

文章编号: 1006-9941(2022)03-0228-08

## 2,4-MDNI/DNTF 二元低共熔物的制备与性能

朱俊伍<sup>1</sup>, 王林剑<sup>1</sup>, 刘玉存<sup>1</sup>, 王建华<sup>1</sup>, 谭明<sup>2</sup>, 段英杰<sup>2</sup>, 祁志斌<sup>1</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 四川华川工业有限公司, 四川 成都 510100)

**摘要:** 为了改善熔铸炸药载体 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)感度高、熔点高的问题,使用高能钝感炸药 1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI)制备了 2,4-MDNI/DNTF 低共熔物体系。通过差示扫描量热法(DSC)研究了不同比例 2,4-MDNI/DNTF 的熔融及液化过程,建立了  $T-x$  相图;研究了不同升温速率下 2,4-MDNI、DNTF 及 2,4-MDNI/DNTF 低共熔物的熔融和分解过程,分别使用 Flynn-wall-ozawa 方法、Doyle 方法和 Kissinger 方法计算了 2,4-MDNI、DNTF 及其低共熔物的热反应动力学参数;对三种物质进行了 XRD 和 SEM 分析;通过感度测试研究了 2,4-MDNI 对 DNTF 的降感作用;使用 EXPLO-5 软件,计算了 2,4-MDNI/DNTF 低共熔物的爆轰性能。结果表明:2,4-MDNI/DNTF 最低共熔物的物质的量组成为 51:49,平均熔点为 92.7 °C;随着升温速率的升高,熔融及分解反应都将延迟,低共熔物热分解反应的活化能  $E_a$ 、指前因子  $A$  分别为  $146.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $4.09\times 10^{13}$ ;XRD 测试中,2,4-MDNI/PETN 低共熔物在  $2\theta=18.60^\circ$  处产生新的衍射峰;且其凝固表面微观形貌比 DNTF 明显改善。2,4-MDNI 的撞击和摩擦感度均为 0%,低共熔物的撞击和摩擦感度分别为 64% 和 52%;2,4-MDNI/DNTF 低共熔物的理论密度  $1.844 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,计算爆速为  $8705 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。2,4-MDNI 与 DNTF 制备成低共熔物后熔点理想,热稳定性良好,同时可以显著降低 DNTF 的感度而又保持其较高能量水平。

**关键词:** 含能低共熔物;1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI);3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021166

### 1 引言

熔铸炸药是使用最为广泛的一类军用混合炸药,其通过将载体炸药熔融成液相后加入固相高能组分,以提高炸药的爆轰性能和成型性能。传统熔铸炸药以 TNT 作为熔铸载体,但 TNT 存在能量偏低、力学性能差、安全性差、具有毒性等诸多缺点。因此,世界各国都在积极寻找新的熔铸炸药载体以替代 TNT<sup>[1]</sup>。

3,4-二硝基吡唑(DNP)、1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)、1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)、3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲基硝酸酯(BOM)、3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)等都是近年来合成出来有望替代 TNT 的熔铸炸药载体。其中,DNTF 以

其优异的性能和较高的密度受到广泛关注。DNTF 熔点 110 °C,密度为  $1.937 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速  $9250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压 41.1 GPa,常压下热分解温度为 253.6 °C,5 s 爆发点为 308 °C<sup>[2]</sup>。但由于较高的撞击和摩擦感度,以及达到熔铸炸药上限的熔点,限制了其在熔铸炸药中的应用,需与其他组分形成低共熔物才能便于工业应用<sup>[1]</sup>。含能低共熔物是指两种或两种以上的含能化合物混合后,熔点低于任一组分的含能混合物。由于第二组分的加入,含能低共熔物可以有效弥补单一炸药熔点、感度等方面的不足,是 TNT 替代物研究的两大方向之一,已成为近年来的研究热点<sup>[3]</sup>。刘晨丽等<sup>[4]</sup>研究了 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)/PETN 体系的二元相图和低共熔物,发现低共熔物的熔点相对于原单质炸药分别降低了 8.86、56.06 °C,同时 DANA 的存在降低了 PETN 的撞击和摩擦感度。寇勇等<sup>[5]</sup>制备了 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)/1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)二元低共熔物,机械感度测试发现:随 DNAN 含量的增加,混合物撞击感度逐渐降低,DNAN 对 TNAZ 摩擦感度的降感作用明显。DNTF 方面,李秉肇

收稿日期: 2021-06-23; 修回日期: 2021-07-25

网络出版日期: 2021-11-05

作者简介: 朱俊伍(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的应用研究。e-mail: junwuzhu@126.com

通信联系人: 刘玉存(1961-),男,教授,主要从事含能化合物研究。e-mail: lyc2ct@vip.sina.com

引用本文: 朱俊伍,王林剑,刘玉存,等. 2,4-MDNI/DNTF 二元低共熔物的制备与性能[J]. 含能材料, 2022, 30(3):228-235.

ZHU Jun-wu, WANG Lin-jian, LIU Yu-cun, et al. Preparation and Properties of 2,4-MDNI / DNTF Binary Eutectic[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(3):228-235.

等<sup>[6]</sup>将3,4-二硝基吡唑(DNP)和DNTF混合制备了低共熔物体系,低共熔温度为76.38 °C,但没有对低共熔物进行感度方面的研究。高杰等<sup>[7]</sup>建立了二硝基苯甲醚(DNAN)、DNTF混合体系的二元相图,发现随DNAN的加入,混合物的撞击和摩擦感度均降低,但其得到的低共熔物熔点偏低(67 °C),不具备实用价值。

综上所述,目前含能低共熔物研究主要以常用熔铸载体炸药作为组分之一。熔铸炸药载体本身具有80~100 °C的合适熔点<sup>[1]</sup>,与其他组分混合形成共熔物后,其熔点进一步降低,将使得配方熔点低于熔铸炸药最佳熔点区间,实用性大幅降低。钝感炸药1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI)是合成MTNI的中间产物。相对于MTNI,2,4-MDNI的合成路径更简单,反应条件更温和。2,4-MDNI密度为1.694 g·cm<sup>-3</sup>,熔点为144 °C,热分解温度为360 °C<sup>[8]</sup>,分子结构共面性好<sup>[9]</sup>,堆积紧密,最弱键(C2—NO<sub>2</sub>)键能282.13 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>,具有良好的稳定性和较低的机械感度。相比于目前广泛研究的DNAN和DNP等熔铸炸药载体,2,4-MDNI具有更高的熔融温度,可以使得制备的低共熔物熔点更加理想。

本研究利用2,4-MDNI熔点高、感度低的特点,与DNTF制备二元混合体系,通过DSC分析获得了2,4-MDNI/DNTF最低共熔物组成及热分解动力学参数,并对共熔物进行了XRD、SEM、感度测试及爆轰性能计算等分析,以实现降低DNTF感度,调节DNTF熔点,同时保持其较高能量水平的目的。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

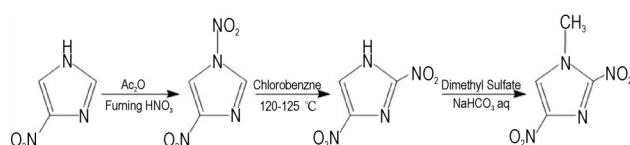
试剂:4-硝基咪唑,98%,上海麦克林生化科技有限公司;发烟硝酸,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;醋酸酐,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;乙酸,分析纯,西陇科学股份有限公司;氯苯,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;硫酸二甲酯,98%,上海麦克林生化科技有限公司;碳酸氢钠,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;DNTF,98%,西安近代化学研究所。

仪器:LC3000 I型高相液相色谱仪,北京钢臣科技有限公司;HCT-1型热分析仪,北京恒久科技有限公司;DX-2700型粉末X射线衍射仪,丹东浩元仪器有限公司;EM-30PLUS型扫描电子显微镜,库塞姆中国/

北京天耀科技有限公司。

### 2.2 2,4-MDNI/DNTF低共熔物制备

以4-硝基咪唑为原料,经硝酸-醋酸酐体系硝化得到1,4-DNI,热重排后得到2,4-DNI。将2,4-DNI溶于饱和碳酸氢钠溶液,使用硫酸二甲酯甲基化,抽滤,冷水洗涤,冷冻干燥制得2,4-MDNI粗品(Scheme 1<sup>[11]</sup>)。粗产物经甲醇重结晶,使用高效液相色谱法进行纯度分析。分析条件:色谱柱,ID4.6\*250 mm 5 μm色谱柱;柱温20 °C;流动相为V<sub>乙腈</sub>:V<sub>水</sub>=4:6;检测波长254 nm;进样量:25 μL。测试结果见图1,测得2,4-MDNI纯度为98.45%(HPLC归一法)。



Scheme 1 Synthetic route of 2,4-MDNI<sup>[11]</sup>

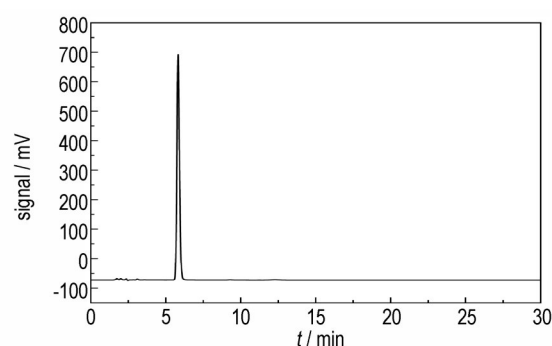


图1 2,4-MDNI的HPLC谱图

Fig.1 HPLC chromatogram of 2,4-MDNI

分别按照0:10、1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1、10:0的质量比称取2,4-MDNI和DNTF的共1 g混合后倒入小玻璃瓶,置于恒温油浴锅中油浴加热,控制混合物温度为150 °C。待固体融化后停止加热,在强搅拌条件下使其缓慢冷却固化,最后使用玛瑙研钵将混合物研磨成粉末进行相关测试。根据T-x相图等分析结果得到的最低共熔物组成,按同样方法制备2,4-MDNI/DNTF最低共熔物。

### 2.3 性能测试

DSC分析:(1)2,4-MDNI/DNTF二元混合体系熔融过程:以10 K·min<sup>-1</sup>的升温速率对不同比例的二元混合体系进行DSC分析,温度区间30~400 °C,样品量3~4 mg,氮气气氛(30 mL·min<sup>-1</sup>),密闭铝坩埚;(2)2,4-MDNI/DNTF最低共熔物热分解过程:升温速率分别为5,10,15,20 K·min<sup>-1</sup>,其他测试条件同熔融过程。

XRD分析:对2,4-MDNI、DNTF原料及2,4-MDNI/DNTF低共熔物开展X射线粉末衍射分析,角度范围 $5\sim 55^\circ$ ,测试速率 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

感度分析:参照GJB772A-97方法601.1,分别使用WL-1型撞击感度仪和WM-1型摩擦感度仪测试2,4-MDNI、DNTF及2,4-MDNI/DNTF低共熔物撞击感度和摩擦感度:撞击感度测试使用5 kg落锤,落高25 cm,药量50 mg;摩擦感度测试压力3.92 MPa,摆角 $90^\circ$ ,药量20 mg。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 2,4-MDNI/DNTF体系二元相图

##### 3.1.1 $T$ - $x$ 相图原理

根据DSC测量熔点的定义,纯物质熔融的相变温度是熔融吸热峰前沿斜率最大切线与基线交点横坐标对应的温度 $T_0$ ,而完全熔融温度 $T_e$ 与 $T_0$ 之间存在温差,此温差即为熔程。对于二元混合物,其DSC曲线会有两个吸热峰,如图2<sup>[12]</sup>,第一个吸热峰为低共熔物的熔融峰,第二个吸热峰为剩余组分的液化峰。通过DSC获取不同比例混合物完全液化温度 $T_l$ 需要以熔程作为校正量<sup>[12]</sup>。即:

$$T_l = T_e' - (T_e - T_0) \quad (1)$$

式中, $T_l$ 为混合物完全液化温度, $^\circ\text{C}$ ;  $T_0$ 和 $T_e$ 分别为低共熔峰的起始和结束温度; $T_e'$ 为混合体系DSC曲线液化峰的结束温度, $^\circ\text{C}$ 。

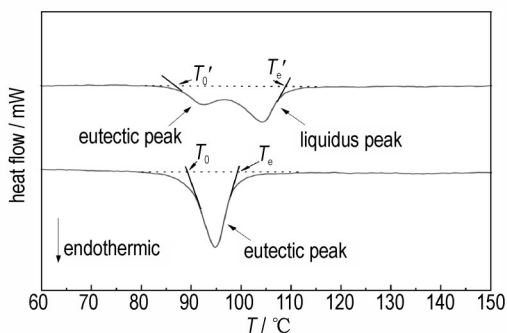


图2 二元混合体系的熔融过程DSC曲线示意图<sup>[12]</sup>

Fig.2 DSC diagram of binary mixture system<sup>[12]</sup>

##### 3.1.2 $T$ - $x$ 相图的建立

不同比例2,4-MDNI/DNTF二元混合体系DSC曲线见图3。由图3可以看出,不同比例的2,4-MDNI/DNTF二元混合体系的低共熔温度在 $87.3\sim 90.2^\circ\text{C}$ 范围内变化,平均熔融温度为 $89.28^\circ\text{C}$ ,这是由于混合溶液体系中任一组分的化学势低于同样温度、压力条件

下纯物质的化学势,稀溶液的依数性所导致的凝固点降低现象<sup>[12]</sup>。体系液化温度随2,4-MDNI含量的增加逐渐降低,当2,4-MDNI/DNTF摩尔比在43.7/56.3到54.7/45.3之间时,熔融吸热峰和液化吸热峰重合,其中, $M_{2,4\text{-MDNI}}:M_{\text{DNTF}}=49.4:50.5$ 时,吸热峰宽度最窄,说明在该比例附近形成了低共熔物<sup>[6]</sup>。2,4-MDNI含量继续增加时,2,4-MDNI过剩,出现剩余2,4-MDNI的液化峰,过剩量越大,液化峰峰温越高<sup>[12]</sup>。

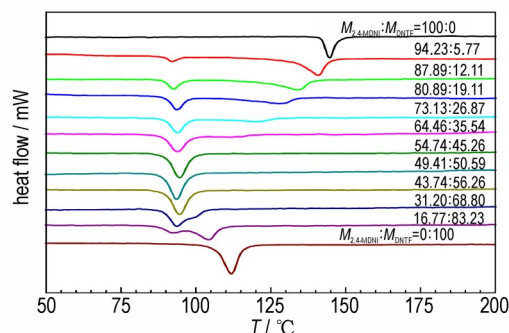


图3 不同比例2,4-MDNI/DNTF二元混合体系DSC曲线

Fig.3 DSC curves of 2,4-MDNI/DNTF mixtures with different proportions

根据图3的特征数据作二元混合体系的初熔温度 $T_0$ 、液化温度 $T_l$ 与物质的量组成 $x$ 的关系曲线,即得到2,4-MDNI/DNTF二元混合体系的 $T$ - $x$ 相图(图4)。图4中点为实测值,实线为点的拟合曲线,可以发现,两条液化温度拟合曲线与熔融温度拟合曲线交于一点,交点坐标为 $x_{(2,4\text{-MDNI})}=0.51$ ,说明2,4-MDNI/DNTF低共熔物组成为 $M_{2,4\text{-MDNI}}:M_{\text{DNTF}}=51:49$ 。

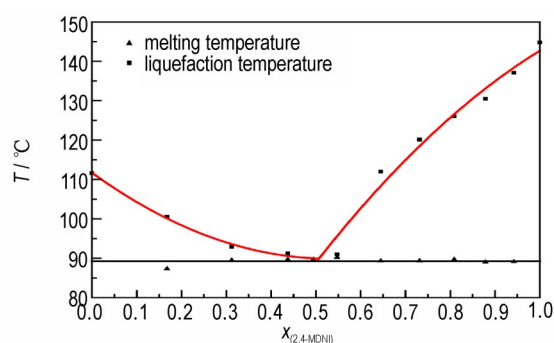


图4 2,4-MDNI/DNTF二元混合体系 $T$ - $x$ 相图

Fig.4  $T$ - $x$  phase diagram of 2,4-MDNI/DNTF binary mixture system

二元混合体系的液化温度和组分含量存在以下关系<sup>[13]</sup>:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{12}}{R} \left( \frac{1}{T_1^0} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_{21}}{R} \left( \frac{1}{T_2^0} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

式中,  $x_i$  为组分  $i$  在混合体系中的摩尔分数;  $T_i^0$  为组分  $i$  纯物质的熔点, K;  $T_i$  为组分  $i$  在混合体系中的液化温度;  $\Delta H_{12}$  和  $\Delta H_{21}$  分别为组分 1 在组分 2 存在时和组分 2 在组分 1 存在时的熔融焓,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数。

将 2,4-MDNI/DNTF 二元混合体系的特征数据分别按式(2)、式(3)对  $T_i$  和  $x_i$  作  $\ln x_i - 1/T_i$  的线性回归, 关系式如下:

$$\ln x_f = -27.89 - 10382/T \quad (4)$$

$$\ln x_g = 5.93 - 2454/T \quad (5)$$

联立式(4)和式(5), 得到两线性回归方程(4)和(5)的交点对应的物质组成为  $x_i: x_f = 0.51: 0.49$ , 与  $T-x$  相图得到的低共熔点组成结果具有较好的一致性。因此, 可以确定 2,4-MDNI/DNTF 最低共熔物组成为  $M_{2,4\text{-MDNI}}: M_{\text{DNTF}} = 51: 49$ 。

### 3.2 热反应动力学分析

按  $M_{2,4\text{-MDNI}}: M_{\text{DNTF}} = 51: 49$  的比例制备 2,4-MDNI/DNTF 低共熔物, 对 2,4-MDNI、DNTF 及 2,4-MDNI/DNTF 低共熔物进行 DSC 测试, 图 5 为不同升温速率

下试样的熔融过程 DSC 曲线, 图 6 为分解过程 DSC 曲线。

从图 5 和图 6 中可以看出, 随着升温速率的提高, 熔融反应和分解反应开始的时间和峰值都会出现延迟。在 5, 10, 15, 20  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  四种不同升温速率下, 2,4-MDNI/DNTF 低共熔物的熔融峰温在 91.6~93.6  $^{\circ}\text{C}$  之间, 平均温度 92.68  $^{\circ}\text{C}$ , 相比较于 2,4-MDNI 和 DNTF, 熔点分别降低了 52  $^{\circ}\text{C}$  和 17.3  $^{\circ}\text{C}$ ; 熔融从 89.7  $^{\circ}\text{C}$  开始, 98  $^{\circ}\text{C}$  时熔融完全, 熔程 8.3  $^{\circ}\text{C}$ , 熔融温度落于 80~100  $^{\circ}\text{C}$  的熔铸炸药载体最佳熔点范围内。

图 6a 为不同升温速率下 2,4-MDNI 分解过程的 DSC 曲线, 从图 6a 可以看出, 2,4-MDNI 的分解峰温在 351.2~382.3  $^{\circ}\text{C}$  之间, 随着升温速率的提高, 分解峰温也有升高, 平均分解峰温为 369.03  $^{\circ}\text{C}$ 。同时可以发现, 在升温速率为 5  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  和 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 分解峰上升较为平滑, 只有一个放热峰; 当升温速率为 15  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  和 20  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 放热峰逐渐分裂成两个。这与文献[8]和文献[9]中关于 2,4-MDNI 分解峰个数的争议一致, 说明测试条件不同, 2,4-MDNI 经历的分解历程有所差异。

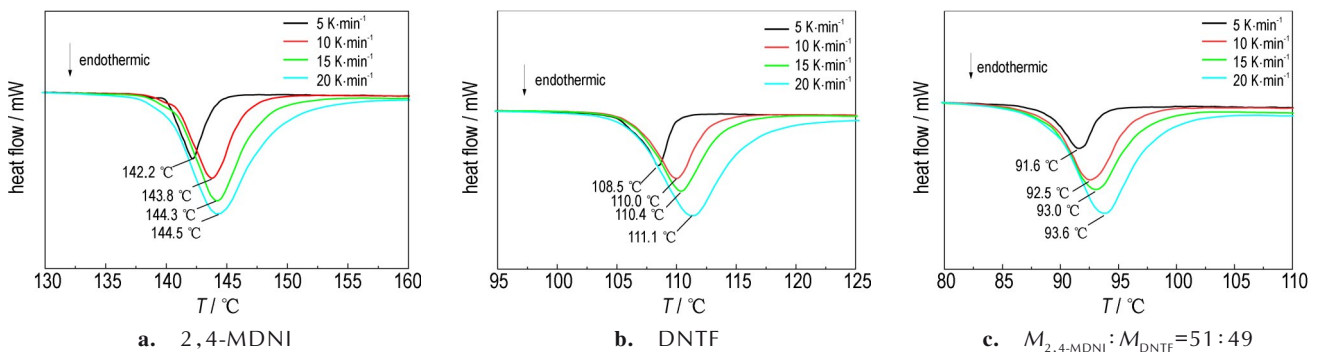


图 5 不同升温速率下 2,4-MDNI、DNTF 及低共熔物的熔融过程 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of melting process of 2,4-MDNI, DNTF and their eutectic at different heating rates

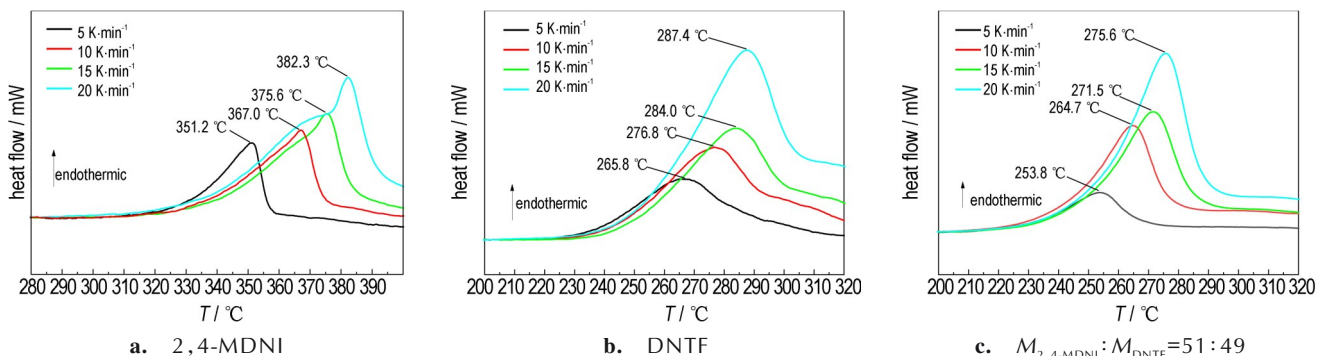


图 6 不同升温速率下 2,4-MDNI、DNTF 及低共熔物的分解过程 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of decomposition process of 2,4-MDNI, DNTF and their eutectic at different heating rates

2,4-MDNI/DNTF低共熔物在不同升温速率下的分解峰温为253.8~275.6℃,平均分解温度266.4℃;热分解温度与熔融温度之间相差173.7℃,二者差别明显,说明2,4-MDNI/DNTF低共熔物作为熔铸炸药载体具有良好的工艺适用性<sup>[1]</sup>。对比三种物质分解过程的DSC数据,2,4-MDNI/DNTF低共熔物的分解温度较2,4-MDNI提前了103℃,较DNTF提前12.1℃,表明低共熔物的热稳定性稍低于DNTF。

结合DSC曲线特征数据,分别使用Flynn-wall-ozawa法<sup>[14]</sup>、Doyle法<sup>[15]</sup>和Kissinger法<sup>[16]</sup>计算2,4-MDNI、DNTF和2,4-MDNI/DNTF低共熔物热分解反应活化能 $E_a$ 、指前因子 $A$ 。

Flynn-wall-ozawa法的公式如下:

$$\ln\beta_i = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5.330 - 1.052\frac{E}{RT_{pi}} \quad (6)$$

式中, $g(\alpha)$ 为反应机理函数的积分形式; $\beta$ 为升温速率, $K\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $T_p$ 为峰顶温度, $K$ 。该法可以在不确定反应级数的条件下,利用 $\ln\beta$ 和 $1/T$ 的线性关系求出活化能 $E_a$ 。

Doyle法公式如下:

$$\ln\beta_i = \ln\frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2\ln\frac{E}{RT_{pi}} - \frac{E}{RT_{pi}} \quad (7)$$

式中, $\alpha$ 一定时,第一项是定值,第二项的变化量很小,因此 $\ln\beta$ 可看作与 $1/T$ 近似线性相关,可根据斜率求出活化能 $E_a$ 。

Kissinger法公式如下:

表1 2,4-MDNI、及2,4-MDNI/DNTF低共熔物热反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of thermal reaction of 2,4-MDNI and 2,4-MDNI/DNTF eutectic

sample	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			$A / \text{s}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	Flynn-wall-ozawa	Doyle	Kissinger				
2,4-MDNI	144.451	151.963	141.338	$1.49\times 10^{11}$	169.85	140.58	-45.58
DNTF	149.907	157.702	148.568	$7.85\times 10^{13}$	143.25	147.47	7.65
$M_{2,4\text{-MDNI}}:M_{\text{DNTF}}=51:49$	143.982	151.468	142.534	$4.09\times 10^{13}$	140.20	141.51	2.43

### 3.3 XRD与SEM分析

对2,4-MDNI、DNTF及2,4-MDNI/DNTF低共熔物进行X射线粉末衍射(XRD),图7为三者的衍射图谱。由图7可以看出,DNTF在 $2\theta$ 等于11.74°,16.60°,21.19°,23.54°,24.25°,28.20°,30.69°,38.13°等处有明显的衍射峰;2,4-MDNI在15.19°,20.75°,24.54°,31.85°,46.44°等处有明显的衍射峰;2,4-MDNI/DNTF低共熔物在11.75°,15.04°,21.24°,23.54°,24.55°,28.24°,31.83°,38.00°等处有明显衍射峰,相

$$\ln\frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln\frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_{pi}} \quad (8)$$

式中, $\beta$ 、 $T_p$ 含义与式(7)、(8)相同, $A$ 为指前因子。与前两种方法相比,Kissinger法可以在不确定反应级数的情况下直接得出活化能 $E_a$ 和指前因子 $A$ 。

得到活化能 $E_a$ 和指前因子 $A$ 后,可根据式(9)、(10)、(11)<sup>[16]</sup>求解出熔融和分解过程的活化焓 $\Delta H^\ddagger$ 、活化熵 $\Delta S^\ddagger$ 、活化吉布斯自由能 $\Delta G^\ddagger$ 。

$$Ae^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} = ve^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} = \frac{kT}{h} e^{\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad (9)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (10)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (11)$$

式中, $v$ 为爱因斯坦振动频率, $\text{Hz}$ ;  $k$ 为玻尔兹曼常量, $1.3807\times 10^{-23} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $h$ 为普朗克常量, $6.625\times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 。

计算得到的2,4-MDNI、DNTF及2,4-MDNI/DNTF低共熔物热反应动力学参数如表1所示,可以看出三种方法得到的计算结果相近,三种物质的平均热分解反应活化能 $E_a$ 分别为145.92,152.06,146.0  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对比发现,DNTF的活化能 $E_a$ 和活化焓 $\Delta H^\ddagger$ 最大,表明DNTF相较于其他两种物质在低温下的热稳定性更好<sup>[17]</sup>;同时DNTF指前因子 $A$ 最大,说明其热分解反应速率最快。三种物质的活化吉布斯自由能 $\Delta G^\ddagger$ 均为正数,证明三者热分解反应都是非自发进行。其中,2,4-MDNI/DNTF低共熔物的吉布斯自由能 $\Delta G^\ddagger$ 值最小,说明三种物质中低共熔物的耐热性最差,这一点与图6热分解过程DSC曲线结果一致。

较于DNTF和2,4-MDNI的显著衍射峰有微小偏移。此外,2,4-MDNI/DNTF低共熔物在 $2\theta$ 等于18.60°处产生了一个新衍射峰;而出现在2,4-MDNI衍射图谱 $2\theta$ 等于46.44°附近的系列衍射峰消失,说明2,4-MDNI与DNTF形成低共熔物后,产生了一定的分子间相互作用,导致衍射峰发生改变。

将2,4-MDNI、DNTF及2,4-MDNI/DNTF低共熔物熔融后自然降温冷却,凝固后使用扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌见图8。从图8中可以看出,

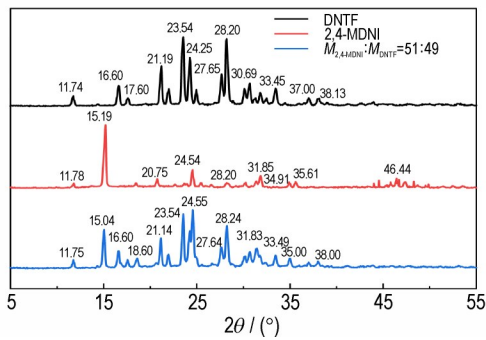


图7 2,4-MDNI、DNTF及其低共熔物的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of 2,4-MDNI, DNTF and their eutectic

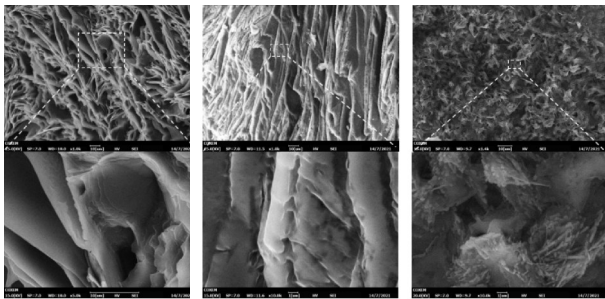
a. 2,4-MDNI      b. DNTF      c.  $M_{2,4-MDNI}:M_{DNTF}=51:49$ 

图8 2,4-MDNI、DNTF及其低共熔物的电镜照片

Fig.8 SEM photos of 2,4-MDNI, DNTF and their eutectic

2,4-MDNI冷却凝固后表面呈不规则褶皱状,褶皱表面光滑平整;DNTF凝固表面呈现明显的层状结晶特征,薄层与薄层之间留有缝隙,且单个薄层中间有明显的缩孔现象,大量的缝隙、孔穴是其感度较高的原因之一。图8c为2,4-MDNI/DNTF低共熔物的电镜照片,可以发现,共熔物的表面形貌兼具有2,4-MDNI和DNTF两者的凝固特点,凝固表面基底层较为光滑平整,上面附着有亚微米级棒状或块状晶体,这可能是由于混合物在靠近表面附近温度梯度变化大、物质组成

不均匀等原因导致2,4-MDNI首先凝固,而少量DNTF附着于表面稍后析出造成的。相比较于DNTF,共熔物结晶表面的缝隙、孔穴等疵病明显减少,有利于其感度的降低。

### 3.4 机械感度及爆轰性能

2,4-MDNI、DNTF及2,4-MDNI/DNTF低共熔物的撞击感度和摩擦感度测试结果见表2。从表2中可以看出,DNTF的撞击感度和摩擦感度均为100%,感度很高;2,4-MDNI的撞击感度和摩擦感度均为0,表现出良好的钝感特性;2,4-MDNI/DNTF低共熔物的撞击感度和摩擦感度分别为64%和52%,说明2,4-MDNI的存在可以明显降低DNTF的感度。

表2 2,4-MDNI、DNTF及2,4-MDNI/DNTF低共熔物的撞击和摩擦感度测试结果

Table 2 Impact and friction sensitivity test results of MDNI, DNTF and their eutectic

sample	impact sensitivity / %	friction sensitivity / %
2,4-MDNI	0	0
DNTF	100%	100%
$M_{2,4-MDNI}:M_{DNTF}=51:49$	64%	52%

使用EXPLO-5<sup>[18]</sup>软件分别对2,4-MDNI/DNTF低共熔物进行爆速、爆压等爆轰性能计算。计算结果与常见熔铸炸药载体的爆轰性能参数比较见表3。2,4-MDNI/DNTF低共熔物生成焓 $405.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、密度 $1.844 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,高于绝大多数单质熔铸炸药;热分解温度 $266.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,与TNT相当;爆速 $8705 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压 $33.6 \text{ GPa}$ ,能量水平高于目前常见炸药载体DNAN、DNP、BOM等,爆速与MTNI相当,具有广阔的应用前景。

表3 2,4-MDNI、DNTF及其低共熔物与其他常见熔铸炸药载体爆轰性能比较<sup>[1,11,17,19-22]</sup>

Table 3 Comparison of detonation properties of 2,4-MDNI/DNTF eutectic and other melt cast explosive carrier

sample	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$T_{mp} / \text{ }^\circ\text{C}$	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$
2,4-MDNI	173.5	1.694	144	369.0	7866	28
$M_{2,4-MDNI}:M_{DNTF}=51:49$	405.26	1.844	92.7	266.4	8705	33.6
DNTF	644.3	1.937	110	253.6	9250	41.1
4,5-MDNI	—	1.64	74	226.3	7605	24.2
TNT	-55.5	1.64	80.8	266.5	6940	19
DNAN	-184	1.54	94.6	351.7	5974	9.5
DNP	120.5	1.87	85	347	8100	29.4
MTNP	4.53	1.81	91.5	248	8650	33.7
MTNI	170.3	1.8	94.7	314.9	8800	35.6
BOM	—	1.832	84.5	183.4	8180	29.4

## 4 结论

(1)通过对熔融过程DSC分析绘制了2,4-MDNI/DNTF二元混合体系的 $T-x$ 相图,得到2,4-MDNI/DNTF最低共熔物的组成为 $M_{2,4\text{-MDNI}}:M_{\text{DNTF}}=51:49$ ,平均熔点为 $92.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2)分别使用Flynn-wall-ozawa方法、Doyle方法和Kissinger方法计算了2,4-MDNI、DNTF及其低共熔物的热反应动力学参数,2,4-MDNI/DNTF的热分解反应活化能 $E_a$ 为 $146.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,指前因子 $A$ 为 $4.09\times 10^{13}$ ;分析结果表明,低共熔物具有良好的热稳定性。

(3)2,4-MDNI与DNTF形成低共熔物后产生了一定的分子间相互作用;共熔物凝固表面的微观形貌比DNTF有显著改善。感度测试及性能分析表明,2,4-MDNI/DNTF共熔物相比于DNTF感度显著降低,熔点和密度均处于合适水平,爆速 $8705\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压 $33.6\text{ GPa}$ ,具有良好的爆轰性能。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Y L, M Y J, W Z, et al. Application and Development of 3,4-Bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNTF)[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021,91(3):1-11.
- [3] 陈玲,舒远杰,徐瑞娟,等.含能低共熔物研究进展[J].含能材料,2013,21(1):108-115.  
CHEN Ling,SHU Yuan-jie,XU Rui-juan,et al. Review on energetic eutectic[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013,21(1):108-115.
- [4] 刘晨丽,宋小兰,黄浩,等. DNAN/PETN体系二元相图及低共熔物[J].装甲兵工程学院学报,2019,33:85-89.  
LIU Chen-li, SONG Xiao-lan, HUANG Hao, et al. Binary phase diagram and eutectic system for DNAN/PETN [J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2019, 33: 85-89.
- [5] 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.
- [6] 李秉攀,罗一鸣,雷伟,等. DNP/DNTF低共熔物的二元相图及熔融动力学[J]. 含能材料,2021,29(4):308-314.  
LI Bing-bo, LUO Yi-ming, LEI Wei, et al. Binary phase diagram and melting kinetics of DNP/DNTF eutectic [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29 (4) : 308-314.
- [7] 高杰,王浩,罗一鸣,等. DNAN/DNTF混合体系的二元相图及其机械感度研究[J]. 火炸药学报,2020,43(2):213-218.  
GAO Jie, WANG Hao, LUO Yi-ming, et al. Study on binary phase diagram of DNAN/DNTF mixed system and its mechanical sensitivity [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020,43(2):213-218.
- [8] 杨威,姬月萍,汪伟,等. 1-甲基-2,4-二硝基咪唑的合成及反应动力学[J]. 火炸药学报,2010,33(3):63-67.  
YANG Wei, Ji Yue-ping, WANG Wei, et al. Synthesis and kinetics of 1-methyl-2, 4-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010,33(3):63-67.
- [9] 张晓玉,池钰,黄明,等. 1-甲基-2,4-二硝基咪唑的晶体结构与热力学性质[J]. 含能材料,2012,20(6):685-689.  
ZHANG Xiao-yu, CHI Yu, HUANG Ming, et al. Crystal structure and thermodynamic properties of 1-methyl-2, 4-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012,20(6): 685-689.
- [10] Yu Z, Bernstein E R. On the Decomposition mechanisms of new imidazole-based energetic materials [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2013,117(8):1756-1764.
- [11] Anniyappan, Varma V, Amit, et al. 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI), a melt-cast explosive: Synthesis and studies on thermal behavior in presence of explosive ingredients [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020,38(1):111-125.
- [12] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:国防工业出版社,2008:388-393.  
LIU Zi-ru. Thermal Analysis of Energetic Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008:388-393.
- [13] 天津大学物理化学教研室编. 物理化学上册[M]. 北京:高等教育出版社,2017.  
FU Xian-cai, et al. Physical Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2017.
- [14] Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957,29(11):1702-1706.
- [15] Shen C S, Zhou C R. Investigation of the thermal decomposition kinetics of bezafibrate [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016,126(2):959-967.
- [16] Mohamed M A, Atty S A, Banks C E. Thermal decomposition kinetics of the antiparkinson drug "entacapone" under isothermal and non-isothermal conditions [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017,130(3):2359-2367.
- [17] AN Chong-wei, LI He-qun. Properties and characterization of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole [J]. *Journal of Measurement Science and Instrumentation*, 2015,6(1):83-88.
- [18] 严启龙,宋振伟,安亭,等. 含能材料物理化学性能理论预估研究进展[J]. 火炸药学报,2016,39(5):1-12.  
YAN Qi-long, SONG Zhen-wei, AN Ting, et al. Research progress in theoretical prediction of physicochemical properties for energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016,39(5):1-12.
- [19] 杨雷,刘玉存,荆苏明. 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚热分解动力学[J]. 含能材料,2020,28(7):690-694.  
YANG Lei, LIU Yu-cun, JING Su-ming. Kinetics of thermal decomposition of 2,4,6-trinitro-3,5-difluorophenol [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28 (7) : 690-694.
- [20] Sinditskii V P, Hoang T H, Smirnova A D, et al. Comparative study of thermal stability and combustion of dinitropyrazole

- isomers[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 667:1-8.
- [21] Ravi P, Gore G M, Sikder A K, et al. Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 528:53-57.
- [22] Yang X, Zhou J, Xing X, et al. A promising TNT alternative 3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-diylbis(methylene) dinitrate (BOM): Thermal behaviors and eutectic characteristics [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(44):26425-26432.

## Preparation and Properties of 2,4-MDNI / DNTF Binary Eutectic

ZHU Jun-wu<sup>1</sup>, WANG Lin-jian<sup>1</sup>, LIU Yu-cun<sup>1</sup>, WANG Jian-hua<sup>1</sup>, TAN Ming<sup>2</sup>, DUAN Ying-jie<sup>2</sup>, QI Zhi-bin<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Sichuan Huachuan Industries Co., Ltd, Chengdu 510100, China)

**Abstract:** 2,4-MDNI/DNTF eutectic system was prepared by using 1-methyl-2,4-dinitroimidazole (2,4-MDNI), a high energy insensitive explosive, to improve the high sensitivity and high melting point of the dynamite carrier 3,4-dinitrofurazan (DNTF). The melting and liquefaction processes of 2,4-MDNI/DNTF with different ratios were studied by differential scanning calorimetry (DSC), and the  $T-x$  phase diagram was established. The melting and decomposition processes of 2,4-MDNI, DNTF and 2,4-MDNI/DNTF eutectic at different heating rates were studied. The kinetic parameters of 2,4-MDNI, DNTF and their eutectic were calculated by flynn-wall-Ozawa method, Doyle method and Kissinger method respectively. XRD and SEM analysis were carried out for the three substances. The hyposensitivity of 2,4-MDNI to DNTF was studied by sensitivity test. The detonation properties of 2,4-MDNI/DNTF eutectic were calculated by using EXPLO5. The results show that the molar composition of 2,4-MDNI/DNTF eutectic is 51:49, and the average melting point is 92.7 °C. As the heating rate increases, both melting and decomposition reactions are delayed. The activation energy  $E_a$  and pre-exponential factor A of thermal decomposition of eutectic are 146.0 kJ·mol<sup>-1</sup> and 4.09×10<sup>13</sup>, respectively. In XRD test, the low eutectic of 2,4-MDNI/PETN generates a new diffraction peak at  $2\theta=18.60^\circ$ . The microstructure of the solidified surface is obviously better than that of DNTF. The impact and friction sensitivities of 2,4-MDNI are both 0%. The impact sensitivity and friction sensitivity of eutectic are 64% and 52%, respectively. The theoretical density of 2,4-MDNI/DNTF eutectic is 1.844 g·cm<sup>-3</sup>, and the calculated detonation velocity is 8705 m·s<sup>-1</sup>. The eutectic of 2,4-MDNI and DNTF was prepared with ideal melting point and good thermal stability. At the same time, the sensitivity of DNTF can be significantly reduced while maintaining its high energy level.

**Key words:** energetic eutectic; 1-methyl-2,4-dinitroimidazole (2,4-MDNI); 3,4-dinitrofurazan oxyfurazan (DNTF)

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021166

(责编:高毅)