

HMX 与低熔点含能材料混合物的热安定性研究

黄可奇¹, 韦争何², 夏良洪¹, 龙茂豪¹, 王彦娜^{1,3}, 李志敏¹, 张同来¹

(1.北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2.广西金建华民用爆破器材有限公司, 广西 百色 533000; 3.邢台学院 化学化工学院, 河北 邢台 054001)

摘要: **目的** 研究环四亚甲基四硝胺 (HMX) 与 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT)、2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN)、3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃 (DNTF) 3 种低熔点、高挥发性含能材料混合后的热安定性及相关性质。**方法** 将 HMX 与 3 种低熔点含能材料按照质量比 1:1 进行混合, 采用动态测压热分析法 (DPTA)、差示扫描量热法 (DSC) 研究混合炸药的可相容性、热安定性等性能。**结果** DPTA 研究表明, HMX 与 TNT/DNAN/DNTF 均相容, 结合净分解放气量、反应速率常数的热安定性顺序为 HMX/DNTF>HMX/TNT>HMX/DNAN。HMX 与 TNT、DNAN 具有一定的相互作用, 使得 HMX 与 TNT、DNAN 组成的混合物的热安定性变低。用密封坩埚的 DSC 法研究表明, 根据分解峰温, 判断出单质的热安定性顺序为 DNTF<TNT<DNAN, 混合物的热安定性顺序为 HMX/TNT<HMX/DNAN<HMX/DNTF, 这与 DPTA 判定方法得出的结果一致。HMX 与 DNTF 具有良好的相容性, 但在高温高压环境下, HMX 与 TNT、DNAN 变得不相容。**结论** HMX/DNTF 的热安定性较好, 在高温高压环境下具有较好的相容性。当熔铸基炸药主装药为 HMX 时, 更适合用 DNTF 作为熔融物。HMX/TNT、HMX/DNAN 在 100 °C 时的热安定性和相容性均较好, 在高温高压环境下的相容性差, 热安定性也相应较差。

关键词: HMX; 低熔点含能材料; 热安定性; DPTA; 相容性; 热分析

中图分类号: TJ450

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)03-0017-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.03.003

Thermal Stability of Mixtures of HMX and Low Melting Point Energetic Materials

HUANG Ke-qi¹, WEI Zheng-he², XIA Liang-hong¹, LONG Mao-hao¹,
WANG Yan-na^{1,3}, LI Zhi-min¹, ZHANG Tong-lai¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Haidian District, Beijing 100081, China; 2. Guangxi Jin Jianhua Civil Blasting Equipment Co., Ltd., Baise 533000, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xingtai University, Xingtai 054001, China)

ABSTRACT: In order to study the interaction between cyclotetramethyltetramethylnitramine (HMX) and 2,4, 6-trinitrotoluene (TNT), 2, 4-dinitroanisole (DNAN), 3, 4-dinitrofurazan oxyfurazan (DNTF) with low melting point and high volatile energetic

收稿日期: 2022-02-11; 修订日期: 2022-02-28

Received: 2022-02-11; Revised: 2022-02-28

作者简介: 黄可奇 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为含能材料的分析与表征。

Biography: HUANG Ke-qi (1997—), Male, Postgraduate, Research focus: analysis and characterization of energetic materials.

通讯作者: 张同来 (1960—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为化学能源技术、快速反应动力学、炸药设计。

Corresponding author: ZHANG Tong-lai (1960—), Male, Doctor, Professor. Research focus: chemical energy technology, rapid reaction kinetics, explosive design.

引文格式: 黄可奇, 韦争何, 夏良洪, 等. HMX 与低熔点含能材料混合物的热安定性研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(3): 017-025.

HUANG Ke-qi, WEI Zheng-he, XIA Liang-hong, et al. Thermal Stability of Mixtures of HMX and Low Melting Point Energetic Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(3): 017-025.

materials. The compatibility and thermal stability of mixed explosive were studied by DPTA and DSC. The result is DPTA study showed that HMX was compatible with TNT/DNAN/DNTF, and the order of thermal stability was HMX/DNTF>HMX/TNT>HMX/DNAN, HMX interact with TNT and DNAN to a certain extent, which makes the mixture of HMX, TNT and DNAN become less stable. DSC method of sealed crucible showed that the order of thermal stability was DNTF<TNT<DNAN according to decomposition peak temperature. The order of thermal stability is HMX/TNT<HMX/DNAN<HMX/DNTF, which is consistent with the result of DPTA determination method. HMX has good compatibility with DNTF, but HMX becomes incompatible with TNT and DNAN under high temperature and pressure. In conclusion, HMX/DNTF has good thermal stability and good compatibility in high temperature and high pressure environment. When the main charge of fusion casting-based explosive is HMX, DNTF is more suitable to be used as melting material. HMX/TNT and HMX/DNAN have good thermal stability and compatibility at 100 °C, but poor compatibility at high temperature and high pressure.

KEY WORDS: HMX; low melting point energetic materials; thermal stability; DPTA; compatibility; thermal analysis

随着含能材料在兵器、航空、航天等重要国防领域的广泛应用,对含能材料性能的要求不断提高,不仅需要高的能量密度,还要有较低感度和良好的热稳定性。目前,仅靠单质含能材料已经很难满足综合应用要求,需要将2种或者多种含能材料混合在一起,形成具有特定性能的高能混合体系投入实际运用,以弥补单质炸药性能的不足之处,扩大炸药的应用范围^[1]。但是,不同炸药组分对混合体系的性能会产生较大影响^[2],需要对混合含能材料的相容性^[3]、热安定性等性能进行深入的综合研究。

HMX是一种高能单质炸药,是现今军事用途综合性能最好的炸药^[4]。但是,其生产成本低,感度较高,撞击感度100%(1 kg锤,2 cm落高),摩擦感度100%(摆角90°),影响了其大规模应用,目前仅用于高威力的导弹战斗部,同时也作为固体火箭推进剂的重要组分使用。因此,可考虑将HMX与低熔点含能材料^[5]混合使用,降低感度和使用成本,提高爆炸威力,满足不同装药条件和爆炸性能的使用要求。低熔点含能材料可用作熔铸炸药的载体^[6],保证炸药具有良好的流动性,便于铸装药。常见的低熔点含能材料包括2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)、3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)^[7],它们都具有较低感度、低特征信号的特征,加入之后,弹药的综合性能可以得到改善^[8-9]。

目前,国内外许多科研工作者对HMX与低熔点含能材料之间的相互作用展开了一系列的研究。王红星等人^[10]通过真空安定性法测试净分解放气量,研究认为DNAN与HMX相容。蒙君斐等人^[11]对DNAN/HMX熔铸炸药的流变特性进行了研究。朱道理^[12]对DNAN/HMX(20/80)和TNT/HMX(25/75)熔铸炸药的流变、能量、安全以及力学等性能进行了研究,认为在能量性能基本持平的情况下, DNAN/HMX(20/80)熔铸炸药的安全及力学性能优于TNT/HMX(20/80)熔铸炸药。王玮等人^[13]对HMX在DNTF中的溶解度进行了研究,结果表明, HMX在DNTF中的溶解度基本可以忽略不计, HMX在DNTF基炸

药中不会造成该炸药的不可逆增稠现象。针对HMX与TNT、DNAN、DNTF3种含能材料混合后的缓慢热分解过程、热安定性及其他性质,目前没有系统的研究报道。

本研究以HMX为基材,分别与TNT、DNAN、DNTF低熔点含能材料形成的3种混合物为对象,同时采用动态测压热分析法(DPTA)、差示扫描量热法分析(DSC)进行测试分析,比较单质和3种混合物在缓慢热分解过程的分解放气过程、净分解压力、分解机理函数以及快速加热热分解过程中分解峰温、放热量、活化能等特征参数,进而分析混合物的相容性、热安定性。掌握HMX以及HMX与不同低熔点含能材料混合后的热行为特点和热分解规律,为其在生产、储存和运输过程中安全措施的制定提供相应的基础数据^[14-15]。

1 试验

1.1 样品

试验所用样品由西安近代化学研究所提供,样品的技术信息见表1。将4种单质分别研磨粉碎成细粉,然后将HMX与TNT、DNAN、DNTF按照质量比1:1分别混合均匀。

表1 试验用试样材料的基本信息

Tab.1 Basic information of the samples material used in the experiment

材料名称	分子式	熔点/°C	密度/(g·cm ⁻³)
环四亚甲基四硝胺 (HMX)	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	282.0	1.960
三硝基甲苯 (TNT)	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	80.5	1.654
2,4-二硝基苯甲醚 (DNAN)	C ₇ H ₆ N ₂ O ₅	94.5	1.340
3,4-二硝基呋喃基氧化 呋喃(DNTF)	C ₆ N ₈ O ₈	110.0	1.937

1.2 仪器与测试条件

DPTA 法: 本试验采用动态测压热分析系统^[16], 玻璃反应测试管的容积为 25 mL, 微型压力传感器测压范围为 0~70 kPa, 测试精度为 ± 0.01 kPa, 微型温度传感器的测温范围为 0~300 °C, 精度为 ± 0.01 °C。具体步骤如下:

1) 利用分辨率为 0.1 mg 的高精度天平称取约 1.0000 g 的单质及混合试样, 缓慢放入反应测试管的底部, 在封头上涂抹上一层凡士林, 将测试管与封头密封连接, 使其在测试过程中不漏气。

2) 将反应测量管上的传感器引线对接到测试系统连接线, 然后将真空阀与抽真空软管紧密对接, 打开压力和温度测试系统, 启动真空泵抽真空至 10 Pa 以下。若管内压力在 30 min 内保持不变, 即可打开加热程序进行测试。升温阶段设定升温速率为 2 °C/min, 恒温阶段设定加热温度为 100 °C, 恒温 48 h。

3) 在近似真空环境的条件下, 对单质以及混合样的热分解过程进行连续、实时在线测量, 记录温度和压力随时间的变化过程。

差示扫描量热法 (DSC): 采用上海精密仪器公司 DSC-A 型测试仪器, 参比试样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。为了防止试样在密封条件下挥发和分解形成大量的气体而导致压强增大发生爆炸, 试验用药量严格控制在 0.5 mg 左右。测试温度区间为 50~500 °C, 升温速率分别设定为 5、10、15、20 °C/min。低熔点含能材料在加热熔融状态下易挥发, 热量容易散失, 为了获得较为准确的图谱, 采用不锈钢密封坩埚 (如图 1 所示), 防止挥发性试样随着温度升高而挥发逸出。



图 1 测试用密封坩埚
Fig.1 Sealing crucible for test

2 结果分析

2.1 DPTA 结果

首先将 DPTA 仪器快速升温到 100 °C, 在 100 °C 下将装有样品的完全密封测试管放入 DPTA 的加热炉内加热 48 h, 测试管内的样品温度也会快速升高到 100 °C。随着温度的升高, 压力逐渐增大, 如图 2 所示。第一阶段: 初始分解阶段反应速度较快, 气体压力迅速增加; 第二阶段: 反应速度较慢, 压力增加较

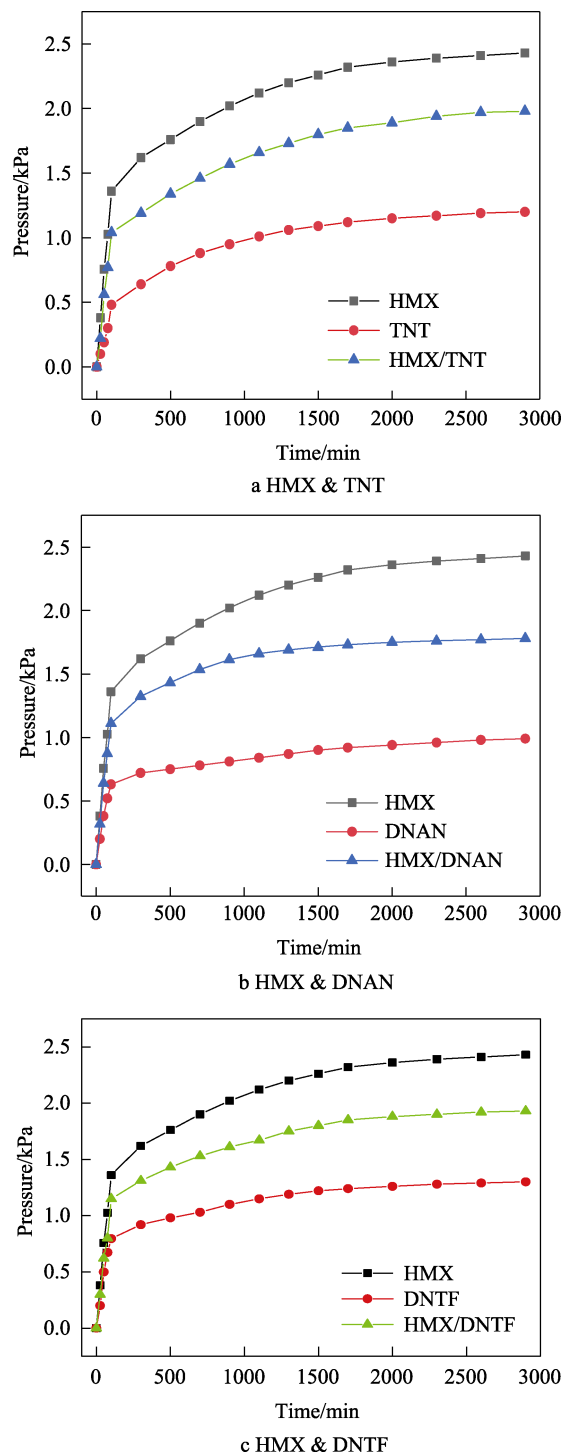


图 2 HMX 与 TNT、DNAN、DNTF 单质及其混合物的分解压力

Fig.2 Decomposition pressure of HMX and TNT, DNAN, DNTF elemental and their mixtures

为缓慢, 最后趋于平缓。

首先将 DPTA 仪器上显示的表观分解放气量由气压值 P 转变为气体体积值 V 。试验条件: 防爆反应测量管的标准容积为 25.00 mL, 装样量 1.0000 g。对炸药试样使用量、测量管内部容积、炸药装药密度经过归一化处理, 然后得到炸药试样热分解气体标准压力, 见式(1)^[17]。

$$p = \Delta p_s \frac{V_{\text{tub}} - m/\rho}{25m} = 0.04 \Delta p_s \left(\frac{V_{\text{tub}}}{m} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (1)$$

式中: p 为热分解放气压力, 即炸药分解气体产生的标准压力, kPa; V_{tub} 为反应测量管内部容积, mL; m 为试样质量, g; ρ 为试样密度, g/cm³。

GJB 772A《炸药试验方法》501.2^[18]中“真空安定性试验”判定安定性的标准为: 1 g 试样在 100 °C 下 48 h 内的放气量小于 2.00 mL, 则说明热安定性合格。该标准规定采用的是压力传感器法测定安定性和相容性, DPTA 与 GJB 规定的测量结果分析与计算方法相同。因为 DPTA 法既保留了传统真空安定性试验的特点, 又能得到关于含能材料缓慢热分解过程的更多信息, 故 GJB 规定的评价方法依然适用。可由式(2)^[17]将 DPTA 所得净分解放气压力 p 根据理想气体状态方程转换为标准状态下 1 g 试样分解的气体体积。

$$V = \frac{25p}{p^\ominus} \quad (2)$$

式中: V 为标准状态的放气量, mL; p 为标准压力增量, kPa; $p^\ominus$ 为标准大气压力, 101.325 kPa。

分解放气量越低, 说明含能材料在同等加热条件下发生缓慢热分解的速率越慢, 活化能越高。国家军用标准中以分解放气量作为评判热安定性的标准, 因此可用分解放气量的大小来评判热安定性的好坏。由表 1 可知, 低熔点材料的分解放气量顺序为 DNAN < TNT < DNTF, 说明热安定性好坏顺序为 DNTF < TNT < DNAN。根据相容性判定标准, 3 种混合物均相容, 混合物的安定性顺序为 HMX/TNT < HMX/DNAN < HMX/DNTF, 这说明 HMX 与 TNT、DNAN 混合后的热安定性都降低了, 彼此之间存在着相互作用。当加热温度为 100 °C 时, 并不能让 HMX 和低熔点含能材料发生快速热分解, 说明 HMX 与 DNTF 之间的相互作用较小, 混合后彼此的缓慢分解过程中由于相互作用, 分解出气体很少。当熔铸基炸药主装药为 HMX, 更适合用 DNTF 作为熔融物, 相容性和热安定性都优于 HMX/TNT、HMX/DNAN。

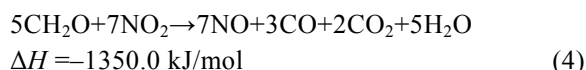
表 1 HMX 与低熔点含能材料单质及混合物的分解放气压力
Tab.1 Separation gas pressure of low melting point energetic materials and HMX elemental and its mixture

样品	分解终止压力 Δp_s /kPa	净分解放气压力 p /kPa	气体体积 V /mL
HMX	2.43	2.38	0.588
TNT	1.20	1.17	0.289
DNAN	0.99	0.96	0.237
DNTF	1.30	1.27	0.313
HMX/TNT	1.98	1.93	0.476
HMX/DNAN	1.91	1.86	0.459
HMX/DNTF	1.88	1.84	0.453

Brill 等人^[19]在研究中认为, HMX 在加热分解的过程中存在着 C—N 和 N—N 同时断裂的竞争机理。低温和低升温速率有利于 C—N 的断裂, 会生成一定浓度的 CHO₂ 和 N₂O, 如式(3)所示。



放热反应主要如公式(4)所示^[20]。



根据质谱分析发现, 当温度为 100 °C 时, TNT 有 m/z 为 14、46 的峰值出现, 说明此时有 NO₂ 出现。CH₂O 和 NO₂ 会发生氧化还原反应, 但不活跃, 因此彼此之间相互作用较小, 混合物的分解放气量相对于 HMX 与 TNT 的单质有所增加, 但热安定性仍然符合国家军用标准的规定。同时, HMX 在分解过程中可产生 NO₂ 和 H 自由基, TNT 的初始分解过程存在甲基氧化脱 H₂O 过程^[19]。H 自由基和 NO₂ 的消耗促进 HMX 的热分解, 最终致使 HMX/TNT 混合物的热安定性增加。当温度为 100 °C 时, DNAN 有 $m/z=30$ 的峰值出现, 此时可能有 CH₂O 出现。因此, HMX 与 DNAN 在低温加热时存在着一定的相互作用, 促进了分解反应的进行和分解放气量的额外增加。

含能材料 DPTA 热分解过程中的非等温阶段可以选择普适积分法和微分方程法进行动力学分析计算。

普适积分法^[21]:

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T - T_0} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

微分方程法^[21]:

$$\ln \left\{ \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha) \left[E_a(T - T_0)/RT^2 + 1 \right]} \right\} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

式中: α 为分解反应转化率; $G(\alpha)$ 为分解反应机理函数积分形式; $f(\alpha)$ 为分解反应机理函数微分形式; T_0 为反应初始温度, K; T 为试验温度, K; E_a 为表观活化能, kJ/mol; A 为指前因子, s⁻¹; β 为升温速率, K/min; R 为理想气体常数, $R=8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

运用 Visual Basic 软件编写程序, 并输入 41 种反应机理函数^[21], 以模型拟合法 (Model-Fitting) 为基础, 对输入的 α 、 T 数据使用最小二乘法迭代、拟合、修正 41 种反应机理函数方程, 选择出线性相关系数 r 接近于 1、标准偏差 s 最小的计算结果, 确定相对应的 $G(\alpha)$ 、 $f(\alpha)$ 、 E_a 和 A 等参数。非等温分解动力学计算结果 E_a 和 A 见表 2。

普适积分法和微分方程法的计算结果较为接近, 说明计算结果是可信的。HMX 分解机理函数为 9 号机理函数 Zhuralew-Lesokin-Tempelmann 方程, 符合三维扩散模型; TNT 与 DNAN 的分解机理函数均为 8 号机理函数 Anti-Jander 方程, 符合三维扩散模型; DNTF 的分解机理函数为 20 号机理函数 Avrami-

表 2 HMX 与低熔点含能材料单质及混合物的非等温动力学参数
Tab.2 Non-isothermal kinetic parameters of low melting point energetic materials and HMX elemental and its mixture

试样	普适积分法				微分方法法			
	$G(\alpha)$	$E_{aU}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A_U/\text{s}^{-1})$	$-r_U$	$f(\alpha)$	$E_{aD}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\lg(A_D/\text{s}^{-1})$	$-r_D$
HMX	9	110.01	9.37	0.9935	9	109.10	9.50	0.9956
TNT	8	116.44	8.79	0.9971	8	117.79	9.23	0.9982
DNAN	8	135.60	11.85	0.9981	8	136.29	12.13	0.9948
DNTF	20	109.76	8.61	0.9954	20	110.55	8.69	0.9929
HMX/TNT	30	95.87	9.45	0.9965	30	94.69	9.69	0.9898
HMX/DNAN	30	104.12	12.47	0.9867	30	105.16	12.66	0.9912
HMX/DNTF	29	108.44	9.67	0.9923	29	109.38	9.89	0.9956

Erofeev ($n=4$) 方程, 为随机成核随后生长。从分子结构上分析, HMX 具有具有八元环的硝胺结构, TNT 与 DNAN 都具备苯环结构, DNTF 具有呋咱和氧化呋咱环, 不同分子结构, 使它们具有不同的物理化学性质和分解机理。HMX 与 TNT、DNAN、DNTF 混合后, 机理模型均为三维相界反应, 这说明不同物质的相界面上发生了反应。活化能值由小到大的顺序为 HMX/TNT<HMX/DNAN<HMX/DNTF<HMX<DNTF<TNT<DNAN, 活化能代表着不同分子发生有效碰撞所需跨越的反应能垒, 活化能值越大, 在相同外界条件下反应就越难发生, 热安定性或稳定性就越好, 因此热安定性顺序为 HMX/TNT<HMX/DNAN<HMX/DNTF, 这和分解放气量判定结果一致。不同混合物的活化能和指前因子之间呈现动力学补偿效应, 说明 HMX 与 TNT/DNAN/DNTF 组成的低熔点混合材料具

有相同的速率控制步骤。
通过固相反应动力学方程^[21]计算得到不同恒温下不同单质及其混合物的反应速率常数及恒温阶段的分解机理。含能材料在 DPTA 热分解过程中的等温阶段选择使用非均相分解反应动力学方程^[21]对试验数据进行处理分析。

$$G(\alpha)=kt \tag{7}$$

式中: k 为反应速率常数, s^{-1} ; t 为反应时间, s 。
运用 Matlab 计算软件进行程序设计, 以模型拟合法为基础, 利用最小二乘法对输入的转化率 α 、反应时间 t 反复迭代、拟合、修正 41 种反应机理函数方程, 选择出拟合直线截距最接近于 0、线性相关系数 r 最接近于 1、标准偏差 s 最小的计算结果为反应速率常数, 计算结果见表 3。

表 3 HMX 与低熔点含能材料单质及其混合物的等温动力学参数
Tab.3 Isothermal kinetic parameters of low melting point energetic materials and HMX and its mixture

样品	机理函数名称	$G(\alpha)$	$k/10^7\text{s}^{-1}$	r	机理模型
HMX	7	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$	15.90	0.9958	三维扩散, 球型对称, 减速型 α - t 曲线
TNT	8	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	9.74	0.9949	三维扩散
DNAN	14	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	6.63	0.9949	随机成核随后生长
DNTF	25	α	14.81	0.9919	Mampel Power 规则, 一维相界反应
HMX/TNT	9	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	19.71	0.9938	三维扩散
HMX/DNAN	15	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	16.70	0.9929	随机成核随后生长
HMX/DNTF	26	$\alpha^{3/2}$	14.91	0.9919	Mampel Power 规则

低熔点含能材料的种类不同, 与 HMX 组成的混合物的分解机理也会不同。混合物的 DPTA 热分解过程必然包含多个复杂的步骤, 包括单个组分的分解、组分之间的相互作用引发的某些产物的二次分解, 分解过程为多个基元反应组合而成的总包反应机理。不同低熔点混合物经历了不同的反应历程, 机理函数也该有所不同。反应速率常数可以表征反应进行的快慢, 反应速率越快, 则表明热分解过程进行得越快。反应速率的顺序为 HMX/DNTF<HMX/DNAN<HMX/TNT, 这和前文的热安定性顺序相反, 反应速率越大, 热安定性越小。当温度为 100 ℃ 时, TNT/DNAN/DNTF 均以液相形式存在, HMX 部分溶解在液体中,

液相分子之间接触面积比固相分子大, 传热速度加快, 分子热运动加剧, 因此混合物的反应速率也有所增加。

2.2 DSC 法分析

由于 TNT、DNAN、DNTF 在加热条件下易挥发和升华, 为了防止低熔点含能材料挥发升华影响试验结果, 分析测试采用密封坩埚进行。由于低熔点含能材料的挥发升华, 导致密封坩埚内压力增大, 进一步加剧了其分解反应, 测试得到的 DSC 曲线与常规常压测试得到的结果具有很大的差异, 测试所得曲线如图 5 所示。

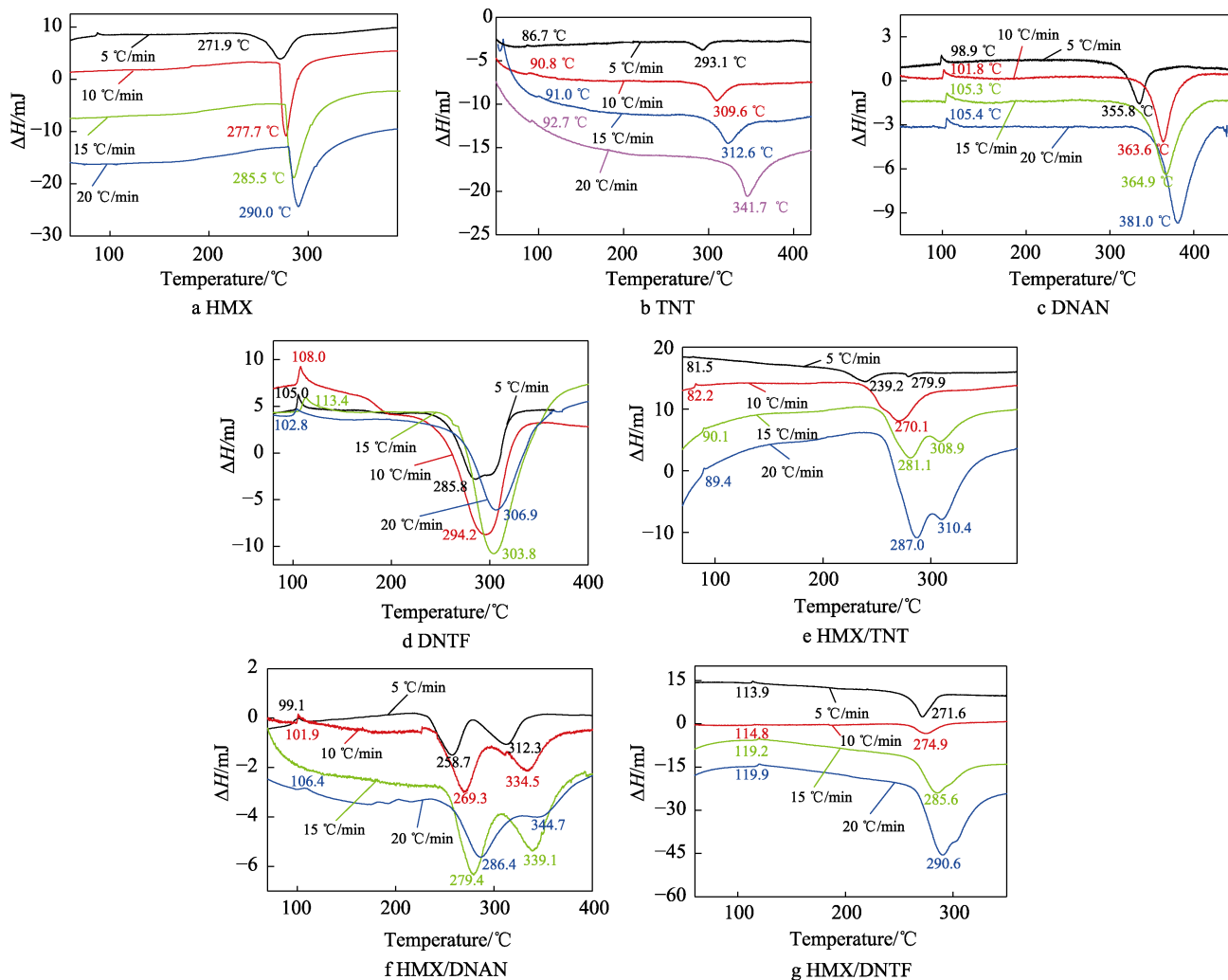


图5 不同升温速率下 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves with different heating rates

由图5可以看出, HMX的热分解曲线主要呈现为一个放热过程。HMX在升温速率为5、10、15、20 °C/min时,其放热峰温分别为271.9、277.7、285.5、290.0 °C。当升温速率提高时,放热峰温均向高温平移,且放热峰温的尖锐程度变大,表明升温速率快时,试样受热作用滞后,分解反应向高温移动,同时反应过程更加剧烈。将HMX与TNT、DNAN、DNTF分别混合后,都有不同的反应现象出现。在与TNT、DNAN混合后的反应中,出现了1个吸热峰、2个放热峰,吸热峰为TNT、DNAN的熔融过程。在与DNTF混合的反应中,出现了1个吸热峰和放热峰,只有1个放热峰说明DNTF和HMX的热分解放热过程重合,它们的热分解温度接近,分解过程同时进行,得到的DSC曲线和HMX的DSC曲线相似。当升温速率提高时,放热峰面积增大,且形状变得更尖锐, HMX/TNT、HMX/DNTF的放热峰峰形和面积显著,可推断出它们释放出了更多的热量,反应进程更加完全彻底。

放热量差值表示混合物的放热量减去组成混合物的2种单质的放热量之和的1/2。由表4可知,所

得差值均大于0,放热量差值顺序为HMX/TNT>HMX/DNAN>HMX/DNTF,表明HMX混合后,组分之间的相互作用可使热分解反应进行得更加彻底。低熔点单质的放热量顺序为DNAN<TNT<DNTF,分解峰温顺序为DNTF<TNT<DNAN。DNAN的热安定性较好,但能量输出相对较小;DNTF的热安定性相对不如DNAN、TNT,但能量输出相对较高,可在实际应用中保证武器弹药的能量密度。

表4 升温速率为10 °C/min时各单质及其混合物的分解放热量

Tab.4 Liberated heats of single sample and mixtures with a heating rate of 10 °C/min

样品	放热量/(J·g ⁻¹)	放热量差值/(J·g ⁻¹)
HMX	2872.48	—
TNT	2134.40	—
DNAN	1732.45	—
DNTF	3033.22	—
HMX/TNT	2956.68	453.24
HMX/DNAN	2634.07	331.61
HMX/DNTF	3076.39	123.24

通过计算得到的动力学参数,可以量化研究含能材料的热稳定性,其中表观活化能 E_a 和对应的指前因子 A 是分析化合物动力学特性的重要参数,这里采用 Kissinger 法^[21]和 Ozawa 法^[21]计算得到,计算结果见表 5。这 2 种方法都是基于不同升温速率下的 DSC 曲线的第一分解放热峰峰温来进行计算的,Kissinger 法和 Ozawa 法的计算方程见式(8)和(9)。

$$\ln \beta/T_p = \ln AR/E_K + E_K/RT_p \tag{8}$$
$$\lg \beta = \lg AE_O/G(\alpha)R - 0.4567E_O/RT_p - 2.315 \tag{9}$$

式中： T_p 为第一分解放热峰的峰顶温度，K； β 为线性升温速率，K/min； $G(\alpha)$ 为反应动力学函数， A 是指前因子， s^{-1} ； E_K 是 Kissinger 法中计算的表观活化能，kJ/mol； E_O 用 Ozawa 法计算的表观活化能，kJ/mol。

表 5 HMX 及混合样品的非等温动力学计算
Tab.5 Non-isothermal kinetic calculation of HMX and mixed samples

样品	峰顶温度/K				$E_K/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\lg A_K$	R_K	$E_O/(kJ \cdot mol^{-1})$	R_O
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min					
HMX	545.05	550.85	558.65	563.15	178.0	14.88	-0.9811	178.0	-0.9829
TNT	566.25	582.75	585.75	614.85	69.35	3.82	-0.8932	75.30	-0.9155
DNAN	628.95	636.75	638.05	654.15	162.9	11.25	-0.8779	165.0	-0.8903
DNTF	558.95	567.35	576.95	580.05	158.1	12.49	-0.9891	159.2	-0.9903
HMX/TNT	512.35	543.25	554.25	561.05	56.56	3.081	-0.9816	62.24	-0.9859
HMX/DNAN	531.85	542.45	552.55	559.15	113.2	8.746	-0.9924	116.3	-0.9935
HMX/DNTF	544.75	548.05	558.75	563.75	153.0	3.566	-0.9384	154.6	-0.9447

为了判断添加物与 HMX 的相容性,以升温速率为 5 °C/min 时的峰值温度计算混合样与纯 HMX 的峰温之差,然后计算其活化能的变化率。活化能变化率按照式(10)^[22]计算。

$$\frac{\Delta E}{E_1} = \left| \frac{E_1 - E_2}{E_1} \right| \times 100\% \tag{10}$$

式中： $\frac{\Delta E}{E_1}$ 为单独体系相对于混合体系表观活化能的改变率； E_1 为单独体系的表观活化能，J/mol； E_2 为混合体系的表观活化能，J/mol。

对于单独体系的选择,本文选择了 HMX 作为单

独体系,因为 HMX 的分解温度和分解峰温比 TNT/DNAN/DNTF 低。分解温度和分解峰温越低,说明单质的热安定性越差,对混合物的热安定性影响越大。以 Ozawa 法计算获得的表观活化能平均值作为该样品的表观活化能。根据 GJB 772A—97^[22],相容性判定标准如下： $\Delta T_p \leq 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta E/E_1 \leq 20\%$ ，相容性好，1 级； $\Delta T_p \leq 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta E/E_1 > 20\%$ ，相容性较好，2 级； $\Delta T_p > 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta E/E_1 \leq 20\%$ ，相容性较差，3 级； $\Delta T_p > 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $\Delta E/E_1 > 20\%$ 或 $\Delta T_p > 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相容性差，4 级。表观活化能、表观活化能变化分数和相容性判定结果见表 6。

表 6 HMX 与混合物的相容性分析
Tab.6 Compatibility analysis of HMX with mixtures

样品	峰温/K	$\Delta T/K$	$E_O/(kJ \cdot mol^{-1})$	表观活化能变化分数/%	相容性判定
HMX	545.05		178.01		
HMX/TNT	512.35	32.70	62.24	65.0	相容性差
HMX/DNAN	531.85	13.20	116.32	34.7	相容性差
HMX/DNTF	544.75	0.30	154.61	13.1	相容性较好

通过分析比较得,在密封坩埚容器、程序加热环境中,当 HMX 与低熔点含能材料的质量比为 1 : 1 时,HMX 与 TNT、DNAN 不相容,与 DNTF 相容。TNT 对 HMX 的分解起到了强烈的催化作用,明显降低了 HMX 分解过程的活化能。DNTF 不仅没有降低 HMX 的分解反应活化能,反而增大了 HMX 的分解反应活化能,起到了钝化作用。DNTF 使得 HMX 分解过程的表观活化能降低了 1.9%,放热峰温提前了 13.2 °C,故对 HMX 的热稳定性影响较小。从安全性

角度分析,当含能组分中含有 HMX 时,DNTF 更适合作为熔铸基炸药的分散载体。
根据分解峰温判断出单质的热安定性顺序为 DNTF<TNT<DNAN。混合物的热安定性顺序为 HMX/TNT<HMX/DNAN<HMX/DNTF。这和 DPTA 法测试结果一致,也说明了 DPTA 测试结果的可信度。DSC 测试温度较高,HMX/DNTF 在高温下依然相容,但 HMX/TNT、HMX/DNAN 已经变得不相容。这是因为高温环境加速了分解产物的生成,增加了

HMX与TNT、DNAN之间的相互作用。

3 结论

本文主要利用 DPTA 技术和不锈钢密封坩埚 DSC 方法探讨了 HMX 与低熔点含能材料的单质以及它们按照质量为 1:1 组成的混合物的热安定性、相容性和分解机理,比较了其热安定性和相容性顺序,并对试验结果进行了分析。本文的研究结果可为熔铸基炸药(HMX 为主装药)的分散载体选择提供理论基础,研究得出 HMX 与不同低熔点含能材料混合后的热行为特点和热分解规律,为其在生产、储存和运输过程中安全措施的制定提供相应的基础数据。

1) DPTA 研究结果表明, HMX 与 TNT/DNAN/DNTF 均相容,低熔点材料单质的热安定性顺序为 DNAN>TNT>DNTF。混合物的热安定性顺序为 HMX/DNTF>HMX/DNAN>HMX/TNT, HMX 与 TNT、DNAN 具有一定的相互作用,使得 HMX 与 TNT、DNAN 混合物的相容性变差。TNT/DNAN/DNTF 与 HMX 混合后,分解机理发生了改变。

2) 利用不锈钢密封坩埚的 DSC 法研究结果表明,单质的热安定性顺序为 DNTF<TNT<DNAN,混合物的热安定性顺序为 HMX/TNT<HMX/DNAN<HMX/DNTF。这和 DPTA 法测试结果一致。HMX 与 DNTF 具有良好的相容性,在高温高压环境下, HMX 与 TNT、DNAN 变得不相容,混合后能释放出更多的能量。

3) 压力、温度、测试条件等对 HMX 与 TNT/DNAN/DNTF 组成的低熔点混合含能材料的热安定性和相容性有一定影响,相对低温和低压条件下相容的组分在相对高温高压环境下可能变得不相容,但不改变热安定性顺序。HMX/DNTF 在 DPTA 和 DSC 这 2 种测试环境下的热安定性皆优于 HMX/TNT、HMX/DNAN。

参考文献:

- [1] WATT D, PEUGETOT F. Reduced Sensitivity RDX[C]//35th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2004.
- [2] 刘玉兵. 高能混合体系组分间相互作用及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
LIU Yu-bing. Study on Interaction and Performance of High Energy Mixed System Components[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.
- [3] 杨钊飞, 赵凤起, 李鑫. 含能材料相容性评定方法研究进展[J]. 四川兵工学报, 2015, 36(3): 141-146.
YANG Zhao-fei, ZHAO Feng-qi, LI Xin. Research Progress on Methods of Evaluating of Energetic Materials Compatibility[J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2015, 36(3): 141-146.
- [4] 田贝贝, 陈丽珍, 张朝阳. HMX 分子与晶体结构性能研究进展[J]. 含能材料, 2019, 27(10): 883-892.
TIAN Bei-bei, CHEN Li-zhen, ZHANG Chao-yang. Review on Structural Properties of HMX Molecules and Crystals[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(10): 883-892.
- [5] 马卿. B 炸药组分与改性剂相互作用及低熔点含能化合物合成的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
MA Qing. Investigation on the Interaction of Main Component of Composition B with Modifier and Synthesis of Energetic Compounds with Low Melting-Point[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [6] 王红星, 王晓峰, 罗一鸣. 不敏感熔铸炸药的研究现状及发展趋势[J]. 爆破器材, 2021, 50(1): 1-9.
WANG Hong-xing, WANG Xiao-feng, LUO Yi-ming. Research Status and Development Trend of Insensitive Melt-Cast Explosive[J]. Explosive Materials, 2021, 50(1): 1-9.
- [7] 赵凯, 王红星, 蒋秋黎, 等. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃挥发性性能研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(29): 271-273.
ZHAO Kai, WANG Hong-xing, JIANG Qiu-li, et al. The Research on Volatility of 3,4-Dinitrofurazanfuroxan[J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(29): 271-273.
- [8] 高红旭, 赵凤起, 胡荣祖, 等. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃的比热容、热力学性质、绝热至爆时间及热感度概率密度分布[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(5): 981-986.
GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, et al. Specific Heat Capacity, Thermodynamic Properties, Adiabatic Timeto-Explosion and Thermal Sensitivity Probability Density Distribution of 3,4-dinitrofurazanfuroxan(DNTF) [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(5): 981-986.
- [9] PROVATAS A, DAVIES P J. Characterization of 2,4-Dinitroanisole: An Ingredient for Use in Low Sensitivity Melt Cast Formulations[M]. Australia: Weapons Systems Division Defense Science and Technology Organization Australia, 2006.
- [10] 王红星, 王浩, 高杰, 等. 2,4-二硝基苯甲醚应用基础性研究[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(25): 72-75.
WANG Hong-xing, WANG Hao, GAO Jie, et al. Application Basic Research on 2,4-Dinitroanisole[J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(25): 72-75.
- [11] 蒙君熒, 周霖, 金大勇, 等. DNAN/HMX 熔铸炸药的流变特性[J]. 含能材料, 2018, 26(8): 677-685.
MENG Jun-jiong, ZHOU Lin, JIN Da-yong, et al. Rheological Properties of DNAN/HMX Melt-Cast Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(8): 677-685.
- [12] 朱道理, 周霖, 张向荣, 等. DNAN 及 TNT 基熔铸炸药综合性能比较[J]. 含能材料, 2019, 27(11): 923-930.

- ZHU Dao-li, ZHOU Lin, ZHANG Xiang-rong, et al. Comparison of Comprehensive Properties for DNAN and TNT-Based Melt-Cast Explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(11): 923-930.
- [13] 王玮, 罗一鸣, 王红星, 等. HMX 在 DNTF 中的溶解度研究[J]. 火工品, 2017(4): 50-52.
- WANG Wei, LUO Yi-ming, WANG Hong-xing, et al. Study on the Solubility of HMX in DNTF[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2017(4): 50-52.
- [14] WANG Bei-bei, YI Hang, XU Kai-li, et al. Prediction of the Self-Accelerating Decomposition Temperature of Organic Peroxides Using QSPR Models[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 128(1): 399-406.
- [15] 梁广荣, 叶庆国, 张宏哲, 等. 反应性物质热危险性评估研究进展[J]. 化学研究, 2012, 23(1): 97-101.
- LIANG Guang-rong, YE Qing-guo, ZHANG Hong-zhe, et al. Research Progress in Thermal Risk Evaluation of Reactive Materials[J]. Chemical Research, 2012, 23(1): 97-101.
- [16] 张同来, 胡晓春, 杨利, 等. 动态真空安定性试验方法研究(I) [J]. 含能材料, 2009, 17(5): 549-553.
- ZHANG Tong-lai, HU Xiao-chun, YANG Li, et al. Study on Dynamic Vacuum Stability Test Method(I)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(5): 549-553.
- [17] 刘芮. 动态测压热分析技术及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- LIU Rui. Dynamic Pressure-Measuring Thermal Analysis Technique and Applications[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [18] GJB 772A—97, 真空安定性测试 压力传感器法[S]. GJB 772A—97, Vacuum Stability Test—Pressure Sensor Method[S].
- [19] BRILL T B, JAMES K J. Thermal Decomposition of Energetic Materials. 62. Reconciliation of the Kinetics and Mechanisms of TNT on the Time Scale from Microseconds to Hours[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(34): 8759-8763.
- [20] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX 和 HMX 的热分解 III. 分解机理[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 14-18.
- LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping, et al. Thermal Decomposition of RDX and HMX Explosives Part III: Mechanism of Thermal Decomposition[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(4): 14-18.
- [21] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2008.
- HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi. Dynamics of Thermal Analysis[M]. 2nd Edition Beijing: Science Press, 2008.: Science Press, 2008: 64-65.
- [22] GJB 772A—97, 炸药试验方法[S]. GJB 772A—97, Test Methods of Explosives[S].