

文章编号:1006-9941(2021)04-0308-07

## DNP/DNTF 低共熔物的二元相图及熔融动力学

李秉肇,罗一鸣,雷伟,张蒙蒙,王威

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 为获得 3,4-二硝基吡唑(DNP)/3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)二元混合体系的相图,深入了解其低共熔物的熔融过程,采用差示扫描量热法(DSC)研究了不同比例的 DNP/DNTF 混合体系的液化及熔融过程,建立了液化温度  $T_l$  与组成  $x$  的  $T$ - $x$  相图、熔融焓  $\Delta H$  与组成  $x$  的  $H$ - $x$  相图;研究了不同升温速率 5, 10, 15, 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 不同添加剂奥克托今(HMX)、高氯酸铵(AP)和硝基胍(NQ)对低共熔物熔融过程的影响;通过 Kissinger 方程和 Šatava-Šesták 方程计算得到了低共熔物熔融过程的动力学参数活化能  $E_a$ 、指前因子  $A$  和最概然机理函数。结果表明,从  $T$ - $x$  相图得到的 DNP/DNTF 低共熔物的质量百分比为 70.38/29.62, 低共熔温度为 76.38  $^{\circ}\text{C}$ ;由  $H$ - $x$  相图得到的低共熔物组成为 70.57/29.43。随升温速率的升高,熔融反应的开始温度和峰温延迟;HMX 和 NQ 的加入使低共熔物的熔点明显后移,AP 的加入对熔点影响不大。DNP/DNTF 低共熔物的熔融动力学参数  $E_a$  和  $A$  为 19.13  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $10^{9.74} \text{ s}^{-1}$ , 最概然机理函数的积分形式为:  $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1}-1$ 。

**关键词:** 3,4-二硝基吡唑(DNP);3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF);二元相图;低共熔物;熔融动力学

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021039

### 1 引言

呋咱和氧化呋咱化合物是一类重要的含能材料,具有高密度、活性氧、高生成热和良好的热稳定性<sup>[1-4]</sup>。其中,3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)作为熔铸炸药和高能推进剂被广泛研究<sup>[5-7]</sup>。它具有高爆速( $9250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),高密度( $1.937 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )和低熔点( $109\sim 111 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )的特点,并且 DNTF 的热稳定性很高,常压下的热分解峰温为  $253.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 5 s 延迟爆炸温度为  $308 \text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[8-9]</sup>。但由于 DNTF 具有较高的撞击感度(92%)<sup>[10]</sup>,限制了其在炸药和推进剂中的应用。

含能低共熔物是指两种或两种以上的含能化合物,在其中一个或多个组分熔融的状态下,其他组分溶解其中,从而使熔点降低并使各组分均匀混合的混合

物<sup>[11]</sup>。同时,相对于低熔点单质炸药,含能低共熔物在安全性和工艺上有着明显的优势。有研究表明<sup>[12-14]</sup> DNTF 可分别与梯恩梯(TNT)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)和 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)等形成低共熔物。而 TNAZ 的撞击感度偏高(44%)且挥发性较大,与 DNTF 形成的低共熔物对安全的提升有限;而 TNT 与 DNAN 的能量偏低,造成低共熔物的能量水平较之 DNTF 下降较多。

3,4-二硝基吡唑(DNP)是一种性能优越的氮杂环类含能化合物,它的熔点为  $86\sim 88 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 密度为  $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 爆速为  $8100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 爆压为 29.4 GPa, 热分解峰温为  $338 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。此外, DNP 对机械刺激(撞击感度 0%、摩擦感度 0%、特性落高 71.3 cm)比 TNT(撞击感度 4%~8%、摩擦感度 4%~6%、特性落高 59 cm)更钝感。与梯恩梯(TNT)相比, DNP 具有密度大、爆速高、爆压大、更钝感等优点<sup>[15-17]</sup>。雷伟等<sup>[18]</sup>研究发现: DNP 与常用炸药组分 RDX、HMX、CL-20、AP、Al 和微晶蜡相容,表明 DNP 作为熔铸炸药载体可以与这些组分组成混合炸药,具有广泛的适用性。朱双飞等<sup>[19]</sup>运用密度泛函理论,对 DNP/CL-20 分子间的相互作用进行了研究。研究表明: DNP/CL-20 复合物中存在分子

收稿日期: 2021-02-27; 修回日期: 2021-03-24

网络出版日期: 2021-04-08

作者简介: 李秉肇(1982-),男,工程师,主要从事熔铸炸药配方及工艺研究。e-mail: lbb500@sina.com

通信联系人: 王威(1982-),男,副研究员,主要从事含能材料的合成与改性研究。e-mail: jiawh204@163.com

引用本文: 李秉肇,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.

间氢键和范德华力作用,从而影响了CL-20分子的电荷分布和电子密度分布,导致引发键的稳定性改变,感度下降。姚如意等<sup>[20]</sup>研究表明:RDX、HMX和CL-20在每百克DNP中的溶解度分别为12.28, 2.64 g和7.03 g。RDX和HMX在DNP中溶解前后晶型一致,而CL-20在DNP中溶解后回收的晶型由 $\epsilon$ 型转变为 $\beta$ 型。

如果将DNP与DNTF混合形成低共熔物体系,可降低熔铸工艺温度,同时,DNP提高了整个体系的工艺安全性及保持了较高的能量水平。目前关于DNP/DNTF低共熔体系鲜有报道,为此,本研究拟通过DNP/DNTF二元体系的固-液相图的建立,确定其低共熔物的组成和熔化温度,并对该低共熔物的熔融动力学进行了研究,为DNP/DNTF二元共熔物在熔铸炸药中的应用提供理论参考和实验依据。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

原材料:3,4-二硝基吡唑(DNP),纯度 $\geq 99\%$ ,中北大学;3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF),纯度 $\geq 99\%$ ,西安近代化学研究所;奥克托今(HMX),纯度 $\geq 99\%$ , $\beta$ 型,120目,甘肃银光化学工业集团有限公司;硝基胍(NQ),纯度 $\geq 99\%$ ,球形,平均粒径 $90\ \mu\text{m}$ ;高氯酸铵(AP),纯度 $\geq 99.5\%$ ,C级Ⅲ类,甘肃银光化学工业集团有限公司。

仪器:TGA/DSC 3+型热重/差示扫描量热仪,瑞士METTLER TOLEDO公司。

### 2.2 实验过程

样品制备:1)将DNP和DNTF按不同质量比机械混合均匀后,加热至 $120\ ^\circ\text{C}$ ,充分熔化并搅拌均匀,自然冷却后制成粉末状试样,用于DSC测试确定低共熔物的组成。2)根据绘制的二元相图计算结果制备DNP/DNTF低共熔物,进行熔融动力学的研究。3)将DNP/DNTF低共熔物分别与3种添加剂(HMX、NQ和AP)混合均匀,低共熔物与添加剂的质量比为1:1,用于研究不同的添加剂对低共熔物熔融的影响。

实验条件:1)分别对不同配比的DNP/DNTF混合物样品进行DSC分析,升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围为 $30\sim 130\ ^\circ\text{C}$ ,样品质量为 $(8.0\pm 0.1)\ \text{mg}$ , $\text{N}_2$ 流速为 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,试验皿为陶瓷坩埚。2)将制备好的DNP/DNTF低共熔物分别在不同的升温速率( $5, 10, 15, 20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),以及在不同的添加剂的影响下进行

DSC分析测试,温度范围为 $30\sim 130\ ^\circ\text{C}$ ,样品质量为 $(8.0\pm 0.1)\ \text{mg}$ ,气流流速为 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,试验皿为陶瓷坩埚。

## 3 结果与讨论

### 3.1 DNP/DNTF体系二元相图

#### 3.1.1 二元相图原理

##### 1) $T$ - $x$ 相图

图1为通过DSC获取 $T$ - $x$ 相图液化温度的原理示意图,其中以低共熔物的熔融峰起始温度 $T_0$ 和结束温度 $T_e$ 之差作为校正量,确定不同组成的混合物完全液化温度 $T_l^{[21]}$ ,即:

$$T_l = T'_e - (T_e - T_0) \quad (1)$$

式中, $T'_e$ 为混合体系DSC曲线液化峰的结束温度, $^\circ\text{C}$ ;  $T_0$ 、 $T_e$ 分别为混合体系DSC曲线液化峰的开始温度和结束温度, $^\circ\text{C}$ 。

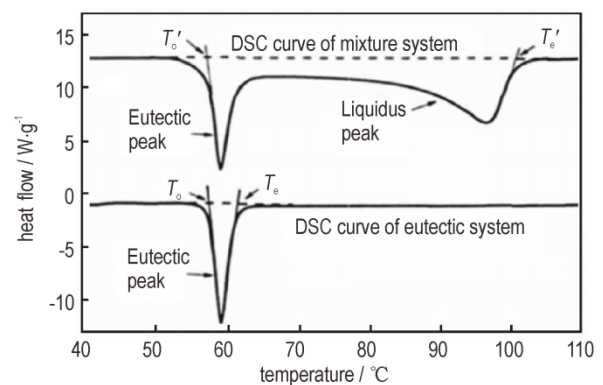


图1 由DSC获取 $T$ - $x$ 相图液化温度的原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of liquefaction temperature for  $T$ - $x$  phase diagram obtained from DSC curves

二元体系的液化温度和组分含量有下列关系式<sup>[21]</sup>:

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

或

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

式中, $x_1$ 和 $x_2$ 分别为组分1和组分2在混合体系中的摩尔分数; $T_1^0$ 和 $T_2^0$ 分别为组分1和组分2的熔点, $\text{K}$ ;  $T_1$ 和 $T_2$ 分别为组分1和组分2在混合体系的液化温度, $\text{K}$ ;  $\Delta H_{12}$ 为组分1在组分2存在时的熔融焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{21}$ 为组分2在组分1存在时的熔融焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$ 为气体常数。

## 2) $H$ - $x$ 相图

如果混合体系不形成固溶体, 低共熔物是简单混合物, 没有混合热, 而且熔融焓的温度关系可以忽略, 则低共熔物的熔融焓可由式(4)得<sup>[21]</sup>:

$$\Delta H = \sum x_i^0 \Delta H_i^0 \quad (4)$$

式中,  $\Delta H$ 为低共熔物熔融焓,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $x_i^0$ 为低共熔物中  $i$ 组分的摩尔分数;  $\Delta H_i^0$ 为  $i$ 组分的熔融焓,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

当  $x_1 \leq x_1^0$  或  $x_2 \geq x_2^0$  时, 其中  $x_1$  和  $x_2$ ,  $x_1^0$  和  $x_2^0$  分别是二元体系和低共熔物中的组分 1 和 2 的摩尔分数, 体系的低共熔物的熔融焓为:

$$\Delta H_1 = k_1 \cdot x_1 \quad (5)$$

当  $x_1 \geq x_1^0$  或  $x_2 \leq x_2^0$  时, 则体系的低共熔物的熔融焓为:

$$\Delta H_2 = k_2 \cdot x_2 \quad (6)$$

而体系的总熔融焓  $\Delta H_3$  为:

$$\Delta H_3 = \Delta H_2 + (\Delta H_1 - \Delta H_2)x_1 \quad (7)$$

用摩尔比不同的二元体系的一组 DSC 曲线得到的熔融焓数据建立  $H$ - $x$  相图, 并通过最小二乘法回归, 可以分别得到式(5)和式(6)中的  $k_1$  和  $k_2$ , 当设  $\Delta H_1 = \Delta H_2$ ,  $x_1 = x_1^0$  或  $x_2 = x_2^0$  时, 可以计算出低共熔物的组成  $x_1^0$  和  $x_2^0$ 。

### 3.1.2 $T$ - $x$ 相图的建立

由不同比例混合体系 DNP/DNTF 的 DSC 曲线可得特征数据, 结果见表 1。表 1 中  $\Delta H_{\text{eu}}$  和  $\Delta H_3$  分别表示低共熔峰熔融焓和体系总熔融焓。  $T_{\text{eu}}$  为低共熔峰开始温度, 即低共熔温度, 也表示 DNP 或 DNTF 的熔点;  $T_l$  为按式(1)得到不同组成的混合物完全液化温度。从表 1 中可以看出, 不同配比的 DNP/DNTF 混合体系低共熔温度  $T_{\text{eu}}$  在 75.6~77.23 °C 范围内变化, 平均值为 76.34 °C。低共熔峰熔融焓  $\Delta H_{\text{eu}}$  和随 DNP 含量的增加呈先升高再降低的变化趋势, 当 DNP/DNTF 的质量比为 70/30 时只有一个熔融峰, 且  $\Delta H_e$  值达到最大, 说明该比例的混合体系形成完全的低共熔物。

根据表 1 中的数据做液化温度  $T_l$  与含量  $x$  的关系图, 即得到  $T$ - $x$  相图(图 2)。然后, 按式(2)或式(3)对  $\ln x \sim 1/T$  进行线性回归拟合, 此处  $x$  为 DNP 或 DNTF 的摩尔分数 ( $x_p$  或  $x_r$ ),  $T$  为混合体系中 DNP 或 DNTF 的液化温度  $T_l$ , 以 DNTF 和 DNP 线性回归获得的关系式为:

$$\ln x_r = 19.318 - 7360.2/T, R = 0.991 \quad (8)$$

$$\ln x_p = 7.0293 - 2524.5/T, R = 0.986 \quad (9)$$

由式(8)和式(9)所得直线的交点即为 DNP/DNTF 体系的低共熔点, 该低共熔点 DNP/DNTF 的质

量百分比为 70.38/29.62, 低共熔温度为 76.38 °C; 如果把表 1 中低熔融温度  $T_{\text{eu}}$  的平均值 76.34 °C 代入式(8)和式(9)中, 计算得出的 DNP/DNTF 体系的低共熔点的组分比例为 70.45/29.55 和 70.28/29.72。由此可看出, 通过图 2 中的三条线两两相交得到的 DNP/DNTF 低共熔物的组成的 3 个计算结果非常接近, 其中由式(8)和式(9)的所画直线的交点得到的低共熔物组成接近 3 个计算结果的平均值, 可作为 DNP/DNTF 低共熔物的组成和低共熔温度。

表 1 不同配比的 DNP/DNTF 混合体系 DSC 曲线特征数据

Table 1 DSC characteristic values of DNP/DNTF mixed systems with different molar ratios

$w(\text{DNP})/w(\text{DNTF})$	$T_{\text{eu}} / ^\circ\text{C}$	$T_l / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{eu}} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta H_3 / \text{g}^{-1}$
0/100	108.45		0	98.01
10/90	75.6	102.41	12.53	96.27
20/80	75.79	100.53	28.42	94.71
30/70	76.06	97.14	41.26	93.67
40/60	76.1	90.56	49.70	92.41
50/50	76.21	88.63	59.57	91.58
60/40	76.53	81.51	75.74	90.20
65/35	76.73	79.84	85.17	89.91
70/30	77.23	77.22	89.32	89.32
75/25	76.81	78.33	77.26	88.93
80/20	76.41	80.17	60.18	87.89
90/10	76.22	82.61	26.45	86.81
100/0	86.28		0	85.85

Note:  $w$  is mass percentage;  $T_{\text{eu}}$  is eutectic temperature;  $T_l$  is complete liquefied temperature;  $\Delta H_{\text{eu}}$  is eutectic melting enthalpy;  $\Delta H_3$  is total melting enthalpy.

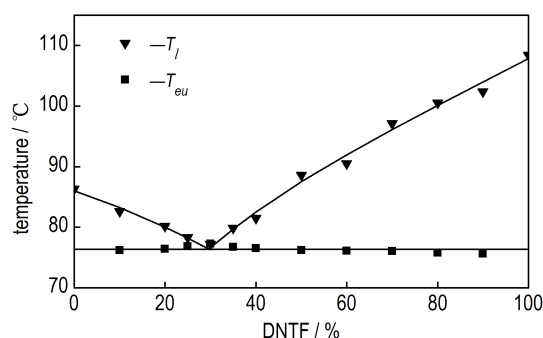


图 2 DNP/DNTF 二元体系  $T$ - $x$  相图

Fig.2  $T$ - $x$  phase diagram of DNP/DNTF binary system

### 3.1.3 $H$ - $x$ 相图的建立

根据表 1 中的数据, 作熔融焓  $\Delta H_{\text{eu}}$  和  $\Delta H_3$  与 DNTF 含量(质量百分比)的关系图, 即为  $H$ - $x$  相图(图 3)。图 3 中实线为按式(5)、式(6)和式(7)线性回

归线,点为实测值,得到的线性回归方程分别为:

$$\Delta H_1 = -1.7632 + 310.81x_F, R = 0.996 \quad (10)$$

$$\Delta H_2 = 126.77 - 125.98x_F, R = 0.995 \quad (11)$$

$$\Delta H_3 = 85.692 + 11.72x_F, R = 0.995 \quad (12)$$

当  $\Delta H_1 = \Delta H_2$  时,计算得到 DNP/DNTF 体系的低共熔点的组分比例为 70.57/29.43;  $\Delta H_1$  与  $\Delta H_3$  交点的为 70.76/29.24; 而  $\Delta H_2$  与  $\Delta H_3$  交点的为 70.83/29.17。由此可看出,  $H-x$  相图法得到低共熔点的组成与  $T-x$  相图法的结果非常接近,有较好的一致性。

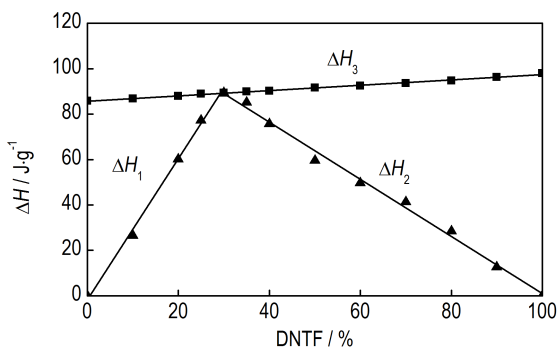


图3 DNP/DNTF 二元体系  $H-x$  相图

Fig.3  $H-x$  phase diagram of DNP/DNTF binary system

### 3.2 DNP/DNTF 低共熔物熔融动力学

低共熔物熔融是一种复杂的物理化学变化,当温度升高到一定程度时,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。而熔融反应进行程度与反应放热或吸热效应成正比,理论上可以利用 DSC 数据建立反应动力学<sup>[22-23]</sup>。本研究对 DNP/DNTF 低共熔物的熔融动力学进行研究,低共熔物的组分比例根据  $T-x$  相图法和  $H-x$  相图法计算结果的均值(DNP/DNTF=70.48/29.52)进行制备。

#### 3.2.1 升温速率对低共熔物熔融的影响

为研究升温速率对低共熔物熔融的影响,分别采用了 5, 10, 15, 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  不同的升温速率进行实验,图 4 为不同升温速率下 DNP/DNTF 低共熔物的熔融变化曲线。从图 4 中可以看出,随着升温速率的提高,熔融反应开始的时间和峰值都会相应出现延迟,低共熔温度由 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时的 75.96  $^{\circ}\text{C}$  延迟到 20  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时的 77.35  $^{\circ}\text{C}$ ,而峰值温度从 79.55  $^{\circ}\text{C}$  延迟至 83.47  $^{\circ}\text{C}$ 。

低共熔点温度和峰温出现延迟主要是因为较高的升温速率导致低共熔物的熔化出现过热现象。在恒压条件下,固液相平衡的温度称为平衡熔点,当固相达到平衡熔点以上不熔化的现象被称为过热。采用 DSC 法研究低共熔物的熔融过程时,在低升温速率下,加热炉和试样接近热平衡状态,而升高升温速率会导致试

样内部温度分布不均匀,发生过热现象。升温速率越快,过热现象越明显。

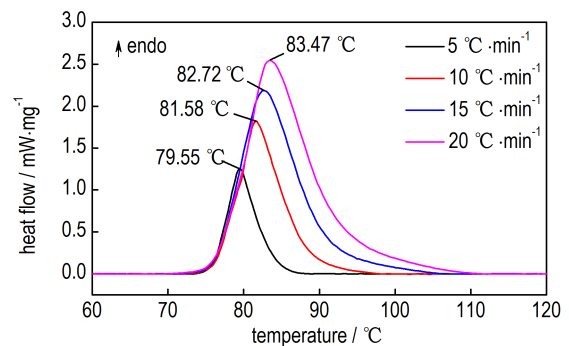


图4 不同升温速率下 DNP/DNTF 低共熔物的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of DNP/DNTF eutectic at different heating rates

#### 3.2.2 添加剂对低共熔物熔融的影响

熔铸混合炸药中除熔铸载体炸药外,常常还包含了高能炸药固体颗粒、氧化剂和铝粉等组分,为了研究不同的添加剂对 DNP/DNTF 低共熔物熔融特性的影响,本研究在 DNP/DNTF 低共熔物中分别添加了 HMX、AP 和 NQ,其中 HMX 和 NQ 可作为高能炸药固体颗粒以及 AP 作为氧化剂加入到熔铸炸药中。图 5 为分别添加了 HMX、AP 和 NQ 的低共熔物的 DSC 曲线。如图 5 所示,添加了 HMX 和 NQ 后,熔融起始温度发生较明显后移;而 AP 的加入,对低共熔物熔融特性的影响不大。

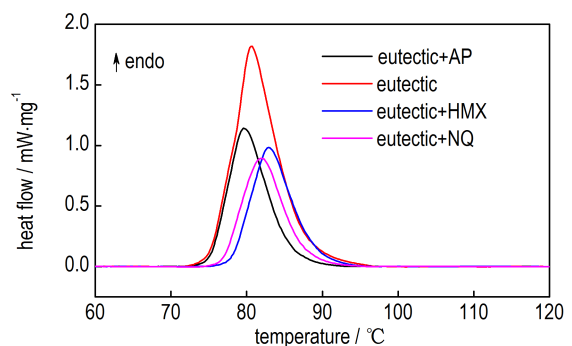


图5 不同添加剂影响下的 DNP/DNTF 低共熔物的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of DNP/DNTF eutectic with different additives

#### 3.2.3 低共熔物的熔融动力学方程

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 曲线与极限围成的面积成正比时,理论上可以利用 DSC 数据建立动力学方程。任意时刻的反应的转变分数  $\alpha$  可以表示为此时热效应占总热效应的份额<sup>[22-23]</sup>:



$$\alpha = \frac{H}{H_0} = \frac{S'}{S} \quad (13)$$

式中,  $H$  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,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $S'$  为  $t$  时刻熔融 DSC 曲线与极限围成的面积,  $S$  为反应全过程 DSC 与基线围成的面积。

通过不同升温速率得到的 DNP/DNTF 低共熔物熔融过程的 DSC 曲线, 利用 Kissinger 方程<sup>[24]</sup>, 可以避开反应机理函数的选择而直接求取活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ , 再利用 Šatava-Šesták 方程<sup>[25]</sup>, 结合 41 种常用的固体反应动力学机理函数<sup>[26]</sup>, 与之比较, 活化能最接近的反应动力学机理函数即为熔融反应机理函数。拟合直线应考虑两点判据: 用积分法技术结果的相关系数 ( $R$ ) 应大于 0.98, 计算结果的标准差 ( $SD$ ) 应小于 0.3。将求得的机理函数和动力参数代入式 (16) 即可得到 DNP/DNTF 低共熔物熔融过程的动力学方程。

Kissinger 方程:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (14)$$

Šatava-Šesták 方程

$$\lg G(\alpha) = \lg \frac{AE_a}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

式中,  $\beta$  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,  $\text{K}$ ;  $G(\alpha)$  为积分形式的机理函数,  $f(\alpha)$  为微分形式的机理函数。

根据 Šatava-Šesták 方程, 对于正确的机理函数的积分形式  $G(\alpha)$ , 应当满足  $\lg[G(\alpha)]$  与  $1/T$  的线性关系。在 41 种常用的固体反应动力学机理函数中, 37 号函数 (反应级数, 化学反应) 经式 (15) 拟合后得到的动力学参数与式 (14) 计算结果最为接近, 且满足相关系数  $R$  大于 0.98, 标准偏差  $SD$  小于 0.3 的要求。具体结果见表 2, 37 号机理函数的积分和微分形式见式 (17) 和式 (18)。

$$G(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1 \quad (17)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2 \quad (18)$$

将式 (18) 和表 2 中的  $E_a$  和  $A$  平均值代入式 (16) 得到的 DNP/DNTF 低共熔物熔融过程的动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{10^{9.74}}{\beta} (1 - \alpha)^2 \exp\left(-\frac{19.13 \times 10^3}{RT}\right) \quad (19)$$

表 2 DNP/DNTF 低共熔物熔融动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of melting reaction of DNP/DNTF eutectic

	$\beta/^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{Lg}(A/\text{s}^{-1})$	$R$	$SD$
Šatava-Šesták	5	19.38	9.85	0.996	0.034
	10	19.41	9.91	0.997	0.031
	15	18.85	9.59	0.995	0.020
	20	18.92	9.63	0.994	0.043
Kissinger	5	19.09	9.72	0.998	0.012
	10				
	15				
	20				
average		19.13	9.74		

Note:  $\beta$  is heating rate;  $E_a$  is apparent activation energy;  $A$  is index factor;  $SD$  is Standard deviation for experimental and fitting results of the  $\lg[G(\alpha)] \sim 1/T$ .

从表 2 可以看出, 升温速率由  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  到  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $E_a$  和  $A$  变化均较小, 说明升温速率对 DNP/DNTF 低共熔物的熔融动力学参数  $E_a$  和  $A$  的影响不大。另外, 不同升温速率下的 DSC 数据拟合相关系数 ( $R$ ) 均在 0.99 以上, 标准差 ( $SD$ ) 均小于 0.05, Kissinger 方程和 Šatava-Šesták 方程的计算结果非常接近。表明采用 Kissinger 方程与 Šatava-Šesták 方程相结合的方法来进行低共熔物的熔融动力学研究可行。

## 4 结论

(1) 通过差示扫描量热法 (DSC) 建立了 DNP/DNTF 二元混合体系的  $T$ - $x$  相图和  $H$ - $x$  相图。

(2) 由  $T$ - $x$  相图计算得到的 DNP/DNTF 低共熔物的组成质量百分比为 70.38/29.62, 低共熔温度为  $76.38^{\circ}\text{C}$ ; 由  $H$ - $x$  相图计算得到的低共熔物组成为 70.57/29.43。两种方法的结果非常接近, 有较好的一致性。

(3) DNP/DNTF 低共熔物的熔融过程随升温速率的升高, 熔融反应逐渐后移。加入 HMX 和 NQ 后, 低共熔物的熔点发生较明显后移; AP 的加入, 对低共熔物熔融特性的影响不大。

(4) 经 Kissinger 方程和 Šatava-Šesták 方程计算得到的低共熔物熔融过程的动力学参数  $E_a$  和  $A$  为  $19.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $10^{9.74} \text{ s}^{-1}$ , 最概然机理函数的积分形式为:

$$G(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1. \text{ 熔融过程的动力学方程为: } \frac{d\alpha}{dT} =$$

$$\frac{10^{9.74}}{\beta} (1 - \alpha)^2 \exp\left(-\frac{19.13 \times 10^3}{RT}\right).$$

## 参考文献:

- [1] Chavez D, Hill L, Hiskey M, Kinkead S. Preparation and explosive properties of azo- and azoxyfurazans[J]. *Journal of Energetic Materials*. 2000, 18: 219-236.
- [2] Pepekina V I, B. Korsunskii L, Y. Matyushin N. Explosive properties of furoxanes [J]. *Combustion Explosion, and Shock Waves*, 2008, 44: 110-114.
- [3] Veauthier J M, Chavez D E, Tappan B C, et al. Synthesis and characterization of furazan energetics ADAAF and DOATF[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28: 229-249.
- [4] Sheremetev A B, Aleksandrova N S, Bykov A A, et al. Nitraminofurazans in aza-Michael reactions[J]. *Mendeleev Commun* 2010, 20: 348-349.
- [5] 王亲会. 熔铸混合炸药载体炸药评述[J]. *火炸药学报*, 2011, 35(4): 25-28.  
WANG Qin-hui. Overview of carrier explosive for melt-cast composite explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 35(4): 25-28.
- [6] Li Xi, Wang Bo-liang, Lin Qiu-han, et al. Compatibility study of DNTF with some insensitive energetic materials and inert materials [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34: 409-415.
- [7] 田军, 王宝成, 桑军锋, 等. DNTF-CMDB 推进剂性能的实验研究[J]. *火炸药学报*. 2015, 38(4): 76-79.  
TIAN Jun, WANG Bao-cheng, SANG Jun-feng, et al. Experimental research on the properties of CMDB propellant containing DNTF [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(4): 76-79.
- [8] Kazakov A I, Dashko D V, Nabatova A V, et al. Thermochemical and energy characteristic of DNTF and DNFF[J]. *Combustion Explosion, and Shock Waves*, 2018, 54(2): 147-157.
- [9] 任晓宁, 王江宁, 阴翠梅, 等. 新型高能量密度材料 DNTF 的热分解特性[J]. *火炸药学报*. 2006, 29(2): 33-36.  
REN Xiao-ning, WANG Jiang-ning, YIN Cui-mei, et al. Thermal decomposition characteristics of a novel high energy density material DNTF[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 33-36, 40.
- [10] 王浩, 王亲会, 黄文斌, 等. DNTAN 降低 DNTF 冲击波敏感度研究[J]. *含能材料*, 2010, 18(4): 435-438.  
WANG Hao, WANG Qin-hui, HUANG Wen-bin, et al. Shock sensitivity of DNTF reduced by using DNAN [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 435-438.
- [11] 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.
- [12] 刘艳, 刘子如, 阴翠梅. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的二元相图和低共熔物[J]. *含能材料*, 2004(增刊): 227-230.  
LIU Yan, LIU Zi-ru, YIN Cui-mei. The binary phase diagram and eutectic system of 1,3,3-trinitroazetidine(TNAZ)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 227-230.
- [13] 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): 2675-271.  
ZHOU Wen-jing, ZHANG Gao, LIU Zi-ru. Kinetics of non-isothermal crystallizations of DNTF, TNT and TNDF-TNT eutectic system crystallization in RDX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 2675-271.
- [14] 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, 224.  
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, 224.
- [15] 潘永飞, 汪营磊, 赵宝东, 等. 硝基吡唑及其衍生物的合成、性能及应用研究进展[J]. *含能材料*, 2018, 26(9): 796-812.  
PAN Yong-fei, WANG Yin-lei, ZHAO Bao-dong, et al. Research progress in synthesis, properties and applications of nitropyrazoles and their derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 796-812.
- [16] Bragin A, Pivkina A, Muravyev, N, et al. Thermal decomposition of nitropyrazoles [J]. *Physics Procedia*, 2015, 72: 258-361.
- [17] 唐伟强, 任慧, 焦清介, 等. 3,4-二硝基吡唑的性能表征及应用[J]. *含能材料*, 2017, 25(1): 44-48.  
TANG Wei-qiang, REN Hui, JIAO Qing-jie, et al. Property characterization of 3,4-dinitropyrazole and its application [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 44-48.
- [18] 雷伟, 罗一鸣, 张蒙蒙, 等. 3,4-二硝基吡唑(DNP)的研究进展[J]. *爆破器材*. 2020, 49(5): 1-6.  
LEI Wei, LUO Yi-ming, ZHANG Meng-meng, et al. Research process of 3,4-dinitropyrazole(DNP)[J]. *Explosive Materials*, 2020, 49(5): 1-6.
- [19] 朱双飞, 张树海, 苟瑞君, 等. 3,4-二硝基吡唑与六硝基六氮杂异伍兹烷分子间相互作用的理论研究[J]. *含能材料*, 2018, 26(3): 201-209.  
ZHU Shuang-fei, ZHANG Shu-hai, GOU Rui-jun, et al. Theoretical investigation on the intermolecular interactions of 3,4-dinitropyrazole/hexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(3): 201-209.
- [20] 姚如意, 苟瑞君, 张树海, 等. 几种硝胺炸药在熔态 TNT 和 DNP 中的溶解性及其结晶晶型[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(1): 89-93.  
YAO Ru-yi, GOU Rui-jun, ZHANG Shu-hai, et al. Solubility and crystal form of several nitramine explosives in molten TNT and DNP [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(1): 89-93.
- [21] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009, 388-394.  
LIU Zi-ru. Thermal analyses for energetic materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009, 388-394.
- [22] 陈玲, 徐瑞娟, 徐涛, 等. 甲基硝基胍基低共熔物的熔融动力学研究[J]. *含能材料*, 2013, 21(6): 781-785.  
CHEN Ling, XU Rui-juan, XU Tao, et al. Melting kinetics of eutectic based on methyl-nitroguanidine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 781-785.
- [23] 刘翔. 生物质混煤燃烧及灰熔融动力学特性的实验研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2012.

- LIU Xiang. Study on co-combustion kinetics and ash fusion kinetics of biomass with bituminous coal[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012.
- [24] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702-1706.
- [25] Šatava V, Šesták J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a non-isothermal integral method[J]. *J Therm Anal*, 1975, 8(3): 477-489.
- [26] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 (第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2008, 151-155.
- HU Rong-Zu, GAO Sheng-Li, ZHAO Feng-Qi, et al. *Thermal Analysis Kinetics*, 2nd ed[M]. Beijing: Science Press, 2008: 151-155.

## Binary Phase Diagram and Melting Kinetics of DNP/DNTF Eutectic

LI Bing-bo, LUO Yi-ming, LEI Wei, ZHANG Meng-meng, WANG Wei

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

**Abstract:** In order to get the phase diagrams of 3,4-dinitropyrazole (DNP)/3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF) binary mixture system and understand the eutectic melting process, DSC was used to investigate the liquefaction and melting process of DNP/DNTF mixed system with different proportions. The  $T-x$  phase diagram and  $H-x$  phase diagram were established, and the effects of different heating rates and additives on melting process of eutectic were studied. Finally, the kinetic parameters  $E_a$  and  $A$  of eutectic melting process were calculated by Kissinger equation and Šatava-Šestak equation. Results show that the mass percentage of DNP/ DNTF eutectic is 70.38/29.62 and the eutectic temperature is 76.38 °C based on  $T-x$  phase diagram, which is good consistent with that from  $H-x$  phase diagram as 70.57/29.43. With the increase of heating rate, the initial temperature and peak temperature of melting process are delayed correspondingly. After the addition of Octogen (HMX) and nitroguanidine (NQ), the melting point of the low eutectic is significantly delayed, while ammonium perchlorate (AP) has little effect on the melting point. The melting kinetic parameters  $E_a$  and  $A$  of DNP/DNTF eutectic are 19.13 kJ·mol<sup>-1</sup> and 10<sup>9.74</sup> s<sup>-1</sup> respectively, and the integral form of the most probable mechanism function is:  $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1}-1$ .

**Key words:** 3,4-dinitropyrazole (DNP); 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF); binary phase system; eutectic; melting kinetics

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021039

(责编: 姜梅)