

文章编号: 1006-9941(2008)03-0267-05

DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物 在 RDX 中的结晶动力学研究

周文静, 张 皋, 刘子如

(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 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)、2,4,6-三硝基甲苯(TNT)和 DNTF-TNT 低共熔物在 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环辛烷(RDX)中的非等温结晶行为,结果显示 RDX 和六硝基芪(HNS)加入到 DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物中能够降低其结晶过程中的过冷度,消除自加热。采用不同的动力学模型,处理了 DNTF、TNT、DNTF-TNT 低共熔物的结晶放热曲线,获得了 Avrami 指数 n 并表示出了结晶机理函数。用 Avrami-Ozawa 方程获得了该结晶过程的 Ozawa 指数 m 。另外,用 Kissinger 方法获得了 DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 三种物质结晶的活化能 E_a 分别为 -378.19 、 -260.70 、 -145.59 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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); 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)

中图分类号: O736

文献标识码: A

1 引 言

TNT 熔点低,且价格便宜,是熔铸炸药中应用得最为广泛的一种液相载体。但是, TNT 能量也相对较低,严重影响了熔铸炸药整体的威力,因此,寻找一种能量较高,而且熔点能满足要求的液相载体迫在眉睫。TNT 与 DNTF 以 62.14 : 37.86(质量分数)的比例混合后,能够形成低共熔物。低共熔物的熔点比单质更低,用低共熔物作为液相载体,在提供能量的同时,还能增加压制密度。此外,由于降低了熔铸温度,能改善工艺条件。用低共熔物作为熔铸炸药液相载体,可以满足液相载体对熔点的要求,还能够提高熔铸炸药的威力。本实验研究了 DNTF、TNT 及 TNT-DNTF 低共熔物的结晶过程,可以对一个系统进行比较,从理论上为 TNT-DNTF 低共熔物在熔铸混合炸药中的应用提供参考依据。

2 实 验

2.1 样 品

原材料: 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF); 季戊四醇四硝酸酯(PETN); 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(β -HMX)和 1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环辛烷(RDX)由西安近代化学研究所提供。其中, DNTF: m. p. 110.0 $^{\circ}\text{C}$; PETN: m. p. 141.0 ~ 142.0 $^{\circ}\text{C}$; DNTF-PETN 低共熔物: m. p. 102.2 $^{\circ}\text{C}$;

RDX: m. p. 203.0 $^{\circ}\text{C}$ 。

实验样品: 将 DNTF、TNT 及 TNT-DNTF 低共熔物与 RDX 以 1 : 4 的比例(质量比),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 实验条件

仪器: TA DSC 910s 型差示扫描量热仪,具有低温装置,能够满足最大为 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率;升温速率: 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温区间: 室温 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$; 降温速率: 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 2.5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 1.25 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 降温区间: 130 ~ -10 $^{\circ}\text{C}$; 试样量: 7 mg。

3 结果与讨论

3.1 结晶机理函数 $g(\alpha)$

3.1.1 结晶度与结晶时间的关系

研究表明,纯的 DNTF、TNT 及 TNT-DNTF 低共熔物在加热熔融后结晶较为困难。在 DNTF 与 RDX 质量比为 1 : 4 时,结晶过程的过冷和自加热问题都得到了很好的解决;对于 TNT 以及 DNTF-TNT 低共熔物,单纯加入 RDX 仅能解决过冷问题,而自加热问题依然存在。HNS 能够消除 TNT 的过冷度和自加热问题,因此,在 TNT : RDX = 1 : 4 和 DNTF-TNT 低共熔物 : RDX = 1 : 4 两种体系中加入 1% 的 HNS。结果表明, HNS 和 RDX 共同作用,可以降低 TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物的过冷度(过冷度只有 10 $^{\circ}\text{C}$ 左右),有效地消除了结晶过程的自加热。在本实验温度范围内, RDX 和 HNS 不熔融,不分解,只是起到结晶核和结晶载体的作用。

收稿日期: 2007-10-19; 修回日期: 2007-12-03

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

图1~图3是不同降温速率下DNTF、TNT及TNT-DNTF低共熔物在RDX中结晶放热的DSC曲线。通过坐标变换把图1~图3的热流-温度关系变为热流-时间关系,如图4~图6所示。从图4~图6上可以发现随着降温速率的增加,结晶时间缩短,即随着降温速率的增加,DNTF、TNT和DNTF-TNT低共熔物的结晶

速率增加。

处理数据时,可以把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。对图1~3的DSC曲线进行积分处理,可以获得如图7~9所示的结晶度 α 与温度 T 的关系。同样对图4~6进行积分处理,可以获得如图10~12所示的 $\alpha \sim t$ 的关系。

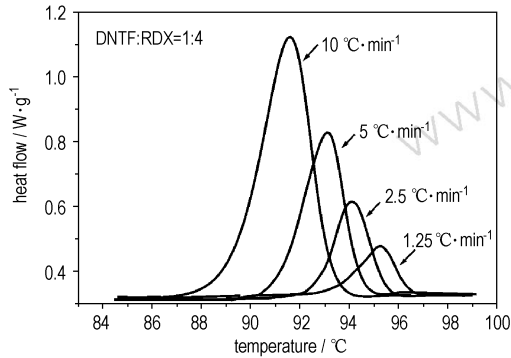


图1 DNTF在RDX中的非等温结晶DSC曲线
Fig. 1 DSC curves of DNTF non-isothermal crystallization in RDX

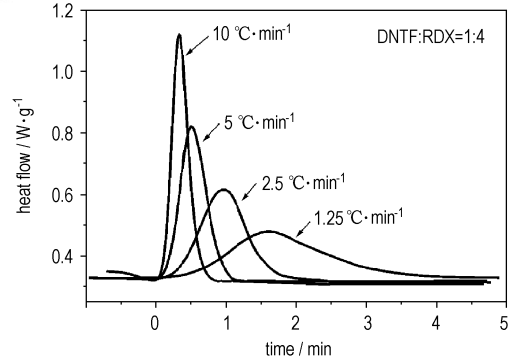


图4 DNTF在RDX中的非等温结晶热流-时间曲线
Fig. 4 Heat flow vs time curves of DNTF non-isothermal crystallization in RDX

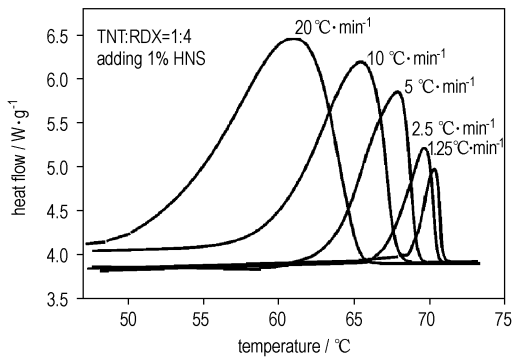


图2 TNT在RDX中的非等温结晶DSC曲线
Fig. 2 DSC curves of TNT non-isothermal crystallization in RDX

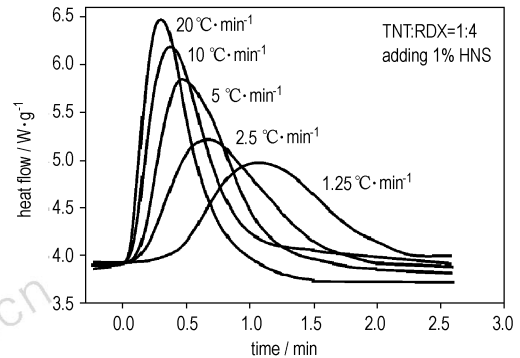


图5 TNT在RDX中的非等温结晶热流-时间曲线
Fig. 5 Heat flow vs time curves of TNT non-isothermal crystallization in RDX

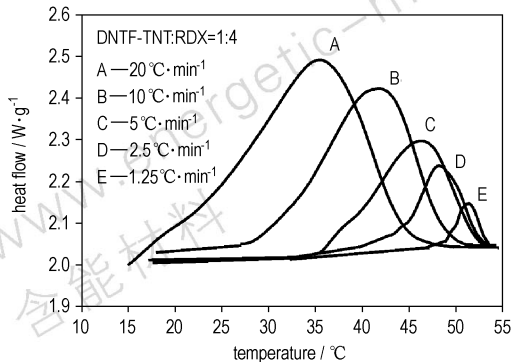


图3 DNTF-TNT在RDX中的非等温结晶DSC曲线
Fig. 3 DSC curves of DNTF-TNT non-isothermal crystallization in RDX

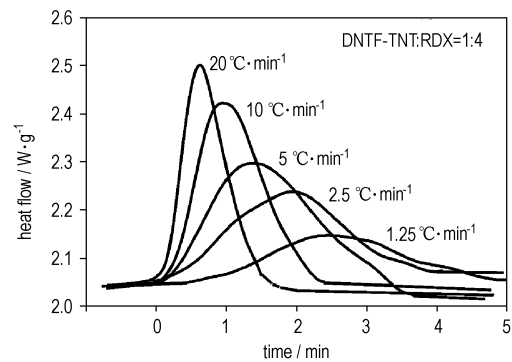


图6 DNTF-TNT在RDX中的非等温结晶热流-时间曲线
Fig. 6 Heat flow vs time curves of DNTF-TNT non-isothermal crystallization in RDX

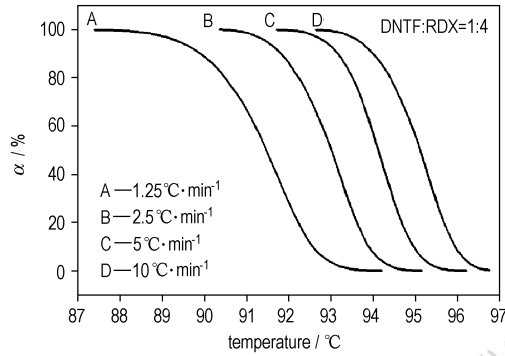


图 7 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶度-温度曲线
Fig. 7 α vs T curves for DNTF crystallization in RDX

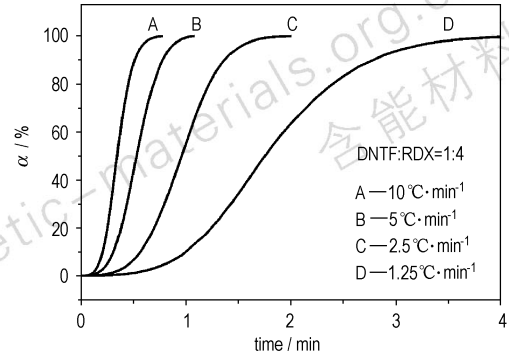


图 10 DNTF 在 RDX 中的非等温结晶度-时间曲线
Fig. 10 α vs t curves for DNTF crystallization in RDX

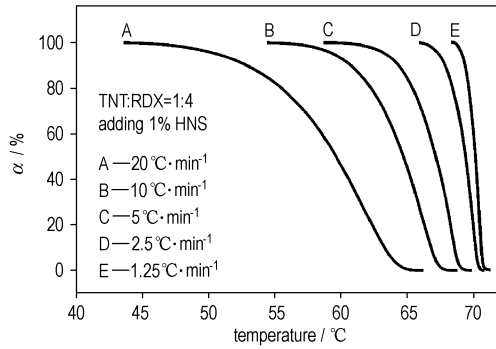


图 8 TNT 在 RDX 中的非等温结晶度-温度曲线
Fig. 8 α vs T curves for TNT crystallization in RDX

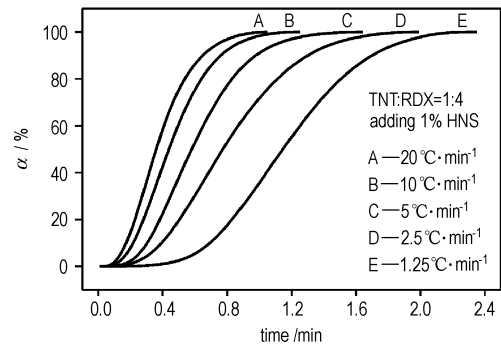


图 11 TNT 在 RDX 中的非等温结晶度-时间曲线
Fig. 11 α vs t curves for TNT crystallization in RDX

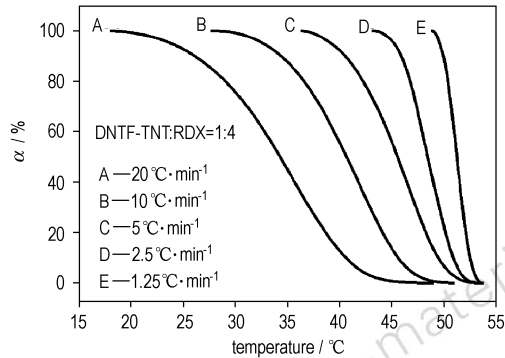


图 9 DNTF-TNT 在 RDX 中的非等温结晶度-温度曲线
Fig. 9 α vs T curves for DNTF-TNT crystallization in RDX

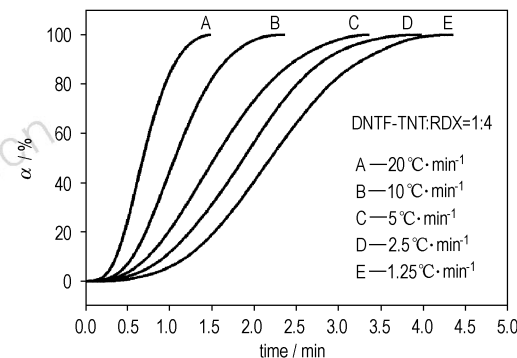


图 12 DNTF-TNT 在 RDX 中的非等温结晶度-时间曲线
Fig. 12 α vs t curves for DNTF-TNT crystallization in RDX

3.1.2 Avrami 指数 n 和机理函数

大量研究表明, Avrami 方程可以用于处理熔体非等温结晶过程^[1-5], 获得机理函数。Avrami 方程表示为:

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

经过两次取对数得:

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

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。

从图 10 ~ 图 12 可以获得在不同降温速率下达到某一结晶度 α 所需要的时间 t , 根据 Avrami 方程, 作 $\ln(-\ln(1 - \alpha)) \sim \ln t$ 图, 其斜率为 Avrami 指数 n , 截距为 $\ln Z$ 。三种研究体系的 Avrami 指数 n 和 $\ln Z$ 值列于表 1。由 Avrami 指数 n 表示出各种体系的结晶积分机理函数 $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$, 而微分机理函数为 $f(\alpha) = \frac{1}{g'(\alpha)}$ 。

DNTF: $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3.12}$,
 $f(\alpha) = 3.12(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0.68}$

TNT: $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2.86}$,
 $f(\alpha) = 2.86(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0.65}$

DNTF-TNT 低共熔物: $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2.80}$,
 $f(\alpha) = 2.80(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{0.64}$

由表 1 中的数据可以看出,三种体系的 Avrami 指数 n 均接近于 3,都是属于三维成核和核成长的结晶机理。

3.2 结晶的 Ozawa 指数 m

由图 10 ~ 图 12 可以获得不同降温速率 β 下达到同一结晶度 α 所需要的时间 t ,根据 Avrami-Ozawa 方程^[6]

$$\ln\beta = \ln F(T) - a \ln t \quad (3)$$

式中, $F(T) = \left[\frac{f(T)}{Z}\right]^{1/m}$, 物理意义为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 $K \cdot \text{min}^{-1}$; 参数 $a = n/m$,其中 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。

根据方程(3)做 $\ln\beta \sim \ln t$ 图,其斜率为 $-a$,截距为 $\ln F(T)$ 。三种体系在 RDX 中结晶的温度函数 $F(T)$ 以及参数 a 和 m 值列于表 2。

表 1 DNTF、TNT 和 TNT-DNTF 低共熔物在 RDX 中结晶的 Avrami 指数 n 和 $\ln Z$

Table 1 Avrami exponent n and $\ln Z$ of DNTF, TNT and DNTF-TNT eutectic system crystallization in RDX

β / $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	DNTF		TNT		DNTF-TNT	
	n	$\ln Z$	n	$\ln Z$	n	$\ln Z$
-20	-	-	2.72	2.10	2.80	0.62
-10	3.21	2.89	2.69	1.61	2.81	-0.58
-5	3.14	1.59	2.81	0.88	2.56	-1.47
-2.5	3.19	-0.25	2.78	0.17	2.61	-1.93
-1.25	2.94	-2.20	3.32	-0.96	3.24	-2.56
average	3.12	-	2.86	-	2.80	-

表 2 DNTF、TNT 和 TNT-DNTF 低共熔物在 RDX 中结晶的温度函数、参数 a 和 m

Table 2 Function of temperature $F(T)$, parameters a and m for the three samples

α /%	DNTF			TNT			DNTF-TNT		
	$F(T)$	a	m	$F(T)$	a	m	$F(T)$	a	m
30	1.92	1.28	2.44	0.94	2.20	1.30	5.56	2.38	1.18
40	2.16	1.27	2.46	1.21	2.31	1.24	7.63	2.39	1.17
50	2.44	1.27	2.46	1.52	2.37	1.21	9.73	2.35	1.19
60	2.66	1.27	2.46	1.93	2.46	1.16	12.53	2.37	1.18
70	3.03	1.24	2.52	2.51	2.54	1.13	16.23	2.40	1.17
80	3.42	1.23	2.54	3.40	2.63	1.08	21.11	2.42	1.16

由表 2 中的数据可以看出,在不同的结晶度 α 下, a 值比较接近,说明 Avrami-Ozawa 方程可以很好地描述 DNTF、TNT 以及 DNTF-TNT 低共熔物在 RDX 中的非等温结晶过程。 $F(T)$ 反映了结晶速率的快慢,DNTF、TNT 以及 DNTF-TNT 低共熔物三种物质在 RDX 中结晶的 $F(T)$ 值都是随着结晶度的增加而增大,表明 DNTF、TNT 以及 DNTF-TNT 低共熔物的结晶速率随着结晶度的增大而减小。另外,三种物质在 RDX 中结晶的 $F(T)$ 值的顺序是 DNTF-TNT > DNTF > TNT,因此,结晶速率顺序是 TNT > DNTF > DNTF-TNT。

3.3 结晶活化能的计算

用 Kissinger 方法计算 DNTF、TNT 以及 DNTF-TNT 低共熔物在 RDX 中结晶的活化能。从图 1 ~ 图 3 可以得到三种物质在不同降温速率下的峰温(见表 3)。Kissinger 方程为^[7]

$$\ln\left[\frac{\beta}{T_p^2}\right] = \ln\frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (4)$$

根据方程(4)作 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$ 图(见图 13),由斜率获得 DNTF、TNT 以及 DNTF-TNT 低共熔物在 RDX 中结晶的活化能,结果见表 4。

表 3 不同降温速率下三种样品的峰温 T_p

Table 3 The peak temperature T_p for the three samples at various cooling rates

$\beta/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	T_p/K		
	DNTF	TNT	DNTF-TNT
-20	-	333.84	308.35
-10	364.75	338.73	315.07
-5	366.27	340.95	319.81
-2.5	367.29	342.76	321.25
-1.25	368.39	343.51	324.45

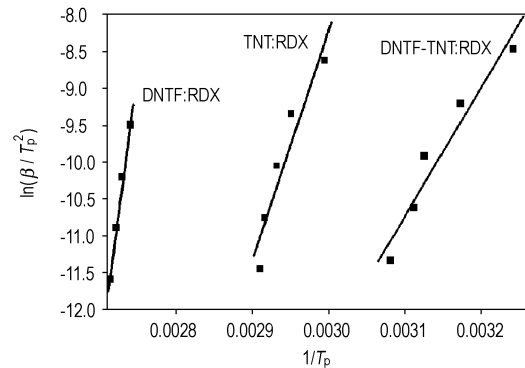


图 13 DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 在 RDX 中结晶的 $\ln(\beta/T_p^2) \sim 1/T_p$ 图

Fig. 13 $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ curves for DNTF, TNT and DNTF-TNT crystallization in RDX

表4 DNTF、TNT 以及 DNTF-TNT 低共熔物的结晶活化能
Table 4 The activation energy of DNTF, TNT and DNTF-TNT eutectic system crystallization in RDX

material	DNTF	TNT	DNTF-TNT
$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	-378.19	-260.70	-145.59

从表4中的数据可以看出, DNTF 活化能最大, TNT 其次, DNTF-TNT 低共熔物最小, 即 TNT 加到 DNTF 中形成低共熔物后, 能够使 DNTF 本身的活化能降低。

4 结论

(1) DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物熔融后结晶过程中存在严重的过冷和自加热现象, RDX 和 HNS 共同作用能够消除过冷和自加热, 获得良好的 DSC 曲线。

(2) DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物在 RDX 中结晶的积分机理函数分别为:

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3.12};$$

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2.86};$$

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2.80}。$$

(3) Avrami-Ozawa 方程可以很好地描述三种物质在 RDX 中的结晶过程, 且随着结晶度的增加, 结晶速率变慢。结晶速率顺序为 TNT > DNTF-TNT > DNTF。

(4) TNT 与 DNTF 形成低共熔物后, 使得 DNTF 本身的结晶活化能降低。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
ZHOU Lin-yang. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PBT[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2003. 3.
- [3] 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): 1-7.
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): 1-7.
- [4] 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.
- [5] Avrami M. Kinetics of phase change: I, General theory[J]. *J Chem Phys*, 1939, 7: 1103-1112.
- [6] 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.
- [7] Kissinger H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. *J Res Bur Stds*, 1956, 57: 217-218.
- [8] Ozawa T. *Polymer*, 1971, 12: 150.

Kinetics of Non-isothermal Crystallizations of DNTF, TNT and DNTF-TNT Eutectic System Crystallization in RDX

ZHOU Wen-jing, ZHANG Gao, LIU Zi-ru

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

Abstract: The non-isothermal crystallizations of 3,4-dinitrofurazanofuroxan (DNTF), 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and DNTF-TNT eutectic system in RDX were investigated by differential scanning calorimeter (DSC). The results show that RDX and hexanitrostibene (HNS) added to DNTF, TNT and DNTF-TNT eutectic system can reduce the "super-cooling degree" and eliminate heating-self in crystallizations of these systems. The various kinetics models were used to investigate the crystallization behaviors of DNTF, TNT and DNTF-TNT eutectic systems. The crystallization kinetics exponents n were obtained by Avrami equation and the mechanism functions were proposed. Ozawa exponents m were obtained by Avrami-Ozawa equation, and activation energy of non-isothermal crystallization kinetics parameters for DNTF, TNT and DNTF-TNT were obtained to be -378.19, -260.70 and -145.59 $kJ \cdot mol^{-1}$ respectively by Kissinger.

Key words: physical chemistry; kinetics; non-isothermal crystallization; 3,4-dinitrofurazanofuroxan (DNTF); 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)