

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.01.001

LLM-105 的 Cu(Ⅱ) 和 Co(Ⅲ) 含能配合物: 热分解特性及与 HMX 相容性*

晋永 陆明

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为了研究 LLM-105(2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物)与过渡金属 Cu 和 Co 配合物的热分解特性及其相容性,合成了 LLM-105 与 Cu(Ⅱ) 和 Co(Ⅲ) 的配合物,用傅里叶变换红外光谱和粉末 X 射线衍射表征其结构。采用差示扫描量热法(DSC)测试了不同升温速率下 Cu(Ⅱ) 和 Co(Ⅲ) 配合物的分解温度,并用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算了其表观活化能(E)和指前因子(A);利用转化率(α)和与其对应的温度(T),得到不同转化率下活化能随温度变化曲线。利用 DSC 测试了 Cu(Ⅱ) 和 Co(Ⅲ) 配合物与 HMX 在不同质量比下混合炸药的分解温度,并对其相容性进行了分析,结果表明,Cu(Ⅱ) 配合物与 HMX 相容性较好,且优于 Co(Ⅲ) 配合物。

[关键词] LLM-105(2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物);Cu(Ⅱ) 配合物;Co(Ⅲ) 配合物;热分解;相容性

[分类号] TJ55; O551.3

引言

为了满足宇宙航行、石油深井射孔装药的特种需要,近年来含能材料的研究方向聚焦于钝感含能材料(ISM)和高能量密度材料(HEDM),而能量密度高且钝感的综合性能良好的含能材料是人们长期孜孜以求的目标^[1-2]。研究发现,以含能化合物为配体,过渡金属为中心原子的含能配合物具有良好的安定性和强烈的爆炸性^[3],其在国防工业中已有广泛应用,已合成的含能配合物有的作为含能催化剂用于推进剂,有的则可作为起爆药用于各种武器弹药^[4-5]。高氯酸五氨·[2-(5-氰基四唑酸根)]合钴(Ⅲ)(代号 CP)是一种热安定性良好且钝感的无机炸药,由于其燃速较优,与其他几种常规炸药相容性好,美国已将其筛选作为原子弹的起爆药^[3]。并随后开发出性能优良的高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(Ⅲ)(代号 BNCP)^[6]。3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(简称 NTO)是性能优良的高能低感炸药,由于 NTO 的强极性,分子中的成环氮原子、羰基氧原子、硝基氧原子具有孤对电子,易与金属离子如铜、钴、锂、镁、铷、铯、镉、铕等形成配合物^[7]。刘进剑报道了以 LLM-105(2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物)为配体的 $[\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{C}_4\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF}$ 和 $[\text{Co}(\text{C}_4\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_3)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 两种配合物的晶体结构,并对其热失重(TG-DTG)性质

进行研究^[8]。

合成钝感、能量优异且环保的含能配合物是重要发展方向,有关含能配合物的实验和理论研究仍需充实^[7]。LLM-105 分子中氨基和氧原子有孤对电子,是一种优良的含能配体,可以与铜、钴等金属形成配合物,但文献对此配合物的热分解特性及其相容性鲜有叙述,限制了配合物进一步的扩展应用。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

LLM-105(编号 1)为实验室合成^[9],DSC 放热峰峰值 359 °C,¹H NMR(DMSO-d₆,500MHz) δ :9.059(s,2H,NH₂),8.780(s,2H,NH₂);HMX 为实验室合成,质量分数为 98.5%。其他试剂均为市售化学纯或分析纯产品。

XD-3A 型粉末 X 射线衍射仪(日本)Cu 靶,扫描范围 2θ 为 5°~60°;Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱分析仪(美国 Thermo Fisher 公司)使用衰减全反射附件;DSC823e 差示扫描量热仪(瑞士 Mettler Toled 公司)。样品质量约为 0.6 mg,升温区间为 50~500 °C,升温速率为 10 °C/min,气氛为流动 N₂,流速为 30 mL/min。

1.2 试验过程

1.2.1 Cu(Ⅱ) 配合物的合成

将 2.26 g(0.01mol)DMSO 重结晶的 LLM-105

* 收稿日期:2014-07-12

作者简介:晋永(1989~),男,硕士,主要从事含能材料的合成及晶体研究。E-mail:jinyabc@163.com

通信作者:陆明(1963~),男,博导,教授,主要从事含能材料的研究。E-mail:luming302@126.com

固体粉末分散在 100 mL 乙酸中,悬浮液体呈亮黄色,在搅拌的情况下,将硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体 12.05 g(0.05 mol)加入悬浮液中,使其变为墨绿色,在 80 °C 下回流 3 h,冷却至室温,抽滤,用 30 mL 乙酸洗涤 3 次,并用无水乙醇洗涤 1 次。真空烘箱干燥 12 h,得到 2.28 g 墨绿色粉末。配合物编号为 2。

1.2.2 Co(Ⅲ)配合物的合成

将 2.26 g(0.01 mol)DMSO 重结晶的 LLM-105 固体粉末分散在 100 mL 乙酸中,悬浮液体呈亮黄色,在搅拌的情况下,将硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体 14.55 g(0.05 mol)加入悬浮液中,使其变为暗红色,在 80 °C 下回流 3 h,并用无水乙醇洗涤 1 次。真空烘箱干燥 12 h,得到 2.32 g 棕红色粉末。配合物编号 3。

2 结果与讨论

2.1 配合物结构分析

由图1和图2可知,两种配合物与 LLM-105 的红外光谱相比有明显的区别,其吸收频率和吸收峰强度均发生了变化。在 1300 ~ 400 cm^{-1} 低频区(指纹区)有部分特征峰发生裂分,在 4000 ~ 1300 cm^{-1} 高频区发生特征峰的偏移,其中氨基($-\text{NH}_2$)和 C—O 键的主要特征吸收峰变化表现得尤为显著。

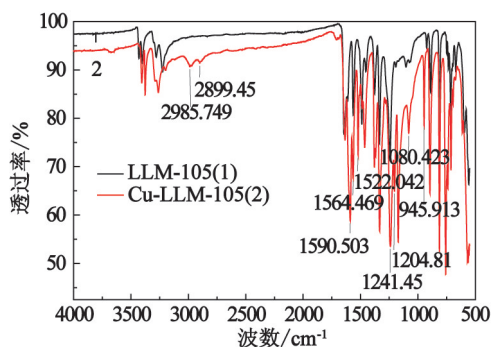


图 1 LLM-105 与 Cu(Ⅱ)配合物的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR of LLM-105 and Cu(Ⅱ) complex

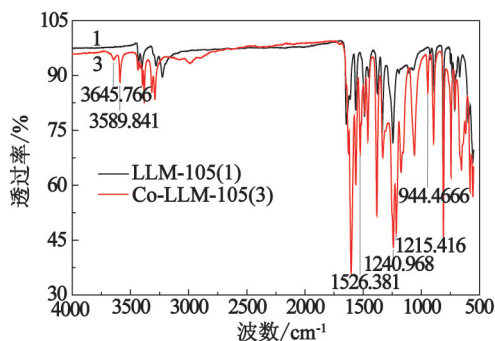


图 2 LLM-105 与 Co(Ⅲ)配合物的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR of LLM-105 and Co(Ⅲ) complex

3230 ~ 3430 cm^{-1} 中—NH 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动发生了偏移和裂分,1480 ~ 1560 cm^{-1} 处—NH 弯曲振动,吸收峰发生裂分,1200 ~ 900 cm^{-1} 处 C—O 伸缩振动或弯曲振动,吸收峰也发生了裂分。这就说明,配体中的氨基和氧原子参与了配位,形成了配位化合物,使 LLM-105 电子云密度发生变化,导致红外光谱发生了重要改变。

由图3和图4看出两种配合物与 LLM-105 的粉末 X 射线衍射图有明显区别。配合物 2 中 2θ 角 19° ~ 22° 之间衍射峰发生偏移,28° 处出现新衍射峰,配合物 3 中 2θ 角 7° ~ 12° 和 19° ~ 21° 之间出现新衍射峰,并有衍射峰发生偏移,说明金属与 LLM-105 之间已经络合。文献[8]已经给出络合物的晶体结构,以上表征手段可以快速判定化合物是否络合。

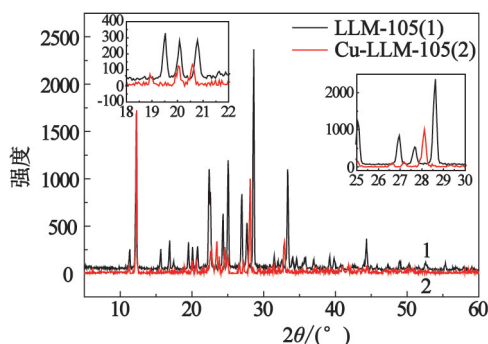


图 3 LLM-105 与 Cu(Ⅱ)配合物的粉末 X 射线衍射图

Fig. 3 PXRD of LLM-105 and Cu(Ⅱ) complex

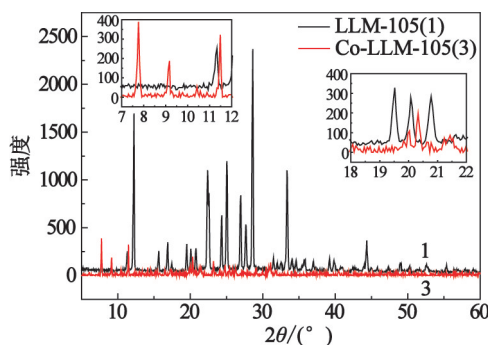


图 4 LLM-105 与 Co(Ⅲ)配合物的粉末 X 射线衍射图

Fig. 4 PXRD of LLM-105 and Co(Ⅲ) complex

2.2 热分解动力学分析

2.2.1 非等温反应动力学分析

用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法对配合物 2 和配合物 3 中最大放热峰的表观活化能(E)和指前因子(A)进行计算。Kissinger 方程(1)和 Ozawa-Doyle 方程(2)分别为:

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln \frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{RT_{pi}} \quad i = 1, 2, 3, 4; \quad (1)$$

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{A_\alpha E_\alpha}{RF(\alpha)} \right] - 2.314 - 0.4567 \frac{E_\alpha}{RT}. \quad (2)$$

式中: β 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; A_k 、 A_{α} 为指前因子, s^{-1} ; α 为转化率 (任何时刻的反应分数); R 为理想气体常数, $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; E_k 、 E_{α} 为表观活化能, J/mol ; T_{pi} 为峰顶温度, K ; $F(\alpha)$ 为机理函数的积分形式。

配合物在不同升温速率下放热过程的外推起始温度 T_e 、最大放热峰峰顶温度 T_p 、热焓 ΔH 、表观活化能 E_k 和 E_{α} 、指前因子 A_k 以及线性相关系数 r_k 和 r_{α} 如表 1 所示。由表 1 可见 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法算得的活化能都非常接近。

图 5 和图 6 为两种配合物在升温速率为 5、10、15、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下的 DSC 曲线。如图 6 所示,单质 LLM-105 和配合物 3 均出现两个分解放热峰,其中 LLM-105 主分解峰在前约 359.02 $^{\circ}\text{C}$,副分解峰 366.33 $^{\circ}\text{C}$,配合物 3 分解温度平均比 LLM-105 低约 40 $^{\circ}\text{C}$,且副分解温度在前,说明金属络合后对此炸药的分解具有促进作用;与此相反,如图 5 所示配合物 2 的分解温度平均比 LLM-105 高约 5 $^{\circ}\text{C}$,金属络合后对此炸药的分解具有迟滞作用。但配合物 2 的热分解过程更为复杂。当升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时有两个分解峰,分解峰峰温为 355 $^{\circ}\text{C}$ 和 364 $^{\circ}\text{C}$; 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时出现 3 个分解峰 (364 $^{\circ}\text{C}$ 、369 $^{\circ}\text{C}$ 、373 $^{\circ}\text{C}$), 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 仍为 3 个分解峰 (368 $^{\circ}\text{C}$ 、371 $^{\circ}\text{C}$ 、376 $^{\circ}\text{C}$), 随升温速率增大,第 1 分解峰减小,第 3 分解峰增大,20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时第 3 分解峰高度几乎与主分解峰相当,可能由于升温速率增大,配合物发生不均匀分解或 C—N、O—N 等共价键分解次序变化,导致分解机理改变,对其分解机理有待进一步探索。

含能化合物的热分解反应机理对炸药的热安定性、加工、贮存及使用具有至关重要的作用,为研究炸药分解的速率、动力学参量,表观活化能 (E) 和指前因子 (A) 及最可几动力学方程,对一定的转化率

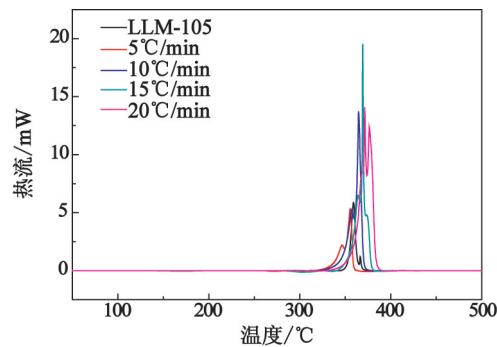


图 5 不同升温速率下 Cu 配合物 DSC 谱图

Fig. 5 DSC curves of Cu complex at various heating rates

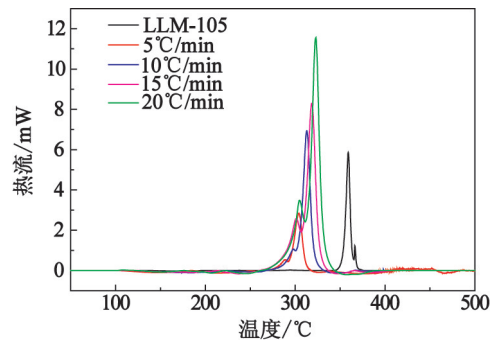


图 6 不同升温速率下 Co 配合物 DSC 谱图

Fig. 6 DSC curves of Co complex at various heating rates

(α), 根据不同升温速率下获得的 DSC 曲线的原始数据和与其对应的温度值 (T_i), 将得到的 α_i 和 T_i 值 (表 2), 逐一代入 Ozawa 方程并进行曲线拟合, 得到不同转化率 (α) 下的活化能 (E_{α}) 随温度变化曲线 (图 7)。由图 7 可知, 对于配合物 3, α 在 0.30 ~ 0.95 之间求得的 E_{α} 值线性相关性较高, 且与 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算的结果接近。由于 $\alpha = 0.05 \sim 0.25$ 时 E_{α} 值线性相关性较低, 在作图时没有计入此范围的数据; 对于配合物 2, α 在 0.15 ~ 0.95 之间的 E_{α} 值线性相关性较高, 结果令人满意。由于 Ozawa 法避开了反应机理函数的选择而直接求出 E 值, 与其他方法相比, 它避免了因反应机理函

表 1 非等温反应动力学参数

Tab. 1 Non isothermal kinetic parameters

样品	$\beta/$ ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)	T_e/K	T_p/K	$\Delta H/$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$E_k/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	A_k/s^{-1}	r_k	$E_{\alpha}/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	r_{α}
2	5.0	606.32	628.66	1 290.36	274.73	1.64×10^{24}	0.994 3	271.32	0.994 7
	10.0	626.50	637.79	1 430.79					
	15.0	629.01	642.46	1 026.66					
	20.0	633.67	644.53	1 126.61					
3	5.0	553.61	577.29	910.14	202.48	4.64×10^{19}	0.999 7	201.72	0.999 7
	10.0	556.61	586.14	990.45					
	15.0	558.56	591.77	1 080.32					
	20.0	565.68	596.02	1 085.05					

表 2 Ozawa 法计算的两种配合物的热分解活化能

Tab. 2 Activation energy of thermal decomposition of two kinds of complex by the Ozawa method

配 合 物 2							配 合 物 3					
α	T_5/K	T_{10}/K	T_{15}/K	T_{20}/K	$E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r	T_5/K	T_{10}/K	T_{15}/K	T_{20}/K	$E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r
0.05	609.759	618.332	628.646	629.777	190.37	0.958 8	559.461	567.547	565.002	571.128	276.11	0.673 0
0.10	613.325	623.003	631.746	634.455	192.46	0.986 2	563.305	572.137	569.966	575.462	272.42	0.697 7
0.15	615.570	625.721	633.713	637.163	195.87	0.993 6	567.393	576.325	573.123	578.272	283.14	0.609 1
0.20	617.233	627.611	635.135	638.980	197.17	0.997 2	569.780	578.889	575.809	581.116	272.24	0.611 8
0.25	618.593	629.073	636.256	640.301	197.17	0.997 2	571.318	580.541	578.943	584.795	256.22	0.769 8
0.30	619.811	630.319	637.239	641.454	200.09	0.999 9	572.472	581.758	582.374	588.051	239.62	0.919 7
0.35	621.035	631.544	638.220	642.589	200.09	0.999 9	573.417	582.728	584.799	590.179	228.38	0.967 8
0.40	622.384	632.901	639.254	643.691	200.09	0.999 9	574.232	583.540	586.491	591.660	216.36	0.971 3
0.45	623.739	634.278	640.308	644.494	207.94	0.999 4	574.957	584.252	587.780	592.795	216.96	0.983 9
0.50	624.275	635.409	641.244	645.223	207.94	0.999 4	575.626	584.900	588.833	593.729	210.00	0.990 1
0.55	625.784	636.280	641.911	646.188	216.17	0.997 1	576.260	585.514	589.749	594.548	208.49	0.997 1
0.60	626.529	636.954	642.277	647.334	216.17	0.997 1	576.871	586.101	590.583	595.306	208.54	0.997 3
0.65	627.165	637.489	642.605	648.409	211.68	0.992 2	577.477	586.710	591.378	596.039	208.52	0.997 4
0.70	627.725	636.956	643.031	649.276	210.45	0.990 3	578.096	587.328	592.165	596.776	202.88	0.994 3
0.75	628.234	638.434	643.689	650.053	211.68	0.992 2	578.742	587.991	592.975	597.551	201.34	0.999 0
0.80	628.721	638.950	644.742	650.865	203.65	0.993 8	579.443	588.735	593.852	598.402	202.50	0.998 8
0.85	629.231	639.557	646.043	651.739	201.52	0.997 6	580.246	589.617	594.863	599.440	197.40	0.999 3
0.90	629.819	640.305	647.349	652.721	201.52	0.997 6	581.250	590.784	596.167	600.814	194.91	0.999 5
0.95	630.565	641.360	648.772	653.985	195.09	0.999 2	582.745	592.703	598.252	603.081	191.32	0.999 7
1.00	634.800	651.705	654.390	660.464	179.82	0.943 9	588.805	601.966	608.132	613.806	159.40	0.997 0

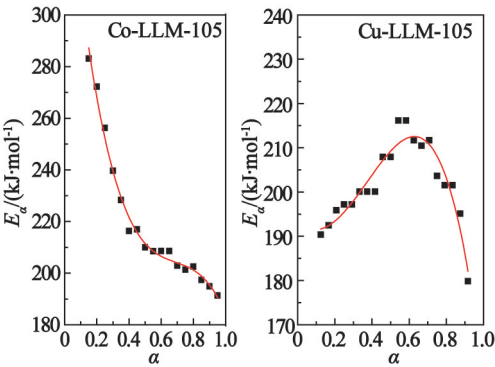


图 7 由 Ozawa 法得到的 E_a - α 曲线
Fig. 7 E_a - α curves by the Ozawa method

数的假设不同而可能带来的误差。可以用来检验其他反应机理函数求出的活化能值^[10-11]。

2.2.2 配合物与 HMX 相容性分析

将配合物 2、配合物 3 的粉末和 HMX 粉末按照不同的质量比(表 3)加入无水乙醇中,快速搅拌使其混合均匀,过滤、干燥,测得混合炸药 DSC 曲线如图 8 和图 9 所示。

由表 3 及图 8 可知,配合物 2 与 HMX 的混合炸药中,当质量比为 0 : 10 时,出现 HMX 单分解峰,

分解温度为 284.48 ℃;质量比为 1 : 9 时,仍为单个分解峰,分解温度 284.57 ℃,但放热量升高,究其原因,可能是 HMX 分解放出大量热,诱发配合物 2 提前分解;质量比为 2 : 8 至 9 : 1 时,混合炸药的 DSC 曲线出现两个分解峰,其中温度较低的分解峰归属为混合炸药中 HMX 分解峰,分解温度比纯 HMX 稍低,温度较高的分解峰归属为混合炸药中配合物 2 的分解峰,除比例 3 : 7 分解温度低于纯配合物 2 的分解温度外,其他比例混合炸药分解温度都比其高约 2 ~ 3 ℃,说明 HMX 的加入可以增加配合物 2 的热安定性。由表 3 可以看出,配合物 2 与 HMX 所有比例的混合炸药 $\Delta T_p \leq 2$ ℃。根据相容性分析方法 GJB772A—1997($\Delta T_p \leq 2$ ℃,且表观活化能差 $\Delta E \leq 20\%$,相容性好; $\Delta T_p \leq 2$ ℃,且 $\Delta E \geq 20\%$,相容性较好; $\Delta T_p > 2$ ℃,且 $\Delta E \leq 20\%$,相容性较差; $\Delta T_p > 2$ ℃,且 $\Delta E > 20\%$,或 $\Delta T_p > 5$ ℃相容性差)^[12],说明配合物 2 与 HMX 之间相容性较好,在混合炸药方面具有广阔的应用前景。

由表 3 和图 9 可知:配合物 3 与 HMX 混合炸药的 DSC 曲线中,温度较低的分解峰归属为混合炸药

中 HMX 的分解峰,总体看其随混合炸药比例的变

表 3 不同配比混合炸药的分解温度

Tab. 3 Decomposition temperature of mixed explosives with different proportions

配合物 2 : HMX	$T_p(\text{dec})/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_p/^{\circ}\text{C}$	配合物 3 : HMX	$T_p(\text{dec})/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_p/^{\circ}\text{C}$
0 : 10	284.48	—	0 : 10	284.48	—
1 : 9	284.57	0.09	1 : 9	283.35,306.96	-1.13
2 : 8	284.38,365.26	-0.10	2 : 8	280.82,298.68	-3.66
3 : 7	284.38,362.92	-0.10	3 : 7	282.60,297.93	-1.88
4 : 6	284.12,366.78	-0.36	4 : 6	280.25,298.49	-4.23
5 : 5	283.92,367.99	-0.56	5 : 5	276.49,296.14	-7.99
6 : 4	283.82,367.62	-0.66	6 : 4	277.99,298.40	-6.49
7 : 3	283.90,367.90	-0.58	7 : 3	278.20,298.68	-6.28
8 : 2	283.95,366.49	-0.53	8 : 2	280.33,304.48	-4.15
9 : 1	282.60,367.88	-1.88	9 : 1	282.98,306.87	-1.50
10 : 0	364.85	—	10 : 0	312.87	—

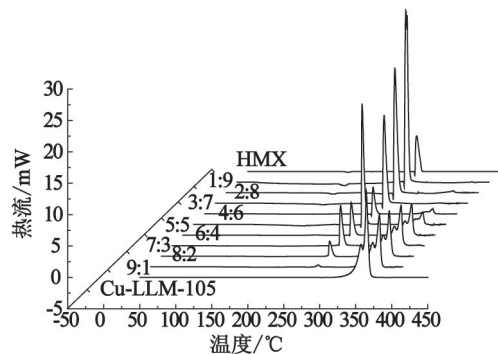


图 8 Cu-LLM-105 配合物与 HMX 相容性

Fig. 8 Compatibility of Cu-LLM-105 complex and HMX

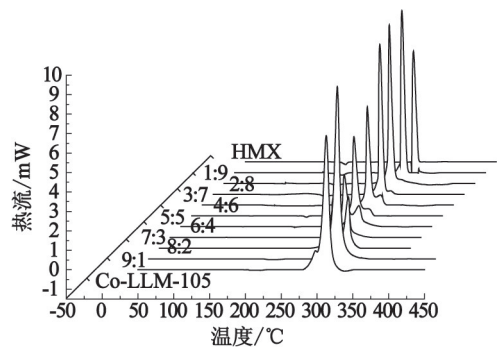


图 9 Co-LLM-105 配合物与 HMX 相容性

Fig. 9 Compatibility of Co-LLM-105 complex and HMX

化呈现先减小后增大的趋势, ΔT_p 的趋势与其一致;温度较高的分解峰归属为混合炸药中配合物 3 的分解峰,分解温度比单一配合物 3 的分解峰温低约 3~8℃,分解温度的降低说明了混合炸药中二元组分之间在热分解过程中存在着相互作用,HMX 的分解诱导配合物 3 分解温度降低,分解加速。混合炸药的 DSC 曲线仅当比例为 1 : 9、3 : 7、9 : 1 时 ΔT_p

$\leq 2^{\circ}\text{C}$,考虑到试验误差带来的影响,笔者认为混合炸药比例为 1 : 9 时相容性较优。

3 结论

1)制备了 LLM-105(2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物)的 Cu(Ⅱ) 和 Co(Ⅲ) 配合物并利用 FT-IR 和 PXRD 对其结构进行快速验证;

2)得到不同升温速率下两种配合物的 DSC 曲线,并利用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算其动力学参数表观活化能 (E) 和指前因子 (A);根据 DSC 曲线的原始数据得到转化率 (α) 和与其相对应的温度 (T),用 Ozawa 法得到两种配合物的 E_a - α 曲线方程, E_a - α 曲线可以用来检验各种假设下的反应机理函数求解的活化能;

3)HMX 与 Cu(Ⅱ) 和 Co(Ⅲ) 配合物的配比不同,其热分解行为也不同。Cu(Ⅱ) 在全比例范围内表现出与 HMX 良好的相容性,混合炸药中 HMX 的分解温度比纯品 HMX 稍低,基本保持了其热分解特性;Co(Ⅲ) 配合物与 HMX 的相容性不好,最佳配比:Co(Ⅲ) 配合物 : HMX = 1 : 9。

参 考 文 献

[1] 吕春绪. 耐热炸药分子结构分析与合成研究[J]. 含能材料,1993,1(4):13-18.
Lü Chunxu. Structure analysis of heat-resistant explosive molecule and its synthesis research [J]. Energetic Materials, 1993,1(4):13-18.
[2] 刘永刚,黄忠,余雪江. 新型钝感含能材料 LLM-105 的研究进展[J]. 爆炸与冲击,2004,24(5):465-469.
Liu Yonggang, Huang Zhong, Yu Xuejiang. Progress of research of new insensitive energetic material LLM-105 [J]. Explosion and Shock Waves, 2004, 24 (5) : 465-

- 469.
- [3] 刘进剑,刘祖亮,蔺向阳,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物含能配合物的制备及性能研究[J]. 南京理工大学学报,2013,37(4):640-646.
- Liu Jinjian, Liu Zuliang, Lin Xiangyang, et al. Preparation and properties of three novel energetic complexes of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxides [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2013, 37(4):640-646.
- [4] 蒋琪英,沈娟,钟国清,等. 含能配合物的研究进展[J]. 现代化工,2006,26(4):24-27,29.
- Jiang Qiyang, Shen Juan, Zhong Guoqing, et al. Progress of study in energetic coordination complexes[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(4):24-27, 29.
- [5] 张同来,武碧栋,杨利,等. 含能配合物研究新进展[J]. 含能材料,2013,21(2):137-151.
- Zhang Tonglai, Wu Bidong, Yang Li, et al. Recent research progress in energetic coordination compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(2):137-151.
- [6] 盛涤伦,马凤娥,孙飞龙,等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料,2000,8(3):100-103.
- Sheng Dilun, Ma Feng'e, Sun Feilong, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP [J]. Energetic Materials, 2000, 8(3):100-103.
- [7] 李兆娜,马海霞,宋纪蓉,等. NTO 的比热容、热力学性质及绝热至爆时间[J]. 火炸药学报,2008,31(3):25-28.
- Li Zhaona, Ma Haixia, Song Jirong, et al. Specific heat capacity, thermodynamic properties and adiabatic time-to-explosion of NTO[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(3):25-28.
- [8] 刘进剑,刘祖亮,成健. 两个 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物含能配合物的合成、晶体结构及催化性能[J]. 无机化学学报,2014,30(3):696-704.
- Liu Jinjian, Liu Zuliang, Cheng Jian. Synthesis, crystal structure and catalytic properties of two energetic complexes containing 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(3):696-704.
- [9] 郁晓宇,陆明,聂福德. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡啶合成工艺的改进[J]. 火炸药学报,2012,35(2):10-14.
- Yu Xiaoyu, Lu Ming, Nie Fude. Improvement of the synthesis process of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants. 2012, 35(2):10-14.
- [10] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等. 热分析动力学[M]. 2 版. 北京:科学出版社,2008.
- Hu Rongzu, Gao Shengli, Zhao Fengqi, et al. Thermal analysis kinetics [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008.
- [11] 张鲜波,胡荣祖,张超,等. 3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)锂盐的合成、热行为及热分解动力学[C]//中国化学会第五届全国化学推进剂学术会议论文集. 2011:398-403.
- [12] 王阳,邱瑞,王琦,等. 新型含能材料 NOG₂Tz 对 HMX 热分解行为的影响[J]. 含能材料,2014,22(1):22-25.
- Wang Yang, Qiu Rui, Wang Qi, et al. Effect of novel energetic material NOG₂Tz on thermal decomposition behavior of HMX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(1):22-25.

Cu(Ⅱ) and Co(Ⅲ) Energetic Complexes of LLM-105: Thermal Decomposition Characteristics and Compatibility with HMX

JIN Yong, LU Ming

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

[ABSTRACT] In order to research the thermal decomposition characteristics and compatibility of the transition metal Cu and Co complexes of LLM-105 (2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide), Cu(Ⅱ) and Co(Ⅲ) complexes of LLM-105 were synthesized and characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffraction (PXRD). The decomposition temperatures of complexes at different heating rates were tested by a differential scanning calorimetry(DSC). The kinetic parameters of the first exothermic process such as apparent activation energy (E) and pre-exponential factor(A) were predicted by the Kissinger's and Ozawa-Doyle's methods. Curves of activation energy changing with temperature at the different conversion rates were acquired by using the conversion degree (α) and its corresponding temperature (T). The decomposition temperature of mixed explosive under different mass ratios of Cu(Ⅱ) and Co(Ⅲ) complexes and HMX were tested by DSC, and the compatibility of them were analyzed. The results reveal that the compatibility between the Cu(Ⅱ) complex and HMX is good, and superior to Co(Ⅲ) complexes with HMX.

[KEY WORDS] LLM-105 (2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide); Cu(Ⅱ) complex; Co(Ⅲ) complex; thermal decomposition; compatibility