

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.01.002

# 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的制备与性能表征\*

朱俊伍<sup>①</sup> 刘玉存<sup>①</sup> 何 婧<sup>②</sup> 荆苏明<sup>①</sup> 郝晓瑞<sup>①</sup> 王林剑<sup>①</sup> 祁志斌<sup>①</sup> 何金选<sup>③</sup>

①中北大学环境与安全工程学院(山西太原,030051)

②武汉职业技术学院计算机学院(湖北武汉,430074)

③湖北航天化学技术研究所航天化学动力技术重点实验室(湖北襄阳,441003)

[摘 要] 为降低高能炸药季戊四醇四硝酸酯(PETN)的感度,使用钝感高能炸药 1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI)与 PETN 制备了 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系。通过差示扫描量热法(DSC)研究了不同组分比例的 2,4-MDNI/PETN 的熔融液化过程,建立了 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系的  $T-x$  相图,并得到低共熔物组成。研究了不同升温速率下 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的分解过程,并计算了其热分解反应动力学参数。通过体积收缩率、凝固表面微观形貌等研究了 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的凝固性能。测试了 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的机械感度,并计算了 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的爆轰参数。结果表明:2,4-MDNI/PETN 低共熔物中 2,4-MDNI 与 PETN 的摩尔比为 71 : 29,平均熔融温度 116.9 ℃,平均热分解反应温度 207.5 ℃,热分解反应活化能 167.05 kJ/mol,体积收缩率 14.4%,撞击感度 32%,摩擦感度 0,生成焓 -37.1 kJ/mol,理论密度 1.732 g/cm<sup>3</sup>,计算爆速 8 031 m/s,爆压 27.89 GPa。表明 2,4-MDNI 的加入可以显著降低 PETN 的感度,同时保持其较高的能量水平。

[关键词] 含能低共熔物;2,4-MDNI;PETN;热分析;性能分析

[分类号] TJ55;TQ56;O64

## Preparation and Characterization of 2, 4-MDNI/PETN Eutectic

ZHU Junwu<sup>①</sup>, LIU Yucun<sup>①</sup>, HE Jing<sup>②</sup>, JING Suming<sup>①</sup>, HAO Xiaorui<sup>①</sup>, WANG Linjian<sup>①</sup>, QI Zhibin<sup>①</sup>, HE Jinxuan<sup>③</sup>

① School of Environmental and Safety Engineering, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

② School of Computer, Wuhan Polytechnic (Hubei Wuhan, 430074)

③Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology (Hubei Xiangyang, 441003)

[ABSTRACT] In order to reduce the sensitivity of pentaerythritol tetranitrate (PETN), a binary mixed system of 2, 4-MDNI/PETN was prepared with 1-methyl-2, 4-dinitrimidazole (2, 4-MDNI). Melting process of 2, 4-MDNI/PETN with different proportions was studied by DSC.  $T-x$  phase diagram of 2, 4-MDNI/PETN binary mixture system was established and the eutectic composition was obtained. Decomposition process of 2, 4-MDNI/PETN eutectic at different heating rates was studied, and the kinetic parameters of thermal decomposition were calculated. Solidification properties of 2, 4-MDNI/PETN eutectic were studied by volume shrinkage and solidification surface morphology. Mechanical sensitivities of 2, 4-MDNI, PETN, and 2, 4-MDNI/PETN eutectic were measured, and the detonation parameters of 2, 4-MDNI/PETN eutectic were calculated. Results show that  $n(2, 4-MDNI) : n(PETN)$  is 71 : 29, and the average melting temperature is 116.9 ℃. The average thermal decomposition reaction temperature is 207.5 ℃, and the activation energy of thermal decomposition reaction is 167.05 kJ/mol. Volume shrinkage is 14.4%, impact sensitivity is 32%, and friction sensitivity is 0. Enthalpy of formation is -37.1 kJ/mol, theoretical density is 1.732 g/cm<sup>3</sup>, calculated detonation velocity is 8 031 m/s, and detonation pressure is 27.89 GPa. In a word, the addition of 2, 4-MDNI can significantly reduce the sensitivity of PETN, and maintain a high energy level.

[KEYWORDS] energetic eutectic; 2, 4-MDNI; PETN; thermal analysis; performance analysis

\* 收稿日期:2021-09-06  
基金项目:NSFC21875061  
第一作者:朱俊伍(1997 - ),男,硕士研究生,主要从事含能材料的应用研究。E-mail:junwuzhu@126.com  
通信作者:刘玉存(1961 - ),男,教授,博导,主要从事含能化合物研究。E-mail:lyc2ct@vip.sina.com

## 引言

季戊四醇四硝酸酯(PETN, 太安)是用途最广的硝酸酯炸药,具有氧平衡佳、燃烧及爆轰性能好等优点。PETN 晶体密度  $1.778 \text{ g/cm}^3$ , 熔点  $142.9^\circ\text{C}$ , 不吸湿,不挥发;装药密度  $1.77 \text{ g/cm}^3$  时,爆速可达  $8.6 \text{ km/s}$ ,爆压  $34 \text{ GPa}$ ,是最为猛烈的炸药之一<sup>[1]</sup>。但其感度较高,目前已很少作为军用炸药,主要与其他含能组分混合用于起爆、传爆等用途。高能钝感炸药 1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI)熔点  $144^\circ\text{C}$ ,密度  $1.694 \text{ g/cm}^3$ ,热分解温度  $360^\circ\text{C}$ <sup>[2]</sup>,爆速  $7.87 \text{ km/s}$ ,爆压  $28 \text{ GPa}$ ;分子结构共面性好,堆积紧密,最弱键( $\text{C}_2-\text{NO}_2$ )的键能为  $282.13 \text{ kJ/mol}$ <sup>[3]</sup>,具有良好的热稳定性以及较低的机械感度<sup>[4]</sup>。

将敏感炸药与钝感炸药混合制备含能低共熔物是降低敏感炸药感度的有效途径之一。Song 等<sup>[5]</sup>制备了 1-甲基-2,3,4-三硝基吡唑(MTNP)/1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)二元混合体系,得到 MTNP/TNAZ 低共熔物的熔点为  $72.58^\circ\text{C}$ 。寇勇等<sup>[6]</sup>制备了 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)和 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的低共熔物,有效降低了 TNAZ 的撞击感度和摩擦感度。刘晨丽等<sup>[7]</sup>绘制了 DNAN/PETN 体系二元相图并得到低共熔物组成,发现混合体系的撞击感度和摩擦感度随 DNAN 含量的升高而降低。

与常用的含能低共熔组分熔铸炸药载体相比,2,4-MDNI 有更高的熔点、更低的感度和更优异的爆轰性能,与高能组分制备成低共熔物后,可同时实现降低感度、改善熔点、保持优异爆轰性能等目的,使混合炸药配方更具实用价值<sup>[8]</sup>。本文中,使用不同比例的 2,4-MDNI 与 PETN 制备二元混合体系,通过 DSC 分析熔融过程,绘制 2,4-MDNI/PETN 二元相图,进而得到低共熔物组成<sup>[9]</sup>;制备 2,4-MDNI/PETN 低共熔物,并进行热分解动力学、凝固性能、XRD、感度及爆轰性能等表征分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

原料:2,4-MDNI,纯度 98.45%,自制;PETN,纯度  $\geq 99\%$ ,甘肃银光化学工业集团有限公司。

仪器:HCT-1 型热分析仪,北京恒久科技有限公司;LGD-120A 型全自动电子密度计,昆山鹭工精密仪器有限公司;EM-30PLUS 型扫描电子显微镜,库

塞姆中国/北京天耀科技有限公司;DX-2700 型粉末 X 射线衍射仪,丹东浩元仪器有限公司。

### 1.2 样品制备

2,4-MDNI/PETN 二元混合体系:分别按 1:9、2:8、...、9:1 的质量比称取一定质量的 2,4-MDNI 和 PETN,倒入小玻璃瓶,置于恒温油浴锅中油浴加热。待固体全部融化后,在强搅拌条件下使其冷却固化,最后使用玛瑙研钵将混合物研磨成粉末。

2,4-MDNI/PETN 低共熔物:根据 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系  $T-x$ (温度-摩尔分数)相图得到低共熔物组成,按相应比例称取一定质量的 2,4-MDNI 和 PETN 原料。制备方法同上。

### 1.3 测试条件

#### 1.3.1 DSC 分析

1)2,4-MDNI/PETN 二元混合体系熔融过程:升温速率  $10 \text{ K/min}$ ,温度区间  $30 \sim 400^\circ\text{C}$ ,样品质量  $3 \sim 4 \text{ mg}$ ,氮气气氛( $30 \text{ mL/min}$ ),密闭铝坩埚。

2)2,4-MDNI/PETN 低共熔物热分析:升温速率分别为 5、10、15、20  $\text{K/min}$ ,其他测试条件同 1)。

#### 1.3.2 凝固性能测试

1)称取一定质量的 2,4-MDNI/PETN 低共熔物油浴加热至熔融后,转移至预热的量筒中,读取液体体积;

2)将 2,4-MDNI/PETN 低共熔物熔融液注入模具中自然凝固成型,使用自动电子密度计测量其密度,参考 GJB772A—1997 方法 401.2,浸液为含 0.01%(质量分数)润湿剂的蒸馏水溶液;

3)使用扫描电子显微镜观测自然成型药柱的凝固表面微观形貌。

#### 1.3.3 XRD 分析

分别对 2,4-MDNI、PETN 原料及其低共熔物做 X 射线粉末衍射分析,角度范围  $5^\circ \sim 50^\circ$ ,测试速率  $6^\circ/\text{min}$ 。

#### 1.3.4 感度测试

按照 GJB772A—1997 方法,分别使用 WL-1 型撞击感度仪和 WM-1 型摩擦感度仪测试 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的撞击感度和摩擦感度。撞击感度测试使用 5 kg 落锤,落高 25 cm,药量 50 mg;摩擦感度测试压力 3.92 MPa,摆角  $90^\circ$ ,药量 20 mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系 $T-x$ 相图

不同组分比例的 2,4-MDNI/PETN 二元混合体

系的熔融过程 DSC 曲线见图 1。图 1 中,样品 1<sup>#</sup> ~ 11<sup>#</sup>的组成见表 1。

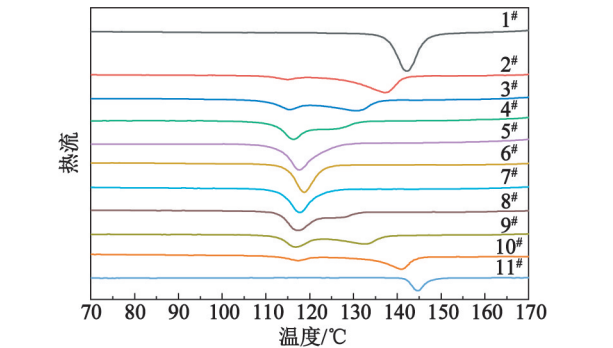


图 1 不同组分摩尔比下 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系  
熔融过程 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of melting process of 2,4-MDNI/PETN  
binary mixed system with different molar ratios of components

表 1 不同比例 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系  
熔融过程 DSC 特征数据

Tab. 1 DSC characteristic data of melting process of  
2,4-MDNI/PETN binary mixtures with different ratios

序 号	$m(2,4\text{-MDNI}) : n(2,4\text{-MDNI}) :$ $m(\text{PETN}) \quad n(\text{PETN})$	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$T_l/^\circ\text{C}$
1 <sup>#</sup>	0 : 10      0 : 100	142.2		
2 <sup>#</sup>	1 : 9      17 : 83	110.7	115.0	132.3
3 <sup>#</sup>	2 : 8      31 : 69	110.4	115.4	126.3
4 <sup>#</sup>	3 : 7      44 : 56	111.8	116.3	122.7
5 <sup>#</sup>	4 : 6      55 : 45	113.0	117.7	115.0
6 <sup>#</sup>	5 : 5      65 : 35	114.6	118.8	114.6
7 <sup>#</sup>	6 : 4      73 : 27	113.4	117.7	113.8
8 <sup>#</sup>	7 : 3      81 : 19	113.0	117.3	122.3
9 <sup>#</sup>	8 : 2      88 : 12	112.5	116.9	128.4
10 <sup>#</sup>	9 : 1      94 : 6	112.6	117.6	135.7
11 <sup>#</sup>	10 : 0      100 : 0	144.8		

从图 1 可以看出,二元混合体系的 DSC 曲线有两个吸热峰:第一个吸热峰为低共熔物的熔融峰;第二个为剩余组分的液化峰。2,4-MDNI/PETN 二元混合体系的初熔温度在 110 ℃ 左右,其液化温度随混合物中 2,4-MDNI 含量的增加有先降低后升高的趋势,2,4-MDNI 和 PETN 摩尔比为 65 : 35 和 73 : 27 时,熔融峰和液化峰合并,说明两者在该比例附近形成了低共熔物。

根据 DSC 测量熔点的定义,纯物质熔融的相变温度是熔融吸热峰前沿斜率最大切线与基线交点横坐标对应的温度  $T_0$ ,而完全熔融温度  $T_e$  与  $T_0$  之间存在温度差,此温差即为熔程。完全液化温度  $T_l$  需

要以熔程作为校正量<sup>[10]</sup>。即

$$T_l = T_e' - (T_e - T_0)。(1)$$

式中:  $T_e'$  为混合体系 DSC 曲线液化峰的结束温度,℃。

由式(1)得出 DSC 特征数据,见表 1。可以看出,不同组分比例的 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系初熔温度在 110.4 ~ 114.6 ℃ 之间,平均初熔温度 112.44 ℃,平均熔融温度 116.97 ℃。

根据表 1 中数据,作混合体系初熔温度  $T_0$ 、液化温度  $T_l$  与二元混合体系中 2,4-MDNI 摩尔分数  $x$  的关系曲线,即得到 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系的  $T$ - $x$  相图,如图 2。图 2 中,点为实测值,实线为点的拟合曲线。两条液化温度拟合曲线与初熔温度拟合曲线相交于一点,对应的 2,4-MDNI 与 PETN 的摩尔比为 71 : 29。

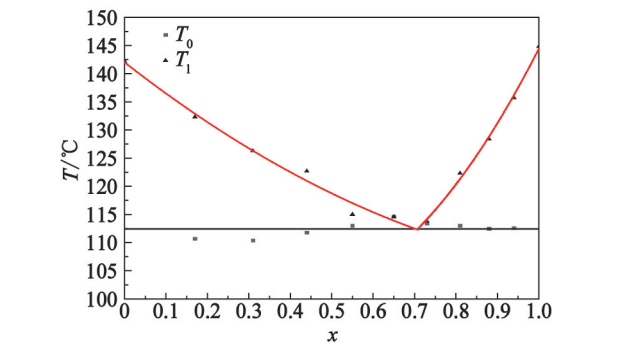


图 2 2,4-MDNI/PETN 二元混合体系的  $T$ - $x$  相图  
Fig. 2  $T$ - $x$  phase diagram of 2,4-MDNI/PETN binary  
mixed system

## 2.2 热分解动力学分析

根据图 2,按 2,4-MDNI 与 PETN 摩尔比 71 : 29 制备 2,4-MDNI/PETN 低共熔物。图 3 为不同升温速率下 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物热分解过程的 DSC 变化曲线。从图 3 可以看出,随着升温速率的加快,3 种物质的分解峰开始和峰值出现的时间都会延迟,这是由于升温速率提高,试样内部温度分布不均匀,出现过热现象而导致<sup>[11]</sup>。由图 3 还可知,2,4-MDNI 和 PETN 的平均热分解温度分别为 369.0、206.7 ℃;2,4-MDNI/PETN 低共熔物的平均热分解温度为 207.5 ℃,比 PETN 稍有提高。

结合热分解过程 DSC 曲线的数据,分别使用 Flynn- Wall-Ozawa (F-W-O) 法<sup>[12]</sup>、Doyle 法<sup>[13]</sup> 和 Kissinger 法<sup>[14]</sup> 计算 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的热分解反应活化能  $E_a$  和指前因子  $A$ 。得到活化能  $E_a$  和指前因子  $A$  后,可求解出热分解过程的活化焓  $\Delta H^\ddagger$ 、活化熵  $\Delta S^\ddagger$ 、活化吉布斯自由能  $\Delta G^\ddagger$ <sup>[15]</sup>。



计算得到的 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的热分解反应动力学参数如表 2 所示,可以看出,3 种计算方法得到的结果相近,2,4-MDNI、PETN、2,4-MDNI/PETN 低共熔物的平均热分解反应活化能  $E_a$  分别为 145.92、154.13、167.05 kJ/mol。

2.3 凝固性能分析

凝固性能是熔铸炸药的重要质量指标之一。将 2,4-MDNI/PETN 熔融后自然冷却凝固,测定其凝固性能。2,4-MDNI/PETN 低共熔物的体积收缩率为 14.4%,自然凝固成型密度为 1.655 g/cm<sup>3</sup>,占其理论密度的 95.5%。TNT 的体积收缩率为 12.4%,自然凝固成型密度为理论密度的 95.7%。二者比较说明,2,4-MDNI/PETN 低共熔物的自然成型质量比

TNT 略低。

使用扫描电子显微镜 (SEM) 分别观察 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的自然凝固表面,3 种样品的 SEM 照片如图 4。从图 4(a) 中可以看出:2,4-MDNI 表面呈现不规则的褶皱状;对局部细节放大可以发现,褶皱表面光滑平整,无孔洞、缝隙等明显疵病。图 4(b) 可以看出:PETN 冷却凝固表面为立方柱状结晶,呈现明显回纹结构;晶体与晶体之间存在着明显的缝隙和孔洞,边缘尖锐,局部存在锯齿状结构。晶体表面尖锐的棱角和大量存在的孔洞、缝隙等缺陷,使得 PETN 在受到外界刺激时更容易产生更多的热点,从而使得其感度较高。图 4(c) 可以看出:2,4-MDNI/PETN 共熔物的凝固表面特征与 PETN 和 2,4-MDNI 明显不同;其

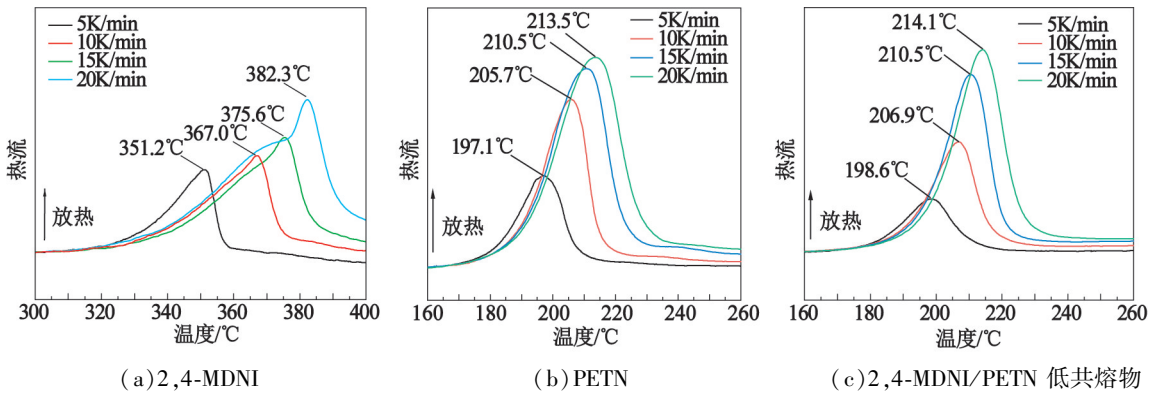


图 3 不同升温速率下 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物分解过程的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of decomposition process of 2,4-MDNI, PETN and 2,4-MDNI/PETN eutectic at different heating rates

表 2 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的热分解动力学参数

Tab. 2 Thermal decomposition kinetic parameters of 2,4-MDNI, PETN and 2,4-MDNI/PETN eutectic

样品	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$A / \text{s}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ddagger / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	F-W-O 法	Doyle 法	Kissinger 法				
2,4-MDNI	144.45	151.96	141.34	$1.49 \times 10^{11}$	169.85	140.58	-45.58
PETN	151.53	159.41	151.46	$2.76 \times 10^{16}$	122.53	150.14	57.54
2,4-MDNI/PETN 低共熔物	164.02	172.55	164.58	$7.44 \times 10^{17}$	122.23	163.05	85.94

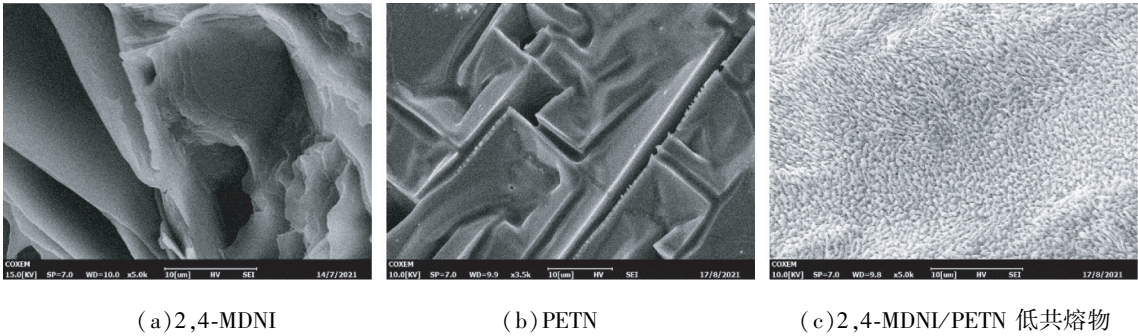


图 4 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的电镜照片

Fig. 4 SEM photos of 2,4-MDNI, PETN and 2,4-MDNI/PETN eutectic

表面均匀分布着亚微米尺寸类球形晶体,无尖锐棱角和明显缺陷,有利于感度的降低。

2.4 XRD 分析

对 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物进行 X 射线粉末衍射 (XRD) 测试,图 5 为三者的衍射图谱。

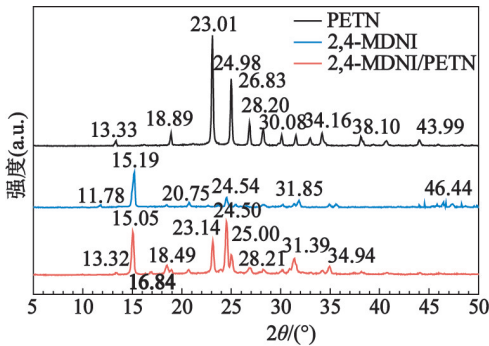


图 5 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of 2, 4-MDNI, PETN and 2, 4-MDNI/PETN eutectic

由图 5 可以看出: PETN 在  $2\theta$  等于  $13.33^\circ$ 、 $18.89^\circ$ 、 $23.01^\circ$ 、 $24.98^\circ$ 、 $26.83^\circ$ 、 $28.20^\circ$ 、 $30.08^\circ$ 、 $34.16^\circ$ 、 $38.10^\circ$  等处有明显的衍射峰; 2,4-MDNI 在  $15.19^\circ$ 、 $20.75^\circ$ 、 $24.54^\circ$ 、 $31.85^\circ$ 、 $46.44^\circ$  等处有明显的衍射峰; 2,4-MDNI/PETN 低共熔物在  $15.05^\circ$ 、 $18.49^\circ$ 、 $23.14^\circ$ 、 $24.50^\circ$ 、 $25.00^\circ$ 、 $28.21^\circ$ 、 $31.39^\circ$ 、 $34.94^\circ$  等处有明显衍射峰。PETN 在  $23.01^\circ$ 、 $24.98^\circ$  等处的显著衍射峰以及 2,4-MDNI 在  $15.19^\circ$  和  $24.54^\circ$  等处的显著衍射峰在低共熔物衍射图谱中产生偏移。此外, 2,4-MDNI/DNTF 低共熔物在  $2\theta$  等于  $16.84^\circ$  处产生了一个新衍射峰; 而出现在 2,4-MDNI 衍射图谱  $2\theta$  等于  $46.44^\circ$  附近的系列衍射峰消失。说明 2,4-MDNI 与 PETN 形成低共熔物后, 产生了一定的分子间相互作用, 导致衍射图谱发生改变。

2.5 感度与爆轰性能分析

2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物

表 4 2,4-MDNI、PETN 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物与常见熔铸载体的性能参数

Tab.4 Performance parameters of 2, 4-MDNI, PETN, 2,4-MDNI/PETN eutectic and common casting supports						
样品	$\Delta H_f / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$D / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$p_{ej} / \text{GPa}$
PETN <sup>[1]</sup>	-550.00	1.778	141.0	206.7	8 600	35.00
2,4-MDNI <sup>[2]</sup>	173.50	1.694	144.0	369.0	7 866	28.00
2,4-MDN/PETN 低共熔物	-37.10	1.732	116.9	207.5	8 031	27.89
TNT <sup>[1]</sup>	-55.50	1.640	80.8	266.5	6 940	19.00
DNAN <sup>[9]</sup>	-184.00	1.540	94.6	351.7	5 974	9.50
MTNP <sup>[16]</sup>	4.53	1.810	91.5	248.0	8 650	33.70

的撞击感度  $P_i$  和摩擦感度  $P_f$  测试结果见表 3。从表 3 中可以看出: PETN 的撞击感度和摩擦感度均为 100%, 感度较高; 2,4-MDNI 的撞击感度和摩擦感度均为 0, 具有良好的钝感特性; 2,4-MDNI 与 PETN 混合制备成低共熔物后, 撞击感度为 32%, 摩擦感度为 0。相比较于原料 PETN, 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的撞击和摩擦感度均有明显降低, 说明 2,4-MDNI 对 PETN 有显著的降感作用。

表 3 2,4-MDNI、PETN 及 2, 4-MDNI/PETN 低共熔物的感度

Tab.3 Sensitivity of 2,4-MDNI, PETN and 2, 4-MDNI/PETN eutectic		
样品	$P_i$	$P_f$
2,4-MDNI	0	0
PETN	100	100
2,4-MDNI/PETN 低共熔物	32	0

分别使用 Gaussian 09、GEXPLO-5 软件计算 PETN、2,4-MDNI 及 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的爆轰参数。计算结果与常见熔铸炸药载体的爆轰性能比较见表 4。表 4 中,  $\Delta H_f$  为生成焓;  $\rho$  为理论密度;  $T_m$  为熔融温度;  $T_d$  为热分解温度;  $D$  为爆速;  $p_{ej}$  为爆压。与目前常用熔铸炸药载体相比, 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的密度、能量水平等方面都处于较高水平, 可进一步拓展 PETN 的应用领域。

3 结论

- 1) 根据二元混合体系  $T-x$  相图, 得到 2,4-MDNI/PETN 低共熔物中 2,4-MDNI 与 PETN 的摩尔比为 71 : 29。2,4-MDNI/PETN 低共熔物平均熔融温度  $116.9^\circ\text{C}$ , 平均热分解温度  $207.5^\circ\text{C}$ 。
- 2) 通过 Flynn-Wall-Ozawa 法、Doyle 法和 Kissinger 法, 计算得到 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的热分解反应活化能  $E_a$  为  $167.05\text{ kJ/mol}$ 、指前因子  $A$  为

$7.44 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ 、活化焓  $\Delta H^\ddagger$  为 163.05 kJ/mol、活化吉布斯自由能  $\Delta G^\ddagger$  为 122.23 kJ/mol、活化熵  $\Delta S^\ddagger$  为 85.94 J/(mol · K)。

3) 2,4-MDNI/PETN 低共熔物的体积收缩率为 14.4%, 凝固表面微观形貌比 PETN 明显改善; 机械感度明显降低, 撞击感度 32%, 摩擦感度 0; 爆速 8 031 m/s, 爆压 27.89 GPa。2,4-MDNI/PETN 低共熔物具有较低感度和较高的能量水平。

## 参 考 文 献

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014.  
OU Y X. Explosive[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014.
- [2] 杨威, 王伯周, 姬月萍, 等. 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)的热分解动力学及机理研究[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 176-179.  
YANG W, WANG B Z, JI Y P, et al. Thermal decomposition kinetics and mechanism of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(2): 176-179.
- [3] YU Z, BERNSTEIN E R. On the decomposition mechanisms of new imidazole-based energetic materials[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(8): 1756-1764.
- [4] 张晓玉, 池钰, 黄明, 等. 1-甲基-2,4-二硝基咪唑的晶体结构与热力学性质[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 685-689.  
ZHANG X Y, CHI Y, HUANG M, et al. Crystal structure and thermodynamic properties of 1-methyl-2,4-dinitroimidazole[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(6): 685-689.
- [5] SONG X L, KOU Y, WANG Y, et al. Preparation and properties of lowest eutectic mixture MTNP/TNAZ[J]. Journal of Energetic Materials, 2020. DOI: 10.1080/07370652.2020.1840666.
- [6] 寇勇, 宋小兰, 刘丽霞, 等. DNAN/TNAZ 最低共熔物的制备及性能[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 531-536.  
KOU Y, SONG X L, LIU L X, et al. Preparation and properties of DNAN/TNAZ lowest eutectic mixture[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(5): 531-536.
- [7] 刘晨丽, 宋小兰, 黄浩, 等. DNAN/PETN 体系二元相图及低共熔物[J]. 装甲兵工程学院学报, 2019, 33(2): 85-89.  
LIU C L, SONG X L, HUANG H, et al. Binary phase diagram and eutectic system for DNAN/PETN[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2019, 33(2): 85-89.
- [8] 陈方, 刘玉存, 王毅, 等. 熔铸载体炸药的研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(11): 1109-1119.  
CHEN F, LIU Y C, WANG Y, et al. Review on melt-cast carrier explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(11): 1109-1119.
- [9] 李秉擘, 罗一鸣, 王红星, 等. DFTNAN/DNTF 二元相图及低共熔物熔融动力学研究[J]. 爆破器材, 2021, 50(5): 14-20.  
LI B B, LUO Y M, WANG H X, et al. Binary phase diagrams and eutectic melting kinetics of DFTNAN/DNTF[J]. Explosive Materials, 2021, 50(5): 14-20.
- [10] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.  
LIU Z R. Thermal analysis of energetic materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [11] 李秉擘, 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 B B, LUO Y M, LEI W, et al. Binary phase diagram and melting kinetics of DNP/DNTF eutectic[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2021, 29(4): 308-314.
- [12] MOHAMED M A, ATTY S A, BANKS C E. Thermal decomposition kinetics of the antiparkinson drug “entacapone” under isothermal and non-isothermal conditions[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 130(2): 2359-2367.
- [13] SHEN C S, ZHOU C R. Investigation of the thermal decomposition kinetics of bezafibrate[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 126(2): 959-967.
- [14] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [15] 杨雷, 刘玉存, 荆苏明. 2,4,6-三硝基-3,5-二氟苯酚热分解动力学[J]. 含能材料, 2020, 28(7): 690-694.  
YANG L, LIU Y C, JING S M. Kinetics of thermal decomposition of 2,4,6-trinitro-3,5-difluorophenol[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(7): 690-694.
- [16] RAVI P, GORE G M, SIKDER A K, et al. Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole[J]. Thermochimica Acta, 2012, 528: 53-57.