

文章编号: 1006-9941(2007)06-0629-04

# DNTF 的非等温结晶研究— I. 在 HMX 中的结晶动力学

周文静, 覃光明, 张 皋, 刘子如, 衡淑云, 任晓宁

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 采用差示扫描量热仪(DSC)研究了 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)在 HMX 中的非等温结晶行为, 介绍了几种结晶动力学的数学模型, 并用于 DNTF 结晶动力学的数据处理, 对获得的结果进行了比较。结果表明, HMX 能降低 DNTF 的过冷度, 有效消除自加热。利用 Avrami 方程得到了 DNTF 的结晶动力学指数  $n$ , 从而确定了结晶过程的机理函数  $g(\alpha)$ 。用 Kissinger 方程获得了结晶的动力学参数活化能。同时, 还用 Avrami-Ozawa 方程获得了该结晶过程的 Ozawa 指数  $m$  以及反映结晶速率快慢的温度函数  $F(T)$ , 数据表明 Avrami-Ozawa 方程能够较好描述 DNTF 的非等温结晶过程。

**关键词:** 物理化学; 结晶动力学; 非等温结晶; 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)

**中图分类号:** O736; TJ55

**文献标识码:** A

## 1 引 言

3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)是一种新型高能量密度材料, 其主要特点是熔点低, 只有  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[1]</sup>, 能与 TNT 等低熔点含能材料形成低共熔物, 可以调配成不同熔融温度、不同能量要求的液相载体, 代替 TNT 作为新的熔铸混合炸药高能量液相载体, 其威力可达 1.68 倍 TNT 当量<sup>[1-2]</sup>。但是, 在使用 DNTF 作为熔铸炸药的液相载体进行铸装时, 会出现过冷现象, 析出的晶粒较大, 使铸装炸药结晶过程需要的时间长, 装药的感度大且装药密度下降。另外, 在 DNTF 作液相载体的混合炸药配方中, 常常加入大量的 HMX 固体以提高装药的能量, 因而, 研究 HMX 存在下 DNTF 的结晶动力学非常有必要。根据温度场的变化, 熔体结晶动力学可分为等温和非等温两大类。与等温结晶相比, 非等温结晶在实验上容易实现, 理论上可获得较多的信息, 非等温结晶过程更接近实际条件, 因此, 本实验采用差示扫描量热仪(DSC)研究了 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶行为。

## 2 实 验

### 2.1 样 品

精制 DNTF 以及 HMX。DNTF 熔点为  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 纯度为 99.99%; HMX 熔点为  $273.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 纯度为 99.99%, 由西安近代化学研究所提供。实验样品为 DNTF 与 HMX 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。实验时先将样品以  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率从室温升到  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 然后分别以  $20, 10, 5, 2.5, 1.25\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率降温到  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 获得 DNTF 结晶过程的放热 DSC 曲线。

## 3 结晶动力学的数据处理

### 3.1 描述结晶动力学的 Avrami 方程

一般认为 Avrami 方程是描述结晶过程最佳方程, 其表达式为<sup>[3-4]</sup>:

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

式中,  $n$  为 Avrami 指数;  $Z$  为 Avrami 等温结晶速率常数;  $\alpha$  为  $t$  时刻的结晶度;  $t$  为时间, min。

根据方程(1)还可以获得关系式:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} = Z^{\frac{1}{n}} \cdot t \quad (2)$$

取对数得:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln Z + n \ln t \quad (3)$$

结晶动力学过程还可以表示为:

$$g(\alpha) = k(T) \cdot t \quad (4)$$

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

方程(1)与(4)的关系可以用下列两个方程关联:

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} \quad (5)$$

$$Z = K(T)^n \quad (6)$$

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:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (7)$$

收稿日期: 2007-04-10; 修回日期: 2007-08-14

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

从方程(5)与(7)可得到在结晶动力学中的表达式:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{(1-\frac{1}{n})} \quad (8)$$

上述 Avrami 方程是根据结晶过程中的“成核和核生长”理论导出的。在用于非等温结晶过程时,需要与其它非等温动力学方程联用以获得对结晶过程的描述,通常使用非等温的 Ozawa 方程。

### 3.2 描述结晶动力学的非等温动力学方程

#### (Avrami-Ozawa 方程)

为了从非等温的 DSC 数据获得较满意的结晶动力学结果,任敏巧和莫志深将 Avrami 与 Ozawa 联系,建立了一个新的结晶动力学方程<sup>[5]</sup>:

$$\ln\beta = \ln F(T) - a \ln t \quad (9)$$

式中, $\beta$  为降温速率,  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $F(T) = \left[\frac{f(T)}{Z}\right]^{1/n}$ , 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。

### 3.3 获得活化能的 Kissinger 方程

Kissinger 方程为:

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

用不同降温速率  $\beta$  获得的 DSC 结晶放热峰温  $T_p$  的数据,根据上述方程,以  $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$  作线性回归图,斜率即为  $-\frac{E_a}{R}$ ,由此可以求出活化能  $E_a$ <sup>[6-7]</sup>。

## 4 结果与讨论

### 4.1 降温速率对 DNTF 非等温结晶过程的影响

获得较好的 DNTF 结晶的非等温 DSC 曲线是动力学数据处理的前提。研究表明熔体 DNTF 的结晶过程中存在着严重的过冷现象,过冷可达  $70^{\circ}\text{C}$ ,而且结晶放热峰形状不规则,在较大降温速率或较大试样量时结晶放热峰有自加热现象。

为了获得较好的 DNTF 结晶非等温 DSC 曲线,选用 HMX 与 DNTF 组成混合体系,在本试验温度范围内,HMX 不熔融不分解,也不会与之形成低共熔物,此外,HMX 常用于与 DNTF 组成混合含能材料。

本课题组研究了不同比例 DNTF/HMX 混合样品在不同降温速率下的非等温结晶过程,结果表明,DNTF 与 HMX 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 HMX 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( $\beta$ )时混合样品的 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,但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 可以发现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 的结晶速率增加。

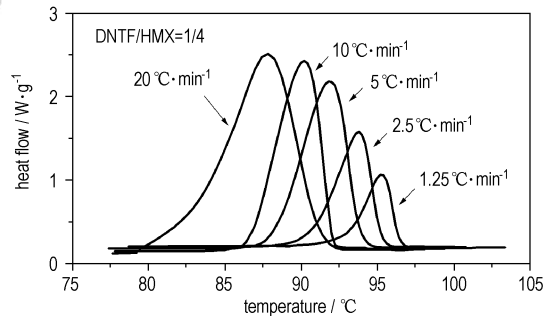


图 1 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶 DSC 曲线

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

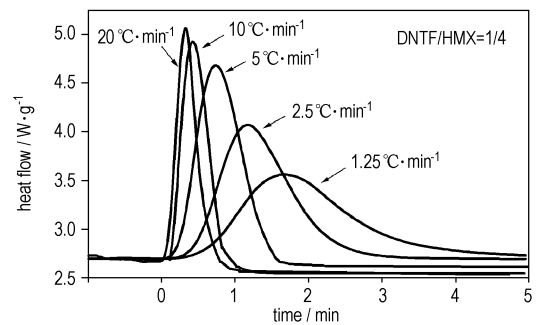


图 2 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶时间-热流曲线

Fig.2 Heat flow versus time curves of DNTF non-isothermal crystallization in HMX

### 4.2 DNTF 在 HMX 中的结晶动力学

#### 4.2.1 DNTF 结晶动力学的机理函数方程

处理数据时,可以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 所示的结晶度与时间( $\alpha-t$ )的关系。

由图 4 获得不同升温速率下不同时间的结晶度,根据方程(3),以  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  对  $\ln t$  进行线性回归,见图 5,得到的 DNTF 结晶过程 Avrami 方程的各项参数,见表 1。根据获得的 Avrami 指数  $n$  在 2.19 ~ 2.94 之间,平均值为 2.54,可表述出机理函数方程为:

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2.54},$$

$$f(\alpha) = 2.54(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{0.61}$$

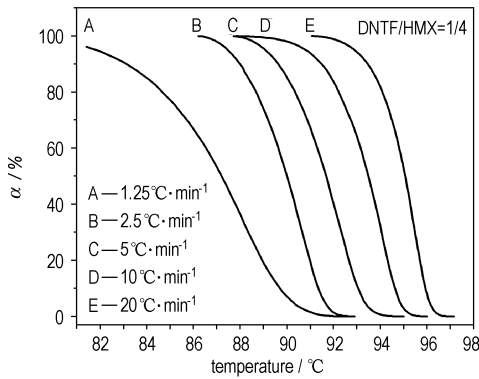


图 3 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶转化率-温度曲线  
Fig.3  $\alpha$  vs  $T$  curves for DNTF non-isothermal crystallization in HMX

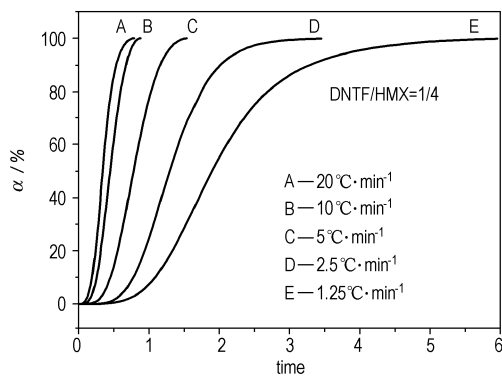


图 4 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶转化率-时间曲线  
Fig.4  $\alpha$  vs  $t$  curves for DNTF non-isothermal crystallization in HMX

表 1 Avrami 指数  $n$  和  $\ln Z$

Table 1 Avrami exponent  $n$  and  $\ln Z$

$\beta / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$n$	$\ln Z$
-20	2.94	2.65
-10	2.72	2.20
-5	2.26	0.841
-2.5	2.57	-0.840
-1.25	2.19	-1.46

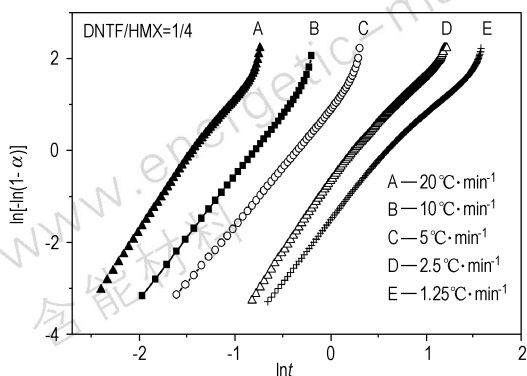


图 5 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ - $\ln t$  曲线  
Fig.5 Plots of  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  against  $\ln t$  for DNTF non-isothermal crystallization in HMX

#### 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达到同一结晶度所需要的时间,根据方程(9)作  $\ln\beta \sim \ln t$  线性回归,如图 6 所示,获得方程(9)的结晶动力学参数列于表 2,表 2 中  $m$  为非等温结晶过程中的 Ozawa 指数,由参数  $a = n/m$  计算获得。

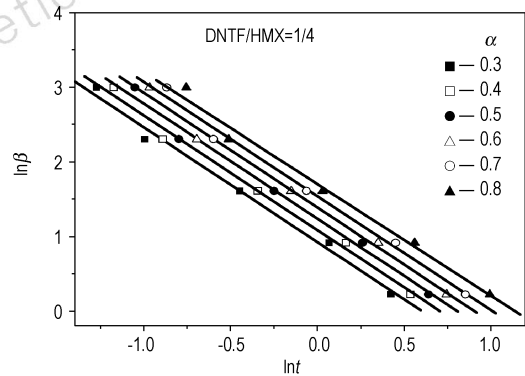


图 6 DNTF 在 HMX 中的非等温结晶  $\ln\beta$ - $\ln t$  曲线  
Fig.6 Plots of  $\ln\beta$  against  $\ln t$  for DNTF non-isothermal crystallization in HMX

表 2 温度函数  $F(T)$ 、非等温结晶动力学参数  $a$  和  $m$   
Table2 Function of temperature  $F(T)$ , non-isothermal crystallization kinetics parameters  $a$  and  $m$

$\alpha / \%$	$F(T) / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$a$	$m$
30	2.52	1.54	1.65
40	2.96	1.54	1.65
50	3.46	1.54	1.65
60	4.01	1.54	1.65
70	4.67	1.53	1.66
80	5.50	1.50	1.69

由表 2 可以看出,在不同的结晶度下,以  $\ln\beta \sim \ln t$  作线性回归, $a$  值非常接近,说明方程(9)可以很好的描述 DNTF 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 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。

#### 4.2.3 活化能的计算

根据方程(10),以  $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$  作线性回归图,得到的斜率即为  $-E_a/R$ ,由此,求出 DNTF 在 HMX 中结晶的活化能,结果见表 3。

对于一般的化学反应如分解反应等,反应速率都是随着温度的升高而增大,使用 Arrhenius 速率常数时,计算的活化能为正值。由于结晶过程不同于一般

的反应, 结晶速度随着温度的升高而降低, 从 Arrhenius 公式来看只有活化能取负值, 其速率常数才是随着温度升高而降低, 因此, 本文计算的活化能为  $-401.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。另外, 从物理化学对热量的定义来看, 熔体从熔融状态结晶放热热量为负值, 这是对 DNTF 结晶的活化能为负值的合理解释。

表 3 由 Kissinger 方程获得的活化能  
Table 3 Ea obtained from Kissinger equations

$\beta \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
-20	87.46	
-10	91.18	
-5	91.88	-401.90
-2.5	93.80	
-1.25	95.28	

## 5 结 论

(1) DNTF 结晶过程中存在严重的过冷现象, HMX 能降低 DNTF 的过冷度, 有效地消除 DNTF 自加热。

(2) 获得了 DNTF 在 HMX 中结晶机理函数方程为  $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2.54}$ 。

(3) Avrami-Ozawa 方程可以很好地描述 DNTF 的非等温结晶过程。

(4) 用 Kissinger 方程计算了 DNTF 在 HMX 的结晶动力学参数, 获得的活化能为  $-401.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 参考文献:

[1] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋咱基

氧化呋咱性能及应用研究[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] 周彦水, 张志忠, 李建康. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 43-46.

ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanofuroxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellents*, 2005, 28(2): 43-46.

[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 Lin-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, MUO 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] 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.

[7] 印永嘉, 奚正楷, 李大珍. 物理化学简明教程[M]. 第三版. 高等教育出版社, 1992: 476.

## Non-isothermal Crystallization of DNTF:

### I. Crystallization Kinetics in HMX

ZHOU Wen-jing, QIN Guang-ming, ZHANG Gao, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, REN Xiao-ning

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

**Abstract:** The non-isothermal crystallization of 3,4-dinitrofurazanofuroxan (DNTF) in octalzydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) was researched by differential scanning calorimetry. Several kinetics models were used to investigate the crystallization behavior of DNTF and the obtained results were compared. The results show that HMX can reduce the super-cooling degree of DNTF and eliminate self-heating of DNTF crystallization. The crystallization kinetics exponent  $n$  was obtained from Avrami equation and the mechanism function  $g(\alpha)$  was determined. The active energy of non-isothermal crystallization kinetics parameter of DNTF were obtained from Kissinger equation. Furthermore, Ozawa exponent  $m$  and temperature function  $F(T)$  were obtained from Avrami-Ozawa equation. The results also show that the non-isothermal crystallization process of DNTF can be preferably described by Avrami-Ozawa equation.

**Keywords:** physical chemistry; crystallization kinetics; non-isothermal crystallization; 3,4-dinitrofurazanofuroxan (DNTF)