

文章编号:1006-9941(2023)10-0970-09

ANTA/TNA 二元低共熔物的热分解及其熔融结晶动力学

钟圣,金波,彭汝芳

(西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川绵阳621010)

摘要: 为了获得3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚(ANTA)/N-甲基-2,4,6-三硝基苯甲胺(TNA)低共熔物的热分解性能及其熔融结晶动力学参数,采用差示扫描量热法(DSC)研究了ANTA/TNA低共熔物的热分解性能,计算了热分解动力学参数;采用微热量热法研究了添加剂奥克托今(HMX)和黑索今(RDX)对ANTA/TNA低共熔物熔融结晶过程的影响,并分别利用Šatava-Šesták法和Avrami法分析了低共熔物非等温熔融和结晶行为。结果表明:低共熔物的热稳定性较好,热分解动力学参数与ANTA和TNA接近;低共熔物熔融过程符合一级反应动力学,升温速率对熔融动力学参数影响较大,添加剂能够一定程度减弱熔融动力学参数对升温速率的依赖程度;低共熔物的结晶过程随降温速率的增大而逐渐向低温区转移,其结晶速率随结晶度的增大而减小,在HMX介质中,结晶速率受结晶度的影响较小,在RDX中的结晶速率随结晶度的增大而增大。

关键词: ANTA/TNA;低共熔物;热分解;熔融动力学;结晶动力学

中图分类号: Tj55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2023058

0 引言

熔铸型炸药是一种熔融态铸装成型的混合炸药,主要以低熔点炸药作为载体,将其熔化后向其中添加固相主炸药进行填料铸装。熔铸炸药可根据不同场合、用途进行组分调节,装药工艺简单,可适应各种形状药室,综合性能较好,广泛应用于常规武器中^[1-2]。以TNT为液相载体的熔铸炸药是目前应用最为广泛的军用混合炸药,但限于TNT基熔铸炸药的诸多缺点,如力学性能差、感度较高、环境适应性差等缺点^[3-4],人们一直在寻找一种TNT替代物。

目前,低熔点单质载体炸药存在工艺周期长、难度大等困难,因此,低共熔物成为重要替代物。目前,已研制了多种低共熔载体炸药,如2,4,6-三硝基-3-溴苯

甲醚(TNBA)/1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)/季戊四醇四硝酸酯(PETN)、DNAN/TNAZ、3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)/3,5-二氟-2,4,6-三硝基苯甲醚(DFTNAN)、1-甲基-3,4,5-三硝基吡啶(MTNP)/TNAZ等^[5-9],但以上研究限于制备,缺乏对其熔融过程和结晶过程系统研究。TNT、ANTA和TNA均属于均三硝基苯的衍生物,ANTA结构中的—OCH₃、—NH₂及TNA结构中—NHCH₃能使ANTA、TNA分子中形成氢键,对于稳定分子、提升安全性能的作用强于TNT中的—CH₃。ANTA、TNA两种单质炸药的熔点(131℃、112℃)^[10-11]均超过熔铸载体炸药理想熔点(70~100℃)^[12]上限,可通过构建二元低共熔物降低熔点。2010年,中国工程物理研究院对ANTA/TNA混合体系炸药开展了研究,结果表明ANTN/TNA在质量比为40/60时,二者形成低共熔物,熔点为84℃,满足熔铸载体炸药熔点要求^[13],但该研究缺少对其熔融结晶动力学的研究。

为此,本研究根据上述配方制备了ANTA/TNA低共熔物,采用DSC法对其热分解过程进行测试,获得了ANTA/TNA低共熔物的热分解动力学参数;为探讨不同控温条件和添加剂对ANTA/TNA低共熔物熔融

收稿日期:2023-03-24;修回日期:2023-05-31

网络出版日期:2023-07-20

基金项目:国家自然科学基金(21875192)

作者简介:钟圣(1994-),男,硕士研究生,主要从事熔铸炸药研究。e-mail:1535909849@qq.com

通信联系人:金波(1982-),男,教授,主要从事含能材料研究。e-mail:jnbo0428@163.com

引用本文:钟圣,金波,彭汝芳. ANTA/TNA 二元低共熔物的热分解及其熔融结晶动力学[J]. 含能材料,2023,31(10):970-978.

ZHONG Sheng, JIN Bo, PENG Ru-fang. Thermal Decomposition, Melting Kinetics and Crystallization Kinetics of the Lowest Eutectic Mixture of ANTA/TNA[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(10):970-978.

结晶行为的影响,利用微热量热仪灵敏度高、稳定性好、可测量微小热量变化等特点^[14],对其非等温熔融结晶过程进行研究,分析计算了 ANTA/TNA 低共熔物热分解动力学参数和熔融结晶动力学机理函数,以期 ANTA/TNA 低共熔物的应用提供参考依据。

1 实验部分

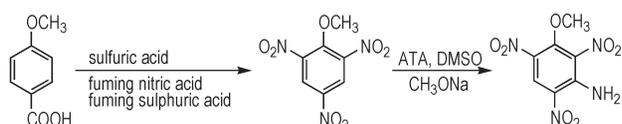
1.1 试剂与仪器

试剂:对甲氧基苯甲酸,发烟硝酸,发烟硫酸,浓硫酸,3-氨基-1,2,4-三唑(ATA),甲醇钠,无水甲醇,丙酮,DMSO,均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司。N-甲基-2,4,6-三硝基苯甲胺,自制,纯度 98.1%(DSC)。

仪器:DSC Q200,差示扫描量热仪,美国 TA 公司;UT-310 型微热量热仪,绵阳为仪科技有限责任公司。

1.2 实验过程

样品制备:(1)参照文献[13, 15-16]合成方法,以对甲氧基苯甲酸为原料,经硝化反应得到 2,4,6-三硝基苯甲醚,再经 VNS 胺化反应,得到 ANTA (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthetic route of ANTA

将 ANTA 粗产物在无水甲醇-丙酮(3:1)中进行重结晶,总收率 72%,熔点为 128.63 °C(文献值 131 °C)。¹H NMR(400 MHz, MSO-*d*₆, 25 °C), δ : 8.91(s, 1H), 8.42(s, 2H), 3.93(s, 3H); FT-IR(KBr, ν /cm⁻¹): 3467, 335, 3081, 1637, 1612, 纯度 98.5%(DSC)。

(2)参照文献[13]比例分别称取 2.00 g ANTA 和 3.00 g TNA,在 150 °C 油浴中熔化混匀,于强搅拌下冷却凝固。将完全凝固后的样品制成粉末,置于称量瓶中,干燥备用。其中样品标示为 ANTA/TNA。

(3)称取 2 份 1.00 g ANTA/TNA,分别向其加入 1.00 g 的 HMX 和 1.00 g 的 RDX,于不良溶剂石油醚中超声研磨混匀,置于称量瓶中,干燥,用于微热量热测试,其中,制备所得低共熔物与添加剂的混合样表示为 ANTA/TNA-HMX 和 ANTA/TNA-RDX。

DSC 测试:将 ANTA、TNA 和 ANTA/TNA 低共熔物进行 DSC 测试,样品质量为 0.50 mg, N₂ 流速为

50 mL·min⁻¹,升温速率为 5, 10, 15 和 20 °C·min⁻¹,样品质量为 0.50 mg,温度范围为 50~400 °C。

微热量热测试:将制备好的 ANTA/TNA 低共熔物、ANTA/TNA-HMX 和 ANTA/TNA-RDX 分别在不同的升温速率和降温速率(1, 2, 3 和 4 °C·h⁻¹)进行微热量热测试,样品质量分别为 50 mg 和 100 mg,熔融测试温度范围为 75~100 °C,结晶测试温度范围为 80~50 °C,试验皿为高硼硅圆底试管。

2 结果与讨论

2.1 热分解动力学

为了研究升温速率对 ANTA、TNA 和 ANTA/TNA 低共熔物热分解的影响,采用 DSC 测试三种样品的热分解过程,图 1 中, a、b 和 c 分别表示 ANTA、TNA 和 ANTA/TNA 低共熔物在不同升温速率下的 DSC 曲线。由图 1 可以看出,三种样品在不同升温速率下的 DSC 曲线均存在两个峰,其中第一个峰由样品吸热熔化引起,第二个峰则由样品分解过程所致,随着升温速率的提高,三种样品的热分解过程都出现了相应的延迟,从 5 °C·min⁻¹ 到 20 °C·min⁻¹, ANTA、TNA 和 ANTA/TNA 低共熔物分解峰温分别延迟了 28.71 °C、30.09 °C 和 28.88 °C。在较低的升温速率下,样品内的传热过程更缓慢、更均匀,提高升温速率后,传热过程变得不均匀,发生过热现象,从而出现分解峰温延迟的现象。

根据 DSC 曲线,将升温速率为 10 °C·min⁻¹ 时 ANTA、TNA 和 ANTA/TNA 低共熔物的熔点及热分解温度列于表 1。由表 1 可知, ANTA、TNA 和 ANTA/TNA 低共熔物的吸热峰温分别为 133.19 °C、114.76 °C 和 89.05 °C,相比于原料 ANTA 和 TNA,低共熔物的吸热峰温分别下降了 44.14 °C 和 25.71 °C。 ANTA、TNA 和 ANTA/TNA 低共熔物热分解温度分别为 248.48 °C、269.16 °C 和 237.74 °C, TNA 的添加,一定程度降低了 ANTA 的热分解温度。低共熔物及其原料的热分解温度均高于 200 °C,但低共熔物的热分解温度低于 ANTA 和 TNA,与低共熔温度(83.02 °C)差值大于 100 °C,仍然符合载体炸药的温度要求。

根据样品在不同升温速率下的分解峰温,采用 Kissinger 法^[17]和 Ozawa 法^[18]进行拟合计算,分别以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $\ln\beta$ 对 $1000/T_p$ 作图,进行线性回归分析,由斜率计算得到 ANTA、TNA 和 ANTA/TNA 低共熔物活化能,由截距计算获得指前因子 $\ln A$, 计算结果如表 2

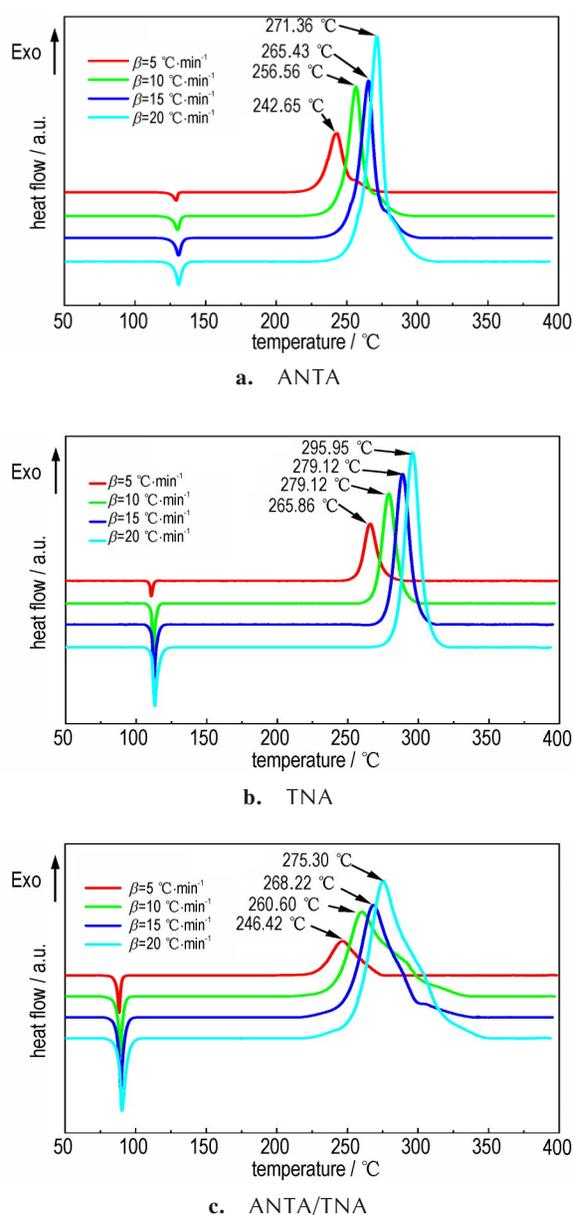


图1 ANTA、TNA和ANTA/TNA低共熔物的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of ANTA, TNA and the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA

所示。由图1c可看出, ANTA/TNA低共熔物仅存在一个尖锐的吸热峰, 介于80~100 °C, 这表明ANTA/TNA质量比为40/60时形成了低共熔物, 并具有载体炸药的理想熔点。由表2可知, 两种方法计算结果较为一致, ANTA、TNA和ANTA/TNA低共熔物的热分解动力学参数 E_a 和 $\ln A$ 较为接近, 活化能 E_a 更接近ANTA, 说明TNA的添加, 一定程度降低了低共熔物的热稳定性, 但两原料结构类似, 因此ANTA、TNA和ANTA/TNA低共熔物三者热稳定性相差较小, 热分解速率基本一致。

表1 ANTA、TNA和ANTA/TNA低共熔物的熔点及分解温度

Table 1 Melting points and decomposition temperatures of ANTA, TNA and the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA

sample	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{eu} / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
ANTA	128.63	133.19	248.48
TNA	110.50	114.76	269.16
ANTA/TNA	83.02	89.05	237.74

Note: T_m is the melting point of the sample; T_{eu} is the endothermic peak temperature; T_d is the thermal decomposition temperature.

表2 ANTA、TNA和ANTA/TNA低共熔物的热分解动力学参数

Table 2 Thermal decomposition kinetic parameters of ANTA, TNA and the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA

sample	Kissinger			Owaza	
	E_k / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$	R_k^2	E_o / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R_o^2
ANTA	106.88	23.51	0.988	106.78	0.999
TNA	108.57	22.76	0.997	112.00	0.997
ANTA/TNA	106.04	23.11	0.998	109.27	0.999

Note: E_k is the activation energy obtained by Kissinger method; E_o is the activation energy obtained by Ozawa method.

2.2 熔融动力学

2.2.1 升温速率对低共熔物熔融的影响

采用微热量热仪研究升温速率对低共熔物熔融过程的影响, 升温速率分别为1, 2, 3和4 $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, 实验结果如图2所示。从图2可以看出, 随升温速率的提高, 熔融峰出现滞后效应, 熔融峰温由1 $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 时的89.25 $^\circ\text{C}$ 增加到4 $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 时的89.90 $^\circ\text{C}$ 。在较低的升温速率下, 样品池加热炉与试样接近平衡状态, 随着升温速率的提高, 使试样内部温度分布不均匀、发生过热现象, 样品传热速度慢于程序设定的升温速率, 从而熔融峰温出现滞后效应, 融程变宽, 由于微热量热测试所设置的升温速率较低, 滞后效应不如在较高升温速率下测试效果明显。

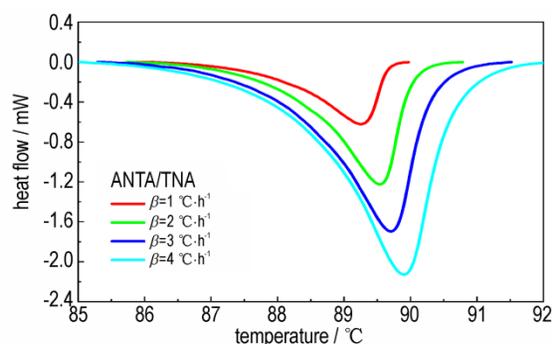


图2 不同升温速率下 ANTA/TNA 低共熔物的热流曲线

Fig.2 Heat flow curves of the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA at different heating rates

2.2.2 添加剂对低共熔物熔融过程的影响

熔铸炸药除载体炸药外,常常需要添加高能主炸药、Al粉及功能助剂等。为研究添加剂对低共熔物熔融过程的影响,实验采用添加等质量 HMX、RDX 于 ANTA/TNA 低共熔物中,然后进行微热量热实验,实验结果如图 3 所示。HMX、RDX 熔点高于 200 °C,在实验温度范围(室温~100 °C)内,HMX、RDX 仍以固体形式存在。由图 3 可知,加入添加剂 HMX、RDX 后,低共熔物熔融过程的热效应明显增加,熔融温度区间更宽,同时 RDX 使 ANTA/TNA 低共熔物开始熔化温度和熔融峰有所下降。以上现象可以解释为,添加剂在加入后,对低共熔物有“分散稀释”的作用,使热传递更加均匀分散,低共熔物受热更加均匀。此外,加入 HMX、RDX 后,实验样品体积增大,样品内部传热变缓,从而使熔融过程延长。相同升温速率下,同比例 HMX 的加入,熔融峰温变化较小,RDX 的加入使得熔融峰小幅提前,但低共熔物熔点仍然在熔融载体炸药理想熔点范围内。

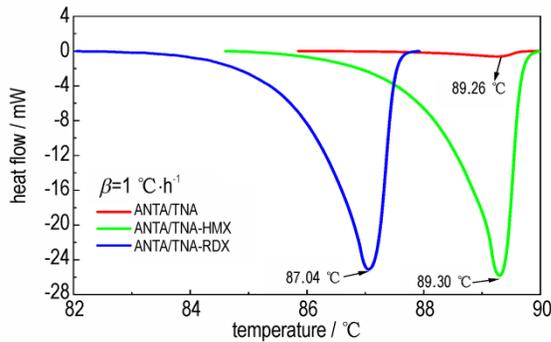


图 3 不同添加剂下 ANTA/TNA 低共熔物的热流曲线
Fig. 3 Heat flow curves of the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA with different additives

2.2.3 熔融动力学方程

熔融反应进程与吸热效应成正比时,可以利用热流数据建立动力学方程^[19]。任意时刻熔融转化率 α 可以表示为此时热效应占总热效应的份额:

$$\alpha = \frac{H}{H_0} = \frac{S'}{S} \quad (1)$$

式中, H 为该反应时刻反应热效应积累值, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; H_0 为反应的总热效应, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; S' 为 t 时刻或温度为 T 时热流曲线与基线围成的面积, S 为熔融全过程热流曲线与基线围成的面积。

熔融过程中,反应速率可由转化率对时间微分得到,并引入反应机理函数^[8, 19-20]的微分形式 $f(\alpha)$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H} \frac{dH}{dt} = kf(\alpha) \quad (2)$$

将机理函数表示为反应物浓度的幂函数:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

式中, n 为反应级数; k 为反应速率常数,与反应温度 T 之间的关系可用 Arrhenius 公式表示:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

式中, A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为反应表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

合并式(2)~(4),则有:

$$\frac{1}{H} \frac{dH}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

采用 Šatava 法,引入积分形式动力学机理函数 $G(\alpha)$:

$$G(\alpha) = kt \quad (6)$$

$G(\alpha)$ 与微分形式机理函数 $f(\alpha)$ 的关系为:

$$f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} \quad (7)$$

或

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha f(\alpha)^{-1} d\alpha \quad (8)$$

对于正确的机理函数 $f(\alpha)$ 所对应的 $\lg G(\alpha)$,应当满足 $\lg G(\alpha)$ 是 $1/T$ 的线性函数^[20],利用 ANTA/TNA 低共熔物熔融过程的实验数据与不同 n 值 ($n=0, 1/2, 2/3, 1, 2$) 的机理函数进行拟合,结果如图 4 所示。不难看出,在较宽的温度范围内,当 $n=1$ 时 $\lg G(\alpha)$ 对 $1/T$ 有良好的线性关系,所以 ANTA/TNA 低共熔物的熔融过程可以由一级反应动力学方程来描述,即最概然机理函数为 $f(\alpha)=(1-\alpha)$ 。采用相同的处理方法,得到在添加 HMX、RDX 后, $n=1$ 时 $\lg G(\alpha)$ 仍对 $1/T$ 有良好的线性关系,即熔融机理函数未发生改变,此时熔融过程仍可以由一级反应动力学方程来描述。

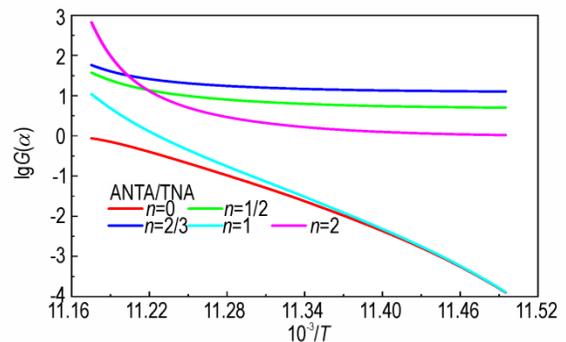


图 4 $\lg G(\alpha)$ 与 $1/T$ 关系曲线
Fig. 4 Relationship between $\lg G(\alpha)$ and $1/T$

2.2.4 熔融活化能

Šatava-Šesták 方程^[21-22]:

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{AE_a}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

式中, β 为反应速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

利用 Šatava-Šesták 方程, 分析不同升温速率下 ANTA/TNA 低共熔物及其在添加物中熔融过程的转化率与温度的关系, 可以获得 ANTA/TNA 低共熔物的熔融动力学常数 E_a 和 $\lg A$, 计算结果如表 3 所示。

表 3 ANTA/TNA 低共熔物及其在添加物中的熔融动力学参数
Table 3 Melting kinetic parameters of the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA and its mixtures with different additives

sample	β / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$	E_a / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A$	R^2
ANTA/TNA	1	116.97	68.58	0.995
	2	104.35	60.92	0.997
	3	87.97	50.97	0.998
	4	76.78	44.15	0.998
ANTA/TNA-HMX	1	88.16	50.91	0.991
	2	92.44	53.73	0.993
	3	65.40	37.26	0.996
	4	62.57	35.66	0.997
ANTA/TNA-RDX	1	87.51	51.86	0.992
	2	79.81	47.12	0.997
	3	73.77	43.54	0.999
	4	68.21	40.10	0.998

从表 3 可以看出, ANTA/TNA 低共熔物熔融过程的 E_a 和 $\lg A$ 随着升温速率的提高而降低, 在添加等质量的 HMX、RDX 后, 熔融反应级数不变, E_a 和 $\lg A$ 随升温速率的增加仍然呈现降低趋势, 在相同的升温速率下, 相较于低共熔物本身 E_a 和 $\lg A$ 值有所减小, 表明在较低的升温速率下, 升温速率对 ANTA/TNA 及其在等量 HMX 或 RDX 中的熔融动力学参数 E_a 和 $\lg A$ 影响较大。

2.3 结晶动力学

2.3.1 降温速率对低共熔物结晶过程的影响

为研究降温速率对低共熔物熔融的影响, 分别采用 1, 2, 3 和 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 的降温速率进行微热量热试验, 结果如图 5 所示。从图 5a 热流温度曲线可以看出, 降温速率对低共熔物的结晶过程影响较大, 当降温速率增大时, 结晶温度随之下降。在测试范围内, 降温速率

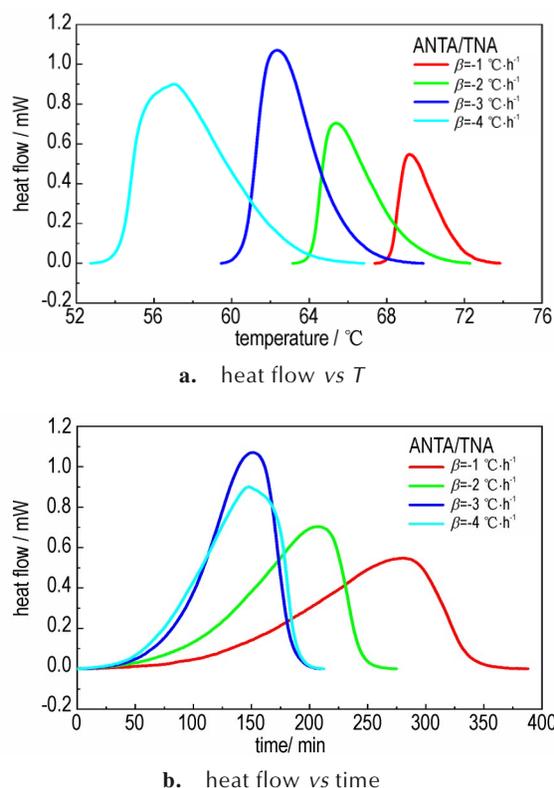


图 5 不同降温速率下 ANTA/TNA 低共熔物结晶过程的热流曲线

Fig.5 Heat flow curves of crystallization process for the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA at different cooling rates

从 1 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 增大到 4 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, 结晶温度从 73.84 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 66.83 $^{\circ}\text{C}$, 结晶过程向低温区转移。结合图 5b 热流时间曲线可以看出, 随着降温速率的加快, 结晶过程用时逐渐缩短, 当降温速率增加到 3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 再次加快降温速率, 结晶用时变化较小。在降温速率增加时, 由于结晶过程伴随着放热, 较快的降温速率会使结晶速率加快, 同时结晶过程的放热也会加快, 放出的热量对试样进行加热, 使结晶过程受到抑制, 同时, 较快的降温速率下, 结晶时间变短, 低共熔物在短时间内难以达到较高的晶体完善程度, 故而结晶温度范围更宽。

2.3.2 添加剂对共熔物结晶过程的影响

熔铸炸药在成型过程中结晶体的品质与炸药成型质量关系极大, 因此研究载体炸药的结晶过程及添加剂的加入对载体结晶过程的影响十分重要^[23]。周文静等^[24-25]研究了添加剂对 TNT 基低共熔载体炸药结晶过程的影响, 结果表明 HMX、RDX、HNS 能够降低载体炸药的过冷度, 能够有效抑制自加热。本课题采用微热量热仪研究了添加剂 HMX 和 RDX 对

低共熔物结晶行为的影响,并根据热流数据将不同降温速率下各混合体系的熔点、凝固点和过冷度列于表 4。

表 4 ANTA/TNA 及其在添加物中的熔点 T_m 、凝固点 T_f 与过冷度 ΔT

Table 4 Melting points (T_m), freezing points (T_f) and supercooling degrees (ΔT) of the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA and its mixtures with different additives

samples	$\beta / ^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
ANTA/TNA	1	85.85	73.84	12.01
	2	85.73	72.28	13.45
	3	85.29	69.88	15.41
	4	85.02	66.83	18.19
ANTA/TNA-HMX	1	84.60	76.25	8.35
	2	83.32	74.49	8.83
	3	83.03	74.10	8.93
	4	83.03	72.99	10.04
ANTA/TNA-RDX	1	82.05	75.39	6.66
	2	82.67	74.52	8.15
	3	82.91	73.98	8.94
	4	81.94	73.70	8.24

由表 4 可以看出,在降温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, ANTA/TNA 低共熔物熔化温度与结晶温度,即过冷度 ΔT 为 $18.19\text{ }^\circ\text{C}$,加入 HMX、RDX 后,过冷度降至 $6\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$,说明 HMX 和 RDX 的添加能够有效抑制了低共熔物的自加热。HMX 和 RDX 的添加,在低共熔物的结晶过程中起到了过冷抑制或结晶成核剂,同时也起到了散热“稀释剂”的作用,利用结晶过程的热量传递,从而一定程度上降低了 ANTA/TNA 低共熔物结晶过程的自加热,过冷度的减小将有利于熔铸炸药的铸装过程。

2.3.3 非等温结晶动力学

根据微热量热流曲线,可将结晶过程中某一温度 T (时间 t) 下放热量的百分数相应地作为结晶度,对试验样品结晶过程的热流曲线进行积分等处理,可得到图 6 所示的结晶度与时间的关系。由图 6 可以看出,降温过程中, ANTA/TNA 低共熔物结晶度随时间的增加均呈现出先增加后减小的趋势。结晶初期,熔液开始少量析出,结晶度缓慢增加,随着温度逐渐下降,熔液开始大量析出,结晶度以更快的速率增加。由于结晶过程释放的热量一定程度抑制了结晶过程,同时,未析出的熔液逐渐减少,因而使结晶度逐渐减小。

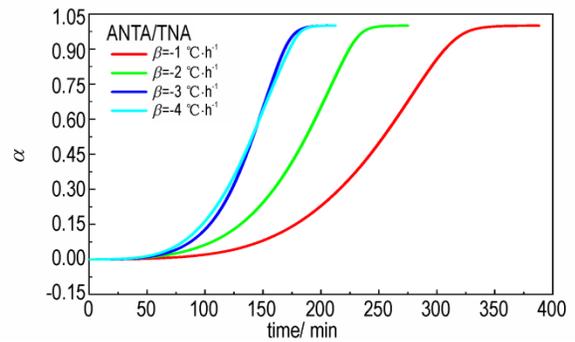


图 6 ANTA/TNA 低共熔物结晶度随时间的变化曲线

Fig.6 Change curves of crystallinity with time for the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA

大量研究表明,Avrami 方程^[26-27]可以用于处理熔体非等温结晶过程,获得机理函数。Avrami 方程表示为:

$$1 - \alpha = \exp(-Zt^n) \tag{10}$$

取对数得:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln Z + n \ln t \tag{11}$$

式中, n 为 Avrami 指数; Z 为 Avrami 结晶速率常数; α 为 t 时刻的结晶度; t 为时间, min。

结合不同降温速率下达到某一结晶度所需要的时间和 Avrami 方程,作 $\ln[-\ln(1-\alpha)] \sim \ln t$ 曲线,将 $\ln[-\ln(1-\alpha)] \sim \ln t$ 曲线的斜率 n 和截距 $\ln Z$ 列于表 5。

一般情况下,当晶核是一维纤维生长时, n 取值为 1 或 2; 当晶核为二维圆盘生长时, n 的取值为 2 或 3; 当晶核呈三维生长时, n 的取值为 3 或 4。通常结晶过程受降温速率和成核过程等多种因素的影响而具有复杂性,成核结晶过程并非完全按某一种方式进行,因此 Avrami 指数 n 不是整数,大多数情况以小数形式存在^[28]。ANTA/TNA 低共熔物及其在 HMX 和 RDX 介质中的 Avrami 指数 n 值均接近 3,表明晶体主要为异

表 5 ANTA/TNA 低共熔物及其与 HMX、RDX 混合后结晶过程的 Avrami 指数 n 和 $\ln Z$

Table 5 Avrami exponent (n) and $\ln Z$ of crystallization process for the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA and its mixtures with HMX and RDX

β / $^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	ANTA/TNA		ANTA/TNA-HMX		ANTA/TNA-RDX	
	n	$\ln Z$	n	$\ln Z$	n	$\ln Z$
1	2.91	-16.45	3.06	-17.06	2.89	-16.26
2	2.86	-15.26	3.33	-17.32	3.01	-15.91
3	3.27	-16.58	3.20	-16.56	3.07	-15.60
4	3.13	-16.58	3.64	-18.24	3.16	-16.02
average	3.04	-16.22	3.31	-17.30	3.03	-15.95

相成核,呈三维球晶生长, ANTA/TNA 低共熔物的结晶机理函数为 $g(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/3.04}$ 。

2.3.4 结晶的 Ozawa 指数 m

通常结晶动力学参数 m 可以由 Avrami-Ozawa 方程^[29]获得,其表达式为:

$$\ln \beta = \ln F(T) - a \ln t \quad (12)$$

式中, $F(T)=[f(T)/Z]^{1/m}$,其物理意义是,对某一体系在单位时间内达到某一相对结晶度时,必须选取的冷却速率值,单位为 $K \cdot (\text{min}^{-1})^{-1}$,同一降温速率 β 下 $F(T)$ 值越大则结晶速率越小, $F(T)$ 中的 $f(T)$ 是与成核方式、成核速率及晶体生长速率等因素有关的温度函数,称为冷却函数;参数 $a=n/m$,其中 n 为 Avrami 指数, m 为非等温结晶的 Ozawa 指数。

以 $\ln \beta$ 对 $\ln t$ 作图并作线性回归,线性回归获得斜率和截距,根据 $a=n/m$ 得到非等温结晶参数 m ,将 $F(T)$ 和 m 列于表 6。

表 6 ANTA/TNA 低共熔物及其与 HMX、RDX 混合后的 $F(T)$ 和 Ozawa 指数 m

Table 6 $F(T)$ and Ozawa index (m) of the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA and its mixtures with HMX and RDX

α /%	ANTA/TNA		ANTA/TNA-HMX		ANTA/TNA-RDX	
	$F(T)$ / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	m	$F(T)$ / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	m	$F(T)$ / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	m
30	7.45	1.41	9.06	1.34	10.10	1.14
40	7.45	1.43	9.15	1.35	9.88	1.18
50	7.53	1.45	9.19	1.36	9.63	1.21
60	7.60	1.45	9.21	1.37	9.36	1.25
70	7.68	1.45	9.20	1.38	9.07	1.29
80	7.79	1.45	9.16	1.40	8.73	1.35

由表 6 的数据可以看出,低共熔物在介质中不同结晶度 α 下的 m 值较为接近,说明 Avrami-Ozawa 方程可以很好地描述这些体系的非等温结晶过程。ANTA/TNA 低共熔物的 $F(T)$ 值随结晶度的增加而增加,说明结晶速率随结晶度的增加而减小,要获得较高的结晶度,需要提高降温速率。在 HMX 中, $F(T)$ 值随着结晶度 α 的增加变化较小,表明结晶速率受结晶度的影响较小,结晶速率较为一致。而在 RDX 中, $F(T)$ 值都随着结晶度 α 的增加而减小,说明结晶速率随结晶度的增加而增加,可通过减小降温速率的方式获得较高的结晶度。

3 结论

(1) ANTA/TNA 低共熔物具有良好的热稳定性,通过 Kissinger 法和 Ozawa 法计算得到其热分解表观活化能分别为 $106.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $106.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,与组成原料较为接近。

(2) ANTA/TNA 低共熔物在添加 HMX 和 RDX 前后,其熔融过程均符合一级反应动力学,升温速率对熔融动力学参数影响较大。HMX、RDX 的加入一定程度上减小了低共熔物的熔融活化能,不同体系中,熔融动力学参数 E_a 和 $\lg A$ 随升温速率的增大均呈现降低趋势。

(3) HMX 和 RDX 的添加,使 ANTA/TNA 低共熔物结晶过程的过冷度显著降低,有效抑制了低共熔物的结晶过程的自加热; ANTA/TNA 低共熔物在添加 HMX 和 RDX 前后,结晶过程均接近三维球晶生长方式, ANTA/TNA 低共熔物的结晶速率随结晶度的增加而减小,在 HMX 介质中,结晶速率受结晶度影响较小,而在 RDX 中,结晶速率随结晶度的增大而增大。

参考文献:

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014.
OU Yu-xiang. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014.
- [2] 曹端林, 李雅津, 杜耀, 等. 熔铸炸药载体的研究评述[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 157-165.
CAO Rui-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. Review on carriers for melt-cast explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2013, 21(2): 157-165.
- [3] 蒙君斐, 周霖, 曹同堂, 等. 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(1): 13-24.
MENG Jun-fei, ZHOU Lin, CAO Tong-tang, et al. Research progress of 2, 4-dinitroanisole-based melt-cast explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(1): 13-24.
- [4] 陈方, 刘玉存, 王毅, 等. 熔铸载体炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(11): 1109-1119.
CHEN Fang, LIU Yu-cun, WANG Yi, et al. Review on melt-cast carrier explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(11): 1109-1119.
- [5] 于志宏, 饶文军, 宋小兰, 等. TNBA/TNAZ 最低共熔物的制备及性能[J]. 含能材料, 2023, 31(2): 130-141.
YU Zhi-hong, RAO Wen-jun, SONG Xiao-lan, et al. Preparation and properties of TNBA/TNAZ lowest eutectic mixture[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(2): 130-141.
- [6] 刘晨丽, 宋小兰, 黄浩, 等. 刘双. DNAN/PETN 体系二元相图及

- 低共熔物[J]. 装甲兵工程学院学报, 2019, 33(2): 85-89.
- LIU Chen-li, SONG Xiao-lan, HUANG Hao, et al. Binary phase diagram and eutectic system for DNAN/PETN [J]. *Journal of Armored Forces*, 2019, 33(2): 85-89.
- [7] 寇勇, 宋小兰, 刘丽霞, 等. DNAN/TNAZ最低共熔物的制备及性能[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 531-536.
- KOU Yong, SONG Xiao-lan, LIU Li-xia, et al. Preparation and properties of DNAN/TNAZ lowest eutectic mixture [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(5): 531-536.
- [8] 李秉肇, 罗一鸣, 王红星, 等. DFTNAN/DNTF二元相图及低共熔物熔融动力学研究[J]. 爆破器材, 2021, 50(5): 14-20.
- LI Bing-bo, LUO Yi-ming, WANG Hong-xing, et al. Binary phase diagrams and eutectic melting kinetics of DFTNAN/DNTF [J]. *Explosive Materials*, 2021, 50(5): 14-20.
- [9] SONG Xiao-lan, KOU Yong, WANG Yi, et al. Preparation and properties of lowest eutectic mixture MTNP/TNAZ [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022, 40(2): 119-135.
- [10] KEHLER J, PUSCHL A, DAHL O. Improved synthesis of 1-hydroxy-4-nitro-6-trifluoromethylbenzotriazole and 1-hydroxy-4,6-dinitro-benzotriazole [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1996, 50(12): 1171-1173.
- [11] SHIZE S, CHIKA M, MASAYUKI M. Kinetics of the reactions of nitrosubstituted n-alkylacetaniides with sodium methoxide in methanol [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999)*, 1988, (7): 1333-1337.
- [12] JOHNSON E C, SABATINI J J, CHAVEZ D E, et al. Bis(1,2,4-oxadiazole) bis (methylene) dinitrate: A high-energy melt-castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient [J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22(6): 736-740.
- [13] 张学梅, 董海山, 夏云霞, 等. 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的合成及性能[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 135-138.
- ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, XIA Yun-xia, et al. Synthesis and properties of 3-amino-2,4,6-trinitroanisole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 135-138.
- [14] 胡荣祖. 量热学基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- HU Rong-zu. *Fundamentals and application of calorimetry* [M]. Beijing: Science press, 2011.
- [15] MAKOSZA M. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1987, 20(8): 282-289.
- [16] GALLARDO I, GUIRADO G, MARQUET J. Nucleophilic aromatic substitution for heteroatoms: an oxidative electrochemical approach [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(8): 2548-2555.
- [17] KISSINGER H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [18] OZAWA, Takeo. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [19] 王鑫雨. 玉米秸秆焦及灰的熔融特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2016.
- WANG Xin-yu. *Analysis the melting characteristics of maize straw char and ash* [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2016.
- [20] 李陈, 马凤国, 睢贺良, 等. 含能材料热分解动力学求解及热安全性理论评估的进展[J]. 含能材料, 2020, 28(8): 798-809.
- LI Chen, MA Feng-guo, SUI He-liang, et al. Review on Thermal decomposition kinetics and theoretical evaluation method for thermal safety of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 798-809.
- [21] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. *Thermal analysis kinetics* [M]. Beijing: Science press, 2008.
- [22] ŠATAVA V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces [J]. *Thermochimica Acta*, 1971, 2(5): 423-428.
- [23] 李洪珍. 炸药晶体结构形态调控—研究进展及发展建议[J]. 含能材料, 2020, 28(9): 874-888.
- LI Hong-zhen. Research Progress and Suggestion for the Modification of the Explosive Crystal Characteristics [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 874-888.
- [24] 周文静, 张皋, 刘子如. DNTF-TNT和DNTF-TNT低共熔物在RDX中的结晶动力学研究[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 267-271.
- ZHOU Wen-jing, ZHANG Gao, LIU Zi-ru. Kinetics of non-isothermal crystallizations of DNTF, TNT and DNTF-TNT eutectic system crystallization in RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 267-271.
- [25] 周文静, 张皋, 刘子如. TNT在HMX和RDX中的非等温结晶动力学[J]. 火炸药学报, 2008, 31(1): 34-37.
- ZHOU Wen-jing, ZHANG Gao, LIU Zi-ru. Non-isothermal crystallization kinetics of TNT in HMX and RDX [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2008, 31(1): 34-37.
- [26] MELVIN A. Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1940, 8(2): 212-224.
- [27] 周阳, 赵世坤, 赵彪, 等. 半芳香族聚酰胺6T/6I/6的合成及其非等温结晶动力学研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(10): 15-22.
- ZHOU Yang, ZHAO Shi-kun, ZHAO Biao, et al. Synthesis and nonisothermal crystallization kinetic study of semi-aromatic polyamide 6T/6I/6 [J]. *China Plastics*, 2022, 36(10): 15-22.
- [28] 王晓. 水基碳纳米复合相变材料的非等温结晶过程研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- WANG Xiao. *Non-isothermal crystallization processes of aqueous composite phase change materials filled with carbon nanomaterials* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [29] 陈加强, 徐睿杰, 谢嘉宜, 等. 脂肪族聚酮非等温结晶动力学[J]. 塑料, 2021, 50(1): 127-130.
- CHEN Jia-qiang, XU Rui-jie, XIE Jia-yi, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of aliphatic polyketone [J]. *Plastics*, 2021, 50(1): 127-130.

Thermal Decomposition, Melting Kinetics and Crystallization Kinetics of the Lowest Eutectic Mixture of ANTA/TNA

ZHONG Sheng, JIN Bo, PENG Ru-fang

(Southwest University of Science and Technology, State Key Laboratory of Environmentally Friendly Energy Materials, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to obtain the thermal decomposition properties and melting crystallization kinetic parameters of the lowest eutectic mixture of 3-amino-2,4,6-trinitroanisole (ANTA)/N-methyl-2,4,6-trinitroanisole (TNA), the thermal decomposition properties of the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA were studied by differential scanning calorimetry (DSC), and the thermal decomposition kinetic parameters were calculated. The effects of additives (HMX and RDX) on the melting process and crystallization process of the lowest eutectic mixture of ANTA/TNA were studied by microcalorimetry. The non-isothermal melting and crystallization behaviors of the eutectic mixture were analyzed by Šatava-Šesták method and Avrami method, respectively. Results show that the lowest eutectic mixture has good thermal stability, and the thermal decomposition kinetic parameters are close to that of ANTA and TNA. The melting process of eutectics conforms to the first-order reaction kinetics, and the heating rate has a great influence on the melting kinetic parameters. Additives can reduce the dependence of melting kinetic parameters on the heating rate to a certain extent. The crystallization process of the lowest eutectic mixture gradually shifts to the low temperature region with the increase of cooling rate, and the crystallization rate decreases with the increase of crystallinity. In HMX medium, the crystallization rate is less affected by crystallinity, and the crystallization rate in RDX increases with the increase of crystallinity.

Key words: ANTA/TNA; the lowest eutectic mixture; thermal decomposition; melting kinetics; crystallization kinetics

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023058

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 21875192)

(责编:姜梅)