

文章编号: 1006-9941(2007)03-0193-03

非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用—II. TNMA、BTNEDA 和 TNETB 的热分解

松全才¹, 胡荣祖², 赵凤起², 高红旭², 董海山³

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用高灵敏布鲁顿玻璃薄膜压力计研究了真空、高温低装填和低温高装填密度条件下 2,2,2-三硝基乙基-N-硝基-甲烷(TNMA)、二(2,2,2-三硝基乙基-N-硝基)乙二胺(BTNEDA)、4,4,4-三硝基丁酸-2,2,2-三硝基乙酯(TNETB)的热分解过程。由热分解气体的标准体积(V_H)和分解速度(dV_H/dt)对时间(t)的关系曲线,得到了TNMA、BTNEDA和TNETB在不同温度下热分解反应的诱导期(t_{in})、半分解期($t_{1/2}$)、初速(W_0)、极大速度(W_M)和极大速度到达时间(t_M)。用非线性等转化率微、积分法所得的表观活化能 E_a 用于校验由 $\lg x(x = t_{in}, t_{1/2}, W_0, W_M, t_M) - 1/T$ 关系得到的表观活化能 E_a 。结果表明, E_a 与各特征值所得的对应 E_a 间的相对误差在 $\pm 10\%$ 以内。

关键词: 物理化学; 2,2,2-三硝基乙基-N-硝基-甲烷(TNMA); 二(2,2,2-三硝基乙基-N-硝基)乙二胺(BTNEDA); 4,4,4-三硝基丁酸-2,2,2-三硝基乙酯(TNETB); 热分解; Bourdon 玻璃薄膜压力计; 等转化率法; 表观活化能

中图分类号: O381; O643.11; TQ564.2

文献标识码: A

1 引言

2,2,2-三硝基乙基-N-硝基-甲烷(TNMA)、二(2,2,2-三硝基乙基-N-硝基)乙二胺(BTNEDA)和4,4,4-三硝基丁酸-2,2,2-三硝基乙酯(TNETB)具有优良的爆炸性质^[1],定温条件下的热行为和非定温条件下的热解^[2]、稳定性^[3,4]、动力学行为^[5,6]和热力学性质^[7]已有较多研究,但对定温条件下所得动力学参数的有效性未作校验。本文用高灵敏布鲁顿玻璃薄膜压力计研究了真空、高温低装填和低温高装填密度条件下TNMA、BTNEDA和TNETB的热行为,并用非线性等转化率微、积分法校验了用作图法所得TNMA、BTNEDA和TNETB分解反应活化能(E_a)的有效性。

2 实验部分

2.1 试样

TNMA, CCl_4 重结晶三次,二氯乙烷重结晶一次,白色短细针状, m. p. 为 85 °C; BTNEDA, 硝基甲烷重结晶二次,白色短棱柱晶体, m. p. 为 181 °C; TNETB, 氯仿重结晶三次,白色粉末状晶体, m. p. 为 93 °C。

2.2 实验装置和方法

量气实验在文献[3,6]所述 Bourdon 玻璃薄膜压力计测试系统上进行。实验方法和步骤与文献[3]相同。

2.3 实验条件

TNMA、BTNEDA 和 TNETB 的全分解实验: 温度范围为 130 ~ 200 °C, 装填密度(m/V)为 0.001 g · mL⁻¹; TNMA 的固相热分解实验: 温度范围为 55 ~ 75 °C, m/V 为 0.1 g · mL⁻¹; BTNEDA 的固相热分解实验: 温度范围为 70 ~ 130 °C, m/V 为 0.1 g · mL⁻¹; TNETB 的固相热分解实验: 温度范围为 55 ~ 85 °C, m/V 为 0.1 g · mL⁻¹。

2.4 数据处理

按文献[8]进行“压力(p_i)-时间(t_i)”数据向“逸气标准体积($V_{H,i}$)- t_i ”数据的转换和热分解特征量的计算。

3 结果和讨论

TNMA 和 TNETB 在 65 °C 下的 V_H-t 曲线、TNMA 和 BTNEDA 在 70 °C 下的 V_H-t 曲线、BTNEDA 和 TNETB 在 85 °C 下 V_H-t 曲线和 TNMA、BTNEDA、TNETB 在 150 °C 下的 $dV_H/dt-t$ 曲线分别如图 1 ~ 4 所示。其它温度下 TNMA、BTNEDA 和 TNETB 的 $dV_H/dt-t$ 曲线与图 4 类似,由此得到的热分解反应的特征量(半分解期 $t_{1/2}$ 、初速 W_0 、极大速度 W_M 、第一极大速度 W_{M1} 、第二极大速度 W_{M2} 、极大速度到达时间 t_M 和

收稿日期: 2006-11-06; 修回日期: 2006-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(20573098)

作者简介: 松全才(1933-),男,教授。e-mail: songquancai@126.com

分解深度 α 对应的时间 t_α) 示于表 1 中。

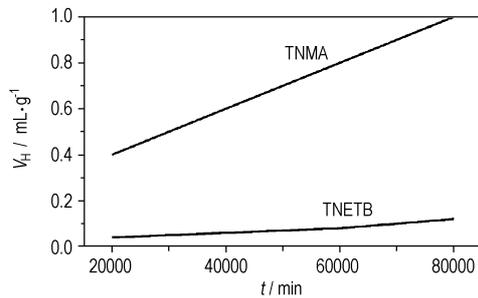


图 1 TNMA 和 TNETB 在 65 °C 下的 V_H-t 曲线

Fig. 1 Curves of change in gas formation with time during the thermal decomposition of TNMA and TNETB at 65 °C

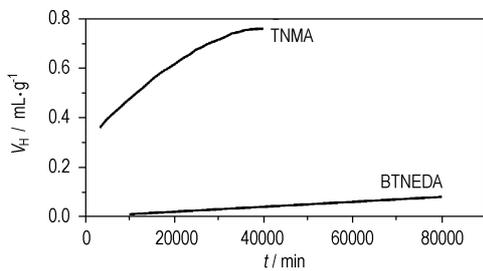


图 2 TNMA 和 BTNEDA 在 70 °C 下的 V_H-t 曲线

Fig. 2 Curves of change in gas formation with time during the thermal decomposition of TNMA and BTNEDA at 70 °C

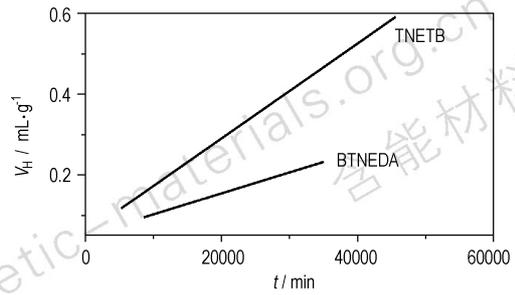


图 3 BTNEDA 和 TNETB 在 85 °C 下的 V_H-t 曲线

Fig. 3 Curves of change in gas formation with time during the thermal decomposition of BTNEDA and TNETB at 85 °C

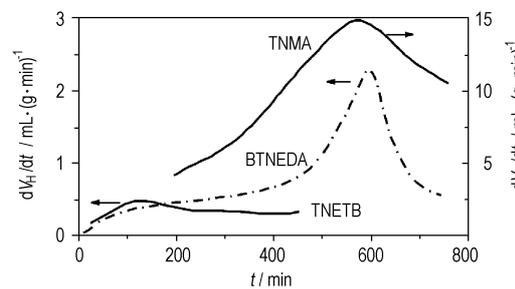


图 4 TNMA、BTNEDA 和 TNETB 在 150 °C 下的 $dV_H/dt-t$ 曲线

Fig. 4 Curves of change in rate with time during the thermal decomposition of TNMA, BTNEDA and TNETB at 150 °C

表 1 由不同温度下 TNMA、BTNEDA 和 TNETB 热分解反应的特征数据得到的表观活化能

Table 1 The apparent activation energy obtained by characteristic data of the thermal decomposition reaction of TNMA, BTNEDA and TNETB at different temperatures¹⁾

No.	temperature/°C															$E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	55	65	70	75	85	100	115	130	135	140	145	150	160	170	180		200
(1) 2,2,2-trinitroethyl-N-nitromethyl amine (TNMA)																	
$t_{1/2}/\text{min}$								189	174	89	65	28					160.22 ²⁾ (172.97) ³⁾
$W_0/\text{mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$								0.302	0.37		1.40	2.60					159.67 (167.74)
$W_M/\text{mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$								1.095	2.89		6.30	16.12					174.61
$t_{0.066\%}/\text{min}$	67500	35000	26800	22900													52.55 (54.81)
(2) bis(2,2,2-trinitroethyl-N-nitro) ethylene diamine (BTNEDA)																	
$t_{1/2}/\text{min}$								9540		1607		449.5	110.3	26.0			215.31 (214.14)
$W_0/\text{mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$								0.001				0.032	0.090	0.30			211.82
$W_{M1}/\text{mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$								0.02107		0.1665		0.6924	2.198	11.78			226.51
$W_{M2}/\text{mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$								0.2402		0.6950		2.500	10.87	44.5			195.55
t_M/min								10300			1910		497	120	26.9		217.81 (217.78)
$t_{0.01\%}/\text{min}$			65760		7428	1212	567	28.2									138.00 (149.79)
(3) 2,2,2-trinitroethyl-4,4,4-trinitrobutyrate (TNETB)																	
$t_{1/2}/\text{min}$												800	220	70	31.5	6.8	157.21 (168.20)
$W_0/\text{mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$								0.021		0.091		0.215	0.73	2.81			176.26 (178.66)
$W_M/\text{mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$								0.058		0.144		0.428	1.26	4.06	10.80		161.38
t_M/min								1600		700		140	50	15	10		165.04 (174.89)
$t_{0.005\%}/\text{min}$	61000	38000	27000	5720	1720												121.82 (135.14)

Note: 1) $t_{1/2}$, the half decomposition period; W_0 , the initial decomposition rate; W_M , the maximum decomposition rate; t_M , the time to maximum decomposition rate;

t_{in} , the induction period; $t_{\alpha\%}$, the time needed for consuming the sample of $\alpha\%$.

2) The data before parentheses are obtained by differential and integral isoconversional non-linear methods.

3) The data in parentheses are from $\lg x$ ($x = t_{1/2}, W_0, W_M, W_{M1}, W_{M2}, t_M$) vs. $1/T$ relation.

由此可见:

(1) 固相 TNMA、BTNEDA、TNETB 的热稳定性次序为: TNETB > TNMA, BTNEDA > TNMA, BTNEDA > TNETB, 于是有 BTNEDA > TNETB > TNMA。

(2) 液相 TNMA、BTNEDA、TNETB 的热稳定性次序为: BTNEDA > TNMA > TNETB。

(3) 假设等分解深度 $\alpha = 0.066\%$ 、 0.01% 和 0.005% 对应的时间为 t_α , 各温度下到达热分解各特征量的分解深度相等, 则由文献[9]的理论和数值方法可得列在表1中的表观活化能 E_a 。这些值与由 $\lg t_{1/2}$ 、 $\lg W_0$ 、 $\lg W_M$ 、 $\lg W_{M1}$ 、 $\lg W_{M2}$ 、 $\lg t_M$ 对 $1/T$ 关系求得的相应 E_a 值在误差范围内相一致, 佐证了后者用作图法所得 E 值的有效性。因此, 我们认为表中所列 TNMA、BTNEDA 和 TNETB 在真空、高温低装填和低温高装填密度下全分解反应的表观活化能值在极大程度上是可接受的。

参考文献:

- [1] 董海山, 胡荣祖, 姚朴, 等. 含能材料热谱集[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
- [2] 白景瑞, 金韶华, 松全才. 储存35年的三硝基乙基-N-硝基甲胺的性质研究[J]. 含能材料, 2000, 8(4): 168-169.
- BAI Jing-rui, JIN Shao-hua, SONG Quan-cai. A study of trinitroethyl-N-nitromethylamine of 35 year's storage[J]. *Chinese Journal of Ener-*

getic Materials (Hanneng Cailiao), 2000, 8(4): 168-169.

- [3] 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.
- [4] CHEN San-ping, HU Rong-zu, SONG Ji-rong, et al. Kinetics of the exothermic decomposition reaction of *N*-methyl-*N*-nitro-2,2,2-trinitroethanamine[J]. *Chin J Chem*, 2003, 21(11): 1419-1421.
- [5] CHEN San-ping, HU Rong-zu, SONG Ji-rong, et al. Thermal behavior of *N, N'*-bis [*N*-(2,2,2-trinitroethyl)-*N*-nitro] ethylenediamine[J]. *Chin J Chem*, 2004, 22(7): 658-660.
- [6] 松全才, 杨崇惠, 金韶华. 炸药理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- [7] HU Rong-zu, LI Jia-min, LIANG Yan-jun, et al. Thermal behavior on 2,2,2-trinitroethyl-4,4,4-trinitro-butylate[J]. *J Thermal Anal*, 1990, 36: 1155-1160.
- [8] 胡荣祖. 布鲁顿压力计及其实验数据的加工提要[J]. 爆破材料, 1966, (4): 54-60.
- HU Rong-zu. Note on Bourdon manometer and its experimental data processing[J]. *Explosive Materials*, 1966, (4): 54-60.
- [9] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用(I): 理论和数值方法[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 97-100.
- HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Differential and integral isoconversional non-linear methods and their application in physical chemistry study of energetic materials I: Theory and method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 97-100.

Differential and Integral Isoconversional Non-linear Methods and Their Application in Physical Chemistry Study of Energetic Materials II. Thermal Decomposition of TNMA, BTNEDA and TNETB

SONG Quan-cai¹, HU Rong-zu², ZHAO Feng-qi², GAO Hong-xu², DONG Hai-shan³

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

3. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The thermal decomposition processes of 2,2,2-trinitroethyl-*N*-nitromethyl amine (TNMA), bis(2,2,2-trinitroethyl-*N*-nitro)ethylene diamine (BTNEDA) and 2,2,2-trinitroethyl-4,4,4-trinitrobutylate (TNETB) under the conditions of vacuum, high loading density at low temperature and low loading density at high temperature were studied by using a highly sensitive Bourdon glass membrane manometer. The characteristic data, induction period (t_{in}), half decomposition period ($t_{1/2}$), initial decomposition rate (W_0), maximum decomposition rate (W_M), and time to maximum decomposition rate (t_M) at different temperatures for the thermal decomposition reaction of TNMA, BTNEDA and TNETB were obtained from the obtained standard volume of gas evolved (V_H) and decomposition rate (dV_H/dt) vs time (t) curves. The values of apparent activation energy E_a obtained by differential and integral isoconversional non-linear methods were used to check the validity of the values of apparent activation energy E_a obtained by plotting $\lg t_{in}$, $\lg t_{1/2}$, $\lg W_0$, $\lg W_M$ and $\lg t_M$ against $1/T$. The results show that the relative error between the values of E_a and E_a corresponding to each characteristic datum is within $\pm 10\%$.

Key words: physical chemistry; 2,2,2-trinitroethyl-*N*-nitromethyl amine (TNMA); bis(2,2,2-trinitroethyl-*N*-nitro)-ethylene diamine (BTNEDA); 2,2,2-trinitroethyl-4,4,4-trinitrobutylate (TNETB); thermal decomposition; Bourdon glass membrane manometer; isoconversional method; apparent activation energy