是衡量工业生产过程中安全事故的一个重要指标,相比起始分解温度,绝热诱导期更具有实际意义。

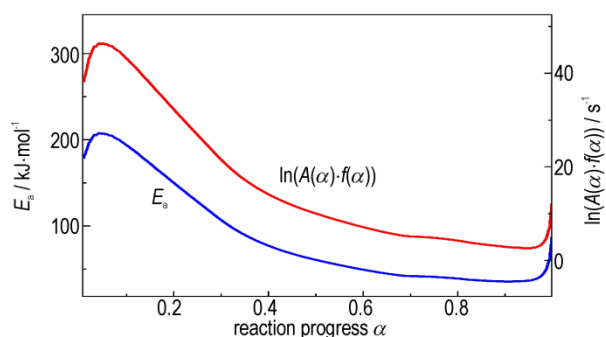


图 2 Friedman 计算获得的  $E_a$ 、 $\ln(A(\alpha) \cdot f(\alpha))$  随转化率的关系  
Fig.2 Relationship between  $E_a$  and  $\ln(A(\alpha) \cdot f(\alpha))$  calculated by Friedman with conversion rate

甲基肼发生反应的的能量平衡式为:

$$US(T_{\text{env}} - T_s) + m_s(-\Delta H_r) \frac{d\alpha}{dt} = m_s C_{p,s} \frac{dT_s}{dt} + m_b C_{p,b} \frac{dT_b}{dt} \quad (11)$$

式中,  $m$  为样品质量,  $g$ ;  $C_p$  为比热容,  $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $T$  为温

度,  $K$ ;  $U$  为综合传热系统,  $W/(m^2 \cdot K)$ ;  $S$  为样品与样品池的接触面积,  $m^2$ ;  $\Delta H_r$  为反应放热量,  $J \cdot g^{-1}$ ; 下标  $b$ 、 $s$  和  $\text{env}$  分别表示样品池、样品和环境。

甲基肼放出的热量全部用来加热样品,因此有:

$$T_b(t) = T_s(t) \Rightarrow \frac{dT_b}{dt} = \frac{dT_s}{dt} = \frac{dT}{dt} \quad (12)$$

由于整个实验过程中升温速率是一致的,式(12)可变为:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{m_s C_{p,s}}{m_b C_{p,b} + m_s C_{p,s}} \frac{-\Delta H_r}{C_{p,s}} \frac{d\alpha}{dt} \quad (13)$$

令  $\Delta T_{\text{ad}} = -\Delta H_r / C_{p,s}$ ,  $\phi = 1 + m_b C_{p,b} / m_s C_{p,s}$  式(13)

变为:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\phi} \Delta T_{\text{ad, true}} \frac{d\alpha}{dt} \quad (14)$$

甲基肼在绝热状态下的温度函数可用时间、放热量、动力学参数和自身性质所表示,公式如(15)式所示。

$$T = f(t, \text{kinetics}, \Delta H_r, C_{p,s}) \quad (15)$$

甲基肼的比热容<sup>[1]</sup>  $C_p$  为  $2.94 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ , 绝热温度历程和绝热诱导期结果见图 3 和图 4。在同一温度下,黑线表示不同放热量所导致的误差范围,由图可知,随着温度的升高,绝热诱导期受放热量和温度的影响相对越小。当初始温度为  $414.95 K$  时,甲基肼的热分解过程经过约  $168 h$  之后达到最大反应速率,反应发生失控。在  $414.95 \sim 429.55 K$ , 进一步升高甲基肼的初始温度,甲基肼的绝热诱导期逐渐降低,当温度为  $429.55 K$  和  $424.05 K$  时,甲基肼达到最大反应速率的时间分别为  $8 h$  和  $24 h$ , 绝热诱导期的时间迅速降低,说明,随着温度的升高,热失控的反应时间迅速减小,因此,液体推进剂在存储过程中,应尽量避免其大质量的堆积或者处于绝热环境中,以防止发生热积累。

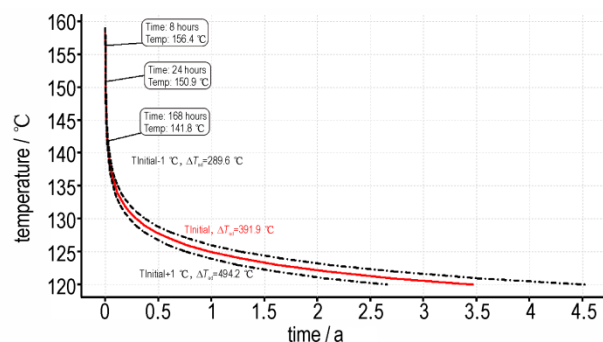


图 3 甲基肼在不同起始温度下的绝热温度历程  
Fig.3 Adiabatic temperature courses of MMH at different starting temperatures

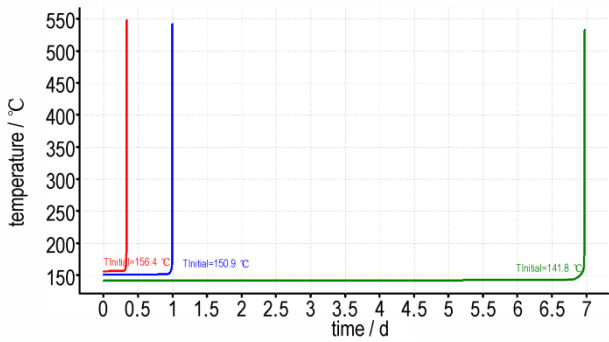


图4 甲基胍在不同起始温度下的绝热诱导期  
Fig.4 Adiabatic induction periods of MMH at different starting temperatures

AKTS软件主要通过分析各种温度条件下物质的反应进程、反应速率等随时间的变化,来对危险物质的热特性和热行为进行推断与分析<sup>[30-31]</sup>。使用AKTS软件对甲基胍的自加速分解温度进行预测,计算甲基胍在不同包装质量下的SADT,采用AKTS推荐的导热系数,即 $\lambda=0.1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,包装形状为圆柱形,考虑到相容性问题,包装材料选用聚乙烯,圆柱形的长径比设为3,由甲基胍的密度可知,5,25,50 kg和100 kg包装质量下对应的体积分别为5.72,28.60,57.21 L和114.42 L。25 kg质量包装条件下甲基胍的自加速分解温度如图5所示。采用AKTS软件分别对带包装的质量分别为5,25,50 kg和100 kg的甲基胍的自加速分解温度进行预测,预测结果如图6所示。

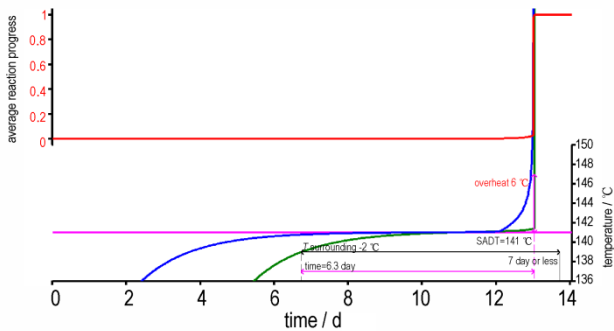


图5 甲基胍自加速分解温度计算结果(25 kg包装)  
Fig.5 Calculation results of SADT of MMH(25 kg package)

由图6可知,在包装质量分别为5,25,50 kg和100 kg时,甲基胍的自加速分解温度分别为415.15,414.15,413.15 K和412.15 K。包装质量越大,预测的SADT值就越小,这是因为随着包装质量的增加,样品受热分解放出的热量交换到周围环境中的难度就会越大,热积累相对越严重,自加速分解温度因此逐渐降低。因此,在合理的情况下,应采用小质量包装较为安全。

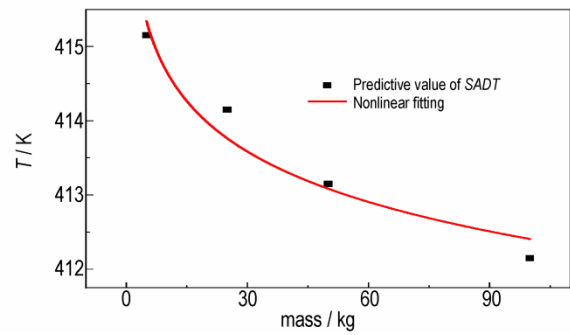


图6 甲基胍自加速分解温度与包装质量关系  
Fig.6 Relation between SADT temperature and packaging quality of MMH

#### 4 结论

(1)甲基胍的热分解过程只有一个较强的放热峰,基于DSC曲线,采用Kissinger法和Ozawa法计算得到甲基胍的活化能分别为 $159.13\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $158.89\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,自加速分解温度和热爆炸临界温度分别为451.53 K和469.55 K;热力学参数活化熵( $\Delta S^\ddagger$ )、活化焓( $\Delta H^\ddagger$ )和吉布斯活化自由能( $\Delta G^\ddagger$ )分别为 $73.93\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $155.32\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $121.46\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2)热爆炸延滞期为0.1~1 s时,甲基胍对应的超临界环境温度为421.97~460.33 K;甲基胍的绝热诱导期为24 h时, $TD_{24}$ 为424.05 K,当绝热诱导期分别为8 h和168 h时, $TD_8$ 、 $TD_{168}$ 分别为429.55 K和414.95 K。

(3)使用AKTS软件对甲基胍的自加速分解温度进行预测,当包装质量分别为5,25,50 kg和100 kg时,甲基胍的自加速分解温度分别为415.15,414.15,413.15 K和412.15 K。

#### 参考文献:

- [1] 李亚裕. 液体推进剂[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2011: 288-306.  
Li Ya-yu. Liquid propellant [M]. Beijing: China Aerospace Press, 2011: 288-306.
- [2] Xue S, Liu H, Zhou L, et al. Experimental research on rotating detonation with liquid hypergolic propellants[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2018, 31(12):18-24.
- [3] Zhang X, Lun P, Li W, et al. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nano-fluids and energetic ionic liquids[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 180: 95-125.
- [4] AIAA standards, the American Institute of Aeronautics and Astronautics. Special Project\_Fire, Explosion, Compatibility, and Safety Hazards of Hypergols-Monomethydrazine (AIAA SP-085-1999)[S]. 1999: 45-48.
- [5] Young M M. The treatment of pharyngeal gonorrhoea with a

- single oral dose of cefixime[J]. *International Journal of Std & Aids*, 2007, 18(4):253-254.
- [6] Huyen T L, Raghunath P, Lin M C. Ab initio chemical kinetics for hypergolic reactions of nitrogen tetroxide with hydrazine and methyl hydrazine [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2019, 1163: 112505.
- [7] 刘庆东. 甲基胍及其衍生物合成工艺研究[D]. 济南: 济南大学, 2016: 3-8.  
LIU Qing-dong. Study on the synthetic of methyl hydrazine and its derivatives[D]. Jinan: University of Jinan, 2016: 3-8.
- [8] 程扬帆, 方华, 刘文近, 等. 乳化炸药中空功能微囊的制备方法及其性能表征[J]. 含能材料, 2019, 27(9): 792-800.  
CHENG Yang-fan, FANG Hua, LIU Wen-jin, et al. Preparation and application of functional hollow microcapsules in emulsion explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(9): 792-800.
- [9] 刘文近, 程扬帆, 陆松来, 等. PVC弹性微球覆盖的高能化学点火具的点火性能[J]. 含能材料, 2018, 26(6): 530-536.  
LIU Wen-jin, CHENG Yang-fan, LU Song-lai, et al. Ignition performance of the high energy chemical igniter coated with PVC elastic microsphere[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(6): 530-536.
- [10] 李陈, 马凤国, 睢贺良, 等. 含能材料热分解动力学求解及热安全性理论评估的进展[J]. 含能材料, 2020, 28(8): 798-809.  
LI Chen, MA Feng-guo, SUI He-liang, et al. Review on thermal decomposition kinetics and theoretical evaluation method for thermal safety of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 798-809.
- [11] 成健, 刘祖亮, 李振明, 等. ANPyOPb(II)含能配合物安全性和非等温热分解反应动力学[J]. 含能材料, 2016, 24(12): 1161-1167.  
CHENG Jian, LIU Zu-liang, LI Zhen-ming, et al. Safety properties and non-isothermal kinetics of energetic Pb(II) complex of ANPyO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(12): 1161-1167.
- [12] Wei C, Rogers W J, Mannan M S. Thermal decomposition hazard evaluation of hydroxylamine nitrate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 130(1): 163-168.
- [13] Mura E, Josset C, Loubar K, et al. Experimental study of the water in oil emulsions features by differential scanning calorimetry analysis[J]. *Applied Energy*, 2012, 97: 834-840.
- [14] Jiang J C, Li L, Jiang J J, et al. Effect of ionic liquids on the thermal decomposition process of tert-butyl peroxybenzoate (TBPB) by DSC[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 671: 127-133.
- [15] 孙占辉, 孙金华, 邵莹. 盐酸对硝酸铵热分解的影响[J]. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(4): 370-373.  
SUN Zhan-hui, SUN Jin-hua, SHAO Quan. On the decomposition of AN catalyzed by HCl[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2006, 36(4): 370-373.
- [16] Hoyani S, Patel R, Oommen C, Rajeev R. Thermal stability of hydroxylammonium nitrate (HAN) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(2):1083-1093.
- [17] Askey P J. The thermal decomposition of hydrazine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1930, 52(3): 970-974.
- [18] Kok M V, Varfolomeev M A, Nurgaliev D K. TGA and DSC investigation of different clay mineral effects on the combustion behavior and kinetics of crude oil from Kazan region, Russia [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 200:108364.
- [19] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 57-131.  
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing Science Press, 2008: 57-131.
- [20] Mi Z, Zhang T, Zhang J, et al. Synthesis, structure and characterization of 1-D polymer  $\{[Sr(CHZ)_2(ClO_4)]ClO_4\}_n$ : a new concept for designing primary explosives[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(52): 46828-46833.
- [21] Zhang Z B, Xu C X, et al. Synthesis, crystal structures and thermal stabilities of zinc coordination polymers containing the 3-hydrazino-4-amino-1, 2, 4-triazole ligand[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, 69(10): 1559-1567.
- [22] Gouda N, Panda A K. Determination of kinetic and thermodynamic parameters of thermal degradation of different biomasses for pyrolysis[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2019, 21: 101315-101318.
- [23] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭. 量热学基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 445-467.  
HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu. Fundamentals and applications of calorimetry[M]. Beijing: Beijing Science Press, 2011: 445-467.
- [24] 何志伟, 王洋, 刘锋, 等. 2, 6-二氨基-3, 5-二硝基吡啶-1-氧化物基 PBX 的热安全性研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 173-179.  
HE Zhi-wei, WANG Yang, LIU Feng, et al. Thermal safety of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyridine-1-oxide based PBX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 173-179.
- [25] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 118-150.  
FENG Chang-gen. Thermal explosion theory[M]. Beijing: Beijing Science Press, 1988: 118-150.
- [26] 王鹏, 杜志明. 化学放热系统热爆炸临界值的随机性[J]. 安全与环境学报, 2007(1): 115-118.  
WANG Peng, DU Zhi-ming. Random nature of thermal explosion criticality of exothermic system[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(1): 115-118.
- [27] 王鹏, 杜志明. 化学放热系统环境温度 and 热爆炸延滞期的关系[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 156-159.  
WANG Peng, DU Zhi-ming. Relationship between ambient temperature and time to ignition of exothermic system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 156-159.
- [28] Roduit B, Tobler F, Wiss J, et al. Estimation of time to maximum rate under adiabatic conditions (TMR<sub>ad</sub>) using kinetic parameters derived from DSC-investigation of thermal behavior of 3-methyl-4-nitrophenol [J]. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering*, 2011, 09(001): 84-96.
- [29] Cong Y B, Wei Z Y, Ma X H, et al. Determination of SADT and TMR<sub>ad</sub> of 3-bromo-1-(3, 5-dichloropyridin-2-yl)-4, 5-dihydro-1 H -pyrazole-5-carboxylic acid applying thermal decomposition kinetics[J]. *Results in Chemistry*, 2021, 3: 100112.
- [30] Roduit B, Folly P, Berger B, et al. Evaluating sadt by advanced kinetics-based simulation approach[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 93(1): 153-161.
- [31] Roduit B, Xia L, Folly P, et al. The simulation of the thermal behavior of energetic materials based on DSC and HFC signals [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 93(1): 143-152.

## Kinetic Characteristics of Thermal Decomposition and Thermal Safety for Methylhydrazine

XU Fei-yang, WU Xing-liang, WANG Xu, LUO Yi-min, MA Teng, LIU Da-bin, XU Sen

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

**Abstract:** The thermal decomposition characteristics and thermal safety of methylhydrazine (MMH) were studied by means of differential scanning calorimetry (DSC). The kinetics, thermodynamics and thermal safety parameters of MMH were calculated, respectively. The thermal explosion delay period of MMH of ball shaped with radius of 1 m at different supercritical ambient temperatures were also obtained. Based on the isoconversion rate method, the adiabatic induction period and self-accelerating decomposition temperature of MMH were further evaluated by using AKTS software. The results show that the thermal decomposition process of MMH has only one strong exothermic peak. The apparent activation energy values of MMH calculated by Kissinger and Ozawa methods are  $159.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $158.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. The values of  $T_{\text{bp0}}$  of MMH is 469.55 K. The values of entropy of activation ( $\Delta S^{\ddagger}$ ), enthalpy of activation ( $\Delta H^{\ddagger}$ ), and free energy of activation ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) are  $73.93 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $155.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  and  $121.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. The corresponding temperatures for adiabatic induction period at 8, 24 h and 168 h are 429.55, 424.05 K and 414.95 K, respectively. When the packing mass was 5, 25, 50 kg and 100 kg, the self-accelerating decomposition temperatures of MMH are 415.15, 414.15, 413.15 K and 412.15 K in turn. The results provide the necessary theoretical basis for evaluating the thermal safety of MMH in the processes of production, storage, transportation and use.

**Key words:** methylhydrazine; thermal decomposition characteristics; kinetic parameters; thermodynamic parameters; adiabatic induction period; self-accelerating decomposition temperature

**CLC number:** TJ04; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021103

(责编: 王艳秀)