

文章编号: 1006-9941(2012)05-0555-05

TNAZ/ANTA 最低共熔物的制备与性能

张学梅¹, 董海山², 孙杰², 高大元², 夏云霞², 刘晓峰², 董晓¹

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为寻求可替代梯恩梯用于熔铸炸药的液相载体, 研究绘制了 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)与 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚(ANTA)混合物的二元相图, 并测定了最低共熔物的感度、热安定性、爆轰性能。结果表明, 当 TNAZ 与 ANTA 质量比为 60/40 时为最低共熔物, 共熔点为 84 °C; 最低共熔物热分解温度高、热安定性好、撞击感度、摩擦感度和静电火花感度与 TNT 相当, 做功能力相当于 148% TNT 和 114% Comp. B; 70 °C 恒温放置 6 h 不渗油, 是一种具有潜力的可替代 TNT 的熔铸炸药。

关键词: 有机化学; TNT 替代物; 最低共熔物; 制备; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.008

1 引言

1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)是一个四元环硝胺,也是迄今为止研究最广泛的含能小环化合物。TNAZ 的密度为 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[1], 熔点 $101 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[2], 撞击感度为 44%^[3,4], 热安定性好, 能量密度高^[5], 与其它炸药及相关物的相容性好^[6], 有望替代 TNT 成为新型熔铸炸药, 多家炸药研究机构对其熔铸性能进行了研究^[7-10]。但是, 随着研究的不断深入, 发现 TNAZ 存在如下缺点: 挥发性大, 蒸汽压比 TNT 高得多^[11], 不利于操作者身体健康; TNAZ 在冷却凝固过程中发生多晶相变, 从而在药柱中产生疏松结构, 使药柱密度降低, 仅有理论密度的 89%, 这不仅降低炸药的能量和药柱的力学强度, 而且会造成严重的事故隐患; TNAZ 的熔点偏高不利于采用现有熔铸炸药的水蒸汽生产工艺加热融化。要使 TNAZ 达到实际应用要求, 必须克服上述缺点^[12]。相关文献报道加入其它组份, 如太安(PETN)^[13]、梯恩梯(TNT)^[14]、1,3,5-三硝基苯(TNB)^[15]等可降低熔点, 同时降低热感度和撞击感度。在熔融的 TNAZ 中加入一定量的 *N*-甲基-4-硝基苯胺可以降低 TNAZ 过高的蒸汽压和减小装药空隙率^[16]。用结构相似的 1,3-二硝基-3-(1',3'-二硝基氮杂环丁烷-3'-基)-氮杂环丁烷(TNDAZ)与 TNAZ 形成二元低共熔

物也可以降低蒸汽压, 减缓升华和降低熔点^[17]。

董海山院士课题组在 TNT 替代物研究中, 发现 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚(ANTA)具有较好的热稳定性^[18], 分子结构中醚键的存在有利于提高与 TNAZ 的相容性, 其感度低于 TNT, 理论爆速和爆压高于 TNT, 是一种性能良好的高能低感炸药。因此, 本课题组研制了 TNAZ 与 ANTA 的二元相图, 寻找出其最低共熔物的制备方法, 并对其热性能、感度性能和爆轰性能进行了测试, 获得了满意结果, 为新型熔铸炸药的应用提供理论和实验依据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

TNAZ 由西安近代化学所合成, 熔点 $98 \sim 99 \text{ }^\circ\text{C}$, 纯度为 98%。3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚(ANTA)按参考文献^[18]制备。其它试剂均为市售分析纯。

WL-1 型撞击感度仪, 特性落高 H_{50} 测试条件为落锤 5 kg, 药量 35 mg; 爆炸概率测试条件为落锤 10 kg, 落高 25 cm, 药量 50 mg。WM-1 型摩擦感度仪, 测试条件为药量 20 mg, 摆角 $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 表压 3.92 MPa; JGY-50 静电感度仪, 测试条件为药量 20 mg, 电容 30500 pF。梅特勒-托利多 DSC-1 热分析仪, 温度范围 $25 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, 氮气氛围, 流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。TDS-7154 示波器, 分辨率优于 8bit, 采样速率大于 10^8 s^{-1} 。SJZ-15 型高速扫描相机, 扫描速度 $3.0 \text{ mm} \cdot \mu\text{s}^{-1}$, 时间分辨率 0.013 μs , 选用

收稿日期: 2012-08-17; 修回日期: 2012-08-27

作者简介: 张学梅(1979-), 女, 博士, 主要从事高能低感炸药的合成及混合炸药配方设计。e-mail: zh_xuemei@126.com

宽度 0.04 mm 的单狭缝。

2.2 ANTA 与 TNAZ 的二元相图

按质量比 10/90、20/80……90/10 分别称量 ANTA 和 TNAZ 以及其纯品各 1 mg, 在不溶溶剂石油醚存在下研磨混匀, 待溶剂挥发后备用。利用 DSC 分析取吸热峰值为熔点。然后采用 Origin 软件绘制二元组分相图。

2.3 最低共熔物的制备

称量 8 g ANTA 和 12 g TNAZ, 将其加入到盛有 100 mL 蒸馏水的 250 mL 三口瓶中, 机械搅拌下, 油浴加热, 反应体系温度在 100 °C 左右, 固体全部熔化。停止加热, 强搅拌下体系缓慢冷却, 析出固体, 过滤、干燥。

2.4 性能测试

热性能、感度性能和爆轰性能测试依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》^[19] 中相应方法进行。

2.5 渗油实验

称量 2.000 g TNAZ/ANTA 最低共熔物三份, 用定量滤纸包好, 放入烧杯中, 然后将烧杯分别置于 60 °C、65 °C、70 °C 恒温装置中, 6 h 后观察滤纸上是否吸油, 并称量共熔物, 根据质量变化情况判定渗油性。

3 结果与讨论

3.1 ANTA 与 TNAZ 的二元相图

用 DSC 分析获得不同 ANTA/TNAZ 质量比的混合物的吸热峰峰值温度 (见表 1)。采用以上数据, 利用 Origin 软件绘制 ANTA/TNAZ 二元组分相图如图 1 所示。从图 1 可知, 当 ANTA 质量含量在 0% ~ 75% 时, 共熔物的熔点均在 70 ~ 110 °C 范围内, 满足熔铸炸药对液相载体熔点的要求; 当 ANTA 质量含量为 40% 时, 为两种组分的最低共熔物, 共熔点为 84 °C。

表 1 不同质量比混合物的熔点

Table 1 The melt of the mixture at different mass ratios

ANTA/%	TNAZ/%	the first endothermic peak temperature/°C	the second endothermic peak temperature/°C
0	100	-	100.0
10	90	84.3	95.6
20	80	84.4	91.6
30	70	84.3	88.3
40	60	84.3	84.4
50	50	84.4	92.0
60	40	84.3	99.1
70	30	84.4	106.0
80	20	84.3	114.2
90	10	84.3	122.0
100	0	-	132.0

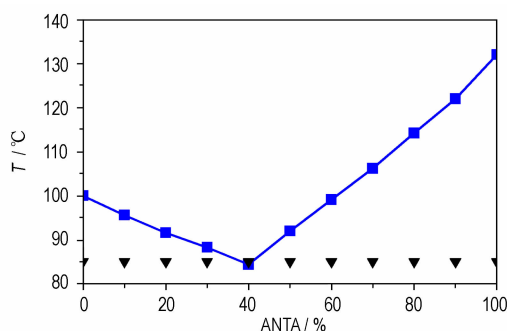


图 1 ANTA 与 TNAZ 的二元组分相图

Fig. 1 Binary phase diagram of ANTA and TNAZ

3.2 最低共熔物的性能

3.2.1 热性能

不同温度下, 纯组分与 TNAZ/ANTA 最低共熔物真空安定性实验结果见表 2。升温速率 10 °C · min⁻¹ 时, TNAZ/ANTA 最低共熔物的 DSC 分析图谱如图 2 所示。

表 2 不同温度下 TNAZ、ANTA 和最低共熔物的放气量

Table 2 The outgassing amount of TNAZ, ANTA and eutectic mixture at different temperature

T/°C	V _{vst} ¹⁾ /mL · g ⁻¹		
	TNAZ	ANTA	TNAZ/ANTA = 60/40
80	1.438	0.151	0.220
90	1.470	0.295	0.227
100	1.700	0.572	0.280
110	1.741	0.840	0.286

Note: 1) The outgassing time is 30 min.

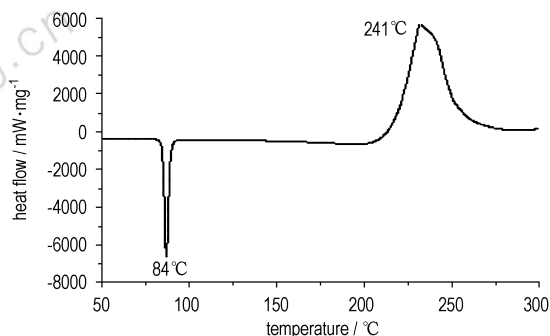


图 2 最低共熔物的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of eutectic mixture

从表 2 可知, 相同温度下, TNAZ 的放气量最大, 形成 TNAZ/ANTA 最低共熔物后放气量明显减小, 说明形成低共熔物有利于提高 TNAZ 真空热安定性, 对于改善熔铸炸药作业环境, 提高 TNAZ 的实用性有重要意义。

从图 2 可知, TNAZ/ANTA 最低共熔物的热分解经历熔化吸热和分解放热两个过程, 其吸热峰温度为 84 °C, 分解初始温度为 200 °C, 分解峰温度为 241 °C, 比熔铸体系中常用固相填料 RDX 的热分解温度 220 °C 高。

真空安定性实验和 DSC 分析结果表明, TNAZ/ANTA 最低共熔物具有很好的热稳定性, 满足熔铸炸药液相载体热稳定性的要求。

3.2.2 最低共熔物的感度

实测 TNAZ/ANTA 最低共熔物的机械感度和静电火花感度, 以及文献[20]报道的 TNT 和 Comp. B 的机械感度和静电火花感度比较结果见表 3。

从表 3 可知, 在相同实验条件下, TNT、Comp. B 和 TNAZ/ANTA 最低共熔物的摩擦爆炸概率 P_f 非常接近, 摩擦感度相当。无论用爆炸概率 P_f 表示或用爆炸特性落高 H_{50} 表示, TNAZ/ANTA 最低共熔物的撞击感度均介于 TNT 和 Comp. B 之间, 彼此相差不大, 表明 TNT、Comp. B 和 TNAZ/ANTA 最低共熔物的机械感度处于同一水平。静电火花感度实验中, TNAZ/ANTA 最低共熔物的 50% 发火电压 V_{50} 为 5.170 kV, 比 TNT 的 V_{50} 大 0.765 kV; 50% 发火能 E_{50} 为 0.497 J, 比 TNT 的 E_{50} 大 0.124 J, 表明 TNAZ/ANTA 最低共熔物的静电火花感度小于 TNT。

表 3 最低共熔物与 TNT 和 Comp. B 的感度比较

Table 3 The sensitivity comparison of eutectic mixture, TNT and Comp. B

explosives	$T_{m,p}/^{\circ}\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$P_f/\%$	$P_i/\%$	H_{50}/cm	V_{50}/kV	E_{50}/J
TNT	80.9	1.654	4~6	14	59	4.945	0.373
Comp. B	-	1.748	0~6	44	53	-	-
TNAZ/ANTA = 60/40	84	1.785	4	36	57.9	5.710	0.497

Note:

表 4 TNAZ/ANTA 最低共熔物炸药的爆速测试结果

Table 4 Measure results of detonation velocity for TNAZ/ANTA eutectic mixture

$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	L/mm	$t/\mu\text{s}$	$D_{\text{exp}}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$D_{\text{mean}}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$D_{\text{cal}}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\rho_{\text{cal}}/\text{GPa}$
1.760	127.70	15.96	8.001			
1.760	127.74	15.99	7.989	7.995	8.038	27.87

表 5 炸药做功能力比较

Table 5 Comparison of work capacity for explosives

explosives	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$R-R_0=3\text{ mm}$			$R-R_0=7.5\text{ mm}$		
			$t/\mu\text{s}$	$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	$t/\mu\text{s}$	$u/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$E/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$
TNT	1.636	6.938	2.98	1.195	0.714	6.41	1.382	0.955
Comp. B	1.690	7.820	2.54	1.403	0.984	5.48	1.588	1.261
TNAZ/ANTA = 60/40	1.760	7.995	2.47	1.475	1.088	5.27	1.679	1.409

3.2.3 最低共熔物的爆轰性能

用 VLWR 爆轰程序对 TNAZ/ANTA 最低共熔物的爆轰性能参数进行了计算^[21], 同时, 用 $\Phi 10\text{ mm}$ 圆筒试验测量爆速和评价做功能力^[22]。最低共熔物的爆速测试和计算结果见表 4。根据测定圆筒径向膨胀距离与时间的变化关系计算获得的圆筒膨胀距离 $R-R_0$ 与壁速 U 和管壁比动能 E 的关系曲线分别见图 3 和图 4。TNAZ/ANTA 最低共熔物与 TNT、Comp. B 的做功能力比较结果见表 5。

从表 4 可知, $\Phi 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ TNAZ/ANTA 最低共熔物药柱的密度为 $1.760\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, 实测爆速为 $7.995\text{ mm}\cdot\mu\text{s}^{-1}$, 与用 VLWR 爆轰程序理论计算值 $8.038\text{ mm}\cdot\mu\text{s}^{-1}$ 比较吻合。

从图 3、图 4 和表 5 可知, 在相同膨胀距离, TNAZ/ANTA 最低共熔物比 TNT 和 Comp. B 的壁速和比动能大, 显示了比较强的做功能力。其中, 圆筒膨胀距离为 3 mm 时, TNAZ/ANTA 最低共熔物比 Comp. B 的壁速和比动能分别大 $0.072\text{ mm}\cdot\mu\text{s}^{-1}$ 和 $0.104\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。圆筒膨胀距离为 7.5 mm 时, TNAZ/ANTA 最低共熔物比 Comp. B 的壁速和比动能分别大 $0.091\text{ mm}\cdot\mu\text{s}^{-1}$ 和 $0.148\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, TNAZ/ANTA 最低共熔物加速金属的能力比 Comp. B 提高 12%。

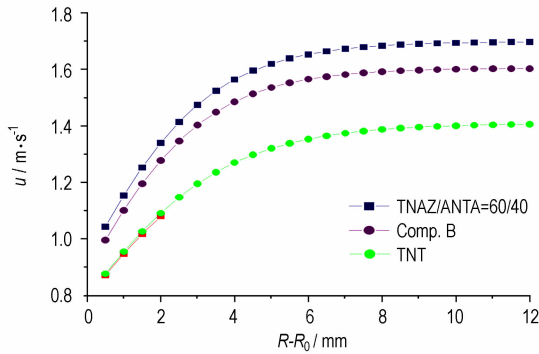


图3 圆筒膨胀距离与壁速的关系曲线

Fig. 3 Relationship curves between expansion distance and expansion velocity

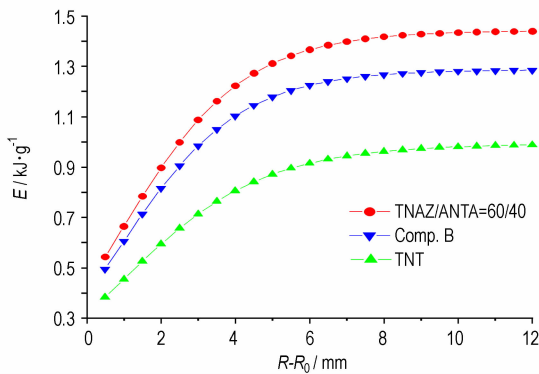


图4 圆筒膨胀距离与比动能的关系曲线

Fig. 4 Relationship curves between expansion distance and ratio energy

圆筒试验结果表明, TNAZ/ANTA 最低共熔物具有较高的爆速和爆轰能量, 其做功能力相当于 148% TNT 和 114% Comp. B。若作为熔铸炸药液相载体, 再添加 RDX 或 HMX 等高能炸药, 爆轰能量将更高, 与传统 TNT 基熔铸炸药相比, 能量和毁伤威力大幅度提高。

3.2.4 渗油实验

称取 2.000 g TNAZ/ANTA 最低共熔物, 分别在 60 °C、65 °C 和 70 °C 的恒温箱中放置 6 h 后重新称量, 质量变化结果见表 6。

表 6 不同温度下样品质量变化

Table 6 The mass change of the samples at different temperature

$T / ^\circ\text{C}$	M_0 / g	M_1 / g	$\Delta M / \text{g}$
60	2.000	1.999	0.001
65	2.000	1.997	0.003
70	2.000	1.995	0.005

Note: M_0 and M_1 are mass of samples before and after constant temperature respectively.

由表 6 可知, 2.000 g TNAZ/ANTA 最低共熔物在 60 °C、65 °C 和 70 °C 的恒定温度下放置 6 h 后, 质量分别减少了 0.001 g、0.003 g 和 0.005 g, 变化很小, 表明 TNAZ/ANTA 最低共熔物不发生渗油现象, 克服了 TNT 基熔铸炸药易渗油的缺点, 具有良好的实用价值。

4 结论

(1) TNAZ/ANTA 最低共熔物具有合适的熔点 84 °C, 与 TNAZ 相比, 具有热安定性好、蒸汽压低、热分解温度高、撞击感度、摩擦感度、静电火花感度低等优点。

(2) 与 TNT 相比, TNAZ/ANTA 最低共熔物的爆速和爆轰能量显著高于 TNT, 其做功能力相当于 148% TNT 和 114% Comp. B, 而其它性能相当, 满足熔铸炸药液相载体要求。

(3) TNAZ/ANTA 最低共熔物在 60 °C、65 °C 和 70 °C 的温度下恒温放置 6 h 不发生渗油现象。TNAZ/ANTA 质量比为 60/40 的最低共熔物是有潜力的 TNT 替代物, 可用于高能熔铸炸药装药, 在高效毁伤钝感弹药中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Archibald T G, Gilard R, Baum K. Synthesis and X-ray crystal structure of 1, 3, 3-trinitroazetidine [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55(9): 2920–2924.
- [2] Katritzky A R, Cundy D K, Chen J. Novel synthesis of 1, 3, 3-trinitroazetidine [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1994, 31(2): 271–275.
- [3] Simpson R L, Garza R G, Foltz M F, et al. Characterization of TNAZ [R]. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-ID-119672, 1994.
- [4] 王伯周, 朱春华, 龙秋和. 1, 3, 3-三硝基氮杂环丁烷的合成及性能初步研究 [J]. 含能材料, 1995, 3(1): 7–9. WANG Bo-zhou, ZHU Chun-hua, LONG Qiu-he. A preliminary study on synthesis and properties of 1, 3, 3-trinitroazetidine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(1): 7–9.
- [5] Aubert S A. Characterization of the sensitivity and Performance of 1, 3, 3-trinitroazetidine (TNAZ) [R]. Wright Laboratory, U. S. Air Force, 1994.
- [6] Dudek K, Marecek P, Jalový Z. Some properties of cast TNAZ mixtures [C] // Proceedings of 33rd International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, 2002: 140/1–140/9.
- [7] Peters S T, Wardle R B, Walalce I A, et al. The selection processing and characterization of a set of gun propellants utilizing novel ingredients [C] // Proceedings International Symposium on Energetic Materials Technology. Phoenix, 1995: 181–185.
- [8] Manning T, Prezelski J, Moy S, et al. High-energy propellant

- containing oxetane thermoplastic elastomer binder; WO9821168[P], 1998.
- [9] Capellos C, Trarers B E. High-energy melt cast propellants; US5717158[P], 1998.
- [10] Baker E L, Daniels A, Fuchs B, et al. Shaped charge warheads performance using new more powerful explosive formulations [C]// Proceedings Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego, 1998: 1-6-1.
- [11] Chapman R D, Fronabarger J W, Sanborn W B, et al. Phase behavior in TNAZ-based and other explosive formulations [R], DAAA21-93-C-0017, USA Government Reported, 1994.
- [12] Watt D S, Cliff M D. TNAZ based melt-cast explosives; Technology review and AMRL research directions, DSTO-TR-0702, 1998.
- [13] Aubert S A. Characterization of a TNAZ/PETN composite explosive [R]. Wright Laboratory/Armament Directorate, WL-TR-96-7012, 1996.
- [14] Aubert S A, Sprague C T. Characterization of a TNAZ/TNT composite explosive [R]. Wright Laboratory/Armament Directorate, WL-TR-96-7044, 1996.
- [15] Aubert S A, Sprague C T, Russell T P. Characterization of a TNAZ/TNB composite explosive [R]. Wright Laboratory/Armament Directorate, WL-TR-96-7013, 1996.
- [16] Aubert S A, McKenney R L Jr. Reduced shock sensitivity of melt cast TNAZ explosives by addition of nitroaromatic amines; US, 5997668[P], 1999.
- [17] Robert L, Mckenney Jr, Thomas G, et al. Synthesis and thermal properties of 1, 3-dinitro-3-(1', 3'-dinitroazetidid-3'-yl) azetidide (TNDAZ) and its admixture with 1,3,3-trinitroazetidide (TNAZ) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1998, 16: 1-22.
- [18] 张学梅,董海山,夏云霞,等. 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的合成及性能[J]. *含能材料*, 2010, 18(2): 135-138.
ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, XIA Yun-xia, et al. Synthesis and properties of 3-methoxy-2,4,6-trinitrobenzenamine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 135-138.
- [19] GJB772A-97, 中华人民共和国军用标准: 炸药试验方法[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 1997.
GJB772A-97, Military standard of People's Republic of China: Explosive test method[S]. Beijing: Commission of Science, Technology and Industry for National Defense of the PRC, 1997.
- [20] 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.
DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. Performance of high explosives and correlates [M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [21] 吴雄,龙新平. VLW 状态方程的回顾与展望[J]. *高压物理学报*, 1999, 13(1): 55-58.
WU Xiong, LONG Xin-ping. Review and look forward to the progress of VLW equation of state [J]. *Chinses Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(1): 55-58.
- [22] Gao D Y, Zhang X M, Sun J, et al. Study on work capacity of novel high energy low sensitivity eutectic materials [C] // IASPEP. Theory and Practice of Energetic Materials (Vol. IX), 2011.

Preparation and Properties of Lowest Eutectic Mixture TNAZ/ ANTA

ZHANG Xue-mei¹, DONG Hai-shan², SUN Jie², GAO Da-yuan², XIA Yun-xia², LIU Xiao-feng², DONG Xiao¹

(1. School of Chemical Engineering Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Engineering and Material, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: A phase diagram of 1,3,3-trinitroazetidide (TNAZ) and 3-amino-2,4,6-trinitroanisole (ANTA) was draw by origin software and the sensitivity, thermal stability, and detonation performance of the eutectic mixture were tested in order to design a potential TNT replacement for melt-cast explosive. The results show that when the weight percent of 3-methoxy-2,4,6-trinitrobenzenamine is 40%, the mixture has the lowest melting point, 84 °C. The eutectic mixture has good thermal stability and its friction sensitivity, impact sensitivity, electrostatics sensitivity are comparable to TNT. The working capability of the mixture is 148% equivalent to TNT and 114% equivalent to Comp. B. Furthermore, another advantage of eutectic mixture is that there is no permeability oil at 70 °C for 6 h. These results indicate that the eutectic mixture is a potential replacement of TNT for melt-cast explosive.

Key words: organic chemistry; replacement of TNT; lowest eutectic mixture; preparation; properties

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.008