

文章编号: 1006-9941(2013)06-0781-05

甲基硝基胍基低共熔物的熔融动力学研究

陈玲, 徐瑞娟, 徐涛, 邓建国, 王新锋, 黄伯勇, 舒远杰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 寻求可替代 TNT 用于熔铸炸药的液相载体, 在 50 ~ 150 °C 范围内, 用差示扫描量热仪研究了不同气氛 (静态和 N₂)、不同加热速率 (5, 10, 20, 30 °C · min⁻¹) 下甲基硝基胍 (MeNQ) 基低共熔物的熔融过程。研究了 RDX、HNS 对 MeNQ 基低共熔物熔融过程的影响。结果表明, 随着升温速率的增加, 熔融反应开始时间和峰温有相应的延迟, 而熔化速率增加; 添加 RDX、HNS 不能促进 MeNQ 基低共熔物的熔融; MeNQ 基低共熔物的熔融过程符合 1/2 级反应动力学, 升温速率为 10 °C · min⁻¹ 时, MeNQ 基低共熔物熔融反应的表现活化能为 11.77 kJ · mol⁻¹。

关键词: 物理化学; 甲基硝基胍 (MeNQ); 低共熔物; 熔融; 动力学

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.018

1 引言

以 TNT 为液相载体的熔铸炸药是目前应用最广泛的军用混合炸药^[1-2], 但 TNT 能量相对较低, 严重影响了熔铸炸药整体的威力^[3-5], 因此寻找一种能量较高, 而且熔点能满足要求的液相载体成了人们关注的焦点^[6-9]。

美国以 43.5% 甲基硝基胍 (MeNQ)、36% 硝酸铵 (AN)、10.5% 硝基胍 (NQ)、10% 高氯酸铵 (AP) 配制出 MeNQ 基低共熔物, 已作为非 TNT 基熔铸炸药液相载体应用于美国 AFX-453 航弹中, 但相关动力学的研究报道较少, 更无熔融动力学的文献报道^[10-11]。本课题组根据上述配方制备出 MeNQ 基低共熔物, 采用差示扫描量热仪 (DSC) 对其进行详细的热分析实验研究, 获得了低共熔物的熔融曲线, 分析探讨了不同升温速率, 不同气氛以及不同添加剂条件下低共熔物的熔融特性, 并借助反应动力学相关概念, 结合熔融曲线, 计算了低共熔物熔融反应动力学, 得到了低共熔物熔融反应动力学参数, 以期相关研究结果可以为 TNT

替代物的改性研究提供参考依据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原材料: 甲基硝基胍 (MeNQ), 江苏天泽化工有限公司, 分析纯; 硝基胍 (NQ), 中物院化材所自制, 纯度大于 99%; 硝酸铵 (AN) 和高氯酸铵 (AP), 成都化学试剂有限公司, 均为分析纯; 2, 2', 4, 4', 6, 6'-六硝基均二苯基乙烯 (HNS) 和 1, 3, 5-三硝基-1, 3, 5-三氮杂环辛烷 (RDX), 西安近代化学研究所提供的标准物质。

仪器: PerkinElmer 的 Diamond 差示扫描量热仪 (DSC)。

2.2 实验过程

样品制备: 分别称取 17.42 g MeNQ, 14.40 g AN, 4.20 g NQ, 4.00 g AP 混合后放入 110 °C 的油浴中加热熔化, 搅拌使液体混合均匀后取出置于空气中密封冷凝。将冷凝后的 MeNQ 基低共熔物研磨后置于称量瓶中备测。

实验条件: 将样品盛装在铂坩埚内, 分别在 N₂ 和静态空气的条件下, 采用程序升温法以不同的升温速率 (30, 20, 10, 5 °C · min⁻¹), 在 50 ~ 150 °C 温度范围内加热样品。计算机采集 DSC 信号的同时对基线进行自动校正、计算峰面积、反应起始温度等; 气体流速约为 30 mL · min⁻¹; 试样量约 4.2 mg。

收稿日期: 2012-11-01; 修回日期: 2013-04-11

基金项目: 国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金 (11076002)

作者简介: 陈玲 (1986 -), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料研究。
e-mail: chenglin_chenling@163.com

通讯联系人: 舒远杰 (1971 -), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。
e-mail: shuyjie@yahoo.com

3 结果与讨论

低共熔物熔融是一种复杂的物理化学反应,目前很难对其机理进行准确描述。不同的外界条件下,同一化学组成的物质可能具有不同的晶型,随着温度的变化,晶体会由一种晶型转变为另一种晶型,当温度继续升高至一定程度后,固相自由能会高于液相自由能,使得固相变得不稳定,从而发生熔融相变。

3.1 升温速率对 MeNQ 基低共熔物熔融的影响

为了研究升温速率对 MeNQ 基低共熔物熔融过程的影响,在 N_2 气氛中采用 $5, 10, 20, 30 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 四种升温速率进行实验,图 1 为不同升温速率下 MeNQ 基低共熔物熔融反应曲线。由图 1a 可知,随着升温速率的提高,熔融反应开始时间和峰值都有相应的延迟,反应最大速率处温度从 $5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 $103.6 \text{ } ^\circ\text{C}$ 延迟到 $30 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 $108.8 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。通过坐标变换把图 1a 的热流-温度关系变为热流-时间关系^[12-15],如图 1b 所示。从图 1b 上可以发现随着升温速率的增加,熔化时间缩短,即随着升温速率的增加,MeNQ 基低共熔物的熔化速率增加。

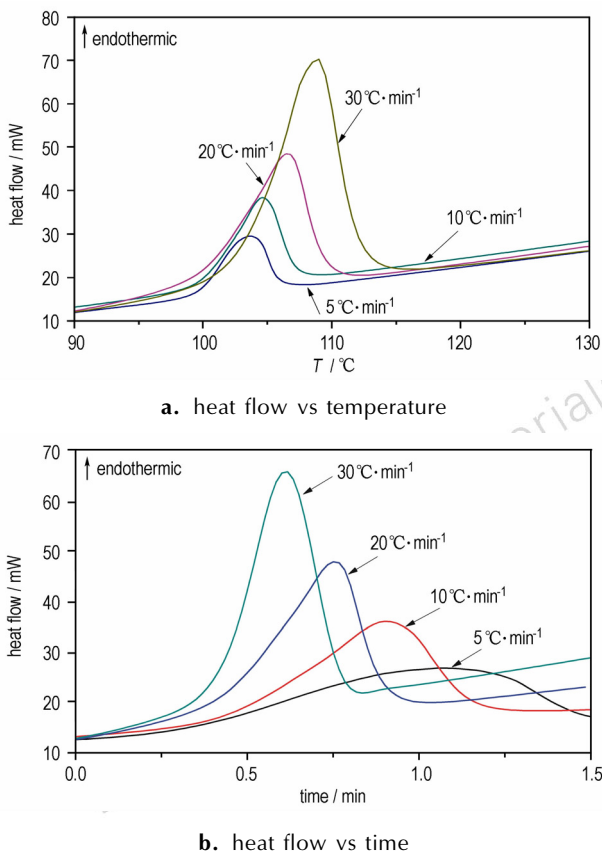


图 1 不同升温速率下低共熔物的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of eutectic at different heating rate

3.2 熔融气氛对熔融过程的影响

为了研究气氛对 MeNQ 基低共熔物熔融特性的影响, $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下分别在静态(不透气)和惰性气氛(N_2)下对样品进行熔融热分析实验,结果如图 2 所示。

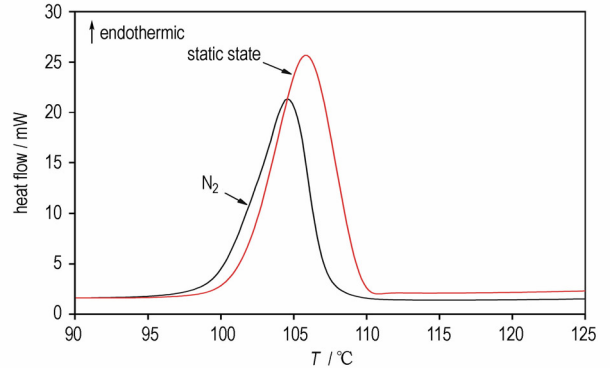


图 2 不同气氛下低共熔物的 DSC 曲线 ($10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 2 DSC curves of eutectic in N_2 and static state at $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

由图 2 分析发现,气氛对 MeNQ 基低共熔物熔融过程有轻微影响,在 $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率下,不透气(静态)的情况下低共熔物开始熔融的温度比惰性气氛下要高 $2 \text{ } ^\circ\text{C}$,反应峰值处温度高约 $2 \text{ } ^\circ\text{C}$,原因在于惰性气氛下样品池中的温度分布更均匀,使样品更容易受热熔化^[16]。

3.3 添加剂的影响

国内外许多研究者认为,在 TNT 或 TNT 系列低共熔物中添加一定比例的 HMX、HNS 或 RDX 能够降低其结晶过程中的过冷度,消除自加热^[16-19]。同时也有研究表明合适的添加剂可使一些低共熔物的熔点下降,降低熔融处理的实现难度,这在工程上很有意义。图 3 为添加 HMX、HNS 后 MeNQ 基低共熔物的 DSC 曲线。由图 3 可知,添加 HNS 和 RDX 后,熔融峰后移,表明添加高能的 RDX、HNS 等不能促进 MeNQ 基低共熔物的熔融。这可能是由于 HNS 能够与 TNT 形成 $(\text{TNT})_2 \cdot \text{HNS}$ 络合物,抑制 TNT 过冷,并产生大量晶核改善 TNT 的结晶性能,进而降低 TNT 系列共熔物的熔点,但它们不能与 MeNQ 形成络合物,也无弱相互作用,从而无法促进 MeNQ 基低共熔物的熔融。

3.4 MeNQ 基低共熔物的熔融动力学

国内外对低共熔物的结晶行为进行了广泛的研究,但未见 MeNQ 基低共熔物熔融动力学的研究报导。本研究在热分析实验基础上尝试对 MeNQ 基低共熔物的熔融动力学进行探讨^[14]: 当反应进行的程

度与放热或吸热效应成正比,即反应进程与 DSC 曲线与基线围成的面积成正比时,就可以利用 DSC 数据建立动力学方程。 S' 为 t 时刻熔融 DSC 曲线与基线围成的面积, S 为反应全过程 DSC 与基线围成的面积。由于 DSC 测得的是热流数据 dH/dt ,所以 S 即为反应的热效应。

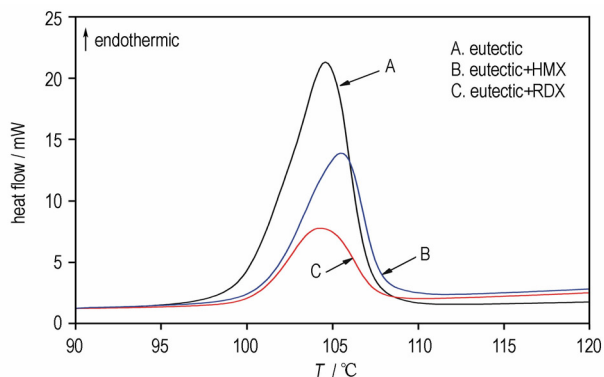


图3 不同添加剂下低共熔物的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of eutectic at different additives

任意时刻,反应的转变分数可以表示为此时热效应占总热效应的份额^[12]:

$$\alpha = \frac{H}{H_0} = \frac{S'}{S} \quad (1)$$

式中, α 为反应物转化率; H 为该时刻反应热效应累积值, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; H_0 为反应的总热效应, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将图 1 的 DSC 曲线进行积分处理,可以获得如图 4 所示的转化率 α 与温度 T 和时间 t 的关系。

MeNQ 基低共熔物熔融反应机理函数可表示为:
 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ (2)

将转化率对时间微分,可得任意时刻的反应速率^[12]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_0} \frac{dH}{dt} = k_0 (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

式中, n 为反应级数; k_0 为反应速率常数,按照 Arrhenius 公式写为^[20]:

$$k_0 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

式中, A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为反应表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,合并式(3)、(4),则有:

$$\frac{1}{H_0} \frac{dH}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

根据 Satava 方法,对其熔融反应机制,即反应级数 n 的判定时引入积分形式动力学机理函数^[21]

$$G(\alpha) = k_0 t \quad (6)$$

它与微分形式机理函数之间的关系为^[20]

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha f(\alpha)^{-1} d\alpha \quad (7)$$

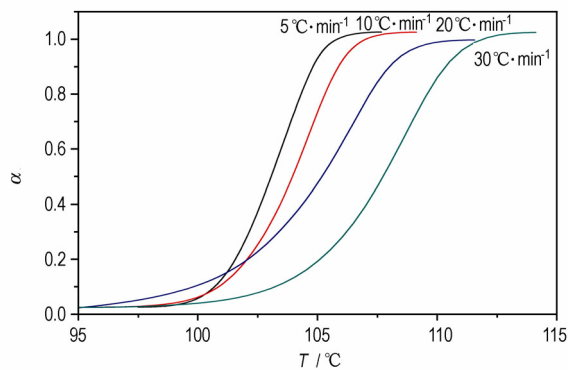
对于正确的机理函数 $f(\alpha)$ 所对应的 $G(\alpha)$,应当满足 $\ln[G(\alpha)]$ 是 $1/T$ 的线性函数^[7]。利用实验数据与不同 n 值 ($n = 0, 1/2, 2/3, 1, 2$) 的机理函数进行拟合,结果见图 5。不难看出,在较宽的温度范围内,当 $n=1/2$ 时 $\ln[G(\alpha)]$ 对 $1/T$ 有良好的线性关系,所以 MeNQ 基低共熔物的熔融过程可以由 $1/2$ 级反应动力学方程来描述。

由 Kissinger 方程:

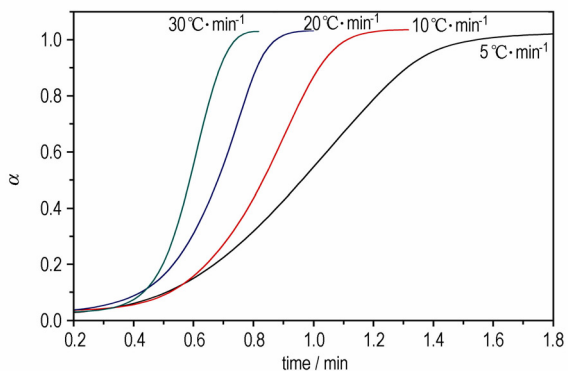
$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (8)$$

可获得 MeNQ 基低共熔物的熔融动力学常数 E_a 和 A (表 1)。式中, β 为反应速率, $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T_p 为峰顶温度, K 。

从表 1 数据可见,升温速率从 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 增大到 $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,熔融动力学常数 E_a 仅从 $11.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 增大到 $11.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 也仅从 3364.19 s^{-1} 增大到 3412.91 s^{-1} ,即增大升温速率,MeNQ 基低共熔物的熔融动力学常数 E_a 和 A 基本无变化。



a. T vs α



b. t vs α

图4 不同升温速率下低共熔物的转化率曲线
Fig.4 Conversion rate curves of eutectic at different heating rate

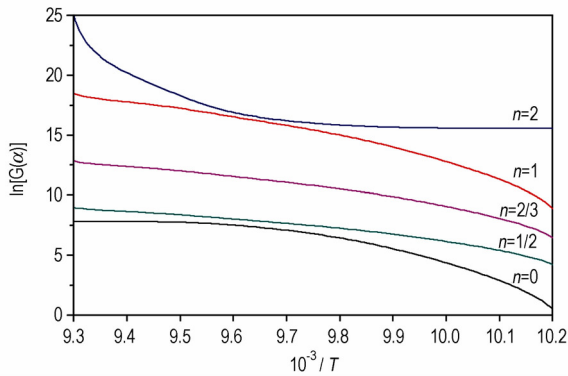
图5 $\ln[G(\alpha)]$ 与 $1/T$ 关系曲线Fig.5 Curves of $\ln[G(\alpha)]$ vs $1/T$

表1 低共熔物熔融反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of melting reaction for eutectic

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
5	11.74	3364.19
10	11.77	3372.79
20	11.83	3389.98
30	11.91	3412.91

4 结论

(1) MeNQ 基低共熔物熔融是一个吸热过程, 升温速率提高, 熔融反应后移。

(2) 气氛对 MeNQ 基低共熔物熔融有一定影响, 较惰性气氛而言, 静态条件下熔融反应移向更高温度。

(3) 实验样品中添加 RDX、HNS 后, 低共熔物的熔点升高, 说明高能 RDX、HNS 等不能促进 MeNQ 基低共熔物的熔融。

(4) MeNQ 基低共熔物熔融过程可以用 $1/2$ 级反应动力学方程来描述, 升温速率从 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 熔融动力学常数 E_a 仅从 $11.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 增大到 $11.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, A 也仅从 3364.19 s^{-1} 增大到 3412.91 s^{-1} , 即增大升温速率, MeNQ 基低共熔物的熔融动力学参数几乎不发生变化。

总之, MeNQ 基低共熔物熔融是一个非常复杂的物理化学过程, 本研究仅在动力学方面进行了初步探索, 较为精确的反应机理还有待于进一步研究。

参考文献:

[1] 舒远杰, 霍冀川. 炸药学概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 115-126.
 [2] 刘萍, 许西宁, 尹孟超. 梯恩梯撞击安全性试验研究与评述[J]. 火炸药学报, 1999(2): 19-24.

LU Ping, XU Xi-ning, YIN Meng-chao. Test Research and Comment on Impact Safety of TNT [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999(2): 19-24.

- [3] 曹欣茂. 国外 B 炸药改性技术重要进展[J]. 火炸药, 1994(3): 35-40.
 [4] 黄亨建, 董海山, 张明. B 炸药的改性研究及其进展[J]. 含能材料, 2001, 9(4): 183-186.
 HUANG Heng-jian, DONG Hai-shan, ZHANG Ming. Problems and developments in composition B modification research [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 183-186.
 [5] XU Rui-juan, LUO Hong, WANG Xin-feng. Effect of additives on the modified composition B [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(2): 5-7.
 [6] 张光全, 董海山. 2,4-二硝基苯甲醛为基熔铸炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(5): 604-609.
 ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Review on melt-castable explosives based on 2,4-dinitroanisole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 604-609.
 [7] 张志忠, 王伯周, 姬月萍等. 部分新型高能密度材料的国内研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 93-97.
 ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping, et al. Study progress of several high energy density materials (HEDM) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 93-97.
 [8] 李洪珍, 舒远杰, 黄奔刚, 等. 高能密度材料 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(1): 111-115.
 LI Hong-zheng, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang, et al. Research progress in high energy density material 1,3,3-trinitroazetidine [J]. *Chemical Research and Application*, 2003, 15(1): 111-115.
 [9] 杜闪, 赵家乐, 李永祥, 等. 熔铸炸药载体的研究进展及其性能比较[J]. 化工中间体, 2011(6): 32-35.
 DU Shan, ZHAO Jia-le, LI Yong-xiang, et al. Study progress on melt-cast explosives carriers and comparison of their performance [J]. *Chemical Intermediate*, 2011(6): 32-35.
 [10] Michael A P, Stephen A A. Intermolecular Complex Explosives: USP 4948438[P], 1990.
 [11] 张光全, 董海山. MeNQ 的合成进展及其在熔铸炸药中的应用[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 353-355.
 ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Synthesis progress and application of N-Methyl-N'-nitroguanidine in melt /cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 353-355.
 [12] 李润东, 池涌, 王雷, 等. 城市垃圾焚烧飞灰熔融动力学研究[J]. 浙江大学学报. 2002, 36(5): 498-503.
 LI Run-dong, CHI Yong, WANG Lei, et al. Kinetic study of MSW incineration fly ash melting by DSC-DTA [J]. *Journal of Zhejiang University*, 2002, 36(5): 498-503.
 [13] 赵永椿, 张军营, 田冲, 等. 基于矿物质定量热分析的灰熔融反应动力学[J]. 工程热物理学报. 2010, 31(3): 531-534.
 ZHAO Yong-chun, ZHANG Jun-ying, TIAN Chong, et al. Study on ash melting dynamic based on mineral quantitative thermo-analysis [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2010, 31(3): 531-534.
 [14] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 47-64.

- HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Kinetics of Thermal Analysis [M]. Beijing: Science Press, 2001: 47-64.
- [15] 李化启, 马瑞, 梁一泓, 等. 动态熔融过程中辉长岩主要矿物的熔融序列及其熔融动力学研究[J]. 岩石学报, 2005, 21(6): 1749-1757.
- LI Hua-qi, MA Rui, LIANG Yi-hong, et al. Melting sequence and dynamics of the major minerals of gabbro in the process of dynamic melting [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2005, 21(6): 1749-1757.
- [16] 周文静, 张皋, 刘子如. DNTF、TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物在 RDX 中的结晶动力学研究[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 267-271.
- ZHOU Wen-jing, ZHANG Gao, LIU Zi-ru. Kinetics of non-isothermal crystallizations of DNTF, TNT and DNTF-TNT eutectic system crystallization in RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 267-271.
- [17] 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. Non-isothermal crystallization of DNTF: I. crystallization kinetics in HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 629-632.
- [18] 周文静, 刘子如, 张皋等. DNTF 的非等温结晶研究(II)在 RDX 中的结晶动力学[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 16-19.
- ZHOU Wen-jing, LIU Zi-ru, ZHANG Gao, et al. Behavior of non-isothermal crystallization of DNTF (II): crystallization kinetics in RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 16-19.
- [19] 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 & Propellants*, 2008, 31(1): 34-37.
- [20] 傅献彩. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 357-402.
- FU Xian-cai. Physical Chemistry [M]. Beijing: High Education Press, 1990: 357-402.
- [21] Satava V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces [J]. *Thermochimica Acta*, 1971, 2(5): 423-428.

Melting Kinetics of Eutectic Based on Methyl-nitroguanidine

CHEN Ling, XU Rui-juan, XU Tao, DENG Jian-guo, WANG Xin-feng, HUANG Bo-yong, SHU Yuan-jie

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: In order to obtain a potential TNT replacement for melt-cast explosives, the melting process of eutectic based on methyl-nitroguanidine (MeNQ) was studied by differential scanning calorimetry at 50 ~ 150 °C under different atmosphere (static state and N₂) and heating rates (5, 10, 20, 30 °C · min⁻¹). Effects of HNS and HMX on the behaviors of melting of the eutectic were studied. Results show that with the increasing of heating rate, the time of melting and peak temperature of the sample delayed, while the rate of melting increases. HNS and HMX can not accelerate the melting of the eutectic. The melting rate of eutectic based on MeNQ follows the 1/2 order kinetics reaction, and the apparent activation energy of the melting reaction is 11.77 kJ · mol⁻¹ at 10 °C · min⁻¹.

Key words: physical chemistry; methyl-nitroguanidine (MeNQ); eutectic; melting; kinetics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.018