

文章编号:1006-9941(2025)03-0277-07

PNIMMO的初始热老化行为的等温量气法研究

龚雪玲¹,关 健¹,刘红妮²,莫洪昌²,张庆元¹,彭汝芳¹,金 波¹

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了研究聚3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(PNIMMO)的初始等温热老化行为,采用等温量气装置,对PNIMMO在100~120℃等温条件下的老化动力学参数和热老化机理进行了探究,采用Berthelot方程外推了PNIMMO在不同温度下的贮存寿命。结果表明,由Arrhenius方程得到PNIMMO老化深度达到0.1%时 $E_a=156.42\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\lg A=16.86\text{ s}^{-1}$,老化深度达到0.5%时 $E_a=156.05\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\lg A=16.03\text{ s}^{-1}$;由模式配合法得出,在100~120℃时,PNIMMO热老化均符合28号机理函数,即反应级数 $n=1/4$, $E_a=154.33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;以老化深度0.1%作为评判标准,PNIMMO在室温下可贮存51.6年;PNIMMO在热分解初期主要为侧链—O—NO₂键断裂加氢,随后主链缓慢分解,生成稳定的多聚芳香类化合物。

关键词: 聚3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷;等温热老化;动力学;贮存寿命

中图分类号: TJ55;O631.3+3

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024157

0 引言

随着国防工业、航空航天的高速发展,对其动力源固体推进剂提出了更高要求。其中,黏结剂作为固体推进剂的基体和骨架,是决定推进剂力学性能的关键因素之一^[1-2]。传统黏结剂端羟基聚丁二烯密度小、能量低,逐渐难以满足高能固体推进剂的发展需求^[3]。将含能基团(—ONO₂、—N₃、—NF₂等)引入到黏结剂分子结构中,构筑含能黏结剂,不仅有望改善推进剂的力学性能,还能降低固体推进剂的能量损失,是各国的研究热点^[4-6]。其中,聚3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(PNIMMO)是典型硝酸酯类含能黏结剂,因其具有良好的热稳定性、玻璃化转变温度低(−30℃)、感度低、力学性能优异等优点被广泛应用到火箭推进

剂中^[7-9]。

PNIMMO是通过含能单体3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NIMMO)均聚而成。Paul等^[10]以3-羟甲基-3-甲基氧杂环丁烷(HMMO)为原料,N₂O₅作绿色硝化剂,合成了纯度99%的NIMMO,为PNIMMO的合成奠定了基础。在1,4-丁二醇作引发剂,醚合三氟化硼作催化剂存在下,NIMMO单体通过在室温下聚合反应合成了PNIMMO,产物分子量易于控制^[11]。PNIMMO长期贮存过程中,由于环境和温度的变化,侧链硝酸酯基会缓慢分解产生气体,影响其使用和贮存^[12-13]。针对PNIMMO的热稳定性研究大多是在非等温条件下进行的。常海^[14]采用TG-DSC联用技术,综合研究了PNIMMO非等温热分解宏观动力学,利用Kissinger法和Ozawa法得到了PNIMMO的活化能,分别为179.1 kJ·mol^{−1}和177.4 kJ·mol^{−1},采用Coats-Redfern法得到PNIMMO分解的机理函数为一级化学反应。Zheng等^[15]采用DSC法研究了PNIMMO热分解动力学参数,Friedman法和联合动力学方法计算了其非等温活化能,分别为165.0 kJ·mol^{−1}和161.5 kJ·mol^{−1}。非等温方法升温速率快,样品用量少,反映试样自加速分解时的情况。在实际生产、运输、贮存过程中,黏结剂分解前期的热稳定性同样重要^[16]。因此,在等温条件下对PNIMMO进行热老化

收稿日期:2024-06-17;修回日期:2024-09-03

网络出版日期:2024-10-28

基金项目:国家自然科学基金(22305197)、西南科技大学研究生创新基金(24ycx1070)

作者简介:龚雪玲(2000-),女,硕士,主要从事含能黏结剂研究。
e-mail:2383046149@qq.com

通信联系人:彭汝芳(1967-),女,教授,博士生导师,主要从事含能材料研究。
e-mail:rfpeng2006@163.com

金波(1982-),男,教授,博士生导师,主要从事含能材料研究。
e-mail:jjinbo0428@163.com

引用本文:龚雪玲,关 健,刘红妮,等. PNIMMO的初始热老化行为的等温量气法研究[J]. 含能材料,2025,33(3):277-283.

GONG Xue-ling, GUAN Jian, LIU Hong-ni, et al. Initial Thermal Aging Behavior of PNIMMO Studied by Isothermal Gasometric Method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(3):277-283.

研究, 观察其老化初期的分解状态, 评估其热稳定性, 预估其贮存寿命, 对其实际生产、贮存具有重要意义。

量气法通过检测含能材料受热分解释放的气体产生的压力变化, 通常反映的是试样分解前期的情况^[17]。本课题组自研的等量气装置可长时间实时的记录试样老化产生的气体压力-时间曲线, 成功研究了六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、AlH₃的等温热分解动力学^[18-19]。基于此, 本研究通过等量气装置, 研究了PNIMMO的初始热老化行为, 得到了PNIMMO在100~120℃热老化产生的气体压力和时间的关系曲线, 获得了PNIMMO在等温条件下的老化动力学参数, 预估了PNIMMO在室温下贮存寿命, 提出了PNIMMO可能的热分解机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: PNIMMO由西安近代化学研究所提供, 数均分子量为4747, 羟值含量为0.6%, 其结构式如图1所示, 在实验开始前将PNIMMO进行真空干燥。

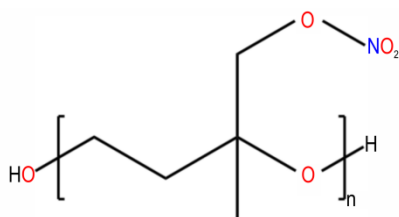


图1 PNIMMO的结构式

Fig.1 Chemical structural of PNIMMO

仪器: 采用等量气装置(自制)^[16], 开展PNIMMO热老化试验。WCR-1B差热分析仪(DTA, 北光宏远仪器有限公司)。Nicolet 5700傅立叶红外光谱仪(FTIR, 美国PE仪器公司)。

1.2 实验过程

称取400.0 mg的PNIMMO, 将样品PNIMMO置于传感器的反应体系中, 将体系抽真空至1.0 kPa以下, 并进行铅垫密封, 连续采集24 h以上压力值无变化, 表明反应体系密封性良好。将高温炉从室温程序升温至目标温度(100, 105, 110, 115, 120℃), 保持温度恒定±0.5℃, 将反应体系放入高温炉中进行热加速老化实验, 进行数据自动采集。全分解样品用量为7.8 mg, 老化温度为150℃。

DTA测试气氛为空气, 升温速率为2℃·min⁻¹和10℃·min⁻¹, PNIMMO质量为5.4 mg和2.1 mg。

FTIR测试采用溴化钾压片, 波数范围4000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 PNIMMO的非等温热分解

采用差热分析仪测试得到了PNIMMO在2℃·min⁻¹和10℃·min⁻¹的DTA曲线, 如图2所示。在DTA的曲线上观察到PNIMMO热分解只有一个放热分解峰, 分解起始温度分别为151.7℃和157.1℃, 峰值温度分别为196.0℃和214.6℃。此放热峰失重42%, 主要为PNIMMO侧链硝酸酯基团的分解^[14]。自加速温度(T_{SADT})是评估含能材料热危险性的重要参数, 由公式(1)线性回归计算 $\beta \rightarrow 0$ 的外推起始温度^[20]。计算得到PNIMMO的起始分解温度为150.4℃, 即PNIMMO的 T_{SADT} 为150.4℃。

$$T_e = T_{e0} + a\beta_i \quad (1)$$

式中, a 为系数, β_i 为加热速率, °C·min⁻¹; T_e 为外推起始温度, °C; T_{e0} 为外推 $\beta \rightarrow 0$ 时 T_e 时的温度, °C。

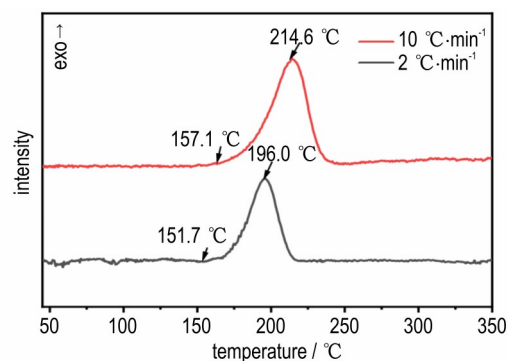


图2 PNIMMO的DTA曲线

Fig.2 DTA curve of PNIMMO

2.2 PNIMMO的等温热老化

根据PNIMMO的非等温计算结果, 选取 T_{SADT} 以下温度, 即100, 105, 110, 115, 120℃进行PNIMMO等温热加速老化实验, 实时记录老化过程中PNIMMO释放的 $p-t$ 曲线, 见图3a。

为了方便比较PNIMMO不同温度下老化的气体释放的 $p-t$ 曲线, 扣除了不同温度下体系温度突然升高引起的压力, 通过公式(2)将不同温度下气体压力转换到25℃, 得到的 $p-t$ 曲线见图3b。

$$p_0 = \frac{p_t \times T_0}{T_t} \quad (2)$$

式中, p_0 为样品在标准状态下的压力, kPa; p_t 为样品在某一时刻分解产生的气体压力, kPa; T_0 为标准状态温度, 25℃(298 K); T_t 为样品实际测试温度, K。

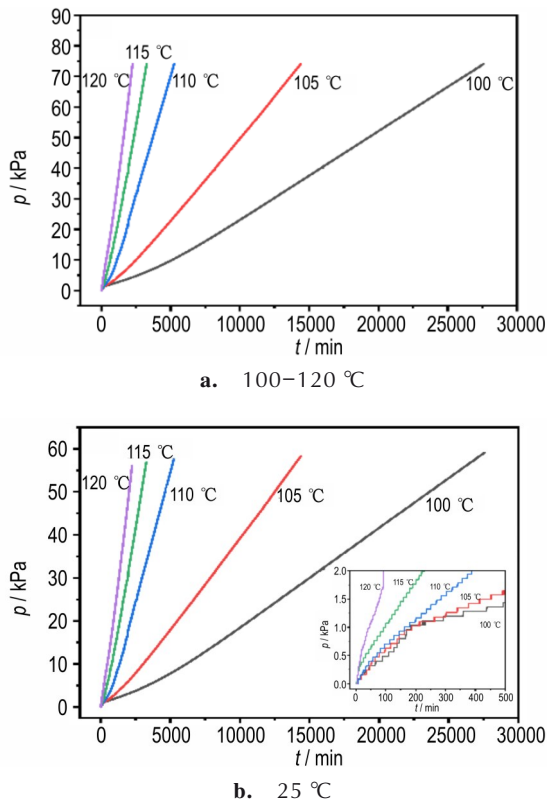


图3 不同温度下的PNIMMO的p-t曲线
Fig.3 p-t curves of PNIMMO at different temperatures

通常,含能材料的热分解过程会经历三个阶段,即延滞期、加速期、减速期。如图3所示,在温度较低时,PNIMMO分解比较缓慢,没有观察到延滞期,即PNIMMO一经加热立刻发生分解,直接进入加速期阶段。这可能是由于PNIMMO的侧链硝酸酯基团键能为 $156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,不稳定,受热后极易发生分解^[21]。

为了获得PNIMMO完全老化释放的气体压力,在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对PNIMMO进行了热加速老化实验,获得了PNIMMO完全老化的p-t曲线。如图4所示,PNIMMO在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温老化时受热立即进入加速期,而后进入减速期阶段,直至压力无变化,此时PNIMMO已完全老化。 7.8 mg 的PNIMMO经过 6785 min 后完全老化,产生的气体压力为 75.7 kPa ,换算到标准状况下气体压力为 53.3 kPa ,通过换算 400.0 mg 的PNIMMO完全老化能够产生的气体压力为 2734.9 kPa 。

2.3 PNIMMO的等温老化动力学

老化深度(α)是指试样在某一时刻释放的气体压力与完全老化释放的气体总压力的比值,即:

$$\alpha = \frac{p_t}{p} \quad (3)$$

式中, p_t 为试样在某一时刻热老化产生的气体压

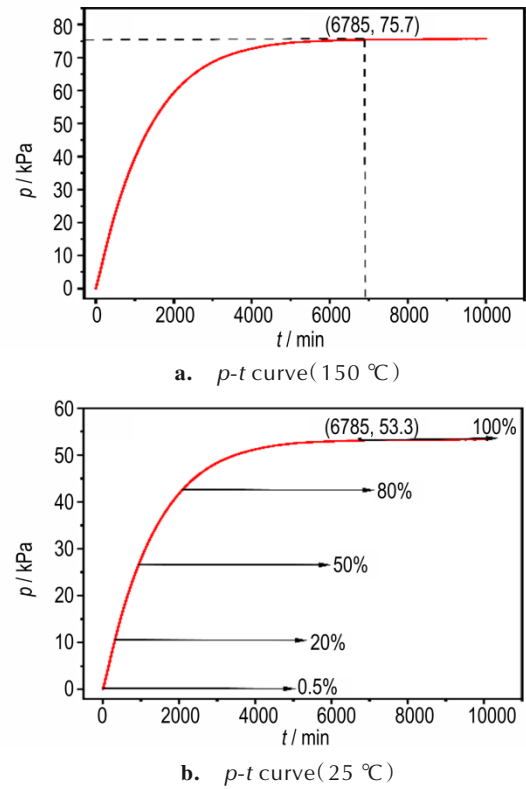


图4 (a)温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时PNIMMO完全分解的p-t曲线;(b)换算到标准状况下PNIMMO的p-t曲线
Fig.4 (a) p-t curve of complete decomposition of PNIMMO at a temperature of $150 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) p-t curve of PNIMMO converted to standard condition ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

力, kPa, p 为样品完全老化时释放的气体压力, kPa。

为了获得PNIMMO热老化初期的动力学参数,基于公式(3),当气体压力分别为 $2.7, 5.4, 8.2, 10.9 \text{ kPa}$ 和 13.6 kPa 时,老化深度 α 对应为 $0.1\%、0.2\%、0.3\%、0.4\%$ 和 0.5% 。由图4得到PNIMMO在 $100\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下不同老化深度的时间,见表1。

19世纪末, Van't hof基于热力学原理,概括了速率常数与温度之间的关系,对于许多化学反应,每当温度上升 $10 \text{ }^\circ\text{C}$,反应速率会提高 $2\sim 4$ 倍^[22]。在此基础上

表1 $100\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下PNIMMO达到不同老化深度的时间
Table 1 Time for PNIMMO to reach different conversion rates of decomposition under $100\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$

$\alpha / \%$	time / min				
	$100 \text{ }^\circ\text{C}$	$105 \text{ }^\circ\text{C}$	$110 \text{ }^\circ\text{C}$	$115 \text{ }^\circ\text{C}$	$120 \text{ }^\circ\text{C}$
0.1	1700	967	533	290	125
0.2	3651	1833	911	476	252
0.3	5236	2597	1167	673	386
0.4	6609	3276	1459	854	525
0.5	7889	3974	1695	1013	653

Note: α is aging depth.

上, Arrhenius总结了温度与反应速率之间的关系, 提出了著名的 Arrhenius 方程(式(4)), 被广泛应用于化学动力学领域:

$$\lg t = -\lg A + \frac{E_a}{2.303RT} \quad (4)$$

式中, t 为反应达到某一分解深度所需要的时间, s ; A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为实验温度, K 。

基于 Arrhenius 方程, 作 $\lg t-T^{-1}$ 的关系图, 如图 5 所示。将 PNIMMO 老化深度为 0.1% 和 0.5% 的 5 个温度点进行拟合, PNIMMO 的表观活化能 E_a 通过直线斜率得到, 指前因子 A 由截距获得, 结果列于表 2 中。PNIMMO 老化深度为 0.1% 时, 活化能为 $156.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; PNIMMO 老化深度为 0.5% 时, 活化能为 $156.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

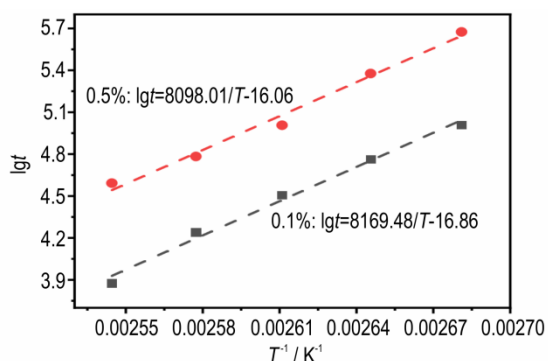


图 5 不同老化深度下 PNIMMO 的 $\lg t-T^{-1}$ 关系图

Fig. 5 $\lg t-T^{-1}$ plot of PNIMMO under different conversion rates

表 2 PNIMMO 在不同老化深度的动力学参数

Table 2 Dynamic parameters of PNIMMO at different conversion rates

$\alpha / \%$	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A$	R
0.1	156.42	16.86	0.995
0.5	156.05	16.03	0.994

Note: E_a is activation energy, A is pre exponential factor, R is linear coefficient.

模式配合法是研究等温条件下材料热分解动力学的一种常用方法, 可获得反应级数、 E_a 以及 $k^{[22]}$, 将模式配合法得出的 k 带入 Arrhenius 方程得出 E_a 和 A 值。其动力学方程式如式(5)~(6):

$$G(\alpha) = \int_0^t A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt = kt \quad (5)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

式中, $G(\alpha)$ 是关于分解深度 α 的 41 种常用的动力学机理函数模型; t 是试样达到某一分解深度所需的时

间, s ; A 代表指前因子, s^{-1} ; E_a 为活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 是气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 是实验温度, K ; k 是速率常数, s^{-1} 。

在不同温度的 $p-t$ 曲线中选取五个达到不同老化深度所需的时间, 与常用的动力学机理函数 $G(\alpha)$ 进行线性拟合, 选取依据为截距最小、线性相关系数最大, 进而得到不同温度下的最佳 $G(\alpha)$ 和 k 。根据表 1, 选取了老化深度 0.1%~0.5% 的时间进行了线性拟合, 得到 PNIMMO 在 $100\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的机理函数及动力学参数。由表 3 可知, 在 $100\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, PNIMMO 老化初期参数均符合 28 号机理函数, 即反应级数, $n=1/4$ 。

将各温度下的 k 带入 Arrhenius 方程得出 E_a 和 k 值。将由模式配合法得出的反应速率 k 与温度 T 作 $\ln k-T^{-1}$ 线性回归, 如图 6 所示, 拟合方程为 $\ln k = -18562.89/T + 30.15$, 相关系数为 0.984, 根据拟合直线的斜率和截距, 计算得出 PNIMMO 热老化前期的动力学参数, $E_a = 154.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln(A/s^{-1}) = 30.15$, 与 Arrhenius 方程计算得出的结果基本一致, 进一步证明了试验数据的可靠性。

将本研究得出的活化能与文献值对比, 如表 4 所示。非等温方法计算得出的活化能偏大, 这是因为非

表 3 PNIMMO 在 $100\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 的机理函数和反应速率常数

Table 3 Mechanism functions and reaction rate constants of PNIMMO at $100\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$

$T / ^\circ\text{C}$	model no (model name)	$G(\alpha)$	k / s^{-1}
100	28 (reaction order, $n=1/4$)	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	2.69×10^{-9}
105	28 (reaction order, $n=1/4$)	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	5.57×10^{-9}
110	28 (reaction order, $n=1/4$)	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	1.44×10^{-8}
115	28 (reaction order, $n=1/4$)	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	2.28×10^{-8}
120	28 (reaction order, $n=1/4$)	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	3.13×10^{-8}

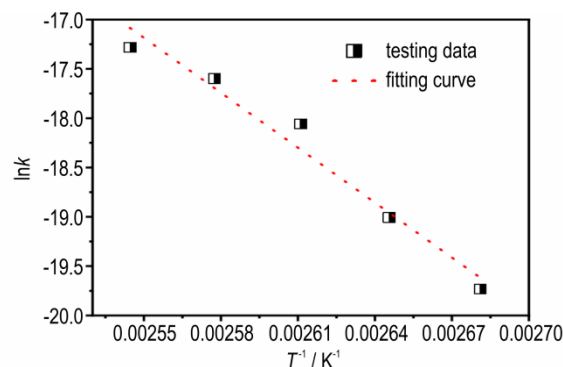


图 6 PNIMMO 的 $\ln k$ 和 T^{-1} 图

Fig. 6 Plot of $\ln k$ vs T^{-1} of PNIMMO

表 4 不同测试方法获得的 PNIMMO 热分解活化能值

Table 4 Activation energy values for thermal decomposition of PNIMMO obtained by different experiment methods

test method	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	computing method	references
isothermal decomposition gas measuring device	156.0	arrhenius	This work
	154.3	model fitting approach	
TG(non isothermal)	177.5	coats-redfern	[14]
DSC(non isothermal)	164.4		[12]
DTG(non isothermal)	179.1	Kissinger	[14]
	177.4($\alpha=20\%$)	Ozawa	

等温条件下升温速率快,温度的快速变化,在达到特定温度时反应深度不同,活化能也不同。非等温条件下一般是通过测量试样的峰值温度计算其动力学参数,试样到达峰值温度时试样分解深度较大。等温热老化在恒定温度下进行老化,样品用量大,试验温度低,能反映出 PNIMMO 老化前期的分解情况。

2.4 PNIMMO 的贮存寿命预估

含能材料的贮存寿命终点一般被定义为分解深度为 0.1%^[23], Berthelot 方程适用于不同温度下达到同一深度的 $G(\alpha)$ 形式不变,其表达式为:

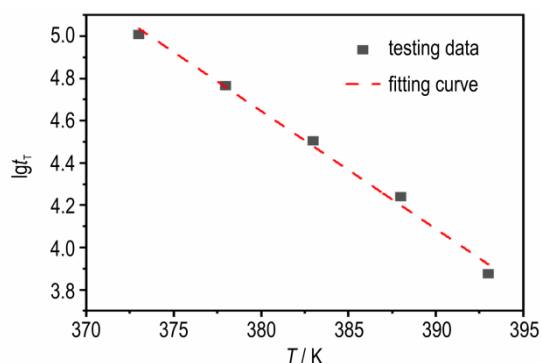
$$\lg t_T = a + bT \quad (7)$$

式中, t_T 为贮存时间, s; T 为温度, a、b 为待定常数。

根据 Berthelot 方程,以老化深度 0.1% 为寿命终点,对 $\lg t_T$ 与 T 作图并进行线性拟合,如图 7 所示,预估 PNIMMO 在不同温度下的贮存寿命,如图 8 所示。在 100 °C 时的实验测试值为 1700 min,有效贮存寿命为 1713 min。在 25, 40, 60, 80 °C, PNIMMO 达到老化深度 0.1% 时分别需要 51.6 年、7.5 年、206.8 天和 15.7 天。

2.5 PNIMMO 的热分解机理分析

为了探究 PNIMMO 的热分解机理,采用 FTIR 光谱表征了不同老化程度 PNIMMO 的残留相。如图 9 所示, PNIMMO 原样的侧链硝酸酯($-\text{ONO}_2$)基团特征吸收

图 7 PNIMMO 的 $\lg t_T$ 与 T 关系图Fig.7 Plots of $\lg t_T$ vs T of PNIMMO

峰为 1629, 1280, 869 cm^{-1} , 主链上醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的特征吸收峰在 1110, 2972, 2897 cm^{-1} 特征峰分别归属于亚甲基($-\text{CH}_2-$)、次亚甲基($-\text{CH}-$)的伸缩振动吸收^[24]。当老化深度为 20% 和 50% 时,在 1728 cm^{-1} 处出现了为羰基($\text{C}=\text{O}$)的特征吸收峰,这是由于 PNIMMO 侧链 $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ 在分解初期 $-\text{O}-\text{NO}_2$ 键断裂加氢,伴随着 HNO_2 生成^[13]。当老化深度达到 80% 时, PNIMMO 的 $-\text{ONO}_2$ 基团和 $\text{C}=\text{O}$ 基团完全消失,表明 PNIMMO 侧链 $-\text{ONO}_2$ 基团已完全分解,而后主链进行缓慢分解,生成稳定的多聚芳香类化合物^[14]。

根据 FTIR 光谱图,推测出 PNIMMO 可能的老化机理如图 10 所示。PNIMMO 热老化时,由于侧链的

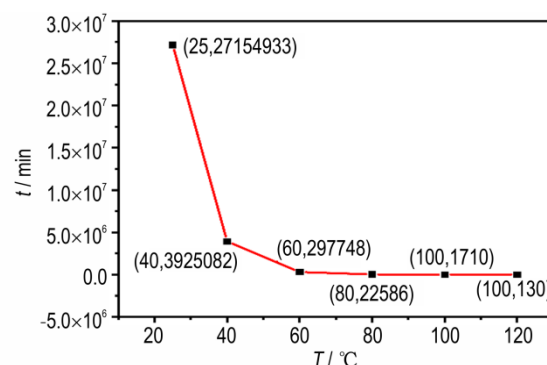


图 8 老化深度为 0.1 时 PNIMMO 的寿命预估

Fig.8 Life estimation time of PNIMMO at a aging depth of 0.1%

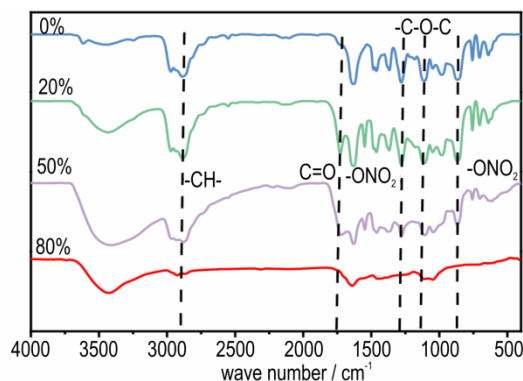


图 9 PNIMMO 在不同老化深度的 FTIR 图

Fig.9 FTIR images of PNIMMO at different aging depths

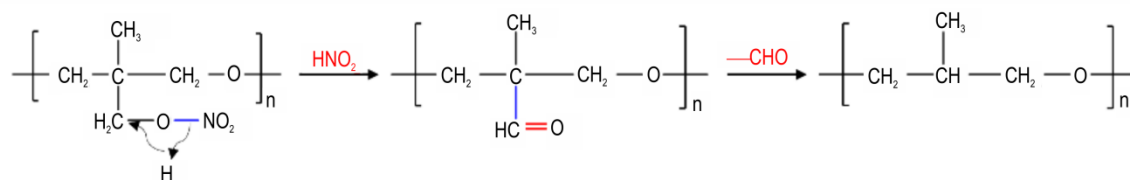


图10 PNIMMO可能的热分解机理

Fig.10 Possible thermal decomposition mechanism of PNIMMO

—ONO₂基团键能为 156 kJ·mol⁻¹, —ONO₂的 N—O 断裂, 生成一个醛基化合物, 并伴随着 HNO₂生成, 随着老化深度的增大, 侧链逐渐分解完全, 主链缓慢分解生成稳定的多聚芳香类化合物。

3 结论

研究通过等温量气装置, 获得了PNIMMO在老化初期的动力学行为, 储存寿命, 和老化机理, 得出以下结论:

(1) 在 100~120 °C 温度范围内, PNIMMO 的等温热老化过程遵循反应级数 $n=1/4$ 的机理函数, 当老化深度达到 0.1% 和 0.5% 时, PNIMMO 的活化能分别为 156.42 kJ·mol⁻¹ 和 156.05 kJ·mol⁻¹。

(2) 根据 Berthelot 方程预估 PNIMMO 在室温下可贮存 51.6 年。

(3) PNIMMO 热分解时, 初期主要为侧链 —O—NO₂ 键断裂加氢, 伴随着 HNO₂ 生成, 侧链完全分解之后主链缓慢分解, 生成更稳定的多聚芳香类化合物。

参考文献:

- [1] 陶俊, 赵省向, 韩仲熙, 等. 含能高聚物粘结剂及其在炸药中应用的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(11): 10-14. TAO Jun, ZHAO Shen-xiang, HAN Zhong-xi, et al. Overview of energetic polymer binders and their application in explosives[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2013, 30(11): 10-14.
- [2] WEN Yu-jia, MO Hong-chang, TAN Bo-jun, et al. Progress in synthesis and properties of oxetane-based energetic polymers [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 194: 112161.
- [3] 罗运军, 王晓青, 葛震. 含能聚合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 1-2. LUO Yun-jun, WANG Xiao-qing, GE Zhen. Energetic polymer [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 1-2.
- [4] 徐若干, 张俊林, 唐晓飞, 等. 含能聚合物制备研究最新进展 [J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 465-476. XU Ruo-qian, ZHANG Jun-lin, TANG Xiao-fei, et al. Recent progress in the preparation of energetic polymers[J]. *Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(5): 465-476.
- [5] KINGA L, AGNESZA S, TOMASZ J. Energetic polyoxetanes as high-performance binders for energetic composites: A critical review[J]. *Polymers*, 2022, 14(21): 4651.
- [6] 曾毅, 黄薇, 陈家兴, 等. HTPB 推进剂热力耦合加速老化微观损伤机理分析[J]. 含能材料, 2024, 32(2): 162-174. ZENG Yi, HUANG Wei, CHEN Jia-xing, et al. Thermal behaviors of CL-20 system mixed with three binders by gasometric method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(2): 162-174.
- [7] 鲁统洁, 韦伟. 高氧平衡含能黏合剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2023, 21(5): 12-19. LU Tong-jie, WEI Wei. Research progress of high oxygen balance energetic binder [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2023, 21(5): 12-19.
- [8] 郑瑞雪, 刘红妮, 周文静, 等. PNIMMO 与典型固体推进剂组分表界面作用研究[J]. 兵器装备工程学报, 2024, 45(1): 230-234. ZHENG Rui-xue, LIU Hong-ni, ZHOU Wen-jing, et al. Study on surface/interface actions of PNIMMO with typical solid propellant components[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2024, 45(1): 230-234.
- [9] CHEN Tian-ze. Review of novel energetic polymers and binders-high energy propellant ingredients for the new space race [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2019, 22(1): 54-65.
- [10] PAUL N C, MILLAR R W, GOLDING P. Preparation of nitroalkyl-substituted cyclic esters: WO1989GB00812 [P], 1992.
- [11] 张续柱, 经德齐. 聚NIMMO的合成及其在火药中的应用[J]. 含能材料, 2002, 10(4): 189-191. ZHANG Xu-zhu, JING De-qing. PolyNIMMO and its applications in propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 189-191.
- [12] 廖林泉, 郑亚, 李吉祯. NIMMO 及其聚合物的合成、性能及应用研究进展[J]. 含能材料, 2011, 19(1): 113-118. LIAO Lin-quan, ZHENG Ya, LI Ji-zhen. Review on synthesis, properties and applications of NIMMO and its polymer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(1): 113-118.
- [13] DOU Jin-kang, XU Ming-hui, TAN Bo-jun, et al. Research progress of nitrate ester binders [J]. *FirePhysChem*, 2023, 3(1): 54-77.
- [14] 常海. DSC-TG-MS 联用技术研究 PNIMMO 的热分解[J]. 火工品, 2007, (2): 32-35. CHANG Hai. The investigation of thermal decomposition kinetics for PNIMMO by DSC TG-MS [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007, (2): 32-35.
- [15] ZHENG Rui-xue, LIU Hong-ni, FENG Tian-xiu, et al. Thermal behaviors and decomposition mechanism of PNIMMO with CL-20 [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 179: 106457.
- [16] 王凯. 含能材料自催化分解特性与热安全性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016. WANG Kai. Research on the thermal autocatalytic decomposition

- tion characteristics and thermal safety of energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [17] 何少蓉, 衡淑云, 张林军, 等. 量气法研究三种黏合剂与 CL-20 混合体系的热行为[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 37-41.
HE Shao-rong, HENG Shu-yun, ZHANG Lin-jun, et al. Thermal behaviors of CL-20 systems mixed with three binders by gasometric method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 37-41.
- [18] PNEG Huan, GUAN Jian, YAN Qi-long, et al. Kinetics and mechanism of hydrogen release from isothermal decomposition of AlH_3 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170677.
- [19] LUO Li-qiong, JIN Bo, XIAO Yi-yi, et al. Study on the isothermal decomposition kinetics and mechanism of nitrocellulose [J]. *Polymer Testing*, 2019, 75: 337-343.
- [20] MI Zhen-hao, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Synthesis, structure and characterization of 1-D polymer $\{[\text{Sr}(\text{CH}_2)_2(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4\}_n$: A new concept for designing primary explosives [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(52): 46828-46833.
- [21] 熊杰. 富勒烯苯甲醚、苯胺类衍生物的合成及其对硝化棉热稳定性的影响[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022.
XIONG Jie. Synthesis of fullerene anisole, aniline derivatives and their effects on thermal stability of nitrocellulose [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022.
- [22] 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, 1-8.
HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2008, 1-8.
- [23] LIU Rui, ZHOU Zun-ning, YIN Yan-li, et al. Dynamic vacuum stability test method and investigation on vacuum thermal decomposition of HMX and CL-20 [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537: 13-19.
- [24] ZHANG Tao, LIU Hui-hui, SHUAI Jing-yu, et al. Synthesis and characterization of a novel fluorine-containing copolymer P(FPO/NIMMO) as a potential energetic binder [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021, 249: 109861.

Initial Thermal Aging Behavior of PNIMMO Studied by Isothermal Gasometric Method

GONG Xue-ling¹, GUAN Jian¹, LIU Hong-ni², MO Hong-chang², ZHANG Qing-yuan¹, PENG Ru-fang¹, JIN Bo¹

(1. State Key Laboratory of Environmentally-Friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The initial isothermal aging behavior of poly(3-nitratomethyl-3-methyloxetane) (PNIMMO) was studied. The aging kinetic parameters and thermal aging mechanism of PNIMMO at 100–120 °C were investigated using an isothermal gas measuring device. The storage life of PNIMMO was determined by the Berthelot equation. The results indicate that the activation energy (E_a) is 156.42 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and the logarithm of the pre-exponential factor ($\lg A$) is 16.86 s^{-1} when the aging depth of PNIMMO reaches 0.1%. Conversely, at an aging depth of 0.5%, E_a is measured at 156.05 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\lg A$ at 16.03 s^{-1} , as derived from the Arrhenius equation. According to the mode matching method, the thermal aging of PNIMMO at 100–120 °C conforms to the mechanism function No.28, that is, the reaction order $n=1/4$, $E_a=154.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Using an aging depth of 0.1% as the evaluation criterion, PNIMMO can be stored at room temperature for 51.6 years. During the initial phase of thermal decomposition, the side chain $-\text{O}-\text{NO}_2$ bond undergoes cleavage followed by hydrogenation, subsequently leading to gradual degradation of the main chain into stable polyaromatic compounds.

Key words: poly(3-nitratomethyl-3-methyloxetane); isothermal thermal aging; kinetics; storage life

CLC number: TJ55;O631.3+3

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024157

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22305197), Postgraduate Innovation Fund Project by Southwest University of Science and Technology(24ycx1070)

(责编: 高毅)