

文章编号:1006-9941(2009)04-0455-04

## DNTF/PETN 体系的二元相图及低共熔物

任晓宁, 衡淑云, 邵颖惠, 刘子如, 张 皋, 王晓红, 韩 芳

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**用压力 DSC 研究了新型高能量密度材料 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)与季戊四醇四硝酸酯(PETN)形成的二元混合体系的液化及熔融过程,根据不同质量比混合体系的 DSC 特征量数据建立了液化温度  $T$  与组成  $X$  的  $T$ - $X$  相图、熔融焓  $H$  与组成  $X$  的  $H$ - $X$  相图,研究了 DNTF 与 PETN 形成的二元低共熔体系,结果表明,从  $T$ - $X$  相图获得 DNTF/PETN 体系的低共熔物组成为 68.20/31.80(摩尔百分比),从  $H$ - $X$  相图获得 DNTF/PETN 体系的低共熔物组成为 67.93/32.07(摩尔百分比),DNTF/PETN 体系二元低共熔温度为 95.7 °C。

**关键词:**物理化学; 压力 DSC; 低共熔物; 液化温度; 熔融焓; 二元相图

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.019

### 1 引 言

3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)作为一种新型高能量密度材料有广泛应用前景,是第四代新型高威力炸药<sup>[1]</sup>。DNTF 具有较低熔融温度、高爆速及较低的临界直径,既可作为特种传爆药,也可作为铸装炸药的载体,使炸药装药的能量水平大幅提高。它还可与多种含能材料如黑索今(RDX)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、梯恩梯(TNT)等形成低共熔物<sup>[2]</sup>,降低铸装或熔铸温度,形成低易损性的分子间炸药<sup>[3]</sup>。由于 PETN 具有较高的起爆感度和较小的临界直径,常与含能组分混合作为起爆药和传爆药<sup>[4-5]</sup>使用。若 DNTF 与太安(PETN)混合形成低共熔物体系,既可降低铸装或熔铸的温度,改善工艺条件,使铸装或熔铸具有更高的安全性,又可提高两组分的能量利用率。查阅国内外文献,迄今还未见有关建立 DNTF/PETN 二元体系的固-液相图及测定其低共熔物组成及低共熔温度的报道。根据先前已建立的  $H$ - $X$  相图和  $T$ - $X$  相图的方法<sup>[6-11]</sup>,并考虑到熔融 DNTF 具有很高的挥发性,常压 DSC 无法获得可靠的混合体系熔融焓和液化温度,本文采用高压差示扫描量热(PDSC)技术,有效地抑制熔融 DNTF 的气化或挥发,获得了可靠的  $H$ - $X$  相图和  $T$ - $X$  相图、低共熔物组成和低共熔温度,为 DNTF 在铸装或熔铸炸药中的应用提供了理论参考和实验依据。

### 2 实验部分

#### 2.1 样 品

DNTF、PETN 均为精制品。为使待测试样充分混合均匀,DNTF 与 PETN 以不同质量比(分别为 100/0、90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90、0/100,详见图 2)的试样经机械混合后,加热到液化温度以上(120 °C),但低于分解温度(150 °C),自然冷却后,用于进行相图的 DSC 试验。

#### 2.2 仪器和试验条件

DSC 试验在 TA 910S 型高压差示扫描量热仪上进行,试样量为(8.00 ± 0.5) mg,试验温度范围为室温~150 °C,升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>,试样皿为铝制密封池。由于熔融 DNTF 具有很高挥发性,在常压下无法获得可靠的相图,因此,DSC 试验是在 1 MPa 静态普通氮气气氛下进行,可以抑制熔融 DNTF 挥发和气化。

### 3 建立相图的原理

#### 3.1 $T$ - $X$ 相图

图 1 是二元混合体系和二元低共熔物的 DSC 曲线示意图。从二元体系的 DSC 曲线获取的液化温度  $T_L$  要按式(1)进行校正,即由混合体系液化峰结束温度  $T_e'$  减去低共熔吸热峰在 DSC 上的熔程( $T_e - T_o$ )。

$$T_L = T_e' - (T_e - T_o) \quad (1)$$

式中, $T_o$  和  $T_e$  分别为低共熔熔融峰开始温度和结束温度。二元体系的液化温度  $T_i$  ( $i = 1, 2$ ) 与组分含量  $X_i$  ( $i = 1, 2$ ) 则有下列关系:

$$\ln X_i = \frac{\Delta H_{12}}{R} \left( \frac{1}{T_i^0} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (2)$$

收稿日期:2008-12-30;修回日期:2009-02-08

作者简介:任晓宁(1981-),女,研究领域为含能材料热化学、热物性及动力学。e-mail: xueyey@163.com

$$\ln X_2 = \frac{\Delta H_{21}}{R} \left( \frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

式中,  $X_1$ 、 $X_2$  分别为组元 1 和 2 在混合体系中的摩尔百分数;  $T_1^0$  和  $T_2^0$  分别为组元 1 和 2 的纯物质熔点, K;  $T_1$  和  $T_2$  分别为组元 1 和 2 在混合体系的液化温度, K;  $\Delta H_{12}$  为组元 1 在组元 2 存在时的熔融焓,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{21}$  为组元 2 在组元 1 存在时的熔融焓,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数。

由方程(1)和(2)作液化温度  $T_i$  与组分  $X_i$  的关系图,即获得  $T$ - $X$  相图。从  $T$ - $X$  相图获得低共熔物组成的方法,称为  $T$ - $X$  法。详见文献[6]。

### 3.2 $H$ - $X$ 相图

低共熔物熔融焓  $\Delta H$  等于各组分熔融焓  $\Delta H_i$  在低共熔物中的比率之和:

$$\Delta H = \sum x_i^0 \Delta H_i \quad (4)$$

式中,  $x_i^0$  为组元  $i$  在低共熔物中的比率。可以从不同摩尔分数(或质量分数)的二元体系的一组 DSC 曲线得到的低共熔物熔融焓  $\Delta H_i$  ( $i=1,2$ ) 与组成  $X_i$  ( $i=1,2$ ) 的关系:

$$\Delta H_1 = k_1 \cdot x_1 \quad (5)$$

$$\Delta H_2 = k_2 \cdot x_2 \quad (6)$$

以此建立  $H$ - $X$  相图。

而体系的总熔融焓  $\Delta H_3$  由式(7)表示:

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 + (\Delta H_1 - \Delta H_2) x_1 \quad (7)$$

当设  $\Delta H_1 = \Delta H_2$ , 或  $\Delta H_3 = \Delta H_2$  (或  $\Delta H_3 = \Delta H_1$ ), 则由式(5)与式(6), 或式(5)与式(7), 或式(6)与式(7)以及  $x_2^0 = 1 - x_1^0$  的关系, 可以计算出低共熔物的组成  $x_1^0$  和  $x_2^0$ 。这种获得低共熔物的组成方法称为  $H$ - $X$  法。详见文献[6-7]。

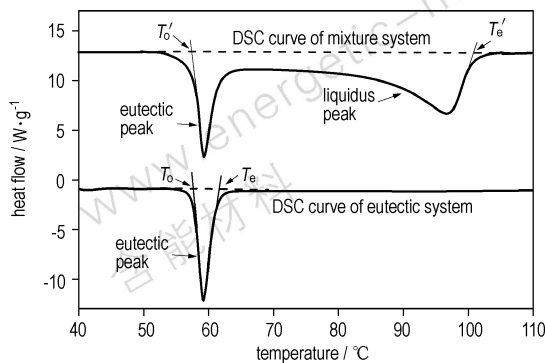


图1 从二元体系的 DSC 曲线获取液化温度的原理示意图

Fig.1 Scheme for liquefying temperature obtained from DSC curves of binary system

## 4 结果与讨论

### 4.1 DNTF/PETN 体系的熔融及液化过程

图 2 是 DNTF/PETN 不同质量比混合体系在 1 MPa 静态氮气气氛条件下的 DSC 曲线, 相应的特征量数据列于表 1。表 1 中  $\Delta H_{eu}$  和  $\Delta H$  分别表示低共熔峰熔融焓和体系总熔融焓;  $T_o$  为低共熔峰开始温度, 即低共熔温度, 也表示 DNTF 或 PETN 的熔点;  $T_L$  和  $T_L'$  分别为按式(1)得到的实测值和按式(2)和式(3)回归计算得到的值。图 2 中不同质量比 DSC 曲线的第 1 个吸热峰为低共熔物熔融峰, 第 2 个吸热峰为剩余组分的液化峰。从图 2 中 DSC 曲线得到 DNTF 的熔点为 109.2 °C, PETN 的熔点为 141.0 °C, 不同质量比的 DNTF/PETN 混合体系低共熔峰熔点  $T_o$  在 92.4 ~ 96.9 °C 范围内基本不变, 平均低共熔温度  $T_o$  为 95.7 °C。液化温度  $T_L$  随 PETN 含量的增加(或 DNTF 含量的下降)呈先逐渐降低后升高的趋势, 其低共熔峰熔融焓  $\Delta H_{eu}$  则呈先升高后降低的趋势。由表 1 中数据可看出, 当 DNTF/PETN 的质量比为 66.98/33.02 时,  $\Delta H_{eu}$  值最大。

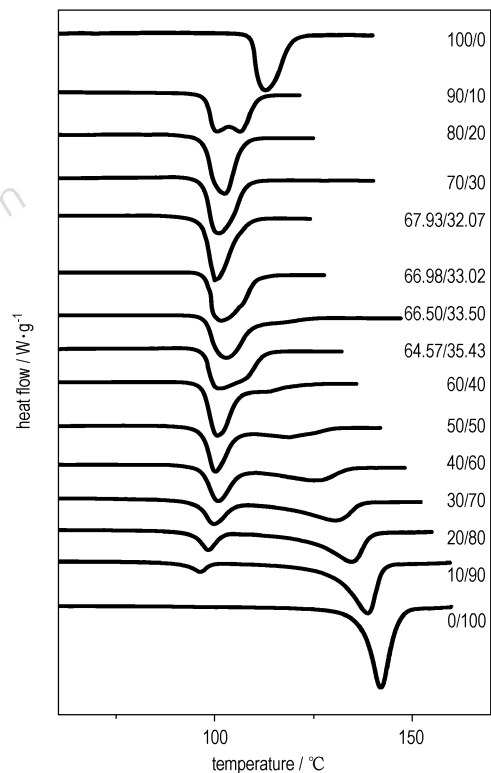


图2 不同质量比的 DNTF/PETN 体系 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of DNTF/PETN systems with various mass ratios

4.2 建立 DNTF/PETN 的二元相图

4.2.1 DNTF/PETN 的  $T-X$  相图

用表 1 中的数据,作液化温度  $T_L$  与组分含量  $X$  的关系图,即  $T-X$  相图。图 3 为  $T_L$  与 DNTF 含量(摩尔百分数)的  $T-X$  相图。同时,按式(2)或式(3)作  $\ln X \sim 1/T$  的线性回归,此处  $X$  为 DNTF 或 PETN 的含量( $X_D$  或  $X_P$ ), $T$  为混合体系中 DNTF 或 PETN 的液化温度  $T_L$ ,其中以 PETN 回归获得的关系式如下:

$$\ln X_P = 9.5103 - 3934.0/T_L, \quad r = 0.9833 \quad (8)$$

按式(8)计算获得的组分不同含量的液化温度  $T_L$  列于表 1。图 3 中实线为回归线,点为实测值。当式(8)中  $T_L$  取  $T_0$  值时,从该式获得体系低共熔物组成。把表 1 中混合体系  $T_0$  平均值 95.7 °C 作为 DNTF/PETN 体系低共熔温度, DNTF 组分在低共熔物的组成  $X_D^0$  是根据  $X_D^0 = 1 - X_P^0$  ( $X_P^0$  为低共熔物中的 PETN 组成) 计算获得。计算获得的低共熔物组成见表 2。

表 1 不同质量比的 DNTF/PETN 体系 DSC 特征量数据

Table 1 DSC characteristic values of DNTF/PETN systems with various mass ratios

DNTF/PETN /% <sup>1)</sup>	DNTF/PETN /% <sup>2)</sup>	$\Delta H_{eu}$ /J·g <sup>-1</sup>	$\Delta H$ /J·g <sup>-1</sup>	$T_0$ /°C	$T_L$ /°C	$T_L'$ /°C
0/100	0.00/100.00	0	138.4	135.6	139.0	140.5
10/90	10.12/89.88	11.33	134.8	92.4	131.1	135.9
20/80	20.20/79.80	33.37	132.1	94.1	126.9	130.9
30/70	30.27/69.72	47.96	123.6	93.6	125.1	125.3
40/60	40.31/59.69	66.37	120.4	95.7	121.9	119.2
50/50	50.32/49.68	79.41	112.9	96.0	118.2	112.1
60/40	60.31/39.69	97.26	110.6	96.3	102.4	103.8
64.57/35.43	64.86/35.14	105.6	105.6	96.8	101.1	99.5
66.50/33.50	66.78/33.22	105.4	105.4	96.9	98.2	97.5
66.98/33.02	67.26/32.74	106.8	106.8	97.3	99.5	97.0
70/30	70.27/29.73	105.1	105.1	96.4	97.6	93.7
80/20	80.20/19.80	-	103.5	96.4	99.3	80.3
90/10	90.11/9.89	41.82	94.68	96.9	101.8	59.5
100/0	100.00/0	0	97.86	108.6	106.6	-

Note: 1) It is mass fraction, 2) It is molar fraction.

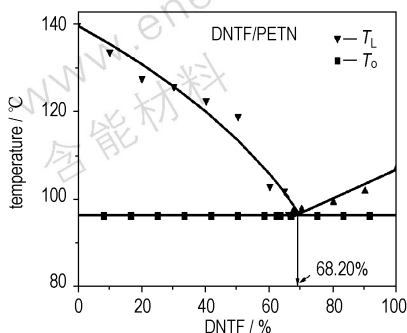


图 3 DNTF/PETN 二元体系的  $T-X$  相图

Fig. 3  $T-X$  phase diagrams of DNTF/PETN binary system (molar fraction)

表 2 DNTF/PETN 二元体系低共熔物组成

Table 2 Eutectic compositions of DNTF/PETN binary system

$T-X$ method		$H-X$ method	
DNTF/PETN (mass fraction)	DNTF/PETN (molar fraction)	DNTF/PETN (mass fraction)	DNTF/PETN (molar fraction)
68.46/31.54	68.20/31.80	67.77/32.23	67.93 0/32.07

4.2.2 DNTF/PETN 的  $H-X$  相图

用表 1 中的数据,作熔融焓  $\Delta H_{eu}$  和  $\Delta H$  与组分含量  $X$  的关系图,即  $H-X$  相图。图 4 为  $\Delta H_{eu}$  和  $\Delta H$  与 DNTF 含量(质量百分数)的 DNTF/PETN 体系  $H-X$  相图。图 4 中实线为按式(5)、式(6)和式(7)线性回归线,点为实测值,获得的回归方程分别为:

$$\Delta H_1 = 161.32X_D, \quad r = 0.9980 \quad (9)$$

$$\Delta H_2 = 336.91 - 335.85X_D, \quad r = 0.9971 \quad (10)$$

$$\Delta H_3 = 138.05 - 41.9X_D, \quad r = 0.9954 \quad (11)$$

当  $\Delta H_1 = \Delta H_3$  或  $\Delta H_1 = \Delta H_2$  或  $\Delta H_2 = \Delta H_3$  时,可获得低共熔物组成。以  $\Delta H_1 = \Delta H_3$  计算获得的低共熔物组成见表 2。

从图 3 及图 4 看出 DNTF/PETN 二元体系是简单的理想体系。表 2 列出了以  $T-X$  及  $H-X$  法获得的 DNTF/PETN 二元体系低共熔物组成,两种方法获得的结果有较好的一致性。

比较两种建立相图的方法,建立  $H-X$  相图更简便快速,数据处理更简单易行。如果其中一个组分为“熔融分解”物质,则得不到该组分的液化温度,无法建立  $T-X$  相图,只可能得到  $H-X$  相图,并获得低共熔物组成。

获得 DNTF/PETN 二元低共熔物熔点为 95.7 °C,该值比 DNTF 和 PETN 单质炸药的熔点分别降低 13.5 °C 和 45.3 °C,说明用 DNTF 有利于降低新型混合熔铸炸药的铸装温度,可改善工艺条件。

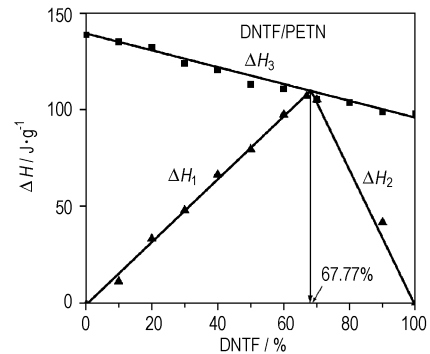


图 4 DNTF/PETN 二元体系的  $H-X$  相图

Fig. 4  $H-X$  phase diagrams of DNTF/PETN binary system (mass fraction)

## 5 结论

(1) 从差示扫描量热试验获得的特征量,可以同时建立  $T-X$  和  $H-X$  两种相图。采用 1 MPa 的压力气氛可以有效抑制 DNTF 挥发,得到了可靠的 DNTF/PETN 二元体系固液相图。

(2) DNTF/PETN 二元体系是简单的理想体系,其低共熔点为 95.7 °C。从  $T-X$  法和  $H-X$  法获得 DNTF/PETN 二元体系的低共熔物组成(摩尔百分比)分别为 68.20/31.80 和 67.93/32.07。

(3) DNTF/PETN 二元体系低共熔点比 DNTF 和 PETN 单质炸药的熔点分别降低 13.0 °C 和 44.8 °C。用 DNTF 有利于降低新型混合熔铸炸药的铸装温度,可改善工艺条件。

### 参考文献:

- [1] 孙建,王亲会. DNTF 炸药装药在破甲战斗部中的应用初探[C]//2006 年火炸药新技术研讨会论文集: 174-175.  
SUN Jian, WANG Qin-hui. The exploration of DNTF charge applied to the shaped charge warhead[C]//2006 Explosive & Propellant New Technique Proseminar Tractate: 174-175.
- [2] 刘艳,刘子如,阴翠梅. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的二元相图和低共熔物[J],含能材料,2004(增刊): 227-230.  
LIU Yan, LIU Zi-ru, YIN Cui-mei. The binary phase diagram and eutectic system of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 227-230.
- [3] 王亲会,张亦安,金大勇. DNTF 炸药的能量及可熔铸性[J]. 火炸药学报,2004,27(4): 14-16.  
WANG Qin-hui, ZHANG Yi-an, JIN Da-yong. Energy and founding of DNTF explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004,27(4): 14-16.
- [4] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.
- [5] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京:科学出版社,1989.
- [6] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2009.
- [7] YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, SHAO Ying-hui, et al. Measurement of the eutectic composition and temperature of energetic materials. Part2. The  $H-X$  phase diagram of ternary systems [J]. *Thermochim Acta*, 1995,250: 77-83.
- [8] SHAO Ying-hui, KONG Yang-hui, LIU Zi-ru, et al. Measurement of the eutectic composition and temperature of energetic materials[C]//Part III. The  $T-X$  phase diagram of ternary systems. The International and the Third Sino-Japanese Joint Symposium on Thermal Measurements, June 6-9, 1994, Xian, China, Abstracts Of Papers, 139-141.
- [9] LIU Zi-ru, SHAO Ying-hui, YIN Cui-mei, et al. Measurement of the eutectic composition and temperature of energetic materials. Part 1. The phase diagram of binary systems [J]. *Thermochim Acta*, 1995, 250: 65-76.
- [10] YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, KONG Yang-hui, et al. Thermal behaviour and phase diagram for the RDX/NQ binary system [J]. *Thermochim Acta*, 1995,262: 185-193.
- [11] KONG Yang-hui, LIU Zi-ru, SHAO Ying-hui, et al. The  $T-X$  phase diagram of ternary system of energetic materials [C]//Theory and Practice of Energetic Materials. Ed. by C. G. Feng et al, 1996: 25-30. (CA:126:133201h).

## The Binary Phase Diagram and Eutectic System for DNTF/PETN

REN Xiao-ning, HENG Shu-yun, SHAO Ying-hui, LIU Zi-ru, ZHANG Gao, WANG Xiao-hong, HAN Fang  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The liquefying and melting processes of the binary mixed system consisting of a new type of high energy density materials 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) and pentaerythritol (PETN) were studied by pressure differential scanning calorimetry (PDSC). On the basis of PDSC characteristic values of DNTF/PETN systems with various mass ratios, the phase diagrams of liquefying temperature ( $T$ ) versus composition ( $X$ ) and apparent fusion heat ( $H$ ) versus composition ( $X$ ) were constructed. Results show that the compositions of the eutectic system of DNTF/PETN are obtained to be 68.20/31.80 (molar fraction) from the  $T-X$  phase diagram, and to be 67.93/32.07 (molar fraction) from the  $H-X$  phase diagram, respectively. The eutectic temperature is measured to be 95.7 °C by PDSC.

**Key words:** physical chemistry; pressure differential scanning calorimetry (PDSC); eutectic system; liquefying temperature; melt enthalpy; binary phase diagram