

文章编号: 1006-9941(2016)12-1161-07

# ANPyOPb(II) 含能配合物安全性能和非等温热分解反应动力学

成 健<sup>1</sup>, 刘祖亮<sup>2</sup>, 李振明<sup>1</sup>, 王明贤<sup>3</sup>, 李丽霞<sup>3</sup>, 徐志祥<sup>4</sup>, 赵凤起<sup>5</sup>, 徐司雨<sup>5</sup>, 郝尧刚<sup>6</sup>, 苏宏平<sup>6</sup>

(1. 浙江工业大学安全科学与工程系, 浙江 杭州 310014; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 3. 江苏大学环境与安全工程学院, 江苏 镇江 212013; 4. 江苏大学能动学院, 江苏 镇江 212013; 5. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 6. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900)

**摘要:** 为提高 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO)Pb(II) (Pb-ANPyO) 含能配合物能量水平, 获得安全性能和热分解特性参数。以 ANPyO 和醋酸铅为原料, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 合成了 ANPyOPb(II) 含能配合物。采用红外光谱 (FTIR), 元素分析和 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 表征其结构, 测试了其撞击感和摩擦感度, 采用差热分析-热重法 (DSC-TG) 研究其在不同升温速率下的热分解行为, 利用 Kissinger 公式, Ozawa 公式, 热力学关系式和 Zhang-Hu-Xie-Li 公式分别计算了配合物热分解反应的表观活化能和热力学参数, 以及配合物的热安全性参数。结果表明, 配合物分子式为  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_5)$ , 特性落高和摩擦感度分别为 238 cm 和 0。配合物在 25 ~ 500 °C 范围内的热分解过程由一个吸热熔融峰和一个分解放热峰组成, 相应峰温分别为 265.0 °C 和 332.6 °C。用 Kissinger 法和 Ozawa 法所得配合物放热分解反应的活化能分别为  $202.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $197.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 放热分解反应的活化焓, 活化焓和活化自由能分别为  $149.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $197.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $112.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 热爆炸临界温度和自加速分解温度分别为 586.6 K 和 572.4 K。

**关键词:** ANPyOPb(II) 含能配合物; 机械感度; 非等温热分解反应动力学; 热安全性

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.005

## 1 引言

由于新型高性能含能催化剂相对于传统金属及其氧化物等惰性催化剂具有燃烧行为可调, 能量水平高等优点, 成为固体推进剂燃烧催化剂发展热点<sup>[1]</sup>。其中, Pb(II) 含能催化剂是固体推进剂中极为重要的一类燃烧催化剂, 它的加入, 可显著提高固体推进剂燃速, 降低压力指数。近年来, 新型高性能 Pb(II) 含能催化剂的研究和应用已引起国内外广泛关注<sup>[1-9]</sup>。本课题组前文报道了 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO)Pb(II) 含能配合物 (Pb-ANPyO, 图 1) 的晶体结构, 热分解行为和催化性能<sup>[10]</sup>, 研究表明: Pb-ANPyO 是一种新型高性能含能催化剂, 相对于国内外已报道的 Pb(II) 含能催化剂, Pb-ANPyO 具有感

度低和热稳定性高等优点, 在钝感含能催化剂领域具有潜在的应用。参考文献[10]所得 Pb-ANPyO 分子中含有一定数量的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 小分子, 配合物能量水平降低。为提高 Pb-ANPyO 能量水平, 获得安全性能和热分解特性参数。本研究以 ANPyO 和醋酸铅为原料, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 得到 Pb-ANPyO, 对配合物的结构进行了表征, 同时对配合物机械感度, 热分解行为, 非等温热分解反应动力学和热力学及热安全性进行了测试、分析和计算, 为 Pb-ANPyO 应用于固体推进剂提供基础。

## 2 实验

### 2.1 试剂、仪器与测试条件

ANPyO 参考文献[11]合成; 醋酸铅, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; DMF, 试剂纯, 南京化学试剂股份有限公司。

DSC823e 差示扫描量热仪, 瑞士 METTLER-TOLED 公司, 试样量 1.0 ~ 1.5 mg, 升温速率 2.5, 5, 10, 15 °C · min<sup>-1</sup>, 升温区间 25 ~ 500 °C, N<sub>2</sub> 流量为 25 mL · min<sup>-1</sup>; 热重分析仪, 瑞士 METTLER TOLEDO, 型号 TGA/SDTA851e 热分析仪, 试样量 1.0 ~ 1.5 mg,

收稿日期: 2016-04-12; 修回日期: 2016-08-10

基金项目: 火炸药十二五预研项目(62201070102)和江苏省高校自然科学基金面上项目(16KJB150010)。

作者简介: 成健(1982-), 男, 讲师, 主要从事高能钝感炸药及其金属配合物的研究与应用。e-mail: chengjian09@foxmail.com

通信联系人: 李振明(1964-), 男, 副教授, 主要从事材料安全性评估与管理研究。e-mail: lizmzf@163.com

升温速率  $2.5, 5, 10, 15 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温区间  $25 \sim 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  流量为  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; MAGNA-760 型傅里叶变换红外光谱分析仪, 美国 NICOLET 公司, KBr 压片; 德国 Vario EL III CHNOS 元素分析仪; MEL-TEMP 熔点仪, 美瑞泰克集团-先德科技仪器; PHI-5702 型 X 射线光电子能谱仪。

根据 GJB772A-1997 标准方法 601.2-特性落高法和 602.1 爆炸概率法对样品进行机械感度测试。撞击感度测试条件: 采用 WL-1 型撞击感度仪, 试验用  $2.5 \text{ kg}$  落锤, 样品重  $50 \text{ mg}$ ; 摩擦感度测试条件: 采用 WM-1 型摩擦感度仪, 样品重  $20 \text{ mg}$ ,  $90 \text{ } ^\circ\text{C}$  摆角, 表压  $3.92 \text{ MPa}$ 。

## 2.2 Pb-ANPyO 合成

Pb-ANPyO 参考文献[10]合成, 采用 DMF 作反应溶剂。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Pb-ANPyO 结构

图 1 为 Pb-ANPyO 晶体结构<sup>[10]</sup>, 采用元素分析, FTIR 和 XPS 测试和分析对合成的配合物进行结构鉴定。

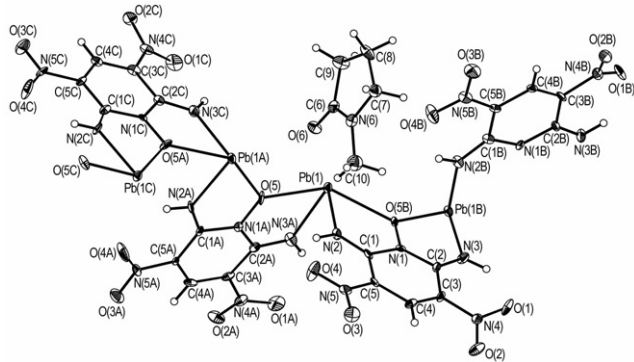


图 1 Pb-ANPyO 的晶体结构<sup>[10]</sup>

Fig.1 Crystal structure of Pb-ANPyO<sup>[10]</sup>

元素分析: 理论值(%): C, 14.28; H, 0.71; N, 16.66。实测值(%): C, 14.26; H, 0.72; N, 16.67。图 2 为 Pb-ANPyO FTIR 图谱, 其中,  $3337 \text{ cm}^{-1}$  (NH),  $3056 \text{ cm}^{-1}$  (CH),  $1583 \text{ cm}^{-1}$  (NH),  $1509 \text{ cm}^{-1}$  (吡啶环),  $1487 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ),  $1359 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ) 和  $1306 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N} \rightarrow \text{O}$ ) 分别为配合物分子中特征官能团 NH, CH, 吡啶环, 硝基和  $\text{N} \rightarrow \text{O}$  红外吸收峰。此外, 图 2 并未出现  $\text{H}_2\text{O}$  和 DMF 的特征吸收峰, 证明 Pb-ANPyO 分子中不含  $\text{H}_2\text{O}$  和 DMF 小分子。

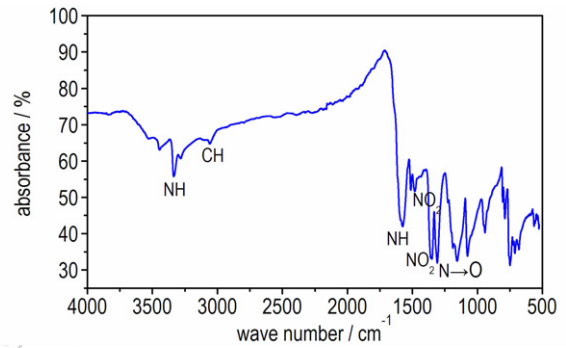


图 2 Pb-ANPyO 的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectrum of Pb-ANPyO

采用 XPS 对 Pb-ANPyO 结构作进一步验证, 结果见图 3 和图 4。由图 3 可知, 配合物含 Pb, C, N, O 四种元素。其中,  $18.5, 134.9, 138.2, 412.3, 436.5 \text{ eV}$  和  $641.7 \text{ eV}$  为 Pb(II) 特征吸收峰, 证明配合物中含有 Pb(II) 离子。图 4(b) 中 O1s 的拟合峰  $530.1 \text{ eV}$  为 Pb-ANPyO 分子中 Pb—O 键的特征吸收峰, 进一步证明配合物分子中含有 Pb(II) 离子。此外, 由 C1s 和 O1s 分峰拟合结果可知, Pb-ANPyO 分子中 C 和 O 元素分别存在四种和三种价态:  $283.1 \text{ (C—H)}$ ,  $283.6 \text{ (C=C)}$ ,  $284.5 \text{ (C—N)}$ ,  $287.2 \text{ (C=N)}$ ,  $530.1 \text{ (O—Pb)}$ ,  $531.2 \text{ eV (O—N, N} \rightarrow \text{O)}$  和  $532.3 \text{ eV (O—N, NO}_2\text{)}$ , 分别与配合物分子中不同的官能团和元素对应。其中, Pb-ANPyO 分子中主要官能团 XPS 特征峰值与 ANPyO Co(III) 配合物<sup>[12]</sup> 相应的测试和分析结果相近。

由元素分析 FTIR 和 XPS 测试和分析结果可知, 所得 Pb-ANPyO 不含  $\text{H}_2\text{O}$  和 DMF 等小分子, 分子式为  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_5)$ 。

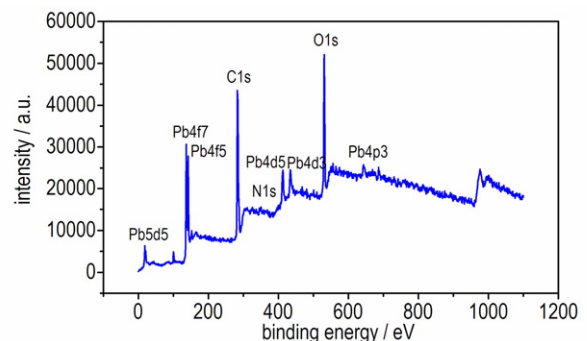


图 3 Pb-ANPyO 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS pattern of Pb-ANPyO

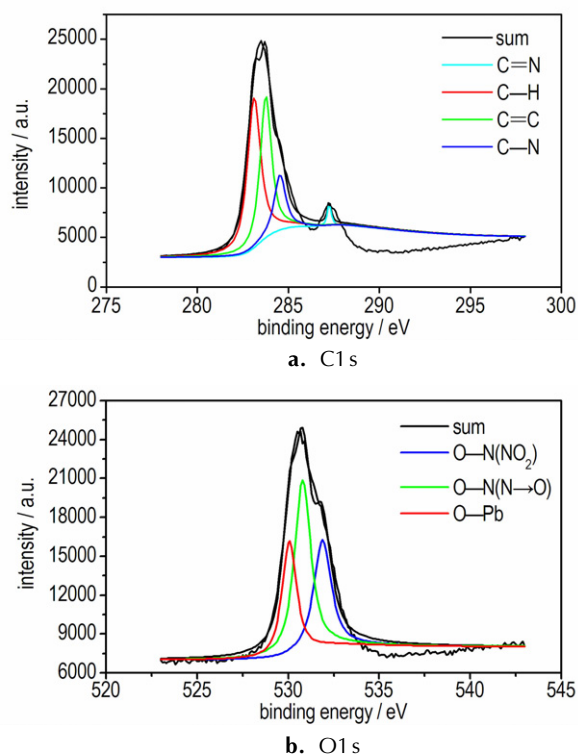


图4 Pb-ANPyO C1s 和 O1s 分峰的拟合结果

Fig. 4 Fitted results of C1s and O1s peaks of Pb-ANPyO

### 3.2 Pb-ANPyO 机械感度

本研究测试了 Pb-ANPyO 的机械感度,并与文献 [11] ANPyO 的相关结果作对比,结果见表 1。由表 1 可知,Pb-ANPyO 撞击感度和摩擦感度分别为 238 cm 和 0,与 ANPyO 基本相当。

表 1 ANPyO 和 Pb-ANPyO 撞击感度和摩擦感度结果对比

Table 1 Comparison of the impact sensitivity results and the friction sensitivity ones of ANPyO and Pb-ANPyO

compound	impact sensitivity/cm	friction sensitivity/%
ANPyO <sup>[11]</sup>	250	0
Pb-ANPyO	238	0

ANPyO 分子中的氨基与硝基分别形成分子内、分子间氢键,晶体呈类似于石墨的平面层状结构<sup>[13]</sup>。这种结构受到外界能量刺激作用时,能量可在整个平面间传递,使得单个 ANPyO 分子承受的能量大大减少。此外,类似于石墨的层状结构能够有效降低层与层之间、颗粒与颗粒之间的摩擦,减少热点发生的概率,这是 ANPyO 感度较低主要原因。此外, $\pi$  电子共轭效应和氨基供电子效应也是 ANPyO 感度较低部分原因。

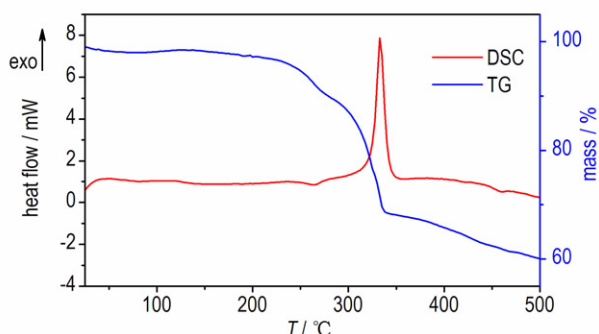
ANPyO 与 Pb(II) 形成配合物后,一方面,配体

ANPyO 脱去两个氢原子与 Pb(II) 形成配位键,显著削弱 ANPyO 分子中氨基与硝基分子内、分子间氢键作用<sup>[10]</sup>。ANPyO 平面层状的晶体结构遭到破坏,这不利于降低 Pb-ANPyO 感度。另一方面,配体 ANPyO 通过  $[Pb-O]_n$  链桥接作用,形成了无限延伸聚合物结构,配体 ANPyO 之间的连接作用得到加强。当受到外界能量刺激作用时,能量可在多个配体 ANPyO 之间分散,单个配体 ANPyO 所承受的能量显著减少。这种结构特征与  $Na[CL-14 \cdot 2H_2O]$  无限延伸的  $[ONa]_n$  链状结构具有相似性<sup>[14]</sup>。文献<sup>[14]</sup> 结果表明,这种结构特征有利于降低 Pb-ANPyO 感度。此外,配体 ANPyO 与 Pb(II) 形成共面性的五元螯合环有利于提高配合物的稳定性,也有利于降低 Pb-ANPyO 感度<sup>[10]</sup>。

基于以上分析,无限延伸聚合物结构,以及配体 ANPyO 与 Pb(II) 特殊的配位方式,可能是 Pb-ANPyO 感度较低主要原因。

### 3.3 Pb-ANPyO 热分解行为

图 5 为 Pb-ANPyO 的 TG-DSC 曲线。由图 5 可知,Pb-ANPyO 热分解过程分为 2 个阶段:第 1 阶段为吸热熔融阶段,发生于 243.2 ~ 279.3 °C,峰顶温度为 265.0 °C。第 2 阶段为剧烈放热分解阶段,发生于 297.5 ~ 352.4 °C,峰顶温度为 332.6 °C。显然,本文合成的 Pb-ANPyO 热分解行为相对于文献<sup>[10]</sup> (含有 NMP 小分子,升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>) 已发生显著变化:(1)最大放热峰峰温提前约 8.5 °C;(2)NMP 放热分解峰完全消失。这与 3.1 结果一致。

图 5 Pb-ANPyO 升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup> 条件下 TG-DSC 曲线Fig. 5 TG-DSC curve of Pb-ANPyO at a heating rate 10 °C · min<sup>-1</sup>

### 3.4 Pb-ANPyO 非等温热分解反应动力学

#### 3.4.1 DSC 曲线法

图 6 为 Pb-ANPyO 在 2.5, 5, 10, 15 °C · min<sup>-1</sup> 升温速率条件下的 DSC 曲线,根据不同升温速率条件下 Pb-ANPyO 的 DSC 曲线的最大分解放热峰峰温,分别

采用 Kissinger 法<sup>[15]</sup> 和 Ozawa<sup>[16-17]</sup> 法求得 Pb-ANPyO 非等温热分解反应动力学参数, 结果见表 2。由不同升温速率条件下 Pb-ANPyO 最大分解放热峰求得表观活化能  $E_k = 202.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $\ln(A_k) = 15.49 \text{ s}^{-1}$ ,  $E_o = 201.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

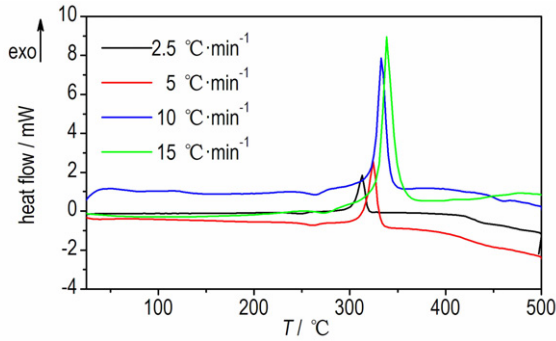


图 6 Pb-ANPyO 不同升温速率条件下 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of Pb-ANPyO at the different heating rate

### 3.4.2 TG 曲线法

将 Pb-ANPyO 不同升温速率条件下得到的 TG 曲线转化为对应的  $\alpha$ -T 曲线 ( $\alpha$  为反应深度,  $0 < \alpha < 100$ ), 选择 Pb-ANPyO 在剧烈分解放热阶段 ( $12 < \alpha < 32$ )  $\alpha$ -T 曲线为研究对象, 采用 Ozawa<sup>[16-17]</sup> 法求得 Pb-ANPyO

在剧烈分解放热阶段非等温热分解反应动力学参数, 结果见图 7 和表 3。由图 7 和表 3 可知, Pb-ANPyO

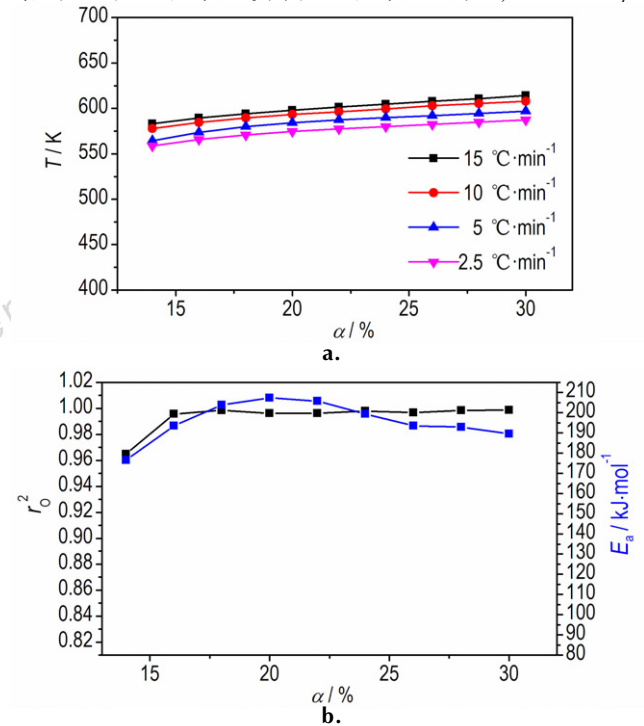


图 7 Pb-ANPyO 放热分解反应的  $\alpha$ -T 曲线和  $\alpha$ - $E_a$  曲线

Fig. 7  $\alpha$ -T and  $\alpha$ - $E_a$  curves for the exothermic decomposition reaction of Pb-ANPyO

表 2 Pb-ANPyO 非等温热分解反应动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for nonisothermal thermal decomposition reaction of Pb-ANPyO

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p / \text{K}$	$E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A_k / \text{s}^{-1})$	$R_k^2$	$E_o / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$r_o^2$
2.5	586.15					
5	597.38					
10	605.77	202.42	15.49	0.9915	201.95	0.9922
15	611.54					

Note:  $\beta$  is heating rate,  $T_p$  is peak temperature of DSC curve,  $E_k$  is apparent activation energy calculated by Kissinger method,  $E_o$  is apparent activation energy calculated by Ozawa method,  $A_k$  is pre-exponential factor,  $R_k^2$ ,  $r_o^2$  are linear correlation coefficient.

表 3 Pb-ANPyO 放热分解反应的非等温动力学参数

Table 3 Nonisothermal reaction kinetic parameters for the exothermic decomposition reaction of Pb-ANPyO

$\alpha / \%$	$T / \text{K}$				$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$r_o^2$	$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$\beta = 15 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 10 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 5 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta = 2.5 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$			
14	583.2	577.9	564.6	558.7	176.5	0.9648	
16	589.6	584.4	573.7	565.7	193.5	0.9959	
18	594.1	589.4	579.9	570.8	203.8	0.9985	
20	597.9	593.2	584.3	574.5	207.3	0.9962	
22	601.3	596.2	587.5	577.4	205.7	0.9964	197.40
24	604.7	599.4	590.0	579.8	199.5	0.9979	
26	607.7	603.0	592.1	582.3	193.5	0.9967	
28	610.6	605.3	594.4	584.8	192.9	0.9984	
30	614.2	607.7	596.7	587.4	189.5	0.9987	

Note:  $E_a$  is apparent activation energy calculated by Ozawa method,  $E$  is average value of apparent activation energy calculated by Ozawa method.

在剧烈放热分解阶段 ( $12 < \alpha < 32$ ) 计算所得动力学数据的线性相关性较好, Pb-ANPyO 在该阶段 ( $12 < \alpha < 32$ ) 平均活化能  $E = 197.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与 DSC 曲线法计算所得活化能数据较为接近, 表明 TG 曲线法计算所得活化能数据具有一定可靠性。

### 3.5 Pb-ANPyO 热力学和热安全性参数

根据 GJB772A-1997 方法 505.1, 以及文献[18] ANPyO 相关曲线及参数, 按(1)式线性回归分别求得 Pb-ANPyO 和 ANPyO 加热速率趋于零时外推峰温  $T_{po}$ 。然后根据(2)~(4)式<sup>[19]</sup>分别求得 Pb-ANPyO 和 ANPyO 热分解反应热力学参数活化熵  $\Delta S^\ddagger$ , 活化焓  $\Delta H^\ddagger$  和活化自由能  $\Delta G^\ddagger$ 。

$$T_{pi} = T_{po} + b\beta_i + c\beta_{i2} + d\beta_{i3} \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

$$A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) = K_b \frac{T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (3)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4)$$

(1)~(4)式中,  $\beta$  为升温速率,  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $K_b$  为 Boltzman 常数,  $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h$  为 Plank 常数,  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$ ,  $T = T_{po}$ ,  $E = E_k$ ,  $A = A_k$ , 分别为 Pb-ANPyO 和 ANPyO 热分解反应最大分解放热峰峰温、表观活化能和指前因子。

根据 GJB772A-1997 方法 505.1 中的 Zhang-Hu-Xie-Li 法及文献[20], 按以下公式计算 Pb-ANPyO 和 ANPyO 自发火温度  $T_{bpo}$ :

$$T_{bpo} = \frac{E_k - \sqrt{E_k^2 - 4E_k RT_{po}}}{2R} \quad (5)$$

式中,  $E_k$  为 DSC 曲线法所得 Pb-ANPyO 和 ANPyO 表观活化能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为理想气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。将  $E_k$  和  $T_{po}$  代入公式(5)求得 Pb-ANPyO 和 ANPyO 自发火温度分别为 586.6 K 和 632.0 K。

Pb-ANPyO 和 ANPyO 自加速按公式(6)计算<sup>[21]</sup>:

$$T_{SADT} = T_{bpo} - \frac{RT_{bpo}^2}{E_k} \quad (6)$$

将  $E_k$  和  $T_{bpo}$  代入公式(6)求得 Pb-ANPyO 和 ANPyO 自加速分解温度分别为 572.4 K 和 620.8 K。

Pb-ANPyO 和 ANPyO 热分解反应热力学和热安全性参数计算结果见表 4。

由表 4, 本文 3.3 和文献[10-11, 22-23] 结果可知, Pb-ANPyO 热安全性参数相对 ANPyO 有一定程度降低, 但相对于 ANPyO 其他含能配合物如 Cu(II)、Fe(III) 和 Co(III), Pb-ANPyO 热稳定性最

优, 属于耐热型含能配合物。

表 4 Pb-ANPyO 与 ANPyO 热分解反应热力学和热安全性参数的对比

Table 4 Comparison of thermodynamic and thermal safety parameters for the thermal decomposition of Pb-ANPyO and ANPyO

compound	$T_{po}$ /K	$\Delta S^\ddagger$ / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_{bpo}$ /K	$T_{SADT}$ /K
Pb-ANPyO	572.5	149.5	197.7	112.1	586.6	572.4
ANPyO	620.8	413.8	290.4	33.5	632.0	620.8

综上所述<sup>[10, 22-23]</sup>, 无限延伸聚合物结构可能是 Pb-ANPyO 热稳定性优于 ANPyOCu(II)、Fe(III) 和 Co(III) 主要原因。本文结果可能为结构类似高耐热、低感度 Pb(II) 含能配合物的结构设计和优化提供思路。

## 4 结论

以 ANPyO 和醋酸铅为原料, DMF 为溶剂, 得到 Pb-ANPyO, 采用 FTIR, 元素分析, XPS, 撞击感度, 摩擦感度, DSC 和 TG 测试对 Pb-ANPyO 结构, 机械感度, 热分解行为, 热分解反应动力学参数和热力学参数, 以及热安全性进行了分析和计算, 结果表明:

(1) 配合物不含  $\text{H}_2\text{O}$  和 DMF 小分子, 分子式为  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_5)$ 。

(2) 配合物撞击感度和摩擦感度分别为 238 cm 和 0, 机械感度与 ANPyO 相当。

(3) 配合物在 25 ~ 500  $^\circ\text{C}$  范围内分别有一个吸热熔融峰和放热分解峰, 峰温分别为 265.0  $^\circ\text{C}$  和 332.6  $^\circ\text{C}$ , 热分解反应的表观活化能  $E_k = 202.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $\ln(A_k) = 15.49 \text{ s}^{-1}$ 。

(4) 配合物自发火温度  $T_{bpo} = 586.6 \text{ K}$ , 自加速分解温度  $T_{SADT} = 572.4 \text{ K}$ , 热分解反应热力学参数: 活化熵  $\Delta S^\ddagger = 149.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 活化焓  $\Delta H^\ddagger = 197.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和活化自由能  $\Delta G^\ddagger = 112.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 参考文献:

- [1] 张国涛, 周遵宁, 张同来, 等. 固体推进剂含能催化剂研究进展[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(3): 319-323.  
ZHANG Guo-tao, ZHOU Zun-ning, ZHANG Tong-lai, et al. Advances on energetic catalyst for the solid propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2011, 34(3): 319-323.
- [2] 赵凤起, 陈三平, 范广, 等. 含能配合物  $[\text{Pb}(\text{AZTZ})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  合成, 结构及燃烧催化性能[J]. 高等学校化

- 学学报, 2008, 29(8): 1519-1522.
- ZHAO Feng-qi, CHEN San-ping, FAN Guang, et al. Synthesis, crystal structure and combustion catalytic activity of a novel energetic complex of  $[Pb(AZTZ)(bpy)(H_2O) \cdot 2H_2O]_n$  [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2008, 29(8): 1519-1522.
- [3] 樊学忠, 李吉祯, 张腊莹, 等. NTO 铅铜衍生物对 AP-CMDB 推进剂燃烧性能和热分解的影响 [J]. 含能材料, 2007, 15(4): 316-319.
- FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, ZHANG La-ying, et al. Influence of lead (II) and copper (II) salts of NTO on the combustion characteristics and thermal decomposition of AP-CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 316-319.
- [4] Singh G, Felix S P. Studies of energetic compounds, part 29: effect of NTO and its salts on the combustion and condensed phase thermolysis of composite solid propellants, HTPB-AP [J]. *Combustion and Flame*, 2003, 132(3): 422-432.
- [5] Singh G, Felix S P. Studies on energetic compounds: part 36: evaluation of transition metal salts of NTO as burning rate modifiers for HTPB-AN composite solid propellants [J]. *Combustion and Flame*, 2003, 135(1): 145-150.
- [6] 陈沛, 赵凤起, 罗阳, 等. 2-羟基和 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐的热行为, 分解机理, 非等温分解反应动力学及其在推进剂中的应用 [J]. 化学学报, 2004, 62(13): 1197-1204.
- CHEN Pei, ZHAO Feng-qi, LUO Yang, et al. Thermal behavior, decomposition mechanism and non-isothermal decomposition reaction kinetics of lead salts of 2-hydroxy-3,5-dinitropyridine and 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine and their application in propellant [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(13): 1197-1204.
- [9] 赵凤起, 高红旭, 胡荣祖, 等. 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐在固体推进剂燃烧中的催化作用 [J]. 含能材料, 2006, 14(2): 86-88.
- ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, HU Rong-zu, et al. Combustion energy determination of lead salt of 4-hydroxy-3,5-dinitropyridine and its catalysis for RDX-CMDB propellant combustion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 86-88.
- [10] Liu J J, Liu Z L, Cheng J. Synthesis, crystal structure and catalytic effect on thermal decomposition of RDX and AP: An energetic coordination polymer  $[Pb_2(C_5H_3N_5O_5)_2(NMP) \cdot NMP]_n$  [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 200: 43-48.
- [11] 成健, 姚其正, 周新利, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法 [J]. 有机化学, 2008, 28(11): 1943-1947.
- CHENG Jian, YAO Qi-zheng, ZHOU Xin-li, et al. Novel synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(11): 1943-1947.
- [12] Cheng J, Zhang R, Liu Z, et al. Thermal decomposition mechanism of Co-ANPyO/CNTs nanocomposites and their application to the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(62): 50278-50288.
- [13] Hollins R A, Merwin L H, Nissan R A, et al. Aminonitropyridines and their N-Oxides [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1996, 33: 895-904.
- [14] Cheng J, Dong Y, Ma H, et al. Crystal structure, thermal decomposition, mechanical sensitivity of  $Na[CL-14 \cdot 2H_2O]$  and its catalytic effect on the thermal decomposition of ammonium nitrate [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(79): 64358-64367.
- [15] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [16] Ozawa T. Chem. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [17] Doyle C D. Kinetic analysis of thermogravimetric data [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1961, 5(15): 285-290.
- [18] 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): 32-36.
- 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 & Propellants*, 2009, 32(2): 32-36.
- [19] 胡荣祖, 高红旭, 赵凤起, 等. 1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑水合物和 2,2'-二甲基-5,5'-偶氮四唑的热安全性 [J]. 含能材料, 2011, 19(2): 126-131.
- HU Rong-zu, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal safety of 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole and 2,2'-dimethyl-5,5'-azotetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 126-131.
- [20] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244: 171-176.
- [21] 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.
- [22] Liu J J, Liu Z L, Cheng J. Synthesis, crystal structure and properties of a novel tetra-nuclear Cu complex of ANPyO [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 197: 198-203.
- [23] Liu J J, Liu Z L, Cheng J, et al. Synthesis, crystal structure and properties of energetic complexes constructed from transition metal cations (Fe and Co) and ANPyO [J]. *RSC Advance*, 2013, 3(9): 2917-2923.

## Safety Properties and Non-isothermal Kinetics of Energetic Pb( II ) Complex of ANPyO

CHENG Jian<sup>1</sup>, LIU Zu-liang<sup>2</sup>, LI Zhen-ming<sup>1</sup>, WANG Ming-xian<sup>3</sup>, LI Li-xia<sup>3</sup>, XU Zhi-xiang<sup>4</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>5</sup>, XU Si-yu<sup>5</sup>, HAO Yao-gang<sup>6</sup>, SU Hong-ping<sup>6</sup>

(1. Department of Safety Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 3. School of Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China; 4. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 5. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065, China; 6. Research institute of Gansu Yinguang Chemical Industry Group, Baiyin, 730900, China)

**Abstract:** To improve the energy levels of of energetic Pb(II) complex of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [ANPyO Pb(II)] and obtain the safety and thermal decomposition characteristic parameters of ANPyO Pb( II ), energetic complex ANPyO Pb( II ) was synthesized using ANPyO and lead acetate as raw materials, *N,N*-dimethylformamide (DMF) as solvent. Its structure was characterized by infrared (IR) spectroscopy, elemental analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Its impact sensitivity and friction sensitivity were tested. The thermal decomposition behavior of the complex was studied by differential scanning calorimetry-thermogravimetry (DSC-TG) at the different heating rate, the apparent activation energy and thermodynamic parameters for thermal decomposition reaction of the complex, and thermal safety parameters of the complex were calculated by Kissinger's formula, Ozawa's formula, thermodynamic reaction formula and Zhang-Hu-Xie-Li formula, respectively. The results show that the molecular formula of the complex is Pb(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>). Impact and friction sensitivity of the complex are 238 cm and 0, respectively. The thermal decomposition process of ANPyO Pb( II ) in the temperature range of 25–500 °C consists of one endothermic melting peak and one exothermic decomposition peak, corresponding peak temperatures are 265.0 °C and 332.6 °C. The apparent activation energy for the thermal decomposition reaction of Pb-ANPyO obtained by Kissinger method and Ozawa method is 202.42 kJ · mol<sup>-1</sup> and 197.40 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectively. The entropy of activation, enthalpy of activation, free energy of activation of the exothermic decomposition reaction are 149.5, 197.7 kJ · mol<sup>-1</sup> and 112.1 kJ · mol<sup>-1</sup>, the critical temperature of thermal explosion and self-accelerating decomposition temperature of the complex are 586.6 K and 572.4 K, respectively.

**Key words:** Pb( II ) complex of ANPyO; mechanical sensitivity; non-isothermal thermal decomposition reaction kinetics; thermodynamics; thermal safety

**CLC number:** TJ55; O65

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.005