

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.05.003

# DFTNAN/DNTF 二元相图及低共熔物熔 融动力学研究<sup>\*</sup>

李秉肇 罗一鸣 王红星 杨 斐 雷 伟  
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 通过测定 3,5-二氟-2,4,6-三硝基苯甲醚(DFTNAN)/3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)二元混合体系熔融过程的差示扫描量热(DSC)特征量数据,建立了  $T-X$  和  $H-X$  二元相图,并获得了该混合体系低共熔物的组成和熔点。然后,研究了低共熔物以及熔点为 80 ℃ 时混合物的黏度、机械感度和理论爆炸性能。分析了不同的升温速率和添加剂对低共熔物熔融过程的影响,并通过 Šatava-Šesták、Coats-Redfern 和通用积分方程获得了低共熔物熔融过程的动力学参数  $E_a$ 、 $A$  和最概然机理函数。结果表明,由  $T-X$  相图和  $H-X$  相图计算得到的 DFTNAN/DNTF 低共熔物的组成  $m(\text{DFTNAN}):m(\text{DNTF})$  分别为 62.94:37.06 和 62.88:37.12,低共熔温度为 63.84 ℃。调节 DFTNAN 和 DNTF 的比例,可使混合体系既达到熔铸工艺要求的工艺温度( $\geq 80$  ℃),又能保持较高的能量水平和较低的感度。随着升温速率的提高,熔融反应起始温度和峰温发生相应的延后;添加 HMX 或 RDX 后,熔融起始温度发生较明显的后移;DFTNAN/DNTF 低共熔物的熔融动力学参数  $E_a$  和  $\lg A$  分别为 32.95 kJ/mol 和 2.81,最概然机理函数为  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$ 。

[关键词] 3,5-二氟-2,4,6-三硝基苯甲醚(DFTNAN); 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

[分类号] TQ560.7;O64

## Binary Phase Diagrams and Eutectic Melting Kinetics of DFTNAN/DNTF

LI Bingbo, LUO Yiming, WANG Hongxing, YANG Fei, LEI Wei  
Xi'an Modern Chemistry Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT]  $T-X$  and  $H-X$  binary phase diagrams were established according to differential scanning calorimetry (DSC) thermal analysis data of the melting process of DFTNAN/DNTF mixed system with different compositions. Composition and melting point of the eutectic of the mixed system were obtained. Viscosity, mechanical sensitivity and theoretical explosion properties of the eutectic and the mixture with melting point of 80 ℃ were investigated. Effects of different heating rates and additives on the melting process of eutectic were studied. Finally, dynamics parameters  $E_a$  and  $A$  of eutectic melting process, and the most probable mechanism function were obtained by Šatava-Šesták, Coats-Redfern and general integral equations. Results show that  $m(\text{DFTNAN}):m(\text{DNTF})$  eutectic calculated from  $T-X$  and  $H-X$  phase diagrams are 62.94:37.06 and 62.88:37.12, respectively. And the eutectic temperature is 63.84 ℃. By adjusting the ratio of composition, the mixing system can not only reach the process temperature ( $\geq 80$  ℃) required by the casting process, but also maintain a high energy level and a low sensitivity. With the increase of heating rate, both initial temperature and peak temperature of the eutectic melting process delay correspondingly. After the addition of HMX or RDX, melting point of the eutectic moved back obviously. Melting kinetic parameters  $E_a$  and  $\lg A$  of the eutectic are 32.95 kJ/mol and 2.81, and the most probable mechanism function is  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$ .

[KEYWORDS] 3,5-difluoro-2,4,6-trinitrobenzaldehyde (DFTNAN); 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTF); binary phase diagrams; eutectic; melting kinetics

<sup>\*</sup> 收稿日期:2021-03-20  
基金项目:国防重大专项  
第一作者:李秉肇(1982 - ),男,硕士,工程师,主要从事熔铸炸药配方及工艺研究。E-mail:lbb500@sina.com

引言

一个或多个组分经加热熔融后,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含能混合物被称为含能低共熔物<sup>[1]</sup>。在安全性和装药工艺上,含能低共熔物比低熔点单质炸药更有优势。

作为呋咱和氧化呋咱类含能材料中的优秀代表,3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)综合性能优于奥克托今(HMX),且与 CL-20 接近,在高能混合炸药、改性双基推进剂、传爆药及爆炸逻辑网络等领域被广泛研究<sup>[2-8]</sup>。但由于 DNTF 具有较高的机械感度<sup>[9]</sup>,熔点(110.0 ℃)已接近熔铸工艺温度的上限,限制了其大规模的应用。从目前已报道的研究结果发现,DNTF 可分别与多种含能材料形成低共熔物。周文静等<sup>[10]</sup>研究发现,DNTF 可与 TNT 形成低共熔物,组分质量比  $m(\text{DNTF}):m(\text{TNT})$  为 37.86:62.14,熔点为 58.0 ℃。刘艳等<sup>[11]</sup>通过建立 DNTF 与 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)二元混合体系的二元相图,得到 DNTF/TNAZ 低共熔物的摩尔比  $n(\text{DNTF}):n(\text{TNAZ})$  为 40.49:59.51 ( $H-X$  法)或 40.47:59.53 ( $T-X$  法),低共熔温度为 78.8 ℃。高杰等<sup>[12]</sup>利用 DSC 研究了 DNTF 与 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)二元混合体系的熔融过程,并测定了混合体系的机械感度;通过建立  $T-X$  相图,获得了 DNTF/DNAN 低共熔物的组分质量比  $m(\text{DNTF}):m(\text{DNAN})$  为 52.30:47.40,低共熔温度为 67.0 ℃。总体上来说,机械感度随混合体系中 DNTF 含量的增加而升高。由于 TNAZ 的撞击感度(44%)偏高且挥发性较大,与 DNTF 形成的低共熔物对安全性的提升作用有限;而 TNT 与 DNAN 的能量偏低,造成低共熔物的能量水平较 DNTF 下降较多。

3,5-二氟-2,4,6-三硝基苯甲醚(DFTNAN)是一种新型的低熔点含能化合物,熔点为 82.0 ~ 83.0 ℃,晶体密度为 1.79 g/cm<sup>3</sup>,最大理论爆速为 7 600 m/s,热分解峰温为 265 ℃,与黑索今(RDX)、HMX、高氯酸铵(AP)和 DNTF 相容性良好。DFTNAN 的撞击感度为 6%,摩擦感度为 8%,特性落高为 52 cm;因此,DFTNAN 具有密度大、爆速高和机械感度相当的特点。如果将 DFTNAN 与 DNTF 混合形成低共熔物,可在降低熔铸工艺温度、提高装药工艺安全性的同时,又能保持较高的能量水平。

低共熔物熔融是一个复杂的物理化学反应过

程,目前还无法准确描述其机理。在热力学上,每个相都有相应的稳定条件,自由能最低的相最稳定。相的稳定条件随着外界条件的改变而改变。通常情况下,当温度升高至固相自由能高于液相自由能时,固相变得不稳定,转变成液相,即发生了熔融相变。陈玲等<sup>[13]</sup>研究了不同气氛、不同加热速率下甲基硝基胍基低共熔物的熔融过程,以及不同的添加剂对该低共熔物熔融过程的影响。但目前尚无有关 DNTF 基含能低共熔物熔融动力学的文献报道。

通过建立 DFTNAN/DNTF 二元体系的固-液相图,确定该低共熔物的组成和熔化温度,测定了低共熔物和熔点为 80.0 ℃的混合物的机械感度、理论爆炸性能和熔融状态下的黏度。开展了 DFTNAN/DNTF 低共熔物的熔融动力学研究,为该二元混合体系在熔铸炸药中的应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料与仪器

DFTNAN 和 DNTF,西安近代化学研究所,纯度均大于 99%。

204HP 型差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司;WL-1 型撞击感度仪和 WM-1 型摩擦感度仪,西安近代化学研究所;NDJ-5S 型旋转黏度仪,上海精密科学仪器有限公司。

1.2 样品制备

实验样品的组成如表 1 所示。将按比例称好的 DFTNAN 和 DNTF 经机械混合后,加热至液化温度 120 ℃以上;自然冷却后,将试样研磨成粉末,用于二元相图的 DSC 分析测试。再根据 DSC 测试结果制备 DFTNAN/DNTF 低共熔物,用于低共熔物的黏度、机械感度和熔融动力学的研究。

1.3 实验条件

DSC 测试:

1)对不同组成的 DFTNAN/DNTF 混合物试样分别进行 DSC 分析测试,升温速率为 10 ℃/min,样品质量为 4 ~ 5 mg,升温范围为 25 ~ 130 ℃。

2)开展 DFTNAN/DNTF 低共熔物的 DSC 分析测试,升温速率分别为 5、10、15、20 ℃/min,温度范围为 25 ~ 130 ℃,样品质量为(5.0 ± 0.1) mg。

3)开展 DFTNAN/DNTF 低共熔物在不同的添加剂(RDX 或 HMX)的影响下的 DSC 分析测试,升温速率为 10 ℃/min,样品质量为(5.0 ± 0.1) mg。

以上 3 组实验中,氮气流速均为 50 mL/min,实验皿为铝制坩埚。

表 1 不同比例的 DFTNAN/DNTF 混合体系 DSC 曲线特征参数

Tab. 1 DSC characteristic parameters of DFTNAN/DNTF mixed system with different proportions

$m(\text{DFTNAN}) : m(\text{DNAN})$	$n(\text{DFTNAN}) : n(\text{DNAN})$	$T_{\text{eu}}/\text{K}$	$T_{\text{l}}/\text{K}$	$\Delta H_{\text{eu}}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_3/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
0 : 100.0	0 : 100.00	381.60	381.60	0	98.01
10.0 : 90.0	17.05 : 88.95	336.54	374.79	13.48	95.37
20.0 : 80.0	21.85 : 78.15	336.59	371.90	25.23	93.48
30.0 : 70.0	32.40 : 67.60	336.74	360.82	39.90	93.59
40.0 : 60.0	42.71 : 57.29	336.82	358.68	57.64	90.66
50.0 : 50.0	52.79 : 47.21	337.85	351.37	66.78	90.17
55.0 : 45.0	57.75 : 42.25	336.94	342.61	78.39	89.50
60.0 : 40.0	62.65 : 37.35	337.87	339.56	83.63	87.67
62.0 : 38.0	64.60 : 35.40	337.17	338.19	85.98	85.98
62.6 : 37.4	65.18 : 34.82	338.01	338.01	86.33	86.33
65.0 : 35.0	67.50 : 32.50	337.31	338.63	82.48	86.06
70.0 : 30.0	72.29 : 27.71	337.37	340.38	69.08	85.12
80.0 : 20.0	81.73 : 18.27	336.98	348.00	49.72	83.96
90.0 : 10.0	90.96 : 9.04	336.93	352.37	22.26	82.84
100.0 : 0	100.00 : 0	355.62	355.62	0	80.65

机械感度测试:分别按照 GJB772A—1997 中的方法 601.1 和方法 602.01,进行撞击感度和摩擦感度实验。

表观黏度测试:分别将低共熔物和熔点为 80 ℃ 的 DFTNAN/DNTF 混合物加热完全熔化后,放入 1# 转子,转子转速为 60 r/min,进行表观黏度测量。

2 结果与讨论

2.1 DFTNAN/DNTF 体系二元相图<sup>[14-15]</sup>

2.1.1 T-X 相图

二元混合体系的组成和液化温度的关系为:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{12}}{R} \left( \frac{1}{T_{01}} - \frac{1}{T_1} \right); \tag{1}$$

或

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_{21}}{R} \left( \frac{1}{T_{02}} - \frac{1}{T_2} \right)。 \tag{2}$$

式中: $x_1$  和  $x_2$  分别表示混合物中组分 1 和组分 2 的摩尔分数,%; $T_{01}$  和  $T_{02}$  分别表示组分 1 和组分 2 的熔点,K; $T_1$  和  $T_2$  分别表示组分 1 和组分 2 的液化温度,等于混合体系液化峰的结束温度减去低共熔物的熔程,K; $\Delta H_{12}$  和  $\Delta H_{21}$  分别表示组分 1 和组分 2 的熔化焓,J/mol; $R$  表示摩尔气体常数。

表 1 中列出了 DFTNAN/DNTF 不同比例混合体系的 DSC 曲线得到的特征参数。其中, $T_{\text{eu}}$  为低共熔峰开始温度,即低共熔温度,单一组分时,也代表

DFTNAN 或 DNTF 的熔点; $T_{\text{l}}$  为按式(1)得到不同组成的混合物完全液化温度; $\Delta H_{\text{eu}}$  和  $\Delta H_3$  分别表示低共熔峰熔化焓和体系总熔化焓。

从表 1 中数据可以发现:DFTNAN/DNTF 混合体系的低共熔温度在 63.39 ~ 64.86 ℃ (336.54 ~ 338.01 K) 范围内波动,平均为 64.01 ℃;随着 DFTNAN 比例的增加,低共熔峰熔化焓  $\Delta H_{\text{eu}}$  呈现出先升高、再降低的变化趋势;当 DFTNAN 与 DNTF 的质量比为 62.6 : 37.4 时,形成了完全的低共熔物,DSC 熔化曲线上只有一个熔化峰,且  $\Delta H_{\text{eu}}$  达到最大。

根据表 1 中的数据得到液化温度  $T_{\text{l}}$  与组分质量分数  $X$  的关系图,即  $T$ - $X$  相图(图 1)。然后,按式(1)或式(2)对  $\ln X$ - $T^{-1}$  进行拟合,得到 DFTNAN 和 DNTF 的  $\ln X$ - $T^{-1}$  关系式为:

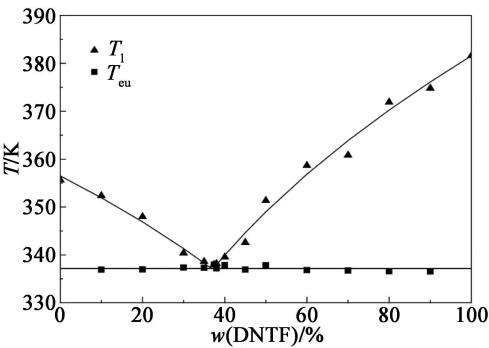


图 1 DFTNAN/DNTF 二元体系的 T-X 相图

Fig. 1 T-X phase diagram of DFTNAN/DNTF binary system

$\ln X_N = 7.305\,2 - 2\,604.3T^{-1}, R = 0.986$ ; (3)

$\ln X_F = 8.039\,3 - 3\,067.8T^{-1}, R = 0.989$ 。(4)

式中: $X_N$ 、 $X_F$  分别为 DFTNAN 或 DNTF 的摩尔分数; $T$  为 DFTNAN 或 DNTF 的液化温度。

图 1 中  $T_1$  的点为实测值,实线为线性拟合后的回归线。由式(3)和式(4)所画直线的交点可得出表 1 中 DFTNAN/DNTF 混合体系的低共熔点,该低共熔点时的 DFTNAN 与 DNTF 的质量比为 62.94 : 37.06,低共熔温度为 63.84 ℃ (336.99 K)。把表 1 中低熔融温度  $T_{eu}$  的平均值 64.01 ℃ (337.16 K) 代入式(3)和式(4),得到低共熔物的  $m$  (DFTNAN) :  $m$  (DNTF) 为 63.21 : 36.79 和 62.77 : 37.23,3 种方式计算得出的低共熔物的组成非常接近,由图 1 中式(3)和式(4)的交点得到的结果更接近平均值,可作为 DFTNAN/DNTF 低共熔物的组成。

2.1.2 H-X 相图

$x_1 \leq x_{01}$  或  $x_2 \geq x_{02}$  时,低共熔物的熔化焓为:

$\Delta H_1 = k_1 \cdot x_1$ 。(5)

$x_1 \geq x_{01}$  或  $x_2 \leq x_{02}$  时,低共熔物的熔化焓为:

$\Delta H_2 = k_2 \cdot x_2$ 。(6)

而总熔化焓  $\Delta H_3$  的关系式为:

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

式中: $x_1$  和  $x_2$  分别是二元体系中组分 1 和组分 2 的摩尔分数; $x_{01}$  和  $x_{02}$  为低共熔物中组分 1 和组分 2 的摩尔分数。

利用不同组成的样品的 DSC 数据建立  $H$ - $X$  相图,代入式(5)和式(6),得出  $k_1$  和  $k_2$ 。设  $\Delta H_1 = \Delta H_2$ 、 $\Delta H_3 = \Delta H_2$  或  $\Delta H_1 = \Delta H_3$  时,可以计算出低共熔物两种组分的摩尔分数  $x_{01}$  和  $x_{02}$ 。

由表 1 中的数据做熔化焓  $\Delta H$  与 DNTF 质量分数的  $H$ - $X$  相图(图 2)。经拟合得到的线性回归方程分别为:

$$\begin{cases} \Delta H_1 = 0.014\,6 + 235.23X_F, R = 0.998; \\ \Delta H_2 = 139.420\,0 - 140.37X_F, R = 0.997; \\ \Delta H_3 = 80.602\,0 + 17.06X_F, R = 0.987. \end{cases}$$
 (8)

图2中,点分别为  $\Delta H_{eu}$  ( $\Delta H_1$ 、 $\Delta H_2$ ) 和  $\Delta H_3$  的实测值;实线为经式(8)线性拟合得到的结果。当

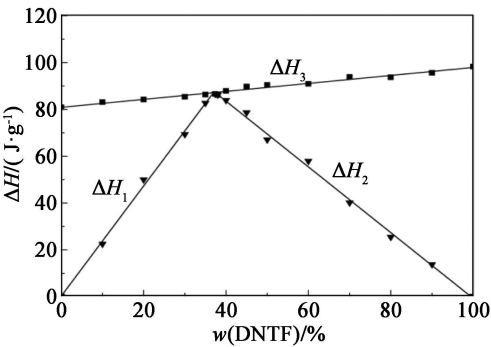


图2 DFTNAN/DNTF 二元体系的  $H$ - $X$  相图

Fig.2  $H$ - $X$  phase diagram of DFTNAN/DNTF binary system

$\Delta H_1 = \Delta H_2$  时,DFTNAN/DNTF 体系的低共熔物的  $m$  (DFTNAN) :  $m$  (DNTF) 为 62.88 : 37.12;  $\Delta H_1 = \Delta H_3$  时,低共熔物的  $m$  (DFTNAN) :  $m$  (DNTF) 为 63.06 : 36.94; 而当  $\Delta H_2 = \Delta H_3$  时,低共熔物的  $m$  (DFTNAN) :  $m$  (DNTF) 则为 62.64 : 37.36。对比  $H$ - $X$  相图和  $T$ - $X$  相图发现,两种方法的结果相差不大,有较好的一致性。在后续研究中制备的低共熔物的组成采用的是  $T$ - $X$  相图法和  $H$ - $X$  相图法计算结果的平均值,此时  $m$  (DFTNAN) :  $m$  (DNTF) = 62.91 : 37.09。

2.2 黏度、机械感度和理论爆炸性能

根据熔铸混合炸药的工艺要求,熔铸载体的熔点应高于 80 ℃。调节 DFTNAN 与 DNTF 的组成,可获得适合熔铸的配方。由式(6)和式(7)计算可得,当 DFTNAN/DNTF 混合体系的  $m$  (DFTNAN) :  $m$  (DNTF) 为 92.84 : 7.16 或 44.89 : 55.11 时,混合物的熔点为 80 ℃。表 2 中列出了 DFTNAN/DNTF 低共熔物和熔点为 80 ℃ 时的混合物固相机械感度和理论爆炸性能,以及熔融状态下的黏度。表 2 中,  $T_m$  为熔点;  $P_i$  为撞击感度;  $P_f$  为摩擦感度;  $\rho$  为理论密度;  $D$  为理论爆速;  $\mu$  为熔融 10 min 后的表观黏度。

由表 2 中可以看出,通过调节 DFTNAN 和 DNTF 的比例,既可达到熔铸工艺要求的工艺温度 ( $\geq 80$  ℃),相较于 DNTF 单质炸药,又能保持较高

表 2 DFTNAN/DNTF 混合体系的机械感度、理论爆炸性能和黏度						
Tab.2 Mechanical sensitivity, theoretical explosion properties and viscosity of DFTNAN/DNTF mixtures						
$m$ (DFTNAN) : $m$ (DNTF)	$T_m$ /K	$P_i$ /%	$P_f$ /%	$\rho$ /(g · cm <sup>-3</sup> )	$D$ /(m · s <sup>-1</sup> )	$\mu$ /(mPa · s)
62.91 : 37.09	336.99	28	24	1.842	7 994	7.4
92.84 : 7.16	353.15	12	16	1.800	7 536	5.8
44.89 : 55.11	353.15	44	36	1.868	8 286	8.6



的能量水平和较低的感受度,从而提高工艺安全性。

### 2.3 添加剂对低共熔物熔融的影响

熔铸混合炸药中的固体颗粒常常会对熔铸载体的熔融和结晶过程产生一定的影响<sup>[13,16-17]</sup>。为了研究不同的添加物对低共熔物熔融过程的影响,在 DFTNAN/DNTF 低共熔物中分别加入了高能炸药 HMX 和 RDX 固体颗粒。如图 3 所示,HMX 或 RDX 的加入使熔融起始温度发生了明显后移,表明高能炸药 HMX 和 RDX 固体颗粒对 DFTNAN/DNTF 低共熔物的熔融具有延迟效果。

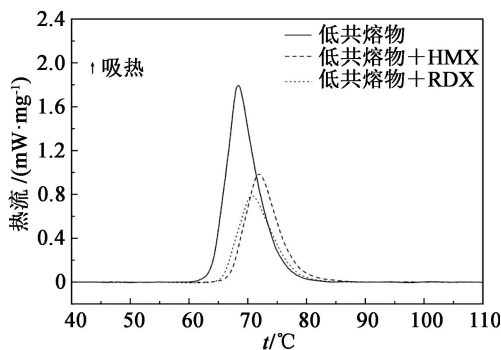


图 3 不同添加剂影响下的 DFTNAN/DNTF 低共熔物的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of DFTNAN/DNTF eutectic containing different additives

### 2.4 升温速率对低共熔物熔融的影响

研究不同的升温速率(5、10、15、20 °C/min)对低共熔物熔化过程的影响。图 4 为不同升温速率下 DFTNAN/DNTF 低共熔物的熔化曲线。从图 4 中可以看出,熔化开始的时间和峰值温度随着升温速率的提高都会出现相应的延后,低共熔温度由 5 °C/min 时的 64.15 °C 延后到 20 °C/min 时的 65.52 °C。

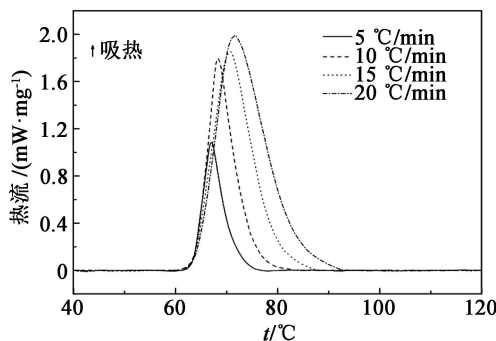


图 4 不同升温速率下 DFTNAN/DNTF 低共熔物的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of DFTNAN/DNTF eutectic with different heating rates

### 2.5 低共熔物的熔融动力学

低共熔物反应进程与反应放热或吸热效应成正

比。反应进程与 DSC 曲线和基线构成的面积成正比时,可利用 DSC 数据建立反应动力学方程<sup>[18-19]</sup>。将图 4 中不同升温速率的 DSC 曲线进行积分处理,可以获得转化率  $\alpha$  与温度  $t$  的关系(图 5)。

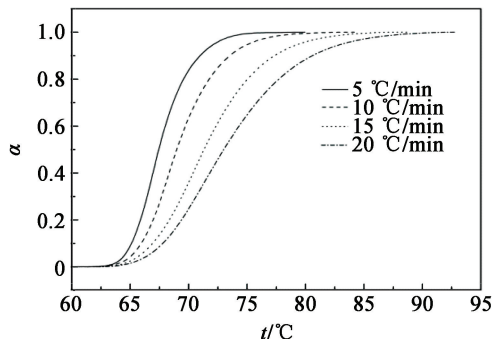


图 5 不同升温速率下 DFTNAN/DNTF 低共熔物的转化率曲线

Fig. 5 Conversion rate curves of DFTNAN/DNTF eutectic with different heating rates

由熔融反应转化率对时间微分,得到熔融反应速率,引入微分形式的熔融反应机理函数  $f(\alpha)$ ,则反应速率可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_0} \cdot \frac{dH}{dt} = k_0 f(\alpha). \quad (9)$$

式中: $H_0$  为反应的总热效应, J/mol;  $k_0$  为反应速率常数。

$k_0$  与温度  $T$  之间的关系可用 Arrhenius 公式

$$k_0 = A e^{\frac{E_a}{RT}}. \quad (10)$$

式中: $A$  为指前因子, s<sup>-1</sup>;  $E_a$  为反应表观活化能, kJ/mol。

熔融反应机理函数  $f(\alpha)$  可表示为反应物浓度的幂函数,即

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n. \quad (11)$$

合并式(9)~式(11),则有

$$\frac{1}{H_0} \cdot \frac{dH}{dt} = A e^{\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n. \quad (12)$$

采用 Šatava 法,引入积分形式动力学机理函数:

$$G(\alpha) = k_0 t. \quad (13)$$

它与微分形式的动力学机理函数的关系为:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha f(\alpha)^{-1} d\alpha. \quad (14)$$

分别利用 Šatava-Šesták、Coats-Redfern 和通用积分法<sup>[20]</sup>,对不同升温速率时的 DFTNAN/DNTF 低共熔物熔融过程的 DSC 曲线结合不同  $n$  值( $n = 0$ 、 $1/2$ 、 $2/3$ 、 $1$ 、 $2$ )的机理函数进行拟合,可求得最概然机理函数和动力学参数  $E_a$  和  $A$ 。

Šatava-Šesták 方程

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

表 3 DFTNAN/DNTF 低共熔物的熔融动力学参数  
Tab. 3 Melting kinetic parameters of melting reaction of DFTNAN/DNTF eutectic

方程	$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	$E_{\text{a}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg A$	$r$	$Q$
Šatava-Šesták	5	33.25	2.84	0.994	0.001 2
	10	33.02	2.81	0.994	0.001 2
	15	32.76	2.79	0.993	0.001 1
	20	32.59	2.77	0.996	0.000 8
Coats-Redfern	5	33.41	2.86	0.991	0.009 8
	10	33.16	2.83	0.990	0.009 2
	15	32.72	2.79	0.988	0.015 0
	20	32.53	2.76	0.993	0.007 4
General Integral	5	33.38	2.85	0.994	0.005 2
	10	33.10	2.81	0.993	0.004 9
	15	32.86	2.78	0.993	0.005 8
	20	32.67	2.77	0.995	0.003 1
平均值		32.95	2.81		

Coats-Redfern 方程

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E_{\text{a}}} - \frac{E_{\text{a}}}{RT}; \tag{16}$$

通用积分方程

$$\ln \frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E_{\text{a}}} \left( 1 - \frac{2RT}{E_{\text{a}}} \right) \right] - \frac{E_{\text{a}}}{RT} \tag{17}$$

式中:  $R$  为气体常数,  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $\beta$  为反应速率,  $\text{℃}/\text{min}$ 。

经线性拟合得出, DFTNAN/DNTF 低共熔物熔融过程可以由 2/3 级反应动力学方程来描述, 即最概然机理函数为  $f(\alpha) = (1-\alpha)^{2/3}$ 。表 3 中分别为通过 3 种方法计算出的不同升温速率下的动力学参数  $E_{\text{a}}$  和  $A$  线性相关系数  $r$ , 标准均方差  $Q$ 。

从表 3 可以看出, 升温速率由  $5 \text{℃}/\text{min}$  到  $20 \text{℃}/\text{min}$ ,  $E_{\text{a}}$  和  $A$  变化均较小, 说明升温速率对 DFTNAN/DNTF 低共熔物的熔融动力学参数  $E_{\text{a}}$  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 0.98 以上, 标准均方差  $Q$  均小于 0.02, 3 种方法的计算结果非常接近。

3 结论

- 1) 测定了 DFTNAN/DNTF 二元混合体系熔融过程的 DSC 特征量数据, 并建立了  $T$ - $X$  相图和  $H$ - $X$  相图。
- 2) 由  $T$ - $X$  和  $H$ - $X$  相图计算得到的 DFTNAN/DNTF 低共熔物的组成  $m(\text{DFTNAN}) : m(\text{DNTF})$  分别为 62.94 : 37.06 和 62.88 : 37.12, 两种方法得出的结果具有较好的一致性。
- 3) 通过调节 DFTNAN 和 DNTF 的比例, 使 DFT-

NAN/DNTF 混合体系既可达到熔铸工艺要求的工艺温度 ( $\geq 80 \text{℃}$ ), 又能保持较高的能量水平和较低的感受度。

4) 熔融过程中, 随着升温速率的提高, 低共熔物的熔融反应逐渐后移; 同时, 低共熔物的熔点亦随 HMX 或 RDX 的加入而延后。

5) 经 Šatava-Šesták、Coats-Redfern 和通用积分法计算线性拟合得到的低共熔物熔融过程的最概然机理函数为  $f(\alpha) = (1-\alpha)^{2/3}$ , 动力学参数  $E_{\text{a}}$  和  $\lg A$  的平均值为  $32.95 \text{ kJ}/\text{mol}$  和 2.81, 且 3 种方法的计算结果非常接近。

参 考 文 献

[1] 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 L, SHU Y J, XU R J, et al. Review on energetic eutectic[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(1): 108-115.

[2] 王亲会. 熔铸混合炸药用载体炸药评述[J]. 火炸药学报, 2011, 34(5): 25-28, 42.  
WANG Q H. Overview of carrier explosive for melt-cast composite explosive[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2011, 34(5): 25-28, 42.

[3] KAZAKOV A I, DASHKO D V, NABATOVA A V, et al. Thermochemical and energy characteristics of DNTF and DNFF[J]. Combustion Explosion, and Shock Waves, 2018, 54(2): 147-157.

[4] 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, 40.

- REN X N, WANG J N, YIN C M, et al. Thermal decomposition characteristics of a novel high energy density material DNTF [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(2): 33-36, 40.
- [5] 赵凤起, 陈沛, 罗阳, 等. 含 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 的改性双基推进剂 [J]. 推进技术, 2004, 25(6): 570-572, 576.
- ZHAO F Q, CHEN P, LUO Y, et al. Study on the composite modified double base propellant containing 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. Journal of Propulsion Technology, 2004, 25(6): 570-572, 576.
- [6] DUDDU R, HOARE J, SANCHEZ P, et al. Synthesis of nitro, dinitro, and polynitroalkylamino derivatives of trifurazanoxide [J]. Journal of Heterocyclic Chemistry, 2017, 54(6): 3087-3092.
- [7] LI X, WANG B L, LIN Q H, et al. Compatibility study of DNTF with some insensitive energetic materials and inert materials [J]. Journal of Energetic Materials, 2016, 34(4): 409-415.
- [8] 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 J, WANG B C, SANG J F, et al. Experimental research on the properties of CMDB propellant containing DNTF [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2015, 38(4): 76-79.
- [9] 王浩, 王亲会, 黄文斌, 等. DNAN 降低 DNTF 冲击波感度研究 [J]. 含能材料, 2010, 18(4): 435-438.
- WANG H, WANG Q H, HUANG W B, et al. Shock sensitivity of DNTF reduced by using DNAN [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(4): 435-438.
- [10] 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 W J, ZHANG G, LIU Z R. Kinetics of non-isothermal crystallizations of DNTF, TNT and TNDF-TNT eutectic system crystallization in RDX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(3): 267-271.
- [11] 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, 12(增刊): 227-230.
- LIU Y, LIU Z R, YIN C M. The phase diagram and eutectic of binary system for 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) with some energetic materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004, 12 (Suppl.): 227-230.
- [12] 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 J, WANG H, LUO Y M, et al. Study on binary phase diagram of DNAN/DNTF mixed system and its mechanical sensitivity [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2020, 43(2): 213-218, 224.
- [13] 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 L, XU R J, XU T, et al. Melting kinetics of eutectic based on methyl-nitroguanidine [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(6): 781-785.
- [14] 任晓宁, 衡淑云, 邵颖惠, 等. DNTF/PETN 体系的二元相图及低共熔物 [J]. 含能材料, 2009, 17(4): 455-458.
- REN X N, HENG S Y, SHAO Y H, et al. The binary phase diagram and eutectic system for DNTF/PETN [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(4): 455-458.
- [15] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 388-394.
- LIU Z R. Thermal analyses for energetic materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 388-394.
- [16] 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 W J, QIN G M, ZHANG G, et al. Non-isothermal crystallization of DNTF: I. crystallization kinetics in HMX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(6): 629-632.
- [17] 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): 16-18, 22.
- ZHOU W J, LIU Z R, ZHANG G, et al. Behavior of non-isothermal crystallization of DNTF (II): crystallization kinetics in RDX [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(1): 16-18, 22.
- [18] 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 X. Study on co-combustion kinetics and ash fusion kinetics of biomass with bituminous coal [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012.
- [19] 王雷. 城市垃圾焚烧飞灰熔融处理实验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- WANG L. Experimental study on the melting of municipal solid waste incineration fly ash [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003.
- [20] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008: 151-155.