

文章编号: 1006-9941(2015)05-0415-05

加速量热仪研究 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的热分解

何志伟^{1,2}, 颜事龙^{1,2}, 刘祖亮³, 李洪伟¹

(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: 为研究高能量密度材料 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (TANPyO) 的热分解性能和热稳定性, 利用绝热加速量热仪 (ARC) 测量其在绝热条件下的热分解过程, 获得了热分解的温升速率、温度和压力等随时间的变化关系以及温升速率、压力随温度的变化曲线。结果表明: TANPyO 绝热分解主要有两个放热过程, 其中第二过程温升速率升降幅度较大, 为主要的热分解过程。TANPyO 初始分解温度高达 252.7 °C, 具有良好的热稳定性。根据温升速率方程和 Arrhenius 公式计算出 TANPyO 表观活化能、指前因子和反应热分别为 476.96 kJ·mol⁻¹、6.920×10⁴² min⁻¹ 和 930.84 J·g⁻¹。

关键词: 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (TANPyO); 绝热加速量热仪 (ARC); 绝热分解; 动力学参数

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.002

1 引言

2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (TANPyO) 是一种新型高能量密度含能材料^[1], 以 2,6-二硝基吡啶为原料, 通过硝化和氧化反应可以合成 TANPyO, 该化合物综合性能与 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB) 基本相当, 可以作为潜在高能钝感含能材料候选化合物^[2-3]。为保证 TANPyO 在生产、运输和使用过程中安全可靠, 需对其热分解进行深入研究。2012 年本课题组已开展了 TANPyO 及其造型粉热分解动力学特性的研究^[4], 2013 年, 肖鹤鸣报道了压力对 TANPyO 晶体的结构、导电性、能带吸收以及热动力学性能的影响^[5]。这些研究均采用常规热分析方法研究含能材料的热稳定性和安全性, 虽然具有精度高和方法固定等优点, 但是, 试样的取样量为毫克级, 不具有代表性, 同时也不能给出热分解过程中压力和升温速率随时间的变化关系。而绝热加速量热仪 (ARC) 具有测试数据丰富、克量级的取样量更具均匀性和代表性以及能够探测到低温条件下慢分解反应^[6]等特点, 因此在含能材料热安定性研究领域的应用越来越广泛。

为此, 本研究利用 ARC 研究了 TANPyO 绝热分解过程, 对整个绝热分解过程的升温速率、温度和压力随时间的变化进行测试, 并通过压力转化分数、动力学参数等计算和表征研究了其热稳定性和热安全性, 为 TANPyO 的安全生产、贮存和使用提供参考。

2 实验部分

2.1 样品

TANPyO 为实验室自合成, 桔红色固体粉末, 粒径 0.2~30 μm, 熔融分解温度大于 340 °C, 理论密度 1.876 g·cm⁻³^[1]。样品球为 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[7]。操作温度为 0~500 °C, 压力为 0~17 MPa, 测试样品量为 0.1~5 g。测试样品球的质量 M_b 为 15.401 g; 起始设置温度 T_0 为 220 °C; 温升速率灵敏度 s 为 0.02 °C·min⁻¹; 样品球的比热容 $c_{v,b}$ 为 0.42 J·g⁻¹·°C⁻¹; 根据文献[8], 可以得到 TANPyO 的比热容 c_v 。

3 结果与讨论

3.1 绝热分解过程

对 TANPyO 进行绝热加速量热测试, 样品质量为 0.207 g, 测试结果如图 1 所示, 特性参数见表 1。

收稿日期: 2014-03-29; 修回日期: 2014-05-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51404006); 国家自然科学基金-煤炭联合基金重点项目 (51134012); 中国博士后科学基金面上项目 (2013M541814); 安徽省博士后科研人员科研活动经费资助项目

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

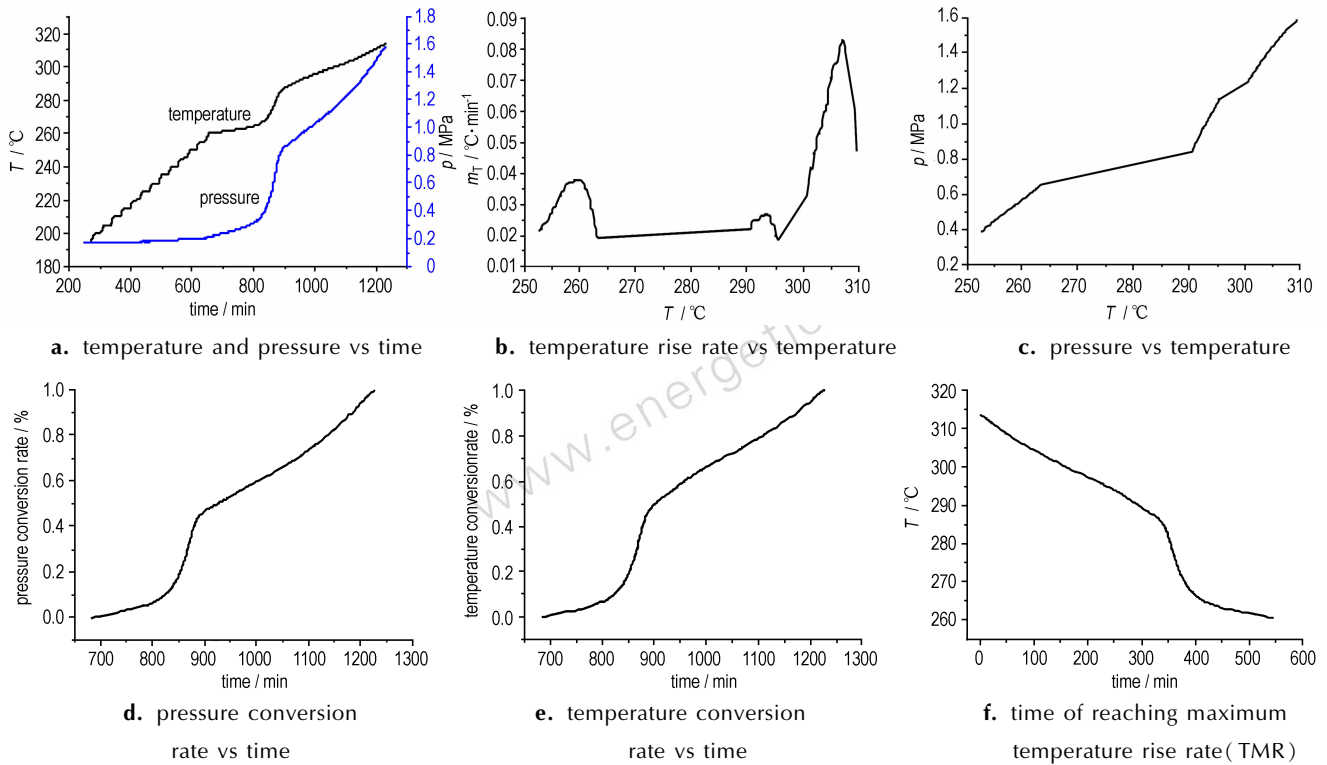


图1 TANPyO 的绝热分解曲线

Fig.1 Adiabatic decomposition curves of TANPyO

表1 TANPyO 的绝热分解特性参数

Table 1 Parameters of TANPyO adiabatic decomposition

$T_{0,s}/^{\circ}\text{C}$	$m_{0,s}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	p_0/MPa	$T_{i,s}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_{ad,s}/^{\circ}\text{C}$	$m_{m0,s}/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$\theta_{m0,s}/\text{min}$	$T_{m,s}/^{\circ}\text{C}$	p_m/MPa	$p_{m,s}/\text{MPa}$
252.7	0.021	0.394	309.4	44.5	0.083	188.25	307.2	1.583	1.581

Note: $T_{0,s}$, initial decomposition temperature; $m_{0,s}$, initial temperature rise rate; p_0 , initial decomposition pressure; $T_{i,s}$, maximum decomposition temperature; $\Delta T_{ad,s}$, adiabatic temperature rise; $m_{m0,s}$, maximum temperature rise rate; $\theta_{m0,s}$, time from initial temperature rise rate to maximum temperature rise rate; $T_{m,s}$, temperature at maximum temperature rise rate; p_m , pressure at maximum temperature rise rate; $p_{m,s}$, final pressure; subscript s is the reaction system between TANPyO and sample ball.

由图 1a 可知,ARC 初始设置温度为 195 °C,在该温度 TANPyO 没有发生热分解,在 ARC 经过若干次加热-等待-搜寻的运行周期后,在 252.7 °C 探测到 TANPyO 开始分解的放热效应,在此分解反应之前 TANPyO 经历了一个缓慢的吸热升温过程。由图 1b 可知,TANPyO 温升速率变化趋势不单一,主要经历了两个升降过程,所以其绝热分解主要表现为两次放热反应。由图 1b、1c 和表 1 可知, TANPyO 第一放热反应阶段,在 252.7 °C 开始分解放热,此时温升速率为 0.021 °C · min⁻¹ (图 1b), 起始分解压力为 0.394 MPa (图 1c)。放热反应开始后温升速率、温度和压力持续升高,温升速率在 259.2 °C 时达到最大值 0.038 °C · min⁻¹ (图 1b), 对应压力为 0.552 MPa。

接着,温升速率开始下降,直到第一次放热反应结束。但是,在温升速率不断下降的过程中,温度和压力继续升高,第一次放热反应结束时,温度达到该过程的最大值 262.8 °C (图 1b), 压力为 0.629 MPa (图 1c), 此时温升速率为 0.021 °C · min⁻¹。然后,ARC 又经过若干次加热-等待-搜寻的运行周期后,直到 290.6 °C 时,探测到 TANPyO 开始第二次放热反应,此时温升速率为 0.023 °C · min⁻¹ (图 1b), 压力为 0.882 MPa (图 1c), 温升速率在 307.2 °C 时达到最大值 0.083 °C · min⁻¹, 对应压力为 1.583 MPa。随后,温升速率后开始下降,直到反应结束,在温升速率不断降低的过程中,温度和压力仍继续升高。

在第一分解过程中,温升速率在 252.7 ~ 259.2 °C 内

持续升高,其波动范围为 $0.021 \sim 0.038 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 达到最大值后开始减小,当温度为 $262.8 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时,第一过程结束。随后进入 ARC 自动运行周期直到第二分解过程开始, $290.6 \text{ } ^\circ\text{C}$ 后由于 TANPyO 分解产生的气态产物发生化学反应,导致温升速率出现一段不规则的波动。温升速率在 $295.3 \sim 301.6 \text{ } ^\circ\text{C}$ 内持续升高,由 $0.020 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $0.041 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 然后在 $301.6 \sim 307.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 内进入陡升阶段,由 0.041 升至 $0.083 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 以上过程中温度和压力保持持续升高。最后温升速率进入迅速下降阶段,至 $0.047 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。比较两个分解放热过程,第一过程中,在 $6.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 的温度范围内,温升速率增幅为 $0.017 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (图 1b), 而第二过程中,在 $5.6 \text{ } ^\circ\text{C}$ 的范围内,温升速率增幅为 $0.042 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (图 1b)。说明第二过程分解反应进行得比较剧烈,热效应和压力效应明显,温升速率、压力和温度都表现出更显著的变化,所以此阶段是主要的热分解过程。

为了进一步说明压力、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^[9]。压力或温度转化分数与时间的关系(图 1d,图 1e)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。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^[10],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(图 1f)。图 1d,图 1e,图 1f 从压力和温度的变化以及达到最大温升速率所需时间的角度反映了 TANPyO 的热稳定性。

由表 1 可知,TANPyO 初始分解温度为 $252.7 \text{ } ^\circ\text{C}$,温升速率最高时的分解温度为 $307.2 \text{ } ^\circ\text{C}$,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 TANPyO 分解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。当样品分解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 测试中样品的自加热温度与测量值之间的

关系为^[7,11]:

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

$$\varphi = 1 + \frac{M_b c_{v,b}}{M c_v} \quad (2)$$

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:

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

样品从初始分解温度 T_0 开始到达最大温升速率 m_0 所需要的时间

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

式中, T_0 、 T_f 和 ΔT_{ad} 分别为样品的初始分解温度、最大分解温度和绝热温升, $^\circ\text{C}$; φ 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; θ_{m_0} 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 TANPyO 测试结果进行校正,结果见表 2。样品分解过程中被样品球吸收的热量通过换算得到补偿,样品换算后的数值比测量值偏大。

表 2 TANPyO 绝热分解特性参数测试结果校正值

Table 2 Modified values for parameters of TANPyO adiabatic decomposition

φ	c_v / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	T_0 / $^\circ\text{C}$	m_0 / $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	T_f / $^\circ\text{C}$	ΔT_{ad} / $^\circ\text{C}$	θ_{m_0} /min
22.085	1.482	260.7	10.910	888.8	628.1	36.964

Note: φ is thermal inertia factor; c_v is specific heat of TANPyO.

3.3 动力学和热力学参数计算

根据测试得到的样品初始分解温度、样品最大分解温度以及不同时刻反应样品的温度和温升速率,由 ARC 的温升速率方程(式(5))求得不同温度下的速率常数 k ^[7,12]。

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

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

由 Arrhenius 公式^[7]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, min^{-1} 。根据温升速率的变化情况,确定 $252.7 \sim 259.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 和 $301.6 \sim 307.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 两个明显的拟

合温度范围。用 Excel 和 Origin 软件处理试验数据, 根据测试得到样品初始分解温度 T_0 、样品最大分解温度 T_f 以及不同时刻下反应样品的温度 T 和温升速率 m_f 数据, 由式 (6) 可计算出不同温度下的 k 值, 得出 $\ln k-1000/T$ 曲线 (图 2)。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, $\ln k-1000/T$ 的线性关系越好。当反应级数 n 选取合适时, $\ln k-1000/T$ 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。

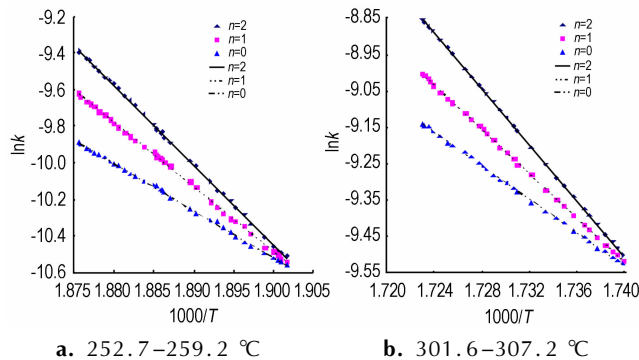


图 2 TANPyO 的 $\ln k-1000/T$ 曲线

Fig. 2 The $\ln k-1000/T$ curves of TANPyO

表 3 TANPyO 的动力学参数 (252.7 ~ 259.2 °C)

Table 3 Kinetic parameters of TANPyO adiabatic decomposition (252.7 ~ 259.2 °C)

n	$\ln A$	$-E_a/R$	r^2	A/min^{-1}	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	36.781	-24606.02	0.9863	9.414×10^{15}	204.57
1	39.576	-25792.36	0.9875	1.844×10^{17}	214.43
2	41.978	-26978.72	0.9886	1.701×10^{18}	224.30

Note: n is reaction order; A is pre-exponential factor; E_a is apparent activation energy; R is gas constant; r is correlation coefficient.

表 4 TANPyO 的动力学参数 (301.6 ~ 307.2 °C)

Table 4 Kinetic parameters of TANPyO adiabatic decomposition (301.6 ~ 307.2 °C)

n	$\ln A$	$-E_a/R$	r^2	A/min^{-1}	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	94.317	-55667.46	0.9892	9.149×10^{40}	462.82
1	96.479	-56517.78	0.9924	7.949×10^{41}	469.99
2	98.643	-57368.10	0.9972	6.920×10^{42}	476.96

根据文献 [13], 可由式 (8) 计算出 ARC 样品球内 TANPyO 分解产生的总热量 ΔH , 即反应热。

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

根据表 3 计算数据可知, 252.7 ~ 259.2 °C 时, 用不同反应级数拟合曲线得到的相关性不同, 反应级数越高, 相关性越好。反应级数为 2 时, $\ln k-1/T$ 的相关

性最好, 活化能和指前因子分别为 $224.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.701 \times 10^{18} \text{ min}^{-1}$ 。由表 4 计算数据可知, 301.6 ~ 307.2 °C 时, 拟合曲线也符合表 3 的规律。活化能和指前因子分别为 $476.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $6.920 \times 10^{42} \text{ min}^{-1}$ 。由式 (8) 计算的反应热为 $930.84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。TANPyO 的两个放热过程中, 第二过程为主要过程, 以此条件下的计算结果作为 TANPyO 绝热分解的表观活化能、指前因子和反应热。由此可知, TANPyO 具有较高的表观活化能, 其热分解稳定性较好。

3.4 TANPyO 与 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) [6] 绝热分解的比较

TANPyO 与 ANPyO 同属于多氨基多硝基吡啶氮氧化物, 绝热分解具有相似性, 但分子结构前者比后者多一个氨基, 也存在差异。二者都具有较高的初始分解温度, 均超过 250 °C, 具有较好的热安定性和稳定性。但前者初始分解温度比后者低 38.1 °C, 热安定性弱于后者。二者绝热分解过程均发生多次放热反应, 整个绝热分解过程中温度和压力持续升高。TANPyO 第二次放热反应为主要放热过程, 该过程中在温升速率陡升的 5.6 °C 范围内, 其增幅为 $0.042 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 而 ANPyO 第一次放热反应为主要放热过程, 该过程中在 11.7 °C 的范围内, 温升速率的增幅为 $0.061 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 二者比较 TANPyO 温升速率的增幅更显著。二者的动力学及热力学参数计算表明, 其活化能均较大, 热稳定性较好, TANPyO 活化能高于 ANPyO, 但是其分解反应热略低于 ANPyO。

4 结论

(1) TANPyO 在 252.7 °C 开始绝热分解, 其绝热分解主要有两个放热过程。其中第二过程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 $0.083 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 此时温度为 307.2 °C, 压力为 1.583 MPa, 整个分解过程中温度和压力持续稳定升高。TANPyO 初始分解温度较高, 具有良好的热稳定性。

(2) 获得 TANPyO 在整个绝热分解过程中温度、压力和温升速率随时间的变化规律, 据此计算了不同温度范围、不同反应级数条件下的动力学参数。在 301.6 ~ 307.2 °C 范围和反应级数为 2 的条件下, TANPyO 的绝热分解反应的活化能、指前因子和反应热分别为 $476.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $6.920 \times 10^{42} \text{ min}^{-1}$ 和 $930.84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。为全面评价 TANPyO 的热稳定性提供了可靠的测试依据。

(3) 比较 TANPyO 与 ANPyO 绝热分解,前者初始分解温度低 38.1 °C,热安定性弱于后者;前者活化能高于后者,而反应热相反;主要放热反应过程中,TANPyO 温升速率的增幅高于后者。

参考文献:

- [1] 李金山,黄奕刚,董海山. 多硝基吡啶及其氮氧化物性能的理论预测[J]. 含能材料,2004,12(增刊): 576-579.
LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan. Theoretical prediction of properties of polynitropyridines and their N-oxides[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Supl): 576-579.
- [2] Ritter H, Licht H. Review of energetic materials synthesis[J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32: 585-590.
- [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,刘祖亮. 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基-1-氧化物及其造型粉的热分解动力学[J]. 火炸药学报,2012,35(5): 17-21.
HE Zhi-wei, LIU Zu-liang. Thermal decomposition kinetics of 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide and its moulding powders[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 17-21.
- [5] WU Qiong, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. Pressure effects on structural, electronic, absorption, and thermodynamic properties of crystalline 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide: ADFT study[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2013, 26(7): 589-595.
- [6] 何志伟,颜事龙,刘祖亮. 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[J]. 含能材料,2014,22(1): 31-35.
HE Zhi-wei, YAN Shi-long, LIU Zu-liang. Adiabatic decomposi-

- tion study on 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide by accelerating rate calorimeter[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 31-35.
- [7] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by accelerating rate calorimeter[J]. *Thermochim Acta*, 1980, 37: 1-30.
- [8] 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.
- [9] 钱新明,王耘,冯长根. 用加速量热仪研究 KClO₃/CuO/S/Mg-Al/C₆Cl₆ 的热分解[J]. 物理化学学报,2001,17(1): 70-73.
QIAN Xin-ming, WANG Yun, FENG Chang-gen. Investigation of thermal decomposition of KClO₃/CuO/S/Mg-Al/C₆Cl₆ system by accelerating rate calorimeter[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2001, 17(1): 70-73.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Pauline P L, Margaret H B. Kinetic studies on the thermal decomposition of tetryl using accelerating rate calorimetry(part I): derivation of the activation energy for decomposition[J]. *Thermochim Acta*, 1986, 107: 1-16.

Adiabatic Decomposition Properties of 2,4,6-Triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide by Accelerating Rate Calorimeter

HE Zhi-wei^{1,2}, YAN Shi-long^{1,2}, LIU Zu-liang³, LI Hong-wei¹

(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 232001, China; 3. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to investigate thermal decomposition properties and thermal stability of high energy density energy materials 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide(TANPyO), the adiabatic decomposition process of TANPyO was studied by accelerating rate calorimeter(ARC). Temperature rise rate, temperature and pressure versus time curves, pressure and temperature rise rate versus temperature curves were obtained, respectively. Results show that adiabatic decomposition process of TANPyO can be divided into two exothermic stages. The second stage is the main thermal decomposition process with a great change in temperature rise rate. The initial decomposition temperature of TANPyO is 252.7 °C, which proves that TANPyO has good heat stability. Kinetic and thermodynamic parameters were calculated by temperature rise rate equation and Arrhenius equation are as follows: apparent activation energy 476.96 kJ · mol⁻¹, pre-exponential factor 6.920×10⁴² min⁻¹, reaction heat 930.84 J · g⁻¹, respectively.

Key words: 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide; accelerating rate calorimeter(TANPyO); adiabatic decomposition(ARC); kinetic parameter

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.002