

文章编号: 1001-1455(2004)01-0069-06

TATB 及其杂质的绝热分解研究*

高大元^{1,2}, 徐 容¹, 董海山¹, 李波涛¹, 吕春绪²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 用加速热量计研究了 TATB 及其杂质的绝热分解过程, 得到了绝热分解温度和压力随时间的变化曲线以及温升速率随温度的变化曲线, 根据绝热加速热量计的温升速率方程和 Arrhenius 方程, 计算了 TATB 绝热分解的动力学参数。结果表明: TATB 的初始热分解温度大于 290 °C, 反应系统最高温度大于 340 °C, 最大压力超过 1 MPa, 而 TCTNB 和 TCDNB 存在多次放热反应, 但每次放热量都很小, 只有最后一次放热速率比较大。

关键词: 爆炸力学; 绝热分解; 加速热量计; TATB; 杂质

中图分类号: O381; TQ564.3

国标学科代码: 130°35

文献标志码: A

1 引 言

TATB (Triaminotrinitrobenzene) 是钝感炸药配方的重要组分, 其质量和性能直接影响钝感炸药的安全性和可靠性^[1~2]。TATB 本身是非常稳定、非常安全的炸药, 但在 TATB 产品中含有十余种有机物杂质, TCTNB (2, 4, 6-trichloro-1, 3, 5-trinitrobenzene) 和 TCDNB (2, 4, 6-trichloro-1, 3-dinitrobenzene) 是两种主要有机物杂质^[3], 其分子结构如图 1 所示。从这些杂质的分子结构可以预估,

其热安定性、安全性和爆轰性能都会低于 TATB, 杂质的存在会损害炸药部件的综合性能。为了了解它们的危害程度, 必须制备出这些杂质, 研究其物理化学性质、热安定性以及对各种外界刺激的感受度和主要爆轰性能。在以往的含能材料热分解特性研究中, 多采用差热分析或差示扫描量热分析, 这两种方法中不同的程序升温速率对物质的热分解特性曲线影响很大, 因而测试得到的初始分解温度值存在一定的差异。

本文中用加速热量计 (Accelerating Rate Calorimeter, ARC)^[4] 研究 TATB 及其杂质的绝热分解, 以便对 TATB 及其杂质有一个比较全面的认识。用 ARC 研究物质的热分解过程, 不仅可以得到绝热条件下的初始分解温度, 而且还能够详细了解热分解过程中温度和压力的变化, 并计算出一定温度范围内的动力学参数, 这些数据为研究杂质对 TATB 的热安定性、安全性和爆轰性能提供理论和实验依据。

2 实 验

2.1 仪器与测试原理

所用 ARC 为北京理工大学爆炸与安全科学国家重点实验室购买的美国 Dow 化学公司仪器。操作温度范围为 0~500 °C, 压力范围为 0~17 MPa, 测试样品量的范围为 0.1~5g。

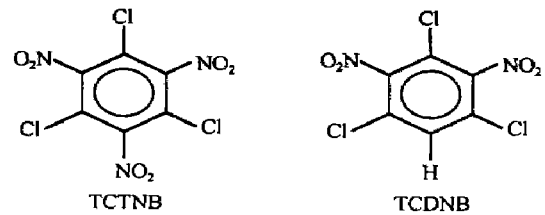


图 1 TCTNB 和 TCDNB 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of TCTNB and TCDNB

* 收稿日期: 2003-01-27; 修回日期: 2003-03-28

基金项目: 中国工程物理研究院院内基金项目 (J20020103)

作者简介: 高大元 (1962—), 男, 副研究员, 博士。

ARC 的操作过程为加热-等待-搜寻,操作模式见图2。ARC 首先被加热到预先设置的初始温度,等待一段时间使系统温度达到平衡后搜寻反应系统的温升速率。如果反应系统的温升速率低于预设的温升速率 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ARC 将按照预先选择的温升幅度自动进行加热-等待-搜寻,直至探测到比预设值高的温升速率。当反应系统的温升速率超过预先设定的温升速率后,量热体系将保持绝热状态直至整个试验完成。

2.2 试样与测试条件

TATB 样品用 TCTNB 经氨化合成制得; TCTNB 样品是从山西永济 575 厂购买的 TCTNB 在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、经二氯乙烷溶剂重结晶制得; TCDNB 样品用三氯苯和硝酸在常温下硝化反应制得。测试样品量及测试条件见表 1。表 1 中, M 为样品质量, M_b 为样品球质量, T_i 为起始温度, s 为温升速率灵敏度。

2.3 测试数据的校正

由于样品反应产生的热量不仅要用于加热自身,而且还要加热盛装样品的样品球,所以测试结果是样品与样品球所组成的整个反应系统的温度。当样品反应放出的热量全部用于加热自身时,样品的实际温升和实际温升速率都要比测量值高。

ARC 实验中样品的自加热温度与测量值之间的关系为^[5]

$$\Delta T_{\text{ad}} = T_f - T_0 = \Phi \Delta T_{\text{ad},s} \quad (1)$$

$$\Phi = (M c_V + M_b c_{V,b}) / (M c_V) \quad (2)$$

在零级或准零级反应条件下 (T_0 附近), 样品的初始温升速率

$$m_0 = \Phi m_{0,s} \quad (3)$$

样品从初始分解温度 T_0 开始到达最大温升速率 m_m 所需要的时间

$$\theta_m = \theta_{m,s} / \Phi \quad (4)$$

式中: T_0 为样品的初始分解温度; T_f 为样品的最高分解温度; ΔT_{ad} 为样品的绝热温升; $\Delta T_{\text{ad},s}$ 为反应系统的绝热温升; Φ 为热惰性因子; c_V 为样品的比热容; $c_{V,b}$ 为样品球的比热容; m_0 为样品初始温升速率; $m_{0,s}$ 为反应系统初始温升速率; θ_m 为样品最大温升速率所需时间; $\theta_{m,s}$ 为系统最大温升速率所需时间。

3 实验结果与讨论

3.1 TATB 的绝热分解

TATB 在起始温度分别为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的测试结果见图 34。

由图 3 可以看出, TATB-1 在起始温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 初始分解温度为 $294.34\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相应的放热速率为 $0.024\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在 ARC 检测到放热反应后, TATB-1 反应系统的温度和压力开始缓慢上升, 温升速率以较小的幅度缓慢增加, 在 $330.67\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现最大温升速率 $43.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 之后温升速率逐渐下降, 但反应系统温度持续增加, 反应系统最高温度为 $340.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大反应压力为 1.076 MPa 。

由图 4 可以看出, TATB-2 在起始温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 初始分解温度为 $294.87\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相应的放热速率为 $0.008\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在 ARC 检测到放热反应后, TATB-2 反应系统的温度和压力开始缓慢上升, 温升速率以较小的幅度缓慢增加, 在 $325.79\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现最大温升速率 $186.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 之后温升速率逐渐下降, 但反应系统温度持续增加, 反应系统最高温度为 $350.74\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大反应压力为 1.521 MPa 。

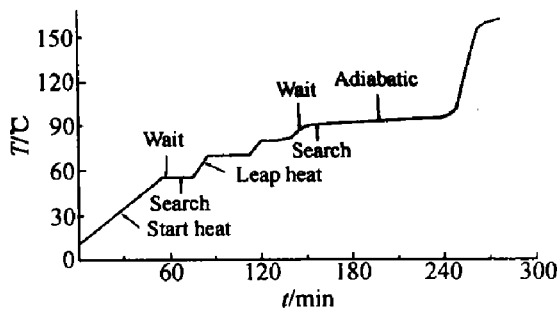


图 2 加速热量仪的加热-等待-搜寻操作模式

Fig.2 The heat-wait-search mode of ARC

表 1 试样量与测试条件

Table 1 Mass of measured samples and measuring conditions

样品	M/g	M_b/g	$T_i/^\circ\text{C}$	$s/^\circ\text{C}$
TATB-1	0.1185	6.6172	200	0.02
TATB-2	0.1648	6.5453	250	0.02
TCTNB	0.1740	6.6118	100	0.02
TCDNB	0.1532	6.6172	100	0.02

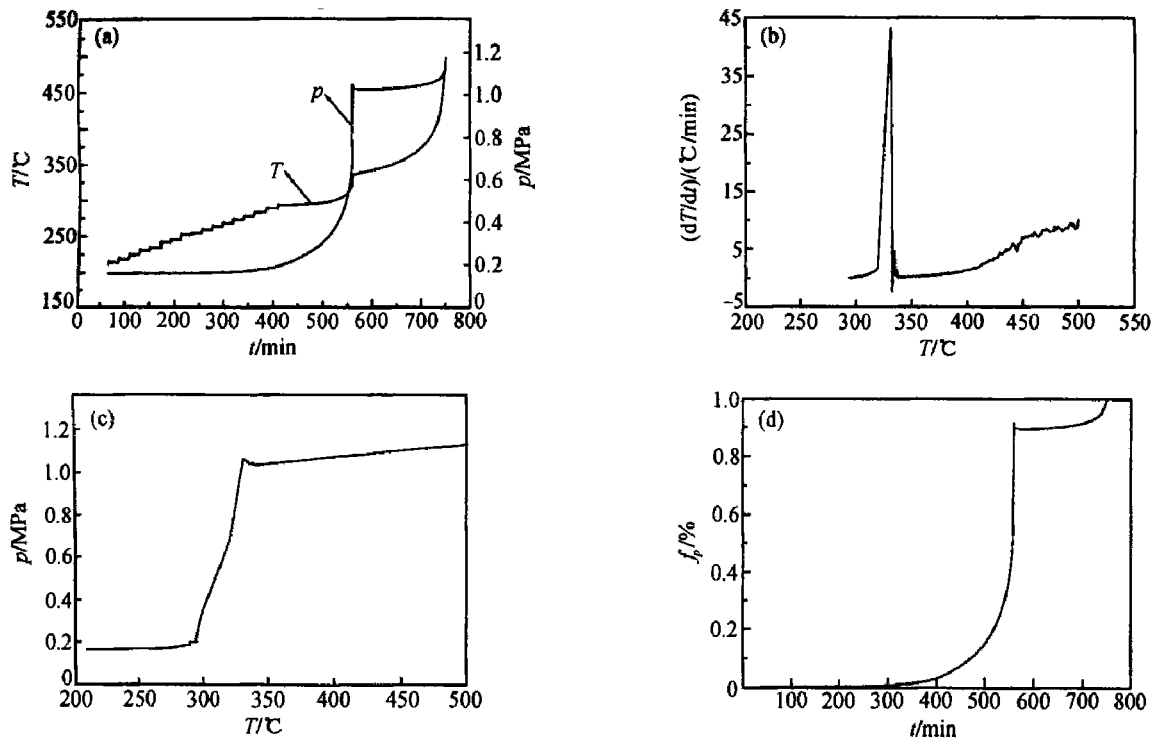


图 3 TATB-1 的绝热分解曲线

Fig.3 Adiabatic decomposition curves of TATB 1

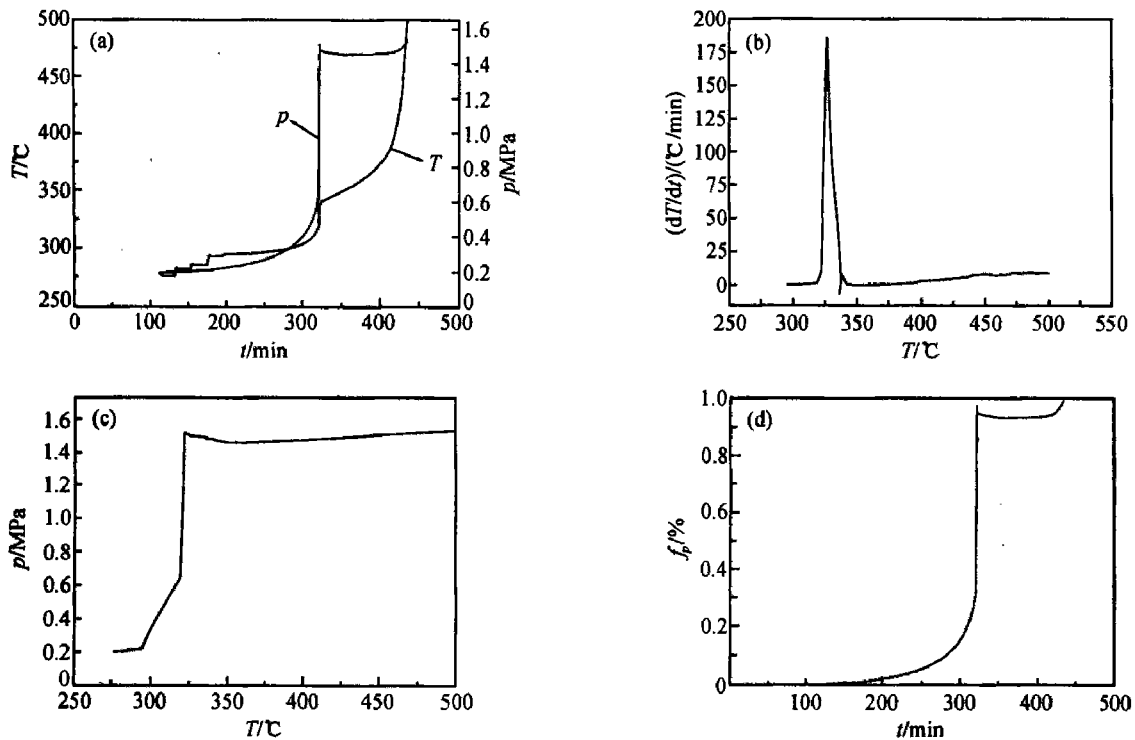


图 4 TATB-2 的绝热分解曲线

Fig.4 Adiabatic decomposition curves of TATB-2

表 2 列出了测试 TATB 样品以及用反应系统的热惰性参数 Φ 校正的热分解特性数据。表中, 测试值为系统的, 而校正值则为样品的。为了进一步说明压力随时间的变化, 将相对于初始分解反应发生时的压力增加与最大反应压力减去初始分解反应压力的差值之比, 定义为压力转化分数 f_p , 其数值范围为 0~1, 作出了压力转化分数-时间曲线, 见图 3(d)、4(d)。TATB 的压力转化分数-时间曲线关系较为简明, 它在一定程度上可以反映分解反应进行的程度。

表2 TATB 绝热分解特性参数的测试值和校正值

Table 2 Measured and modified values of the adiabatic decomposition characteristic parameters of TATB

样品	$T_i/^\circ\text{C}$		Φ		$T_0/^\circ\text{C}$		$m_0/(^\circ\text{C}/\text{min})$		$T_f/^\circ\text{C}$	
	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值
TATB-1	200	200	—	7.064	294.34	294.34	0.024	0.170	340.0	662.54
TATB-2	250	200	—	5.313	294.87	294.87	0.008	0.0425	350.74	647.58
样品	$\Delta T_{\text{ad}}/^\circ\text{C}$		$m_m/(^\circ\text{C}/\text{min})$		θ_m/min		$T_m/^\circ\text{C}$		p_m/MPa	
	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值
TATB-1	45.66	322.54	43.5	—	557.77	78.96	330.67	—	1.076	—
TATB-2	55.87	296.84	186.5	—	320.47	60.32	325.79	—	1.521	—

3.2 动力学参数的计算

根据绝热加速热量计的温升速率方程^[6]

$$m_{T,s} = \frac{dT}{dt} = \Delta T_{\text{ad},s} k \left[\frac{T_{f,s} - T}{T_{f,s} - T_0} \right]^n \quad (5)$$

则

$$k = \frac{m_{T,s}}{\Delta T_{\text{ad},s} \left[\frac{T_{f,s} - T}{\Delta T_{\text{ad},s}} \right]^n} \quad (6)$$

由 Arrhenius 方程可得

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (7)$$

式中: $m_{T,s}$ 为反应系统的温升速率; $T_{f,s}$ 为反应系统的最高分解温度; T 为反应系统的温度; t 为反应时间; k 为反应速率常数; E 为反应系统表观活化能; A 为指前因子。

当反应级数 n 选取合适时, $\ln k \sim 1/T$ 为直线, 由直线的斜率和截距可求活化能 E 和指前因子 A 。

处理 ARC 实验数据时, 根据测试得到的初始放热温度 T_0 、反应系统最高温度 $T_{f,s}$ 以及不同时刻下反应系统的温度 T 和温升速率 $m_{T,s}$ 数据, 由方程(6)可计算出不同温度下的 k 值, 作出 $\ln k \sim 1/T$ 直线。取 $n=1$ 时作线性回归, 即可得斜率 E/R 和截距 $\ln A$, 从而可以求出活化能 E 和指前因子 A , 计算结果见表3。

3.3 TCTNB 和 TCDNB 的绝热分解

TCTNB 和 TCDNB 在起始温度为 100°C 时的测试结果见图56。

由图5可以看出, TCTNB 样品在起始温度为 100°C 时, 初始分解温度为 290.75°C , 相应的放热速率为 $0.054^\circ\text{C}/\text{min}$ 。在 ARC 检测到放热反应后, TCTNB 样品反应系统的温度和压力开始缓慢上升, 在 439.71°C 出现第一次最大温升速率 $5.166^\circ\text{C}/\text{min}$, 之后温升速率逐渐下降, 在 471.76°C 又出现第二次最大温升速率 $7.916^\circ\text{C}/\text{min}$ 。反应系统最大反应压力为 1.614MPa 。

由图6可以看出, TCDNB 样品在起始温度为 100°C 时, 初始分解温度为 285.58°C , 相应的放热速率为 $0.074^\circ\text{C}/\text{min}$ 。在 ARC 检测到放热反应后, TCDNB 样品反应系统的温度和压力开始缓慢上升, 在 453.04°C 出现第一次最大温升速率 $5.611^\circ\text{C}/\text{min}$, 之后温升速率逐渐下降, 在 472.2°C 出现第二次最大温升速率 $8.5^\circ\text{C}/\text{min}$; 在 491.06°C 又出现第三次最大温升速率 $9.9^\circ\text{C}/\text{min}$ 。反应系统最大反应压力为 0.7224MPa 。

表3 TATB 动力学参数的计算结果

Table 3 Calculated results of the kinetic parameters of TATB

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$E/(\text{kJ}/\text{mol})$	A/min^{-1}
TATB-1	200	428.15	3.93×10^{35}
TATB-2	250	455.72	1.39×10^{38}

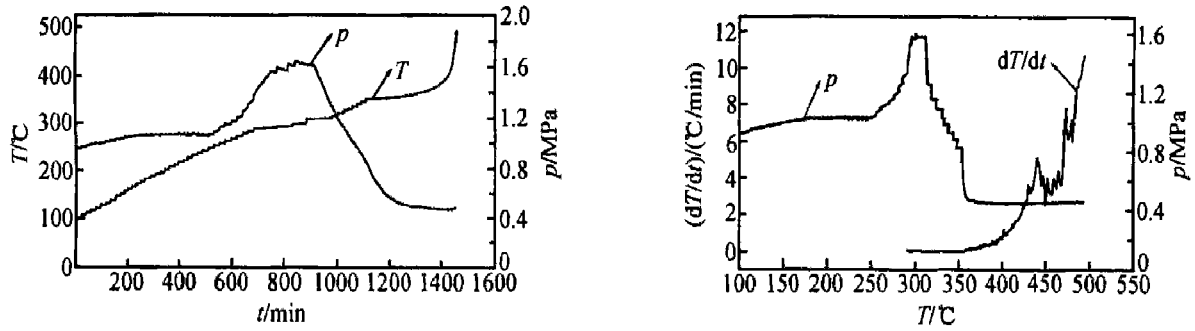


图 5 TCTNB 的绝热分解曲线

Fig.5 Adiabatic decomposition curves of TCTNB

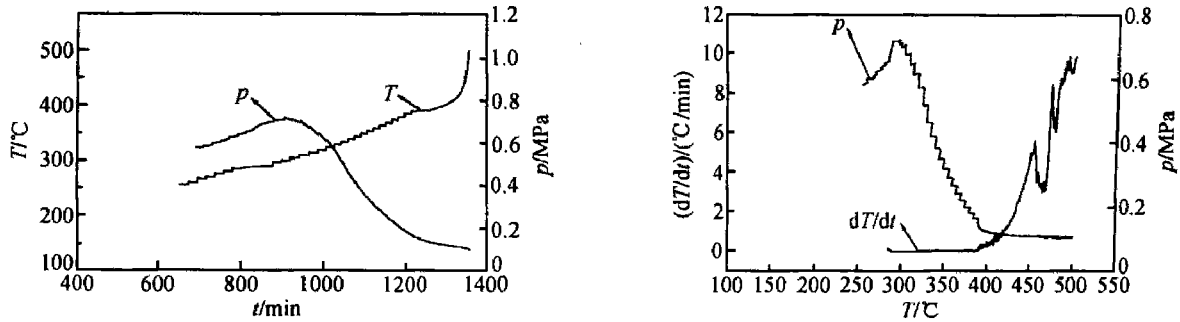


图 6 TCDNB 的绝热分解曲线

Fig.6 Adiabatic decomposition curves of TCDNB

表 4 列出了测试 TCTNB 和 TCDNB 样品以及用反应系统的热惰性参数 Φ 校正的热分解特性数据。TCTNB 和 TCDNB 样品在 ARC 实验中存在多次放热反应,但每次放热量都很小,只有最后一次放热速率比较大。TCTNB 和 TCDNB 样品的补作 ARC 实验也出现相同情况,其影响因素有待进一步研究。

表 4 TCTNB 和 TCDNB 绝热分解特性参数的测试值和校正值

Table 4 Measured and modified values of adiabatic decomposition characteristic parameter of TCTNB and TCDNB

样品	$T_i/^\circ\text{C}$		Φ		$T_0/^\circ\text{C}$		$m_0/(^\circ\text{C}/\text{min})$		$m_{m1}/(^\circ\text{C}/\text{min})$	
	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值
TCTNB	100	100	—	4.386	290.75	290.75	0.054	0.237	5.166	—
TCDNB	100	100	—	3.783	285.58	285.58	0.074	0.280	5.611	—
样品	θ_{m1}/min		$T_{m1}/^\circ\text{C}$		$m_{m2}/(^\circ\text{C}/\text{min})$		θ_{m2}/min		$T_{m2}/^\circ\text{C}$	
	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值
TCTNB	1443.73	329.17	439.71	—	7.916	—	1451.99	331.05	471.76	—
TCDNB	1348.21	356.39	453.04	—	8.5	—	1353.03	357.66	472.2	—
样品	$m_{m3}/(^\circ\text{C}/\text{min})$		θ_{m3}/min		$T_{m3}/^\circ\text{C}$		p_m/MPa			
	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值	测试值	校正值
TCTNB	—	—	—	—	—	—	—	1.614	—	—
TCDNB	9.9	—	1355.37	358.28	491.06	—	—	0.7224	—	—

4 结 论

(1)在测试起始温度设置为 200°C 的条件下, TATB 样品的初始热分解温度为 294.34°C 。系统在 330.67°C 出现最大温升速率 $43.5^\circ\text{C}/\text{min}$, 达到最大温升速率所需时间为 557.77min 。反应系统最高温度为 340.0°C , 最大反应压力为 1.076MPa 。

(2)在测试起始温度设置为 250°C 的条件下, TATB 样品的初始热分解温度为 294.87°C 。系统在 325.79°C 出现最大温升速率 $186.5^\circ\text{C}/\text{min}$, 达到最大温升速率所需时间为 320.47min 。反应系统最高温

度为 350.74 °C, 最大反应压力为 1.521MPa。

(3) TCTNB 和 TCDNB 样品在 ARC 实验中存在多次放热反应, 但每次放热量都很小, 只有最后一次放热速率比较大。

在实验过程中得到北京理工大学爆炸与安全科学国家重点实验室钱新明和朱华桥同志的许多帮助, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及其相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 267—271.
- [2] Macdougoll C S, Jacoks B J. Production and identification of TATB-related species[R]. Mason & Hanger, Silas Mason Company Inc, Pantex Plant Report MHSMP-76-30D, 1976.
- [3] 李波涛, 董海山, 张锦云. TATB 主要副产物的热性质[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 85—87.
LI Bo-tao, DONG Hai-shan, ZHANG Jin-yun. Thermal properties of main by-products in TATB[J]. Energetic Materials, 2003, 11(2): 85—87.
- [4] ASTM E-27. Standard guide for assessing the thermal stability of materials by methods of accelerating rate calorimeter [Z]. Annual Book of ASTM Standards, 1999.
- [5] Townsend D I, Tou J C. Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter[J]. Thermochim Acta, 1980, 37: 1—30.
- [6] 王耘, 冯长根, 郑晓. 含能材料热安全性的预测方法[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 119—121.
WANG Yun, FENG Chang-gen, ZHENG Rao. Prediction of thermal safety of energetic materials[J]. Energetic Materials, 2000, 8(3): 119—121.

Study on thermal decomposition of TATB and its impurity by accelerating rate calorimeter

GAO Da-yuan^{1,2*}, XU Rong¹, DONG Hai-shan¹, LI Bo-tao¹, Lü Chun-xu²

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210092, Jiangsu, China)

Abstract: The thermal decomposition of TATB and its impurity was investigated by accelerating rate calorimeter. The curves of thermal decomposition temperature and pressure versus time, and curves of temperature rate versus temperature for the systems are obtained. With the help of the temperature rate and Arrhenius equation, the kinetic parameters of the thermal decompositions for TATB are calculated. The results show that the onset thermal decomposition temperature of TATB is higher than 290 °C; the maximal temperature of the reaction system is higher than 340 °C and the maximal pressure is higher than 1MPa. There are many times exothermal reaction in TCTNB and TCDNB, and the exothermal enthalpy is very small for each time. Only in the last time, the exothermal rate is bigger.

Key words: mechanics of explosion; adiabatic decomposition; accelerating rate calorimeter; TATB; impurity

* Corresponding author; GAO Da-yuan E-mail address: gdy6210@163.com