

文章编号: 1006-9941(2003)00-0032-05

含微量杂质的苯并三氧化呋咱安定性能研究

陈捷¹, 汪佩兰², 张孝仪¹, 钱新明², 王晓川¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 北京理工大学爆炸与安全科学国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 以苯并三氧化呋咱(BTF)及混有不同微量三叠氮三硝基苯(TATNB)、三氯三硝基苯(TCTNB)和叠氮化钠(NaN_3)等杂质的 BTF 混合物作为研究对象, 分别采用热重-红外(TG-IR)联机技术、加速量热仪(ARC)、5 s 爆发点实验和撞击感度实验等分析方法, 研究了 BTF 及其混合物的安定性能, 进一步探讨和评价了各种微量杂质对 BTF 安定性的影响。

关键词: 苯并三氧化呋咱; 杂质; 安定性

中图分类号: TQ560; O65

文献标识码: A

1 引言

苯并三氧化呋咱^[1-3](BTF)是一种零氧无氢炸药, 在起爆药中有着特殊的用途。1977年, 美国 Lawrence Livemore 实验室的 McGuire^[1]采用差热分析(DTA)、气体反应性试验(CRT)、热重分析(TG)、一维热爆炸试验(ODTX)等热分析手段对 BTF 的热安定性进行了研究, 结果表明 BTF 的纯度对其热安定性具有重要意义; 从合成的步骤推断出 BTF 可能存在的杂质有 NaCl 、 NaN_3 、TCTNB、TATNB 和叠氮硝基苯的氯化物, 推测其中三叠氮三硝基苯是导致 BTF 不稳定的因素; 对 BTF 的撞击感度进行的测试, 同样发现精制后 BTF 的撞击感度明显降低, 推测未精制的 BTF 中存在少量三叠氮三硝基苯起到一定的敏感作用。

但是, 至今为止, 尚未见到针对 BTF 中的各种杂质进行系统地验证性研究和报道。据文献报道: 各种杂质的存在是影响炸药安定性及与接触材料之间相容性的主要原因^[4], 因此, 有必要对 BTF 炸药开展这一方面的研究工作。本实验就 BTF 杂质对其热安定性和感度影响的具体因素及程度进行了较系统地研究, 并对其宏观反应动力学及微观热分解机理作了实验探讨, 这将为 BTF 的加工、贮存及使用提供较重要的理论和实践依据。

2 实验部分

2.1 样品

称取约 5 g BTF(纯度为 99%)于 100 ml 烧杯中, 定量加入不同量的 TATNB 或 TCTNB 后, 加入约 30 ml 丙酮使其完全溶解, 将溶液转移至 500 ml 圆底烧瓶中, 并用约 20 ml 丙酮洗涤烧杯, 洗液一并加入圆底烧瓶后, 通过旋转蒸发器, 室温下抽真空蒸发至溶剂几乎完全挥发, 将瓶内结晶物转移至称量瓶中, 敞口放置于棕色干燥器中备用。

另外取约 5 g BTF 于 100 ml 烧杯中, 加约 30 ml 丙酮使之完全溶解, 在搅拌下加入事先按一定比例配制的 NaN_3 水溶液 2 ml, 混匀后将其转移至 500 ml 圆底烧瓶中, 并用约 20 ml 丙酮洗涤烧杯, 洗液一并加入圆底烧瓶后, 同上操作, 于约 65 °C 的水浴温度下蒸发至溶剂几乎完全挥发后, 转移结晶物至称量瓶中备用。

将以上 BTF 混合物用玛瑙研钵研磨至一定颗粒度的粉末样后, 于真空烘箱中, 室温下抽真空干燥 8 h 以上, 盖上瓶盖放置于棕色干燥器中备用。样品编号分别为 B-0(BTF 原样)、B-1(混入 0.1% TATNB)、B-2(混入 0.4% TATNB)、B-3(混入 0.8% TATNB)、B-4(混入 0.1% TCTNB)、B-5(混入 0.4% TCTNB)、B-6(混入 1.0% TCTNB)、B-7(混入 0.1% NaN_3)、B-8(混入 1.0% NaN_3)。通过高效液相色谱和原子吸收光谱法对以上样品进行各种杂质定量分析, 结果表明, 其实际含量与理论配比基本一致。

2.2 仪器设备和实验条件

采用 TGA-2050 热重分析仪以 $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升

收稿日期: 2002-07-19; 修回日期: 2002-10-30

作者简介: 陈捷(1968-), 女, 副研, 现从事含能材料及相关物理化学分析研究。

温速度在氮气气氛下进行 BTF 原样或各混合物的热重分析,用 Nicolet 800 型傅立叶红外光谱仪与 TGA 联用检测热裂解产物。

采用美国 Dow 公司加速量热仪进行 ARC 分析:称取约 300 mg BTF 原样或各混合物装入样品室中,测试起始温度设置为 150 °C,自加热速率测试灵敏度为 0.02 °C · min⁻¹。在样品反应系统温度达到 150 °C 后,量热仪开始加热 - 等待 - 搜寻的循环过程,加热幅度为 2 °C,等待时间为 5 min。若样品室热电偶检测到样品反应系统的升温速率超过了 0.02 °C · min⁻¹,则反应系统将仅依靠反应放热加热自身,量热计数据采集系统记录整个反应过程的温度和压力变化。

采用自制的 5 s 爆发点测定装置进行热感度测试^[5]。

采用 CGY-1 型撞击感度仪进行机械感度测试^[6]:在 10 ~ 35 °C、80% RH 的实验环境条件下,分别取 BTF 原样及各混合物等各约 30 mg 置于标准撞击感度实验装置中,将 2 kg 落锤从 25 cm 高度撞击试样,凡出现试样变色、有分解气味、冒烟、发光、有爆炸声响等现象之一,判为爆,否则,判为不爆,每份样品做一组实验(25 发)。

3 结果与讨论

3.1 热重-红外分析

BTF 及其混合物的热重-红外谱图基本一致,在此仅列出 BTF 单质的分析结果如图 1~4 所示。

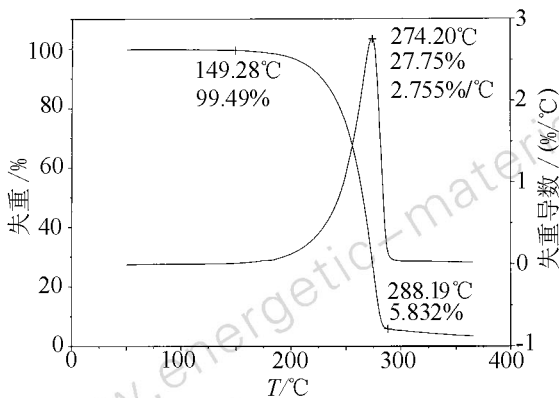


图 1 B-0 的热重谱图
Fig. 1 TG curve of B-0

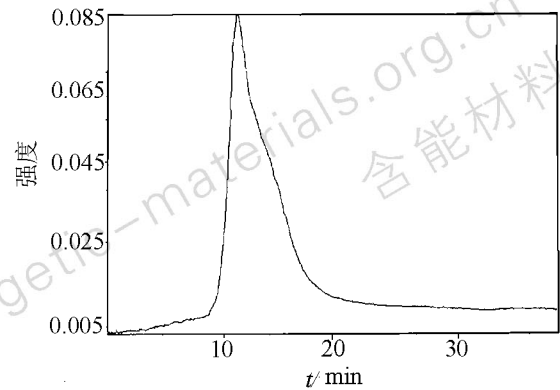


图 2 B-0 的重建色谱图

Fig. 2 Rebuilding chromatogram of B-0

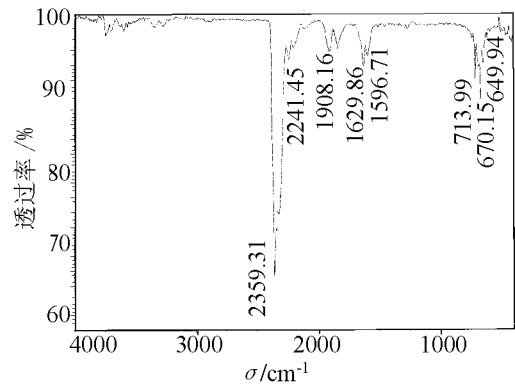


图 3 B-0 初始分解产物的 IR 图

Fig. 3 IR curve of initial decomposition of B-0

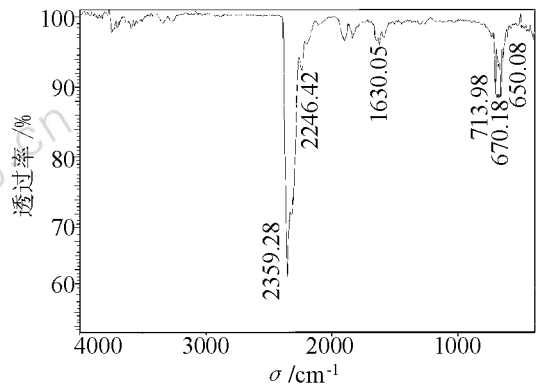


图 4 B-0 最大分解速率产物 IR 图

Fig. 4 IR curve of decomposition of B-0 at max speed

根据 BTF 及其混合物的热重曲线计算获得各自最大分解速率温度见表 1。

表 1 各种 BTF 样品的最大分解速率温度

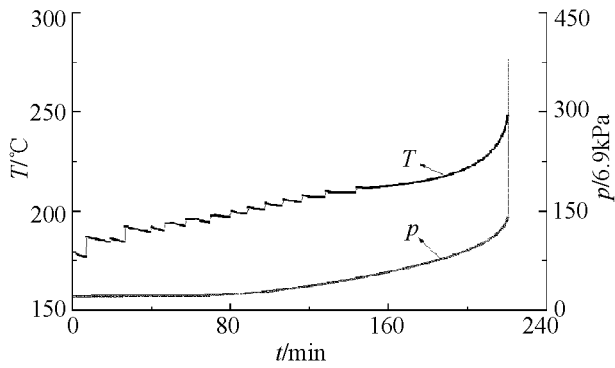
Table 1 Decomposition peak temperature for different BTF samples

样品编号	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
$T_p/^\circ\text{C}$	274.20	272.86	273.87	269.29	268.72	265.85	261.94	250.97	244.87

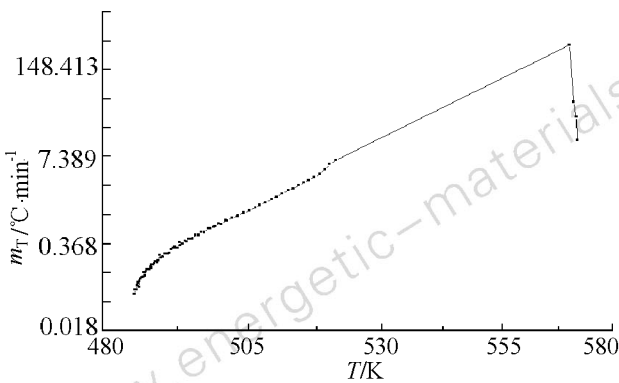
由表 1 数据可以看出,加入不同杂质后,BTF 的热分解特征温度均提前,且基本上随着杂质加入量的增多,最大分解反应温度提前量增大,这与前期研究中热分析的结果相一致。说明杂质对 BTF 的安定性均有一定影响。从加入不同杂质的 BTF 混合物的热分解气体产物的红外谱图上看,分解产物也基本一致,主体为氮氧化物和碳氧化物,并与 BTF 精制品的热分解产物基本一致,说明杂质的加入并未改变 BTF 自身的分解历程,而仅起到催化加速作用。

3.2 加速量热仪分析

BTF 单质及其混合物的加速量热仪(ARC)试验结果基本分两种情况:一种是系统压力先于温度上升而上升,如图 5 所示;另一种则呈同步效应,如图 6 所示。



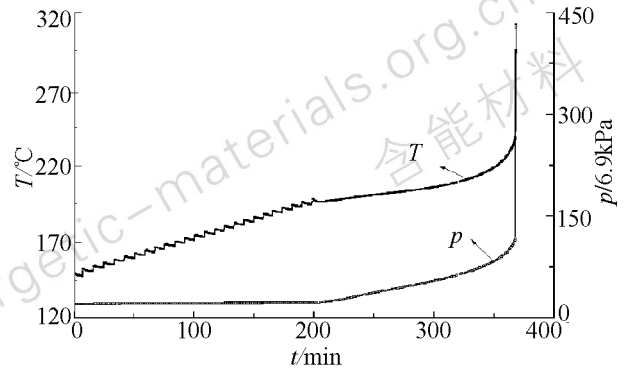
(a) 温度/压力-时间曲线
(a) Temperature/pressure vs. time curves



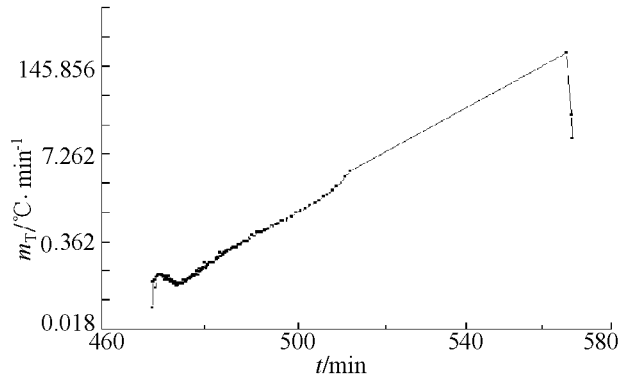
(b) 温升速率-温度曲线
(b) Temperature rise rate vs. temperature curve

图 5 B-2 的热分解测试曲线

Fig. 5 Measured curve of the thermal decomposition of B-2 by ARC



(a) 温度/压力-时间曲线
(a) Temperature/pressure vs. time curves



(b) 温升速率-温度曲线
(b) Temperature rise rate vs. temperature curve

图 6 B-1 的热分解测试曲线

Fig. 6 Measured curve of the thermal decomposition of B-1 by ARC

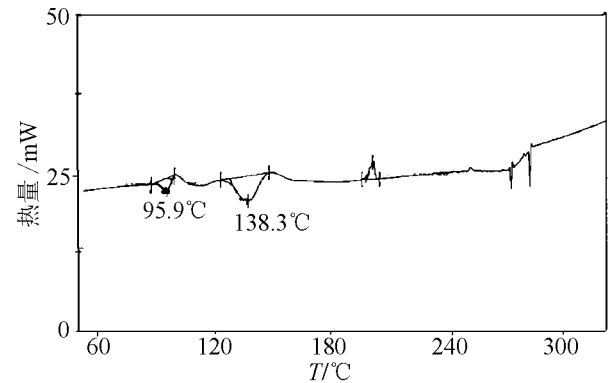


图 7 B-3 的 DSC 谱图($\Phi = 5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

Fig. 7 DSC curve of B-3

由图 5(a) 温度/压力-时间曲线可知, 早在感知的放热反应之前, 系统中的压力就出现上升趋势, 说明在主体物质产生分解反应之前, 已有物质发生分解反应, 从加入的杂质情况看, 应该是 TATNB 的分解反应所致, 我们以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速度对 B-3 进行 DSC 测试时, 发现在 BTF 熔化峰之前有两个分解放热峰 ($T_{\text{pd}} = 95.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $138.3\text{ }^{\circ}\text{C}$) 如图 7 所示, 印证了以上判断。图 6 未能表现出系统压力先于温度上升的现象, 估计与 TATNB 的含量多少有关。

由图 6 的 (b) 温升速率 (m_T)-温度曲线可知, 当样品为 BTF 精制品或有机杂质含量较低的 BTF 混合物 (如 B-0、B-1、B-4) 时, 温升速率先呈下降趋势而后才线性上升, 说明在分解过程中同时伴随有吸热过程, 而这一过程基本均发生在 BTF 的熔化温度范围内, 可见

当杂质含量较低时, BTF 混合物的热分解基本表现为 BTF 单质的分解, 但当样品 (如 B-2、B-5、B-6、B-8 等) 中杂质的含量达到一定程度 (如图 5) 时, 杂质先期热分解所释放产物对 BTF 的热分解起到了促进作用, 使反应迅速且释放出较高的能量, 不仅抵销了由于 BTF 熔化需要吸收的热量, 而且还使温升速率在短期内陡然增长 (导致温升速率曲线出现拐点), 表现出叠加现象。据文献 [7] 报道, 炸药热分解的规律一般至少是两种反应的总和, 其一是自动进行的, 其速度只决定于物质的温度, 第二种反应是按照自动催化和其它计量自身加速反应, 而引起加速的物质, 可能是分解的最后产物或中间产物, 如 NO_2 、金属离子等, 这在以前的红外解析中已证明。采用速率常数法, 计算相关热分解动力学参数, 结果见表 2。

表 2 由 ARC 试验数据计算所得热分解动力学参数 ($n=1$)

Table 2 Kinetic parameters of thermal decomposition calculated by ARC data

样品编号	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	202.10	204.47	229.02	189.47	227.29	194.46	205.30	234.95	211.78
A/s^{-1}	3.55×10^{17}	5.71×10^{17}	1.44×10^{20}	9.14×10^{15}	1.36×10^{20}	4.94×10^{16}	4.43×10^{17}	1.34×10^{21}	8.02×10^{18}

从表 2 所列数据看出, 通过 ARC 实验数据, 按照一级反应进行 BTF 单质及混合物的分解动力学参数计算结果, 仅是宏观的表观动力学参数, 不能完全反映具体分解历程。从表 2 中所列指前因子数据看, 加入杂质后, 混合物热分解反应的 A 基本上均有提高, 特别是加入 NaN_3 , 说明加入杂质后, 系统的热分解反应被加速, 使 BTF 的热安定性不同程度地降低。

3.3 热感度分析

各 BTF 样品的热感度 (5 s 爆发点试验法) 测试结果见表 3。

表 3 各种 BTF 样品的 5 s 爆发点实验测试结果

Table 3 Temperature of different BTF sample at explosion point (5 s delay time)

样品编号	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
5 s 爆发点/ $^{\circ}\text{C}$	375	328	326	324	330	332	333	302	294

由表 3 的实验数据可知, 各种杂质的加入, 均降低了 BTF 的热感度, 且各样品的 5 s 爆发点随着杂质含量的增多而呈下降趋势, 其中 TATNB 的影响程度与 TCTNB 的影响程度大致相同; 三种杂质相比较, NaN_3 的影响似乎最大, 这可能与 NaN_3 的热爆炸性能有关, NaN_3 迅速加热到 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, 能强烈地爆炸, 当存在

晶体缺陷时, 自催化分解反应更要提前, 进而影响 BTF 混合物整体的热分解温度, 使之出现更不稳定的趋势。

3.4 机械感度分析

BTF 及其混合物的撞击感度实验结果见表 4。

表 4 BTF 及各混合物的撞击感度实验结果

Table 4 Results of impact sensitivity for BTF and its mixtures

样品编号	B-0	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
撞击感度/%	36	68	92	100	72	76	68	60	80

与热感度实验结果有相似之处: 各种杂质对 BTF 的机械感度有较大影响, BTF 单质中无论存在 TCTNB、TATNB 还是 NaN_3 , 其撞击感度均大幅度增加, 且基本上随着杂质含量的增多而呈增大趋势, 其中以 TATNB 对 BTF 撞击感度的影响最大。根据热点理论 [8], 炸药密度均匀性的不连续是形成热点的有利条件, 凡是炸药结构的缺陷、内含气泡、硬杂质都有利于形成热点。三种杂质当中, TATNB 更易在低温下发生分解反应, 释放出氮气和热量, 使热点增加, 由于 TATNB 的存在, 使得 BTF 表现出更高的撞击感度。从降低 BTF 撞击感度的角度出发, 更应严格控制 TATNB 杂质的含量。

4 结 论

采用热分析及感度试验方法对 BTF 单质及含有各种不同微量杂质的 BTF 混合物进行了安定性研究,结果表明不同杂质对 BTF 的安定性均有不同程度的影响,TATNB 对 BTF 混合体系撞击感度影响较大,NaN₃ 对 BTF 的热感度影响较大。为了提高 BTF 的安定性能,需要严格控制其中的杂质含量。

致谢: 本论文研究得到了本部管理组、一组、二组、三组、四组和二部感度测试组全体同仁及北京理工大学傅智敏、朱华桥等人的大力帮助,特此致谢!

参考文献:

- [1] McGuire R R. The Properties of Benzotrifuroxan[R]. UCRL-52353,1977.
- [2] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社,1989.
- [3] Clink G L. Nuclear Magnetic Resonance Supportive Evidence for the Tetracyclic Benzotrifuroxan Structure of BTF [R]. MHSMP-91-24,1991.
- [4] 松全才,杨崇惠,金韶华. 炸药理论[M]. 北京: 兵器工业出版社,1997.
- [5] GJB 772A-1997 炸药试验方法[B].
- [6] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1997.
- [7] K K 安德列耶夫著. 石秀发译. 炸药的热分解[M]. 北京: 国防工业出版社,1979.
- [8] 蔡瑞娇. 火工品设计原理[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1999.

Study on the Stability of Benzotrifuroxan with Trace Impurities

CHEN Jie¹, WANG Pei-lan², ZHANG Xiao-yi¹, QIAN Xin-ming², WANG Xiao-chuan¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. National Key Laboratory for Explosions and Safety Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Benzotrifuroxan, mixtures with TATNB, TCTNB or NaN₃ were selected as the target to study their stability by TG-IR, ARC, 5-second delay explosion test and impact sensitivity test. The effect of above impurities in BTF on its stability were evaluated and discussed. These impurities made the decomposition peak temperature move to lower direction. NaN₃ increased the thermal sensitivity of BTF, whereas TATNB enhanced the mechanic sensitivity.

Key words: BTF; impurity; stability