

文章编号: 1006-9941(2008)01-0016-03

DNTF 的非等温结晶研究(II)在 RDX 中的结晶动力学

周文静, 刘子如, 张 皋, 康 冰, 陆洪林

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用差示扫描量热技术研究了 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的非等温结晶行为,并在 DNTF 中加入了大量的固体分散介质 RDX 以研究 DNTF 结晶过程过冷和自加热现象。结果表明,RDX 能够降低过冷度,消除自加热。采用 Avrami 方程计算得到了 DNTF 结晶动力学的 Avrami 指数为 3.12。用 Avrami-Ozawa 方程获得了该结晶过程的 Ozawa 指数为 2.48。采用 Kissinger 方程获得了结晶的动力学参数活化能为 $-378.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在数据处理的基础上比较了 DNTF 在 HMX 和 RDX 两种固体分散介质中的非等温结晶动力学参数。

关键词: 物理化学; 结晶动力学; 非等温结晶; DNTF; DSC

中图分类号: TJ55; O736; O64

文献标识码: A

1 前 言

RDX 可作为主要成份与 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)组成混合熔铸炸药^[1]。与 HMX 一样,它能降低 DNTF 的过冷度,消除自加热现象,获得很好的结晶放热曲线,而且,在实验温度范围内不熔融不分解,因此,对 DNTF 在 RDX 中的结晶动力学的研究可为 DNTF 在熔铸混合炸药中的应用提供了理论参考。

目前,国内对高聚物结晶的研究比较多,但尚未见有机炸药结晶动力学方面的报道,本文借鉴了处理高聚物结晶动力学的方法来处理有机炸药的结晶^[2-5],获得了多项动力学参数。

在第一报^[6]中,我们曾用 Avrami 方程、Avrami-Ozawa 方程以及活化能 Kissinger 方程对 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶进行了动力学研究。本文主要是对 DNTF 在 RDX 中结晶的动力学进行研究,比较 DNTF 在 RDX 和 HMX 两种的体系中的结晶动力学数据结果。

2 实 验

2.1 样 品

精制 DNTF 以及 RDX, DNTF 熔点为 $110.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 纯度为 99.9%, RDX 熔点为 $203.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 纯度为 99.9%, 由西安近代化学研究所提供。

实验样品为 DNTF 与 RDX 以质量比 1:4 混合。

2.2 仪器和实验条件

TA-DSC 910s 型差示扫描量热仪,具有低温装置,

能够满足最大为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率。

先将样品以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升到 $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 然后分别以 $10, 5, 2.5, 1.25 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降温到 $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, 获得 DNTF 结晶过程的放热曲线。

3 结晶动力学的数据处理

本文数据处理方法同第一报^[3]的处理方法。

4 结果与讨论

4.1 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶 DSC 曲线

研究了不同比例 DNTF/RDX 混合样品在不同降温速率下的非等温结晶的过程。实验表明, DNTF 与 RDX 质量比为 1:4 时过冷和自加热问题都得到了有效的解决,因此,本文着重介绍 DNTF 与 RDX 质量比为 1:4 混合时 DNTF 的结晶动力学。

图 1 是不同降温速率 β 下 DNTF/RDX 体系的 DSC 曲线。从图 1 可以看出,在不同的降温速率下,非等温结晶放热 DSC 曲线形状类似,与 DNTF/HMX 体系一样,随着降温速率的增加,放热峰温 T_p 降低。通过坐标变换把图 1 的热流~温度关系变为热流~时间关系,如图 2 所示。从图 2 上可以看出随着降温速率的增加,所需的结晶时间缩短,也就是说随着降温速率的增加, DNTF 在 RDX 中结晶的结晶速率增加。

4.2 DNTF 在 RDX 中的结晶动力学

4.2.1 DNTF 结晶动力学的机理函数方程

与第一报一样,对图 1 的 DSC 曲线进行积分处理,可以获得如图 3 所示的结晶度 α 与温度 T 的关系。同样对图 2 进行积分处理,可以获得如图 4 所示的 $\alpha \sim t$ 的关系。

收稿日期: 2007-07-04; 修回日期: 2007-08-24

作者简介: 周文静(1981-),女,在读硕士,研究领域为含能材料热分析。e-mail: zhouwenjing204@sohu.com

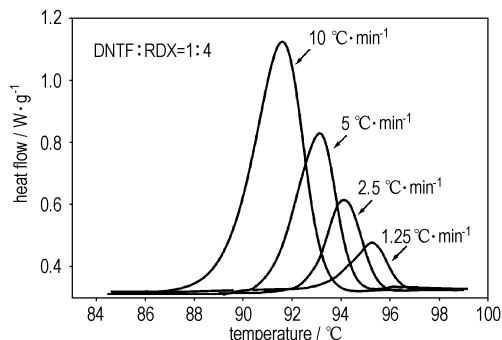


图 1 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of DNTF non-isothermal crystallization in RDX

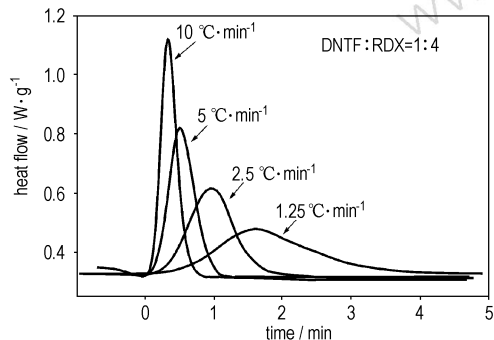


图 2 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶时间-热流曲线

Fig. 2 Heat flow vs time for DNTF non-isothermal crystallization in RDX

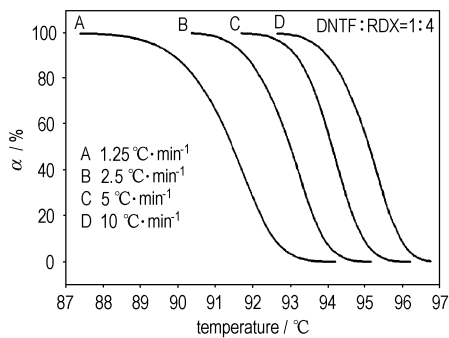


图 3 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶转化率-温度曲线

Fig. 3 Crystallinity (α) vs T for DNTF non-isothermal crystallization in RDX

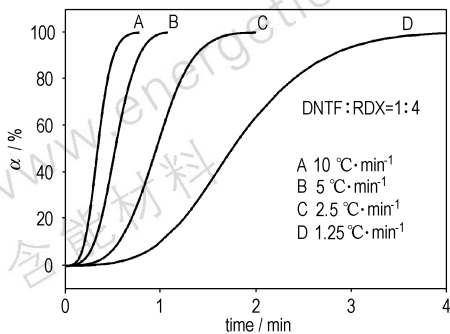


图 4 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶转化率-时间曲线

Fig. 4 α vs t for DNTF non-isothermal crystallization in RDX

由图 4 获得不同降温速率下不同时间 t 的结晶度 α , 根据 Avrami 方程 $1 - \alpha = \exp(-Zt^n)$, 以 $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ 对 $\ln t$ 作图 (见图 5), 得到 DNTF 在 RDX 中结晶过程 Avrami 方程的各项参数, 如表 1 所示, 根据获得的 Avrami 指数 n (Avrami 指数 n 在 2.94 ~ 3.21 之间, 平均值为 3.12) 可以表述出机理函数方程 $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3.12}$, 对应的微分方程 $f(\alpha) = 3.12(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{0.68}$ 。

表 1 DNTF 结晶的 Avrami 指数 n 和 $\ln Z$

Table 1 Avrami exponent n and $\ln Z$ for DNTF crystallization

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	n	$\ln Z$
10	3.21	2.89
5	3.14	1.59
2.5	3.19	-0.25
1.25	2.94	-2.20

Note: β, n, Z are cooling rate, Avrami exponent and rate constant of crystallization, respectively.

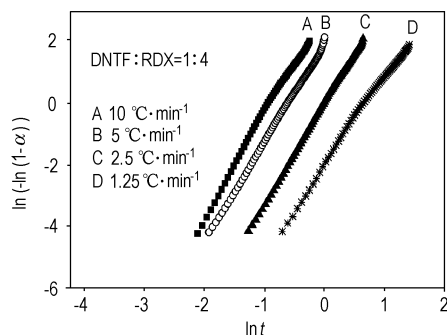


图 5 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶 $\ln[-\ln(1 - \alpha)] \sim \ln t$ 曲线

Fig. 5 Plots of $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ against $\ln t$ for DNTF in RDX

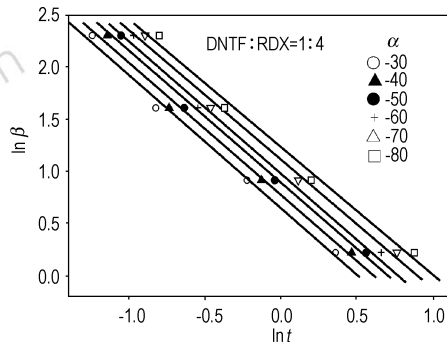


图 6 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶 $\ln \beta \sim \ln t$ 曲线

Fig. 6 Plots of $\ln \beta$ against $\ln t$ for DNTF in RDX

4.2.2 DNTF 结晶动力学的 Avrami-Ozawa 方程

由图 4 可以获得不同降温速率 β 达到同一结晶度 α 所需要的时间 t , 根据 Avrami-Ozawa 方程 $\ln \beta = \ln F(T) - \alpha \ln t$, 作 $\ln \beta \sim \ln t$ 线性回归, 如图 6 所示, 获得 Avrami-Ozawa 方程的结晶动力学参数见表 2。表 2 中 m 为非等温结晶过程中的 Ozawa 指数, 是由参数 $a = n/m$ 计算获得。

由表2中的数据可以看出,在不同的结晶度 α 下,以 $\ln\beta \sim \ln t$ 作线性回归, a 值非常接近,说明 Avrami-Ozawa 方程可以很好的描述 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶过程。 $F(T)$ 反映了结晶速率的快慢, $F(T)$ 越大,体系的结晶速率越小,从表2中的数据可以看出, $F(T)$ 随着结晶度的增大而增大,由此可以说明 DNTF 的结晶速度随着结晶度的增大而减小。另外,DNTF 在 RDX 中的 $F(T)$ 值比在 HMX 中要小,说明 DNTF 在 RDX 中的结晶速率比在 HMX 中大。

表2 DNTF 在 HMX 和 RDX 中结晶的非等温结晶动力学参数 a 和 m

Table 2 The non-isothermal crystallization kinetics parameters of DNTF in HMX and RDX

$\alpha/\%$	in HMX			in RDX		
	$F(T)$	a	m	$F(T)$	a	m
30	2.52	1.54	1.65	1.92	1.28	2.44
40	2.69	1.54	1.65	2.16	1.27	2.46
50	3.46	1.54	1.65	2.44	1.27	2.46
60	4.01	1.54	1.65	2.66	1.27	2.46
70	4.67	1.53	1.66	3.03	1.24	2.52
80	5.50	1.50	1.69	3.42	1.23	2.54

Note: $F(T)$ is function of temperature; a and m are crystallization kinetic parameters.

4.2.3 活化能和指前因子

根据 Kissinger 方程

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p}$$

以 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T$ 作线性回归图,求得活化能 E_a 为 $-378.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4.3 比较 DNTF 在 RDX 和 HMX 中的结晶行为

DNTF 在 DNTF/RDX 和 DNTF/HMX^[3] 两种体系中的活化能和 Avrami 指数 n 列于表3。

表3 DNTF 在两种体系中的动力学参数

Table 3 The kinetic parameters of DNTF crystallization in two systems

	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	n
DNTF/RDX	-378.19	3.12
DNTF/HMX	-292.00	2.54

Note: E_a and n are activation energy and Avrami exponent.

由表3中的数据可以看出,DNTF 在 DNTF/RDX 和 DNTF/HMX 两种体系中的结晶活化能接近,但是 Avrami 指数 n 有较大的差别,在 RDX 中 DNTF 的 Avrami 指数 $n = 3.12$ 是属于所谓三维“成核和核成长”的结晶机理,而在 HMX 中 Avrami 指数 $n = 2.54$ 是

属于二维和三维混合型的“成核和核成长”机理,因此,虽然两者的 E_a 相近,但后者的值要稍低于前者。

5 结论

(1) 获得了 DNTF 在 RDX 中的结晶机理函数方程, $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3.12}$ 。

(2) 用 Kissinger 方程计算了 DNTF 的结晶动力学参数,获得的活化能 E_a 为 $-378.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) Avrami-Ozawa 方程可以很好的描述 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶过程。DNTF 的结晶速度随着结晶度的增大而减小,另外,DNTF 在 RDX 中的结晶速率比在 HMX 中大。

(4) DNTF 在 DNTF/RDX 和 DNTF/HMX 两种体系中的结晶动力学参数基本相同,但是其结晶机理函数有较大的差别,前者属于三维“成核和核成长”机理,而后者为二维和三维混合型的“成核和核成长”机理。

参考文献:

- [1] 胡焕性,张志忠,赵风起,等. 高能密度材料 3,4-二硝基呋喃基氧化咪唑性能及应用研究[J]. 兵工学报,2004,25(2): 155-158.
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. Property and apply of high energy material 3,4-dinitrofurazanofuroxan [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(2): 155-158.
- [2] 张宜红,阳亚男,顾利霞. 共聚酯的非等温结晶动力学研究[J]. 中国纺织大学学报,1999,25(4): 2-7.
ZHANG Yi-hong, YANG Ya-nan, GU Li-xia. Non-isothermal crystallization kinetics on poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) [J]. *Journal of China Textile University*, 1999, 25(4): 2-7.
- [3] 宋亮,吴彤,吴丝竹,等. PTT 非等温结晶动力学研究[J]. 合成纤维工业,2005,28(5): 17-20.
SONG Liang, WU Tong, WU Si-zhu, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PTT [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2005, 28(5): 17-20.
- [4] 周林洋. PBT 聚酯非等温结晶动力学研究[J]. 合成纤维工业,2003(2): 18-20.
ZHOU Lin-yang. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PBT [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2003(2): 18-20.
- [5] 蔡佳利,李杲,董为民,等. 反式 1,4-聚丁二烯的非等温结晶动力学研究[J]. 功能高分子学报,2004,3: 123-130.
CAI Jia-li, LI Gao, DONG Wei-min, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of trans 1,4-polybutadiene [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2004, 3: 123-130.
- [6] 周文静,覃光明,张皋,等. DNTF 的非等温结晶研究(I) 在 HMX 中的结晶动力学[J]. 含能材料,2007,15(6): 629-632.
ZHOU Wen-jing, QIN Guang-ming, ZHANG Gao, et al. Behavior of non-isothermal crystallization of DNTF(I): Crystallization kinetics in HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 629-632.

(下转 22 页)

References:

- [1] LI Xu-li, FAN Xue-zhong. Studied on mechanical properties of solid propellant with low signature[J]. *J Propellant & Explosive*, 2000, 23(3): 4-6.
- [2] ZHANG Ji-zhu. Double Base Propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [3] JIN Chang-rong. Theory and Practice of Propellant and Explosive[M]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology Press, 2001.
- [4] TIAN Lin-xiang, LU Hong-bin. The dynamic mechanical analysis on NEPE propellant[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 62-65.
- [5] HOU Zhu-lin, HAN Pan-min. Study on the dynamic mechanical properties of NEPE propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(2): 37-39.
- [6] Nielsen L E. Mechanical Properties of Polymer and Composite Materials[M]. Beijing: Beijing Light Industry Press, 1981.
- [7] GUO Mei-li. Dynamic Mechanical Thermal Analysis on Polymer and Composite Material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [8] Cukierman S, Halary J L, Monnerie L. Molecular analysis of the viscoelastic properties of epoxy networks as deduced from the study of model systems[J]. *J Non-cryst Solid*, 1991, 131: 898.

微烟 NEPE 推进剂及其粘合剂胶片的动态力学性能研究

张 伟, 李旭利, 刘子如, 樊学忠

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用动态力学分析方法研究了微烟 NEPE 推进剂及其粘合剂胶片的动态力学性能。结果表明, 微烟 NEPE 推进剂及其粘合剂胶片的 $\tan \delta$ (损耗角正切) 曲线均存在 α 和 β 转变峰, 分别由增塑剂和粘合剂体系的玻璃化转变引起, 加入硝酸铵填料使两个转变过程的力学损耗 $\tan \delta$ 增大, 峰温向高温移动。微烟 NEPE 推进剂的试验常数和表观活化能均低于其粘合剂胶片对应的值, 表明加入硝酸铵填料会增大粘合剂分子运动的自由体积, 减弱分子链间的相互作用, 可以解释微烟 NEPE 推进剂的力学损耗 $\tan \delta$ 大于粘合剂胶片的原因。

关键词: 高分子材料; 固体推进剂; 动态力学性能; 粘弹特性

中图分类号: V512; TJ7; O63

文献标识码: A

(上接 18 页)

Behavior of Non-isothermal Crystallization of DNTF(II) : Crystallization Kinetics in RDX

ZHOU Wen-jing, LIU Zi-ru, ZHANG Gao, KANG Bing, LU Hong-lin

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The non-isothermal crystallization of 3,4-dinitrofurazanfuroxan(DNTF) in RDX was studied by DSC. The results show that RDX reduces the super-cooling degree and eliminates heating-self. On the basis of Avrami and Avrami-Ozawa equations, the Avrami exponent n and Ozawa exponent m are obtained to be 3.12 and 2.48, respectively. The kinetic parameters E_a of DNTF non-isothermal crystallization is obtained by Kissinger equation to be $-378.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Moreover, the behaviors of non-isothermal crystallization of DNTF in RDX and HMX were compared.

Key words: physical chemistry; crystallization kinetics; non-isothermal crystallization; 3,4-dinitrofurazanfuroxan(DNTF); DSC