

文章编号: 1006-9941(2014)01-0031-05

# 加速量热仪研究 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的绝热分解

何志伟<sup>1,2</sup>, 颜事龙<sup>1,2</sup>, 刘祖亮<sup>3</sup>

(1. 安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001; 2. 安徽理工大学安全科学与工程博士后流动站, 安徽 淮南 232001; 3. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 为考察 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 的热稳定性, 用绝热加速量热仪测定了 ANPyO 的绝热分解过程, 获得了分解的温度、压力、升温速率等随时间的变化曲线以及温升速率、分解压力随温度的变化曲线。结果表明: 绝热分解过程有两个放热反应阶段, 其中第一阶段为主要的热分解阶段, 温升速率有显著的变化。计算得表观活化能为  $293.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、指前因子为  $1.515 \times 10^{23} \text{ min}^{-1}$ , 反应热为  $940.92 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。ANPyO 初始分解温度高达  $290.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , 有良好的热稳定性。

**关键词:** 物理化学; 含能材料; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO); 绝热分解; 动力学

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.007

## 1 引言

目前, 对炸药热稳定性的研究及其安全性评价, 通常采用差热分析、热重和差示扫描量热等方法, 但是这些方法不能给出热分解过程中压力和温升速率随时间的变化, 而且所用的样品量为毫克级, 难以具有代表性<sup>[1-2]</sup>。而绝热加速量热仪 (ARC) 则能够实时测出温度、压力以及温升速率随时间的变化, 测试数据丰富; 能够探测到低温时的慢分解反应; 测试样品量为克量级, 在一定程度上能够保证取样的均匀性和代表性, 所以在含能材料热稳定性和安全性研究中应用越来越广泛<sup>[1-2]</sup>。

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 是一种新型高能低感含能材料<sup>[3]</sup>, 其化学结构与 TATB 相似, 综合性能与 TATB 基本相当, 生产成本显著低于 TATB, 所以 ANPyO 具有更高的性价比, 可以作为高聚物粘结炸药 (PBX) 的主体炸药, 也可以作为新型含能钝感剂, 在含能材料领域具有广阔的应用前景<sup>[3-4]</sup>。本试验利用 ARC 测试了 ANPyO 绝热分解反应过程的压力、温度和温升速率随时间的变化, 计算了压力转化分数、动力学参数等, 研究了 ANPyO 的热稳定性和安全性, 以为 ANPyO 的安全生产、储运和使用提供参考。

收稿日期: 2013-04-10; 修回日期: 2013-06-13

基金项目: 国家自然科学基金-煤炭联合基金重点项目 (51134012)

作者简介: 何志伟 (1980-) 男, 博士, 工程师, 主要从事含能材料及其配方性能研究。e-mail: zhwh@ aust.edu.cn

## 2 实验部分

### 2.1 样品

ANPyO 为实验室自合成, 金黄色粉末, 粒径  $2 \sim 70 \mu\text{m}$ , 熔点大于  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ , 理论密度  $1.878 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ <sup>[4]</sup>。样品球为绝热加速量热仪 (ARC) 配套组件, 材质为钛合金。

### 2.2 仪器与测试条件

ARC 由美国哥伦比亚科学工业公司制造, 其详细的原理和结构参见文献<sup>[5]</sup>。操作温度为  $0 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ , 压力为  $0 \sim 17 \text{ MPa}$ , 测试样品量为  $0.1 \sim 5 \text{ g}$ 。测试样品球的质量  $M_b$  为  $15.401 \text{ g}$ ; 起始设置温度  $T_0$  为  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 温升速率灵敏度为  $0.02 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 样品球的比热容  $C_{b,v}$  为  $0.42 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ; 根据文献<sup>[6]</sup>, 可以得到 ANPyO 的比热容  $C_v$  为  $1.407 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 绝热分解过程

对 ANPyO 进行绝热加速量热测试, 样品质量为  $0.150 \text{ g}$ , 测试结果如图 1 所示, 特性参数的测试结果见表 1。

由图 1a 可知, 在初始设置温度  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  时, ANPyO 没有发生热分解, 经过若干次加热-等待-搜寻的运行周期后, 在  $290.8 \text{ }^\circ\text{C}$  探测到 ANPyO 开始分解的放热反应。结合图 1b 可知, ANPyO 温升速率变化趋势不一, 经历了升降的反复过程, 所以 ANPyO 的绝热分解是一个非常复杂

的过程,在整个分解过程中主要出现了两次放热反应。

第一次放热反应阶段。由图 1b、1c 和表 1 可知, 290.8 °C 时 ANPyO 开始分解放热, 对应的温升速率为  $0.023\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 初始分解压力为 0.255 MPa。温升速率、压力和温度在放热反应开始后持续升高, 温升速率在 302.5 °C 时达到最大值  $0.084\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 对应的压力为 0.524 MPa。随后, 温升速率开始下降, 直到反应结束, 在温升速率不断降低的过程中, 温度和压力继续升高, 温度在达到最大值 311.9 °C 时第一次

放热反应结束(图 1b), 压力达到最大值 0.681 MPa (表 1), 此时的温升速率为  $0.023\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在第一次分解的过程中, 在 11.7 °C 的温度范围内, 温升速率的增幅为  $0.061\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 温升速率的升降幅度比较大, 反应进行得比较快, 在 302.3 °C 附近出现了温升速率陡增的转折点(图 1b)。说明分解反应比较剧烈, 生成大量的气态产物(表现为压力升高较快), 热效应和压力效应明显, 温升速率、压力和温度都发生显著变化, 所以此阶段是主要的分解过程。

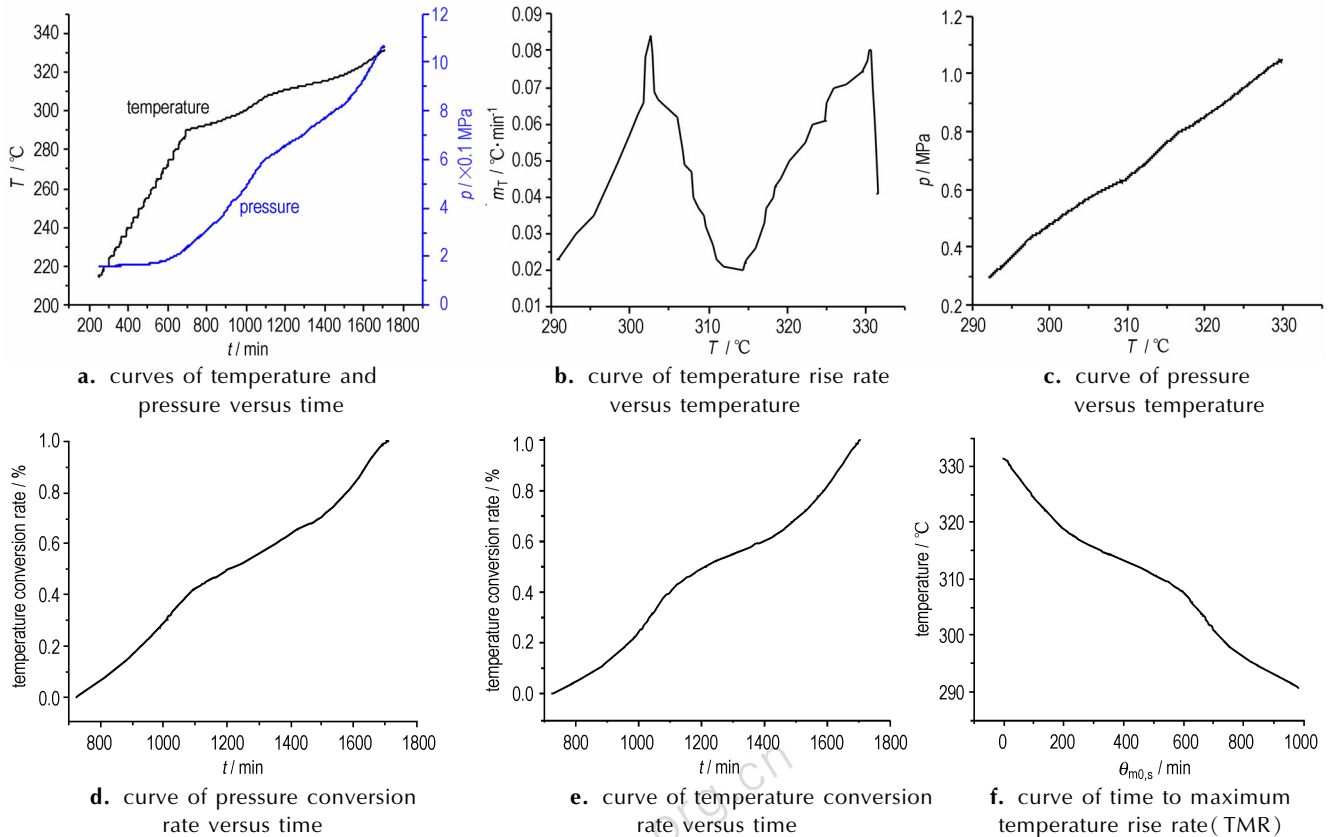


图 1 ANPyO 的绝热分解曲线

Fig.1 Adiabatic decomposition curves of ANPyO

表 1 ANPyO 绝热分解特性参数

Table 1 Parameters of ANPyO adiabatic decomposition

$T_{0,s}/^{\circ}\text{C}$	$m_{0,s}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$p_0/\text{MPa}$	$T_{f,s}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{ad,s}/^{\circ}\text{C}$	$m_{m,s}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$\theta_{m0,s}/\text{min}$	$T_{m,s}/^{\circ}\text{C}$	$p_m/\text{MPa}$	$p_{m,s}/\text{MPa}$
290.8	0.023	0.255	302.5	11.7	0.084	308	302.5	0.524	0.681

Note:  $T_{0,s}$ : start decomposition temperature;  $m_{0,s}$ : start temperature rise rate;  $P_0$ : start decomposition pressure;  $T_{f,s}$ : maximum decomposition temperature;  $\Delta T_{ad,s}$ : adiabatic thermal temperature rise;  $m_{m,s}$ : maximum temperature rise rate;  $\theta_{m0,s}$ : time of reaching maximum temperature rise rate;  $T_{m,s}$ : temperature at maximum temperature rise rate;  $p_m$ : maximum pressure;  $p_{m,s}$ : final pressure.

第二次放热反应阶段。在第一次放热反应结束后, 经过若干次的加热-等待-搜寻的运行周期后, 加速量热仪在 314.7 °C 探测到第二次放热分解反应, 对应

的温升速率为  $0.022\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 对应的分解压力为 0.755 MPa。然后, 温升速率、温度和压力持续稳定增加, 在 16.8 °C 的温度范围内, 温升速率的增幅为

$0.05\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,增幅不是很大,反应进行的比较平稳,基本上没有出现温升速率、温度和压力的陡增点(见图1b)。说明样品第一阶段分解反应的产物发生了二次分解,即ANPyO初次分解产生的多聚碳氢化合物发生二次分解。同时随着分解反应的持续进行,产生的气态产物对分解反应有一定的抑制作用,使第二阶段的分解速率放缓。

为了进一步说明压力和温度随时间的变化以及最大温升速率时间与温度的关系,将相对于初始分解反应发生时的压力增加与最大反应压力减去初始分解反应压力的差值之比,定义为压力转化分数。温度转化分数与压力转化分数的定义相似<sup>[7]</sup>。系统在绝热条件下从某一温度开始直到出现最大温升速率所对应的时间为TMR,即最大温升速率时间<sup>[8]</sup>( $\theta_{m_0,s}$ ),TMR与起始温度的关系反映了在某一设定起始温度分解反应进行的相对快慢。如图1d、1e、1f。压力转化分数和温度转化分数与时间的关系比较简明,可以通过样品热分解过程中压力或温度的变化情况反映样品热分解反应进行的程度。

由表1的数据可知,ANPyO的初始分解温度为 $290.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,温升速率最高时的分解温度为 $302.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,并且随着时间推移,温度逐步升高,说明其具有较高的热分解温度,具有良好的热稳定性。

### 3.2 测试数据的校正

由于样品分解反应放出的热量不仅用于自身的加热,而且还要加热样品球,所以测试结果是样品和样品球组成的整个反应系统。当样品反应放出的热量全部用于加热自身时,样品的实际升温 and 实际温升速率都比测试值要高,所以需要表1测定的绝热分解特性参数进行校正,其相应的换算关系如下。

ARC试验中样品的自加热温度和测量值之间的关系为<sup>[5,9]</sup>:

$$\Delta T_{ad} = T_f - T_0 = \phi \Delta T_{ad,s} \quad (1)$$

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_{v,b}}{M C_v} \quad (2)$$

在零级或准零级反应条件下( $T_0$ 附近),样品的初始温升速率为:

$$m_0 = \phi m_{0,s} \quad (3)$$

样品从初始分解温度 $T_0$ 开始到达最大温升速率 $m_m$ 所需要的时间

$$\theta_{m_0} = \theta_{m_0,s} / \phi \quad (4)$$

式中, $T_0$ 、 $T_f$ 和 $\Delta T_{ad}$ 分别为样品的初始分解温度,最高分解温度和绝热温升, $^{\circ}\text{C}$ ;  $\phi$ 为热惰性因子,它描述了

传递给样品球的热量多少; $M$ 为样品的质量,g; $\theta_{m_0,s}$ 为样品达到最大温升速率所需时间,min。下标s表示样品和样品球组成的反应系统。

根据以上方法对ANPyO测试结果进行校正,结果见表2。

表2 ANPyO绝热分解特性参数测试结果校正值

Table 2 Modified parameters of ANPyO adiabatic decomposition

$\phi$	$C_v / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$m_0 / ^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
31.649	1.407	290.8	0.728
$T_f / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{ad} / ^{\circ}\text{C}$	$\theta_{m_0,s} / \text{min}$	
1579.5	1288.8	9.7	

### 3.3 动力学参数和热力学参数计算

根据测试得到的初始分解温度、反应的最高温度以及不同时刻反应系统的温度和温升速率,根据绝热加热量热仪的温升速率方程<sup>[5,10]</sup>(式(5)):

$$m_T = \frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} k \left( \frac{T_f - T}{T_f - T_0} \right)^n \quad (5)$$

由式(5)可求得不同温度下的速率常数 $k$ :

$$k = \frac{m_T}{\Delta T_{ad} \left( \frac{T_f - T}{\Delta T_{ad}} \right)^n} \quad (6)$$

由Arrhenius方程的对数形式:

$$\ln k = \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (7)$$

式中, $m_T$ 为温度 $T$ 时对应的温升速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $E_a$ 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$ 为气体常数, $8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $A$ 为指前因子, $\text{min}^{-1}$ 。根据温升速率的变化情况,确定 $290.8 \sim 311.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $314.7 \sim 331.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 两个拟合温度范围,当反应级数 $n$ 选取合适时, $\ln k - 1/T$ 为直线,由直线的斜率和截距可求活化能 $E_a$ 和指前因子 $A$ ,结果见表3和表4, $\ln k - 1/T$ 曲线见图2。

表3 ANPyO的绝热分解动力学参数(拟合温度 $290.8 \sim 311.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Table 3 Kinetic parameters of ANPyO adiabatic decomposition (fit temperature  $290.8 \sim 311.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

reaction order $n$	$\ln A$	$-E_a/R$	$r^2$	$A / \text{min}^{-1}$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	49.370	-33648.67	-0.9935	$2.761 \times 10^{21}$	279.76
1	51.372	-34481.71	-0.9938	$2.044 \times 10^{22}$	286.68
2	53.375	-35314.75	-0.9940	$1.515 \times 10^{23}$	293.61

表4 ANPyO 的绝热分解动力学参数(拟合温度 314.7 ~ 331.5 °C)

Table 4 Kinetic parameters of ANPyO adiabatic decomposition (fit temperature 314.7 ~ 331.5 °C)

$n$	$\ln A$	$-E_a/R$	$r^2$	$A$ /min <sup>-1</sup>	$E_a$ /kJ · mol <sup>-1</sup>
0	36.015	-26985.32	-0.9485	$4.376 \times 10^{15}$	224.36
1	39.161	-28409.32	-0.9532	$1.017 \times 10^{17}$	236.20
2	42.307	-29833.33	-0.9577	$2.364 \times 10^{18}$	248.03

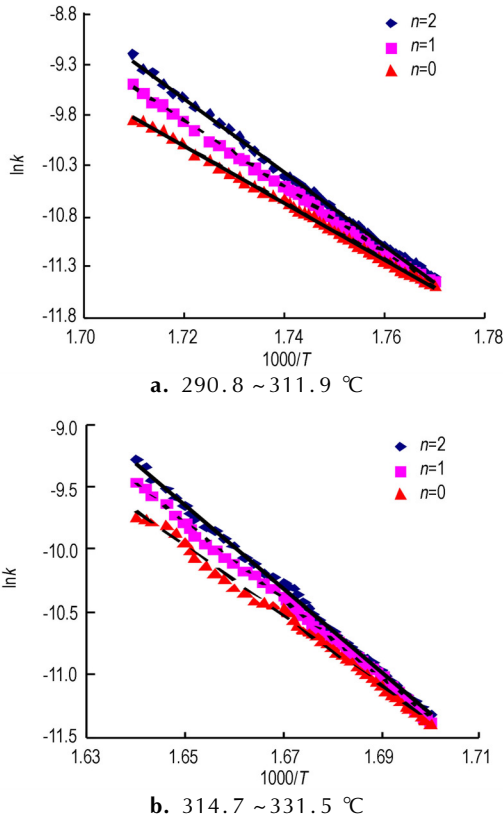


图2 ANPyO 的  $\ln k-1/T$  曲线

Fig.2 The  $\ln k-1/T$  curves of ANPyO

本部分用 Excel 和 Origin 软件处理试验数据,根据测试得到初始放热温度  $T_0$ 、反应最高温度  $T_f$  以及不同时刻下反应系统的温度  $T$  和温升速率  $m_T$  数据,由式(6)可计算出不同温度下的  $k$  值,做出  $\ln k-1/T$  曲线。对曲线进行线性回归,由不同级数下拟合系数的大小确定反应级数  $n$ ,拟合系数越大,  $\ln k-1/T$  的线性关系越好。本文给出了反应级数  $n=0, 1, 2$  三种情况下 ANPyO 的  $\ln k-1/T$  曲线拟合结果及计算的活化能和指前因子。

根据文献[11],可由式(8)计算出 ARC 样品球内 ANPyO 分解产生的总热量  $\Delta H$ ,即反应热。

$$\Delta H = C_V \Phi \Delta T_{ad,s} \quad (8)$$

比较表3和表4可见,在相同反应级数条件下,温度范围为 290.8 ~ 311.9 °C 时,  $\ln k-1/T$  的相关性较好;在同一温度范围内,反应级数越大,  $\ln k-1/T$  的相关性越好,由此当反应级数为2时, ANPyO 的  $\ln k-1/T$  相关性最好,即此条件下的计算结果作为 ANPyO 的表观活化能和指前因子,分别为 293.61 kJ · mol<sup>-1</sup> 和  $1.515 \times 10^{23}$  min<sup>-1</sup>。由式(8)计算的反应热为 940.92 J · g<sup>-1</sup>。依据以上的绝热分解动力学计算结果可知, ANPyO 具有较高的表观活化能,其热分解稳定性较好。

## 4 结论

(1) ANPyO 在 290.8 °C 开始绝热分解反应,在整个分解过程中有两个主要的分解放热反应阶段,其中第一分解阶段温升速率升降幅度大、反应快,为主要的分解过程,温升速率的最大值为 0.084 °C · min<sup>-1</sup>,此时温度为 302.5 °C,压力为 0.524 MPa,整个绝热分解过程温度和压力持续稳定升高。ANPyO 的初始分解温度较高,具有良好的热稳定性。

(2) 获得了整个绝热分解过程温度、压力和温升速率随时间的变化规律,据此计算了在 290.8 ~ 311.9 °C 和反应级数为2的条件下,绝热分解反应的活化能 293.61 kJ · mol<sup>-1</sup>、指前因子  $1.515 \times 10^{23}$  min<sup>-1</sup>,反应热 940.92 J · g<sup>-1</sup>。

## 参考文献:

- [1] 周新利, 刘祖亮, 吕春绪. 3#煤矿许用膨化硝酸铵炸药的绝热分解[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 15-18.  
ZHOU Xin-li, LIU Zu-liang, LU Chun-xu. Adiabatic decomposition of No. 3 permissible expanded ammonium nitrate explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2007, 30(5): 15-18.
- [2] 刘祖亮, 周新利, 吕春绪. 膨化硝酸铵绝热分解的加速量热法研究[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2004, 28(6): 643-647.  
LIU Zu-liang, ZHOU Xin-li, LU Chun-xu. Adiabatic thermal decomposition of expanded ammonium nitrate using accelerating rate calorimeter [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural Science), 2004, 28(6): 643-647.
- [3] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R. et al. A review of energetic materials synthesis [J]. Thermochim Acta, 2002, 384(1): 187-204.
- [4] 何志伟, 高大元, 方东, 等. 包覆对新型炸药 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物某些性能的影响 [J]. 含能材料, 2009, 17(3): 299-303.  
HE Zhi-wei, GAO Da-yuan, FANG Dong, et al. Effect of coating on some properties of a new explosive 2,6-diamino-3,5-dini-

- ropyridine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 299-303.
- [5] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochim Acta*, 1980, 37:1-30.
- [6] 赵国良, 靳国新. 有机物热力学数据的估算[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983.
- [7] 钱新明, 王耘, 冯长根. 用加速量热仪研究  $\text{KClO}_3/\text{CuO}/\text{S}/\text{Mg-Al}/\text{C}_6\text{Cl}_6$  的热分解[J]. 物理化学学报, 2001, 17(1):70-73. QIAN Xing-ming, WANG Yun, FENG Chang-gen. Investigation of thermal decomposition of  $\text{KClO}_3/\text{CuO}/\text{S}/\text{Mg-Al}/\text{C}_6\text{Cl}_6$  system by accelerating rate calorimeter[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2001, 17(1):70-73.
- [8] Degroot P B, Niemitz K J. A spreadsheet kinetic model and its use to compare ARC and dewar storage test data for two exothermic decomposition[J]. *Thermochim Acta*, 1993, 225:177-188.
- [9] 高大元, 徐容, 董海山, 等. TATB 及其杂质的绝热分解研究[J]. 爆炸与冲击, 2004, 24(1): 69-74. GAO Da-yuan, XU Rong, DONG Hai-shan, et al. Study on thermal decomposition of TATB and its impurity by accelerating rate calorimeter[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2004, 24(1): 69-74.
- [10] 傅智敏, 冯宏图, 冯长根, 等. 用加速量热仪研究乳化炸药的热稳定性[J]. 安全与环境学报, 2001, 1(3): 21-25. FU Zhi-min, FENG Hong-tu, FENG Chang-gen, et al. Study of thermal stability of emulsion using accelerating rate calorimeter [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2001, 1(3): 21-25.
- [11] CHEN Lang, FENG Chang-gen. Theory and application of energetic materials [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2001: 148.

## Adiabatic Decomposition Study on 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide by Accelerating Rate Calorimeter

HE Zhi-wei<sup>1,2</sup>, YAN Shi-long<sup>1,2</sup>, LIU Zu-liang<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Safety Science and Engineering Post-doctoral Research Station, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232100, China; 3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** To explore the thermal stability of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO), the adiabatic decomposition process of ANPyO was studied by accelerating rate calorimeter. The decomposition temperature, pressure and temperature rise rate versus time curves, and pressure and temperature rise rate versus temperature curves were obtained. Results show that adiabatic thermal decomposition process of ANPyO can be divided into two exothermic reaction stages. The first stage is the main decomposition one, in that the temperature rise rate has an obvious change. The apparent activation energy, pre-exponential factor and heat of reaction obtained by calculation are  $293.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1.515 \times 10^{23} \text{ min}^{-1}$  and  $940.92 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. The initial decomposition temperature of ANPyO is higher than  $290.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , showing a better thermal stability.

**Key words:** physical chemistry; energetic material; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); adiabatic decomposition; kinetics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.007