

文章编号: 1006-9941(2012)04-0423-04

# DNAN 在 RDX 中的非等温结晶动力学

王红星<sup>1</sup>, 蒋芳芳<sup>2</sup>, 王浩<sup>1</sup>, 罗一鸣<sup>1</sup>, 高杰<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

**摘要:** 采用差示扫描量热仪研究了 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)在 RDX 中的非等温结晶行为, 运用多种数学模型对 DNAN 的结晶动力学进行数据处理。结果表明, RDX 能够降低过冷度, 消除自加热。由 Avrami 方程计算得到了 DNAN 结晶动力学的 Avrami 指数为 2.34, 确定了结晶过程的机理函数  $g(\alpha)$ 。由 Avrami-Ozawa 方程获得了 Ozawa 指数为 0.77。由 Hu-Zhao-Gao-Zhao 方程获得了结晶动力学参数活化能为  $214.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**关键词:** 分析化学; 结晶动力学; 非等温结晶; DNAN; DSC**中图分类号:** TJ55; O63**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.009

## 1 引言

传统熔铸载体炸药 TNT 存在渗油、不可逆膨胀、过冷度大、体积收缩大等问题, 影响了 TNT 基炸药在战场上的生存能力及在生产、使用、运输、贮存过程的安全性, 难以满足现代不敏感弹药发展的要求, 因此, 研究人员研制出一系列以 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)为基的、含 RDX 或 HMX 以及 AP 的、低成本、低感度的新型熔铸炸药。原因是 DNAN 作为载体炸药其安全性优于 TNT, 而且与 AP 相容, 在配方设计中可以通过 AP 改善氧平衡来提高能量<sup>[1,2]</sup>。

目前, 国内外对 DNAN 的研究仅限于实用性及其不敏感特性, 而对其熔铸特性相关的结晶动力学方面的研究尚未见报道, DNAN 作为熔铸载体进行铸装时, 会出现过冷现象, 使铸装炸药结晶过程加长, 容易出现粗结晶, 从而使装药感度大且装药密度下降, 这最终会影响到 DNAN 在熔铸炸药中的应用。

本研究通过 DSC 法获得 DNAN 结晶的放热曲线, 借鉴高聚物结晶动力学的处理方法进行分析、处理, 对 DNAN 的凝固结晶过程进行研究。DSC 法分为非等温和等温两种方法, 由于有机炸药的结晶速度快而且大多都存在过冷现象, 因此, 采用更接近实际过程的非等温 DSC 研究 DNAN 有 RDX 存在的结晶动力学, 获得了多项动力学参数, 为 DNAN 在熔铸炸药

中的应用提供了理论参考。

## 2 试验

### 2.1 样品

试验采用精制 DNAN 及 RDX。其中 DNAN 熔点为  $94.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 纯度为 99.7%; RDX 熔点为  $203 \text{ }^\circ\text{C}$ , 纯度为 99.9%, 均由西安近代化学研究所提供。

DNAN 作为熔铸炸药的液相载体时, 在炸药中的质量分数通常为 30% 左右。将 DNAN 与 RDX 质量比定为 1:3 (或 1:4), 采用干法机械研磨混合均匀, 置于一次性离心管中备测。

### 2.2 仪器和试验条件

仪器: TA-DSC 910s 型差示扫描量热仪, 具有低温装置, 能够满足  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的最大降温速率。

试验条件: 样品量为 7 mg; 升温区间为室温 ~  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 降温区间为  $130 \sim -10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。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 20, 10, 5,  $2.5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率降温到  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ , 获得 DNAN 结晶过程的放热曲线。

## 3 结晶动力学的数据处理

### 3.1 Avrami 方程<sup>[3-4]</sup>

Avrami 方程被认为是描述结晶过程最佳方程, 其表达式为:

$$1 - \alpha = \exp(-Zt^n) \quad (1)$$

式中,  $n$  为 Avrami 指数;  $Z$  为 Avrami 等温结晶速率常

收稿日期: 2011-06-27; 修回日期: 2012-02-23

作者简介: 王红星(1981-), 男, 助理研究员, 主要从事混合炸药研究。  
e-mail: hxwang204@126.com

数;  $\alpha$  为  $t$  时刻的结晶度;  $t$  为时间, min。

根据方程(1)两次取对数得:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln Z + n \ln t \quad (2)$$

结晶动力学过程还可以表示为:

$$g(\alpha) = k(T) \cdot t \quad (3)$$

式中,  $g(\alpha)$  为结晶机理函数;  $k(T)$  为结晶速率常数。

方程(1)与(3)的关系可以用下列两个方程关联:

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{m}} \quad (4)$$

$$Z = K(T)^m \quad (5)$$

在反应动力学中机理函数的积分形式与微分形式的关系为:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (6)$$

从方程(4)与(6)得到在结晶动力学中的表达式:

$$f(\alpha) = n(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(1-\frac{1}{n})} \quad (7)$$

### 3.2 Avrami-Ozawa 方程

在非等温结晶过程, 等温动力学与非等温动力学方程联用, 以获得对结晶过程的准确描述, 为此任敏巧和莫志深<sup>[5-6]</sup>建立了 Avrami-Ozawa 结晶动力学方程:

$$\ln \beta = \ln F(T) - a \ln t \quad (8)$$

式中,  $\beta$  为降温速率,  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $F(t) = [\frac{f(T)}{Z}]^{\frac{1}{n}}$ , 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,  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 参数  $a = n/m$ ,  $n$  为非等温结晶过程中的表观 Avrami 指数,  $m$  为非等温结晶过程中的 Ozawa 指数。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln \frac{AE}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (9)$$

式中,  $T_p$  为峰值温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $E_a$  为反应活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E$  为表观活化能;  $A$  为表观指前因子。

由方程(9)计算得  $E_a$  和  $\ln A$  均为负值, 没有意义, 因此, 理论上讲, Kissinger 方程不适合计算不同恒温降温条件下的结晶动力学参数<sup>[10]</sup>, 此条件下的动力学参数选择 Hu-Zhao-Gao-Zhao 方程计算。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln \frac{AE}{E_a} + \frac{E_a}{RT_p} \quad (10)$$

由  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$  对  $\frac{1}{T_p}$  作图, 由线性最小二乘法从直线斜率求  $E$ , 从截距得  $A$ 。该法所得  $E$ 、 $A$  值均为正值, 有明确的物理意义。

## 4 结果与讨论

### 4.1 DNAN 结晶的非等温 DSC 曲线

获得较好的结晶非等温 DSC 曲线是结晶动力学数据处理、分析的前提。研究不同比例 DNAN/RDX 混合样品在不同降温速率下的非等温结晶的过程。研究表明, 纯 DNAN 在加热熔融后再冷却, 结晶较为困难, 当 DNAN/RDX 质量比为 1:3 时, DNAN 能够结晶, 但过冷度仍然很大, 且存在自加热现象。当 DNAN/RDX 质量比为 1:4 时过冷和自加热问题得到了有效的解决, 因此, 开展质量比为 1:4 的 DNAN/RDX 混合时 DNAN 的结晶动力学进行研究。

图 1 为 DNAN/RDX 质量比为 1:4 的体系中, DNAN 在不同降温速率( $\beta$ )下的 DSC 曲线, 从图 1 可以看出, 在不同降温速率条件下, 非等温结晶放热曲线形状基本类似, 随着降温速率的增加, 放热峰的峰值  $T_p$  降低。图 2 为该体系中 DNAN 在不同降温速率下的热流-时间曲线, 从图 2 可以看出, 随着降温速率的增加, 所需的结晶时间缩短, 即随着降温速率的增加, DNAN 在 RDX 的结晶过程中结晶速率增加。从图 1 和图 2 可以看出, DNAN 在 RDX 中结晶过程中, 热流曲线都迅速下降(近乎垂直), 这主要是由于 DNAN 本身的热容小, 造成 DNAN 在 RDX 中迅速凝固结晶。

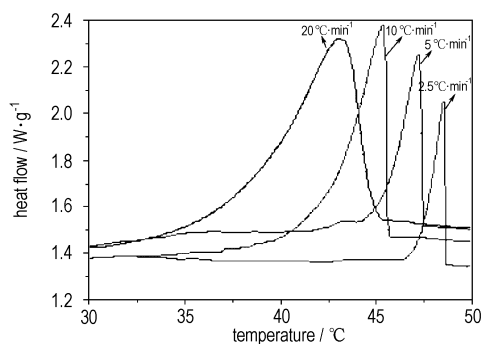


图 1 DNAN 在 RDX 中的非等温结晶 DSC 曲线

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

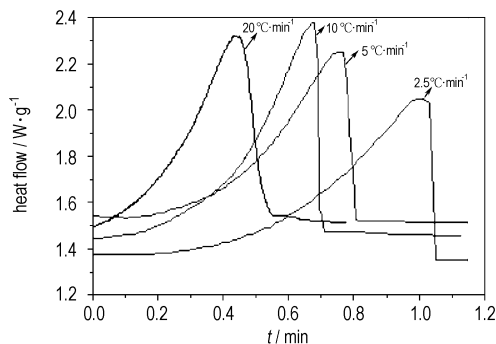


图 2 DNAN 在 RDX 中的非等温结晶时间-热流曲线

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

## 4.2 DNAN 结晶动力学的机理函数方程 $g(\alpha)$

把结晶过程中某一温度或时间下放热量的百分数相应的作为结晶度,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  $\alpha$  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 所示的结晶度  $\alpha$  与时间  $t$  的关系。由图 4 获得不同升温速率下不同时间的结晶度,以  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  对  $\ln t$  进行回归处理,结果如图 5 所示,得到 DNAN 在结晶过程的 Avrami 方程的各项参数,如表 1 所示。

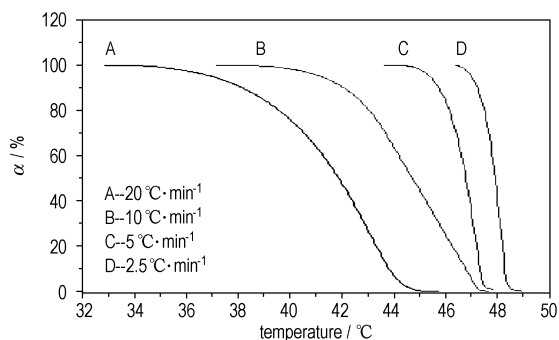


图 3 DNAN 在 RDX 中的非等温结晶度-温度曲线

Fig. 3 Crystallinity ( $\alpha$ ) vs  $T$  for DNAN non-isothermal crystallization in RDX

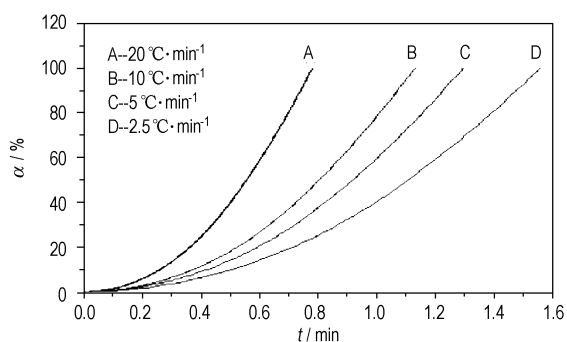


图 4 DNAN 在 RDX 中的非等温结晶度-时间曲线

Fig. 4 Crystallinity ( $\alpha$ ) vs  $t$  for DNAN non-isothermal crystallization in RDX

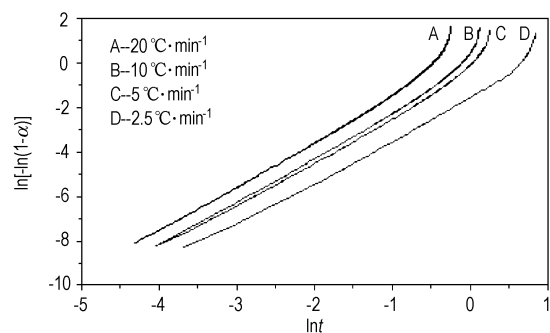


图 5 DNAN 在 RDX 中的非等温结晶  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ - $\ln t$  曲线

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

表 1 DNAN 结晶的 Avrami 指数  $n$  和  $\ln Z$

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

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$n$	$\ln Z$
-20	2.29	1.04
-10	2.26	0.18
-5	2.22	-0.13
-2.5	2.07	-1.39

根据所获得的 Avrami 方程的参数  $n$  在 2.29 ~ 2.07 之间,取平均值为 2.34,因此,表述机理函数 Avrami 方程为:

$$g(\alpha) = [1 - \ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{2.34}}$$

$$f(\alpha) = 2.34(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{0.57}$$

## 4.3 DNAN 结晶动力学的 Avrami-Ozawa 方程

由图 4 可以获得不同降温速率达到同一结晶度所需要的时间,根据方程(8)作  $\ln\beta$ - $\ln t$  回归曲线,如图 6 所示,获得结晶动力学参数如表 2 所示,其中  $m$  为非等温结晶过程中的 Ozawa 指数,由  $a = n/m$  计算得到。

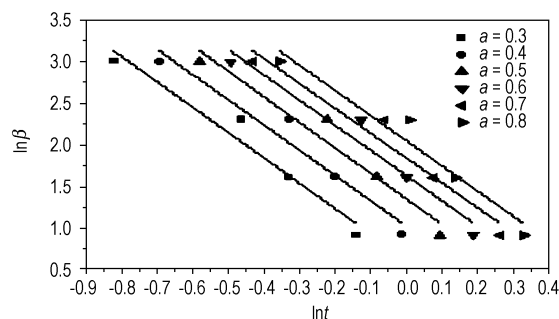


图 6 DNAN 在 RDX 中非等温结晶  $\ln\beta$ - $\ln t$  曲线

Fig. 6  $\ln\beta$ - $\ln t$  curves for DNAN in RDX

表 2 DNAN 在 RDX 中非等温结晶动力学参数  $a$  和  $m$

Table 2 Non-isothermal crystallization kinetics parameters of DNAN in RDX

$\alpha$	$F(T)$	$a$	$m$
0.3	0.63	3.04	0.77
0.4	1.03	3.03	0.77
0.5	1.35	3.05	0.77
0.6	1.63	3.02	0.77
0.7	1.84	2.98	0.78
0.8	2.05	3.02	0.77

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

由表 2 中数据可以看出, DNAN 在 RDX 中的非等温结晶过程中,在不同的结晶度  $\alpha$  下,  $a$  值非常接近,表明 Avrami-Ozawa 方程可以很好地描述 DNAN 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, DNAN 在 RDX 的非等温结晶过程中,  $F(T)$  随着结晶度的增大而增大, 表明 DNAN 在 RDX 的结晶速率随着结晶度的增大而减小。

#### 4.4 结晶活化能的计算

根据方程(10), 以  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  作线性回归图, 得到的斜率为  $E_a/R$ , 即可求得 DNAN 在 RDX 中结晶的活化能, 计算结果见表 3。

表 3 不同降温速率下的峰温  $T_p$

Table 3 Peak temperatures ( $T_p$ ) at various cooling rates

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p/\text{K}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
20	316.1	214.99
10	318.3	
5	320.2	
2.5	321.5	

## 5 结 论

(1) DNAN 在 RDX 中的结晶机理函数方程为

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{2.34}}$$

(2) 用 Hu-Zhao-Gao-Zhao 方程计算 DNAN 的结晶动力学参数, 其活化能  $E_a$  为  $214.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) Avrami-Ozawa 方程可以很好地描述 DNAN 在 RDX 中的非等温结晶过程。DNAN 的结晶速率随着结晶度的增大而减小。

#### 参考文献:

- [1] 王晓锋, 赵省向. 战术战斗部用炸药[M]. 西安: 中国兵器工业第二〇四研究所, 2003.
- [2] 王昕. 美国不敏感混合炸药的发展现状[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 78-80.  
WANG Xin. Current Situation of Study on Insensitive Composite

Explosives in USA [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(2): 78-80.

- [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(3): 18-20.  
ZHOU Liu-yang. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PBT [J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2003(3): 18-20.
- [5] 任敏巧, 莫志深, 陈庆拥, 等. 间规 1,2-聚丁二烯的非等温结晶动力学[J]. 高分子学报, 2005(3): 374-378.  
REN Min-qiao, MO Zhi-shen, CHEN Qing-yong, et al. Kinetics of non-isothermal crystallization of syndiotactic 1,2-polybutadiene [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2005(3): 374-378.
- [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.
- [7] 蔡佳利, 李皋, 董为民, 等. 反式 1,4-聚丁二烯的非等温结晶动力学研究[J]. 高分子学报, 2004(3): 128-130.  
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): 128-130.
- [8] 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 Explosives and Propellants*, 2008, 31(1): 34-37.
- [9] 印永嘉, 奚正楷, 李大珍. 物理化学简明教程[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1992: 476.
- [10] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 关于从不同恒速降温条件下的 DSC 曲线峰温计算结晶/凝固反应动力学参数的一点注释[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 361-363.  
HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. On a Note of Calculating the Kinetic Parameters of Crystallization/Solidification Reaction from Peak Temperatures of DSC Curves under Different Constant Cooling Rate Conditions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 361-363.

## Non-isothermal Crystallization Kinetics of DNAN in RDX

WANG Hong-xing<sup>1</sup>, JIANG Fang-fang<sup>2</sup>, WANG Hao<sup>1</sup>, LUO Yi-ming<sup>1</sup>, GAO Jie<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Shaanxi Applied Physics-Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** The non-isothermal crystallization of 2,4-Dinitroanisole (DNAN) in RDX was studied by differential scanning calorimetry. Several kinetics models were used to investigate the crystallization behavior of DNAN. The results show that RDX can reduce the super-cooling degree of DNAN and eliminate self-heating of DNAN crystallization. The crystallization kinetics exponent obtained by Avrami equation is 2.34. The mechanism function  $g(\alpha)$  was determined. Ozawa exponent of non-isothermal crystallization ( $m$ ) is 0.77 from Avrami-Ozawa equations. Activation energy ( $E_a$ ) of DNAN non-isothermal crystallization is  $214.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  with Hu-Zhao-Gao-Zhao equation.

**Key words:** physical chemistry; crystallization kinetics; non-isothermal crystallization; DNAN; DSC

**CLC number:** Tj55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.009