

文章编号:1006-9941(2023)02-0130-12

TNBA/TNAZ最低共熔物的制备及性能

于志宏¹,饶文军²,宋小兰¹,寇勇³,王毅⁴,安崇伟¹

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051; 2. 江西新余国科科技股份有限公司, 江西 新余 338034; 3. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 4. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 采用静电喷雾方法制备了2,4,6-三硝基-3-溴苯甲醚(TNBA)与1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)不同质量比的低共熔物。根据低共熔物的差示扫描量热(DSC)曲线绘制了二元温度-组成($T-X$)、熔融焓-组成($H-X$)相图,从而得到最低共熔物的质量比。采用扫描电镜(SEM)、能量色散光谱(EDS)、高效液相色谱(HPLC)、X射线粉末衍射(XRD)、红外光谱(IR)、X射线光电子能谱(XPS)、DSC和热重-质谱联用(TG-MS)等方法对最低共熔物形貌、组分含量、元素分布、晶体结构和热分解性质进行了研究,并对最低共熔物的机械感度、热感度和爆轰性能进行了测试和理论计算。结果表明:TNBA/TNAZ最低共熔物的最佳质量比为60.95:39.05;其微观形貌无尖锐棱角,组分比例与静电喷雾前一致,表面元素分布均匀,晶体结构与原料基本一致;最低共熔温度为350.18 K,相比原料TNBA、TNAZ降低了22.72 K和24.82 K;热分解反应速率常数为 0.33 s^{-1} ,活化焓为 $60.10\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,活化能为 $64.44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,活化吉布斯自由能为 $135.21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,活化熵为 $-143.78\text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$;最低共熔物的撞击感度(H_{50})为42 cm,摩擦感度(F_5)为20%,5 s爆发点温度为558 K;爆轰性能(氧平衡-34.83%,爆热 $5101.78\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,爆速 $7598.37\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)介于原料TNBA与TNAZ之间,理论爆轰产物主要为 N_2 、 C(d) 、 CO 、 CO_2 及 H_2O 。

关键词: 静电喷雾;低共熔炸药;TNBA;TNAZ;二元相图;爆轰性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022059

0 引言

熔铸炸药具有工艺简单、生产成本低等优点,是目前应用最广泛的混合炸药。以TNT为载体的熔铸炸药曾占军用混合炸药的90%以上^[1]。由于以TNT作为熔铸载体的传统不敏感熔铸炸药存在有毒、安全性能差、爆轰性能不理想以及装药存在易渗油、发脆、有缩孔等问题已不能满足现代不敏感弹药(IM)的要求^[2-6]。因此,寻找替代TNT的液相熔铸载体的问题亟需解决。含能低共熔物是TNT替代物研究的方向之一,由于其可调节熔铸炸药的熔铸温度和能量水平,在熔铸炸药应用方面具有广阔前景。

2,4,6-三硝基-3-溴苯甲醚(TNBA)是一种能量性能优良的载体炸药,密度为 $1.948\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $6571\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为23.98 GPa,蒸汽压远比TNT低^[7],在生产应用过程中其毒性要远小于TNT。由于TNBA比TNT钝感且能量水平高于DNAN(2,4-二硝基苯甲醚),生产成本相对较低、绿色环保,被美国BAE systems公司列入GrIMEx项目和IRAD项目,成为替代TNT的熔铸炸药载体之一^[8]。2018年美国霍尔顿陆军弹药厂(HSAAP)对外报道了TNBA基熔铸炸药的评估结果^[9],结果表明TNBA基熔铸炸药比现有的DNAN基IM炸药(IMX-104/PAX-48)性能更优。刘巧娥^[10]对TNBA的合成方法和结构进行研究,并对TNBA基熔铸炸药的爆轰性能进行预估,发现TNBA可经过一步硝化得到,纯度和产率均达到95%以上, TNBA基熔铸炸药的的能量水平可与TNT基熔铸炸药相当。由于炸药铸装和成型工艺要求单质炸药的连续相熔点在 $80\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 为佳^[11],而TNBA熔点为 $97\text{ }^\circ\text{C}$ 不能很好满足上述要求,而将TNBA制备成含能低共熔物

收稿日期: 2022-03-18; 修回日期: 2022-05-09

网络出版日期: 2022-07-04

基金项目: 武器装备预研基金(No.6140656020201)。

作者简介: 于志宏(1997-),男,硕士研究生,主要从事低共熔含能材料制备研究。e-mail: hong9718@163.com

通信联系人: 宋小兰(1977-),女,副教授,主要从事火炸药微纳米化研究。e-mail: songxiaolan00@126.com

引用本文: 于志宏,饶文军,宋小兰,等. TNBA/TNAZ最低共熔物的制备及性能[J]. 含能材料, 2023, 31(2):130-141.

YU Zhi-hong, RAO Wen-jun, SONG Xiao-lan, et al. Preparation and Properties of TNBA/TNAZ Lowest Eutectic Mixture[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(2):130-141.

是解决此问题的有效方法。1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)是一种性能优越的四元氮杂环结构的含能化合物,它的熔点为101~103℃,热稳定性良好,可与多种含能材料形成低共熔物,相容性良好^[12-13]。寇勇等^[5]将TNAZ与DNAN制备成最低共熔物,发现二者在形成最低共熔物时熔点降低,具有最佳的机械感度和爆轰性能。Song^[14]等将TNAZ与1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)制备成最低共熔物,发现TNAZ可一定程度上提高MTNP的爆轰性能。将TNAZ与TNBA制备成最低共熔物可有效降低载体炸药的熔点,提高铸装可行性,并且TNAZ可提高TNBA的能量性能,使TNBA/TNAZ最低共熔物满足高能钝感的要求。

静电喷雾方法^[15-17]是通过库仑力作用,将溶液分散成带电荷的像雾一样的小液滴,小液滴与空气接触时,溶剂挥发,获得高过饱和度可缩短晶体生长过程,有利于形成超细晶体微粒。电荷间同性相斥提高了雾滴分布均匀性,保证了晶体微粒的粒度分布均匀性。传统的制备含能低共熔物的熔融法^[18]需将载体炸药加热,存在安全隐患。通过静电喷雾技术制备的含能低共熔物过程可避免加热过程而且制备的含能微粒粒径更均匀。本研究为探究TNBA/TNAZ最低共熔物的相关性质,采用静电喷雾方法制备了质量比为1:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9、0:1的TNBA/TNAZ低共熔物,根据低共熔物的DSC曲线绘制了*T-X*相图与*H-X*相图,确定了TNBA/TNAZ最低共熔物的质量比,并采用扫描电镜(SEM)、能量色散光谱(EDS)、X射线粉末衍射(XRD)、红外光谱(IR)、X射线光电子能谱(XPS)、DSC、热重-质谱联用(TG-MS)、炸药试验方法^[19]和理论计算等方法对最低共熔物的形貌、组分、结构、热分解性能、机械感度、热感度以及爆轰性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TNBA(纯度98%),实验室自制;TNAZ(纯度98%),西安近代化学研究所;丙酮,市售分析纯;甲醇,市售色谱纯;市售去离子水。

差示扫描量热仪(DSC),DSC-60,日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM),捷克TESCAN MIRA LMS,泰思肯(中国)有限公司;能量色散光谱仪(EDS),Xplore,英国牛津仪器公司;高效液相色谱仪,U3000,赛默飞世尔科技公司;X射线衍射仪(XRD),Empyre-

an,荷兰帕纳科公司;红外光谱仪(IR),Nicolet iS20,赛默飞世尔科技公司;X射线光电子能谱仪(XPS),ESCALAB 250XI,赛默飞世尔科技公司;热重-质谱联用仪(TG-MS),STA 499 F3-QMS 403 C,德国耐驰仪器公司;爆轰点测试仪,ETT-V-2,四川致研科技有限公司;撞击感度仪,WL-1,陕西应用物理化学研究所;摩擦感度仪,WM-1,陕西应用物理化学研究所。

1.2 TNBA/TNAZ低共熔物的制备

按照质量比0:1、1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1、1:0称取11组TNBA与TNAZ的混合物,每组总质量2g,分别命名为1#~11#。用研钵混合均匀后分别溶解在丙酮(10.15 mL)溶剂中形成质量分数为20%的溶液。在电压14 kV、接收距离12 cm、进样速率5 mL·h⁻¹、喷头内径0.58 mm的条件下进行静电喷雾实验,干燥后得到11组TNBA/TNAZ低共熔物。采用差示扫描量热法(DSC)对11组TNBA/TNAZ低共熔物进行测试,根据测试结果绘制*T-X*相图与*H-X*相图,通过相图计算得出TNBA/TNAZ最低共熔物的质量比,依据此质量比进行最低共熔物的静电喷雾制备。图1为制备过程示意图。

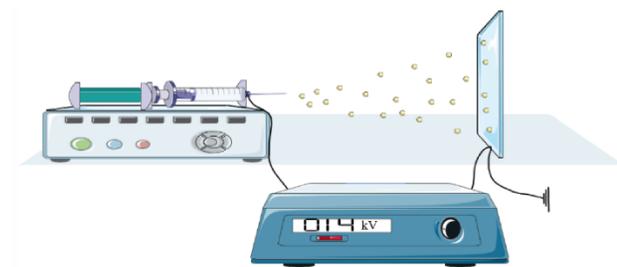


图1 静电喷雾过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrostatic spray method

1.3 性能测试

采用扫描电镜(SEM)和能量色散光谱(EDS)对TNBA/TNAZ最低共熔物的形貌和元素分布进行表征;采用高效液相色谱(HPLC)分析最低共熔物的组分含量,色谱柱:Hypersil Gold C18(250 mm×4.6 mm, 5 μm),柱温:30℃,进样量:10 μL,流速:1 mL·min⁻¹,紫外检测器:波长230 nm,流动相:甲醇/水=1/1(V/V);采用X射线粉末衍射(XRD)分析了最低共熔物的元素和结构,扫描角度为5~90°,扫描速度为5°·min⁻¹;采用X射线光电子能谱(XPS)以及红外光谱(IR)对最低共熔物的结构进行分析;采用差示扫描量热法(DSC)对最低共熔物的热分解性能进行分析,样品为5 mg,升温速率为5、10、15、20 K·min⁻¹;采用热重质谱法(TG-MS)对最低共熔物的热分解性能进行分析,样品为5 mg,升

温速率为 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; 按照标准 GJB722A-97^[19] 对 TNBA、TNAZ 及 TNBA/TNAZ 最低共熔物的热感度、撞击感度及摩擦感度进行测试, 撞击感度选用 5 kg 落锤, 摩擦感度摆角为 90° , 表压为 3.92 MPa; 采用 EXPLO-5^[20] 软件对最低共熔物的爆轰性能及爆轰产物进行理论计算。

2 结果与讨论

2.1 TNBA/TNAZ 二元体系相图

对不同质量比的 TNBA/TNAZ 共熔物进行 DSC 测试, 升温速率为 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 样品质量为 5 mg。测试结果如图 2 所示, 特征数据列于表 1。

对比不同质量比的 TNBA/TNAZ 共熔物的 DSC 曲线发现: 纯物质所具有的单一吸收峰是其熔化峰, 混合物具有 2 组吸收峰, 其次吸收峰逐渐在组份质量比 6:4 时合并成单独吸收峰。在 2 个吸收峰中, 低温处

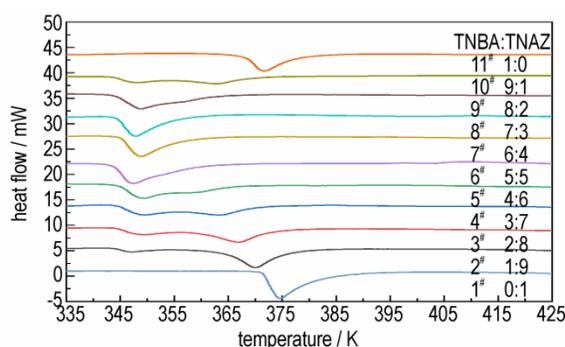


图 2 不同质量比 TNBA/TNAZ 体系的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of TNBA/TNAZ mixed systems with different mass ratios

吸收峰为低共熔物的熔化峰, 高温处吸收峰为剩余组分的液化峰。由表 1 知, TNBA/TNAZ 共熔物的低共熔温度在 $347.3\sim 349.8 \text{ K}$ 之间变化, 平均低共熔温度为 348.6 K ; TNBA/TNAZ 共熔物的熔融焓随着组分 TNBA 的增加呈先增大后减小的趋势, 在质量比 6:4 时具有最大值。

表 1 不同质量比 TNBA/TNAZ 体系的 DSC 曲线特征参数

Table 1 DSC characteristic parameters of TNBA/TNAZ mixed systems with different mass ratios

samples	TNBA/TNAZ		T_{eu} / K	T_{L} / K	T_{L}' / K	$\Delta H_{\text{eu}} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta H / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
	mass ratio	molar ratio					
1	0:1	0:100.00	374.4	374.4	—	135.00	135.00
2	1:9	6.21:93.79	347.3	370.1	293.8	17.40	130.29
3	2:8	12.97:87.03	349.8	366.8	311.0	37.90	129.53
4	3:7	20.35:79.65	349.6	363.2	322.5	57.89	126.95
5	4:6	28.44:71.56	349.5	357.4	331.6	77.80	124.35
6	5:5	37.35:62.65	347.6	353.6	339.5	98.10	121.56
7	6:4	47.21:52.79	348.8	348.4	346.5	118.50	118.70
8	7:3	58.18:41.82	347.9	353.5	353.1	93.68	115.96
9	8:2	70.46:29.54	349.0	357.0	359.3	56.10	112.08
10	9:1	84.29:15.71	348.3	362.7	365.3	27.50	110.36
11	1:0	100.00:0	373.8	373.8	371.2	107.00	107.00

Note: T_{eu} is low eutectic mixture melting point; T_{L} is liquefaction temperature; ΔH_{eu} is low eutectic mixture melting enthalpy; ΔH is total melt enthalpy of the system.

TNBA/TNAZ 二元体系的液化温度与组分含量的关系如式(1)所示^[21-23]:

$$\ln X_i = \frac{\Delta H_{ij}}{R} \left(\frac{1}{T_i^0} - \frac{1}{T_i} \right) \quad (1)$$

其中, X_i 是组分 i 的摩尔分数, %; T_i^0 纯组分 i 的熔点, K; T_i 是组分 i 在二元体系中的液化温度, K; ΔH_{ij} 为组分 i 在另一组分 j 存在下的熔融焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 是摩尔气体常数。

根据不同组成的液化温度 (T_{L}) 建立二元 T - X 相图, 如图 3a 所示, 同时按照式(1)对液化温度作 $\ln X \sim 1/T$ 的

线性回归, 其中以 TNAZ 回归得到的关系式为:

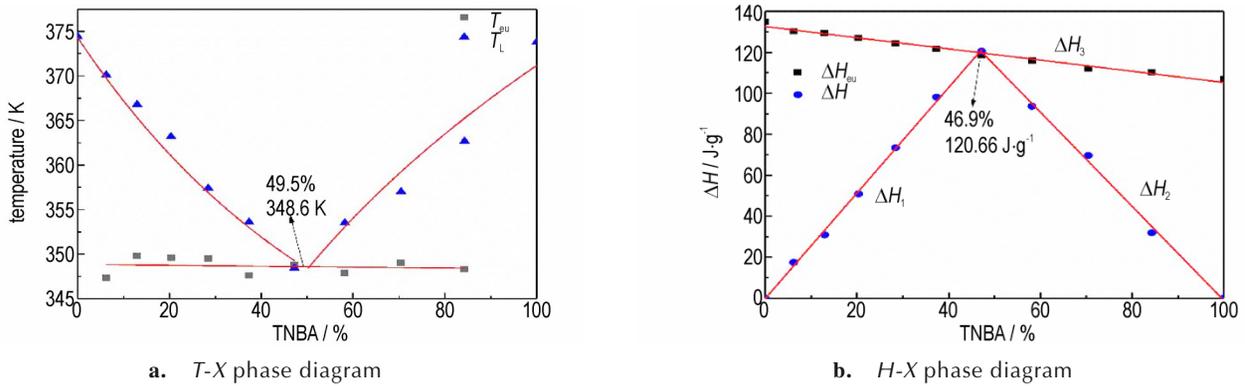
$$\ln X_z = 15.155 - 3915.85/T_{\text{L}}R = 0.9999 \quad (2)$$

按式(2)计算不同组成时的液化温度 (T_{L}') 列于表 1。当式中 T_{L} 取表 1 中体系的平均低共熔温度 348.6 K 时, 二元体系最低共熔物中 TNAZ 的摩尔分数为 50.5%, 最低共熔物 TNBA/TNAZ 的质量比为 62.2:37.8。

二元低共熔物的熔融焓 ($\Delta H, \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) 可以由(3)式表示^[17-19]:

$$\Delta H = \sum x_i^0 \cdot H_i^0 \quad (i = 1, 2) \quad (3)$$

式中, x_i^0 为最低共熔物组元 i 的摩尔分数, %; ΔH_i^0 为组

图3 TNBA/TNAZ二元体系的 T - X 及 H - X 相图Fig.3 T - X and H - X phase diagrams of TNBA/TNAZ binary system

元 i 的熔融焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

利用表1不同组成时的熔融焓建立 H - X 图,即图3b,线性回归方程为:

$$\Delta H_1 = -0.3 + 2.589x_B \quad R = 0.9905 \quad (4)$$

$$\Delta H_2 = 228.7 - 2.299x_B \quad R = 0.9988 \quad (5)$$

$$\Delta H_3 = 132.6 - 0.273x_B \quad R = 0.9905 \quad (6)$$

当 $\Delta H_1 = \Delta H_2$ 时, TNBA 的摩尔分数为 46.9%, 当 $\Delta H_1 = \Delta H_3$ 时, TNBA 的摩尔分数为 46.6%, 当 $\Delta H_2 = \Delta H_3$ 时, TNBA 的摩尔分数为 47.3%, 则通过式(4)~(6)计算可以得到二元体系最低共熔物中 TNBA 的摩

尔分数为 46.9%, 最低共熔物 TNBA/TNAZ 的质量比为 59.7:40.3。通过对 H - X 相图和 T - X 相图的比较, 2种方法的计算结果差异不大, 具有较好的一致性。因此最低共熔物的质量比是2种方法计算结果的算数平均值, 即 TNBA 与 TNAZ 质量比为 60.95:39.05。

按照 TNBA 与 TNAZ 质量比 60.95:39.05 制备得到 TNBA/TNAZ 的最低共熔物样品。采用 DSC 方法分析样品在不同升温速率下的热分解性能, 并运用式(7)~(11)计算最低共熔物的热分解动力学参数, 结果列于表2。

表2 最低共熔物(TNBA与TNAZ质量比为60.95:39.05)热分解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of thermal decomposition of lowest eutectic mixture of TNBA and TNAZ with mass ratio of 60.95:39.05

samples	T_m / K	T_p / K	A_k / s^{-1}	$E_k / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	k / s^{-1}	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
TNBA/TNAZ	350.18	522.45	8.90×10^5	64.44	0.33	135.21	60.10	-143.78

Note: T_m is the melting point; T_p is the average thermal decomposition temperature; A_k is the preexponential factor; E_k is the activation energy; k is the thermal decomposition reaction rate constant; ΔG^\ddagger is the activated Gibbs free energy; ΔH^\ddagger is the activation enthalpy; ΔS^\ddagger is the activation entropy.

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{A_k \cdot R}{E_k} - \frac{E_k}{R \cdot T_p} \quad (7)$$

$$k = A_k \cdot e^{-\left(\frac{E_k}{T_p \cdot R}\right)} \quad (8)$$

$$A_k \cdot e^{-\left(\frac{E_k}{R \cdot T_p}\right)} = \frac{k_B \cdot T_p}{h} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T_p}\right)} \quad (9)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - R \cdot T_p \quad (10)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_p \cdot \Delta S^\ddagger \quad (11)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; T_p 为升温速率 β 时的热分解峰温, K ; R 为摩尔气体常数; k_B 为玻尔兹曼常量, $1.38065 \times 10^{-23} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$; h 为普朗克常量, $6.62618 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

图4a中DSC结果显示:最低共熔物样品在升温速率5, 10, 15, 20 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的熔化峰温分别为348.0, 349.3, 350.0, 353.4 K, 分解峰温分别为498.6, 518.9, 530.5, 541.8 K。样品的熔化峰温仅有

1个, 说明按照质量比 60.95:39.05 形成了最低共熔物。最低共熔物的熔化峰温和分解峰温都随着升温速率增加而升高, 平均熔化温度为 350.18 K, 平均分解温度为 522.45 K。最低共熔物的熔点相比于原料 TNBA、TNAZ 分别低 22.72 K 和 24.82 K, 能满足铸装温度要求。按照公式(7)做 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 线性回归, 通过图4b中拟合曲线及公式(8)可计算出指前因子 (A_k) 和活化能 (E_k)。

表2中热分解动力学参数表明:每摩尔最低共熔物反应完全需吸收 60.10 kJ 的能量;热分解反应不是自发过程, 需吸收 135.21 kJ 能量;体系反应完全时自由度减小。

2.2 最低共熔物的形貌及组分分析

为了解最低共熔物的微观形貌和元素分布, 使用

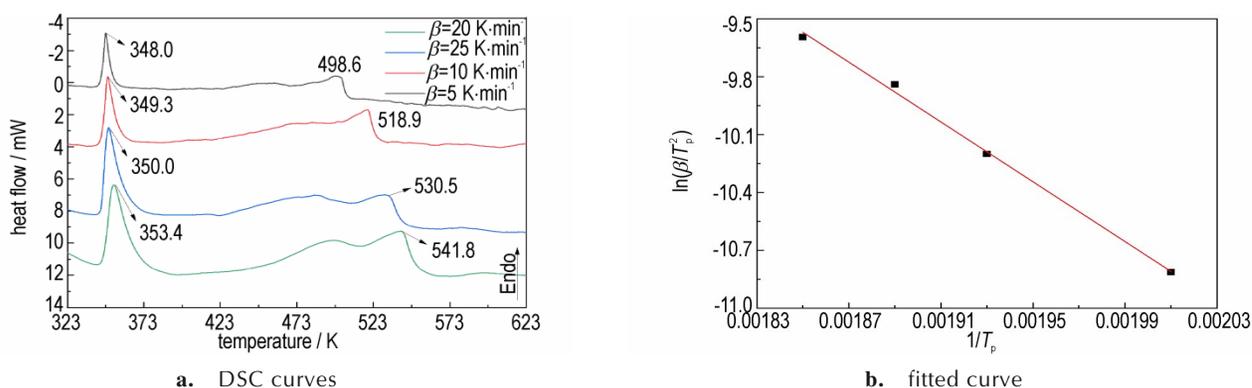


图4 最低共熔物(TNBA与TNAZ质量比为60.95:39.05)的热分析曲线

Fig.4 Thermal analysis curves of lowest eutectic mixture of TNBA and TNAZ with mass ratio of 60.95:39.05

扫描电镜及能谱仪对最低共熔物进行微观形貌拍摄和C、N、O、Br元素的元素能量分布面扫描,结果如图5所示。通过图5a、5b可看出最低共熔物的晶体表面较为平整,没有明显缩孔、缝隙等缺陷。根据热点理论^[24],非均质炸药在热作用下起爆是由于在外力作用下,炸药内部不均匀受热,在内部空穴、间隙、裂纹尖端等位置形成“热点”。“热点”处会积聚能量成为点火点,从而引发炸药爆燃或爆轰。最低共熔物的晶体表面无

尖锐棱角不易形成热点,不易积聚能量,有助于感度降低。图5c~5i为最低共熔物的EDS图,从图5d~5h可看出,最低共熔物所含的C、O、N、Br元素均匀分布在晶体表面。图5i为所含元素的能谱峰。由于仪器只能分析原子序数大于5的元素,所以图5i中没有氢元素能谱峰。图5c~5i说明通过静电喷雾制备的最低共熔物中没有混入杂质,且TNBA与TNAZ形成了组分混合均匀的共熔混合物。

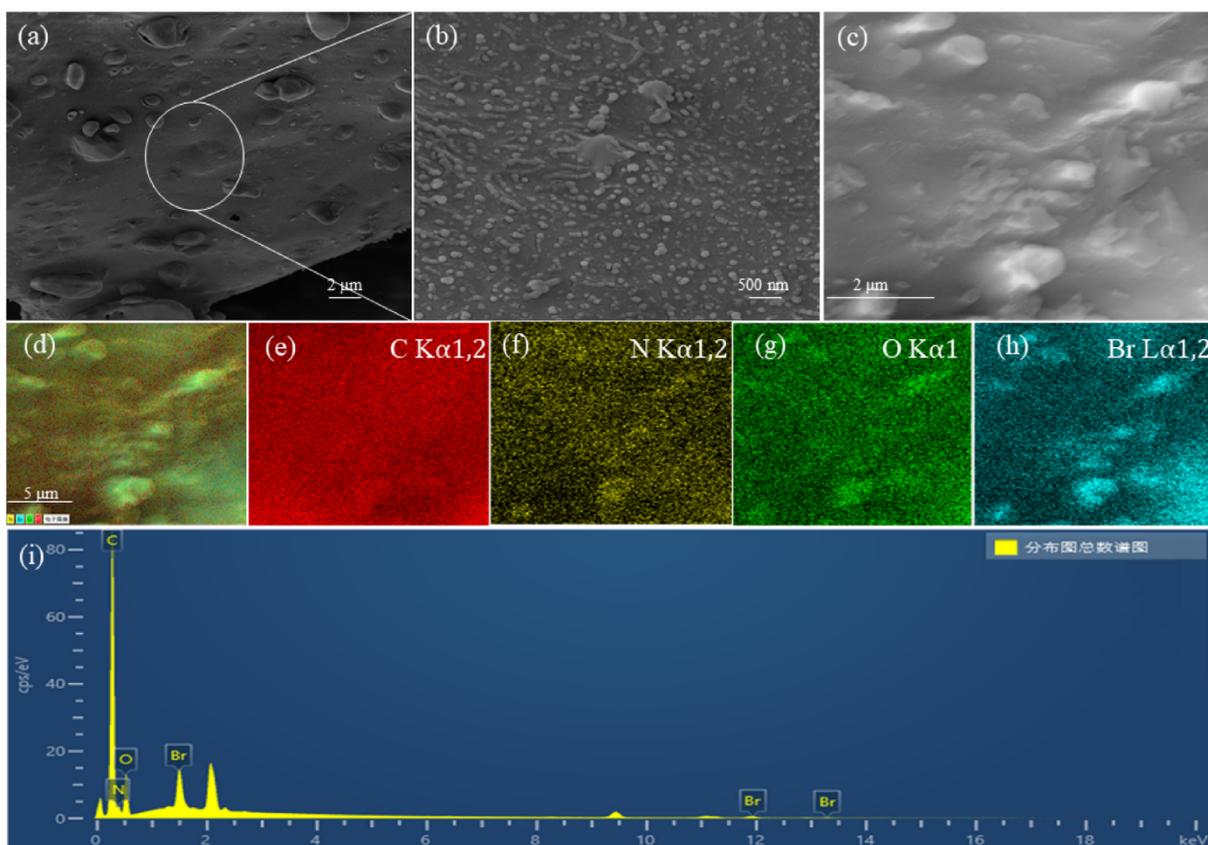


图5 最低共熔物(TNBA与TNAZ质量比为60.95:39.05)SEM和EDS图谱

Fig.5 SEM and EDS images of lowest eutectic mixture of TNBA and TNAZ with mass ratio of 60.95:39.05

为了解静电喷雾前后最低共熔物样品组分的相对含量情况,对最低共熔物进行高效液相色谱(HPLC)分析,结果如图6所示。最低共熔物在保留时间5.067 min时出现第一组色谱峰,峰面积为378.19 mAU·min;19.685 min时色谱峰面积为583.05 mAU·min,2种组分分离效果良好。王丽等^[25]对含有TNAZ的混合炸药做HPLC分析,流动相为甲醇:水=3:7(V/V),结果表明TNAZ在保留时间7 min左右时出现色谱峰。由于提高流动相中甲醇的比例,会导致出峰时间提前。因此,图6中在保留时间5.067 min时出现的色谱峰为组分TNAZ的色谱峰,保留时间为19.685 min时的色谱峰为组分TNBA的色谱峰。两峰峰面积比值(TNBA:TNAZ=60.65:39.35)较最低共熔物质量比(TNBA:TNAZ=60.95:39.05)偏差不大,可认为静电喷雾过程不会改变最低共熔物组分的相对含量。

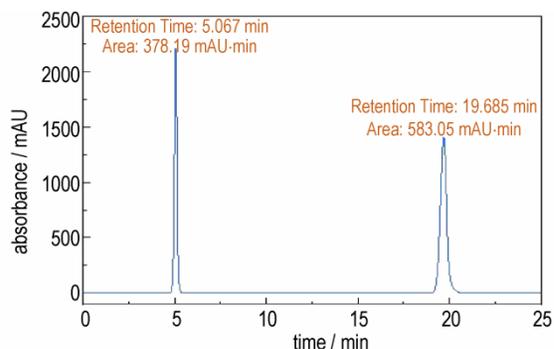
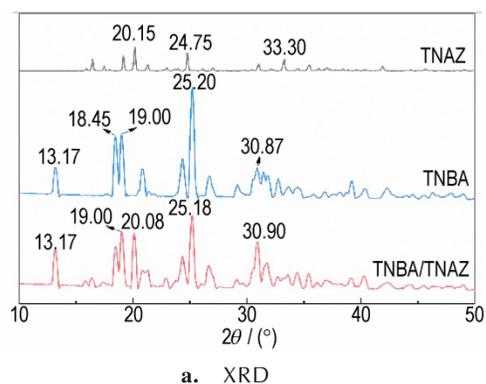


图6 最低共熔物(TNBA与TNAZ质量比为60.95:39.05)HPLC谱图

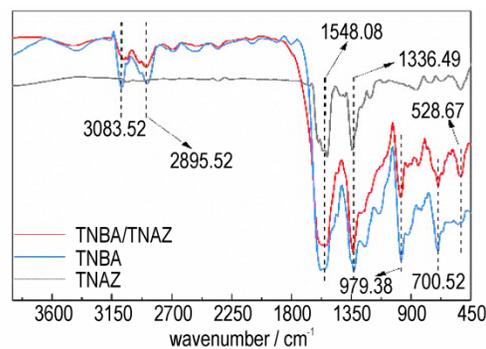
Fig.6 HPLC spectra of lowest eutectic mixture of TNBA and TNAZ with mass ratio of 60.95:39.05

2.3 最低共熔物的结构分析

为判断静电喷雾前后样品的晶体结构以及分子结构间的相互作用是否发生变化,对原料TNBA、TNAZ和最低共熔物进行X射线粉末衍射(XRD)分析和红外光谱(IR)分析,结果如图7所示。由图7a的XRD谱图可以看出,原料TNBA在 2θ 为 13.17° , 18.45° , 19.00° , 25.20° 和 30.87° 时存在较强的衍射峰;原料TNAZ在 2θ 为 20.15° , 24.75° 和 33.30° 时存在较强的衍射峰;最低共熔物在 2θ 为 13.17° , 19.00° , 20.08° , 25.18° 和 30.90° 时存在较强的衍射峰。经过对比发现,除TNAZ在 33.30° 时的衍射峰以外,最低共熔物的衍射峰均可与原料TNBA、TNAZ的衍射峰一一对应。原料TNBA、TNAZ和最低共熔物的 2θ 值差值在 0.55° 内,可以认为在误差范围内,最低共熔物的晶体结构与原料基本一致。由图7b的IR谱图可知,最低共熔物



a. XRD



b. IR

图7 原料TNBA、TNAZ和最低共熔物的XRD与IR谱图

Fig.7 XRD and IR spectra of TNBA, TNAZ and their lowest eutectic mixture

的特征峰的波数分别为 528.67 , 700.52 , 979.38 , 1336.49 , 1548.08 , 2895.52 和 3083.53 cm^{-1} 。其中波数为 528.67 cm^{-1} 处是原料TNBA的C—Br键的伸缩振动; 700.52 cm^{-1} 是原料TNBA苯环上C—H单键的变形振动; 979.38 cm^{-1} 处是原料TNBA醚键的伸缩振动; 1336.49 cm^{-1} 是来源于原料TNAZ的C—NO₂对称伸缩振动; 1548.08 cm^{-1} 是原料TNBA的Ar—NO₂不对称伸缩振动; 2895.52 cm^{-1} 是原料TNBA的Ar—O—CH₃上C—H键的伸缩振动; 3083.53 cm^{-1} 是原料TNBA苯环上C—H键的振动。由以上分析可知,原料TNBA、TNAZ的特征峰与最低共熔物的特征峰相互重合,说明静电喷雾前后样品分子结构间的相互作用并未发生改变,静电喷雾过程中所施加的电压和库仑力不会导致原料之间发生化学反应。

采用X射线光电子能谱(XPS)分析原料TNBA、TNAZ和最低共熔物样品的表面元素化学状态,结果如图8所示。图8a、8c分别对应于原料TNBA与最低共熔物的C、N、O、Br元素的特征峰,图8b对应于原料TNAZ的C、N、O元素的特征峰。图8f是最低共熔物

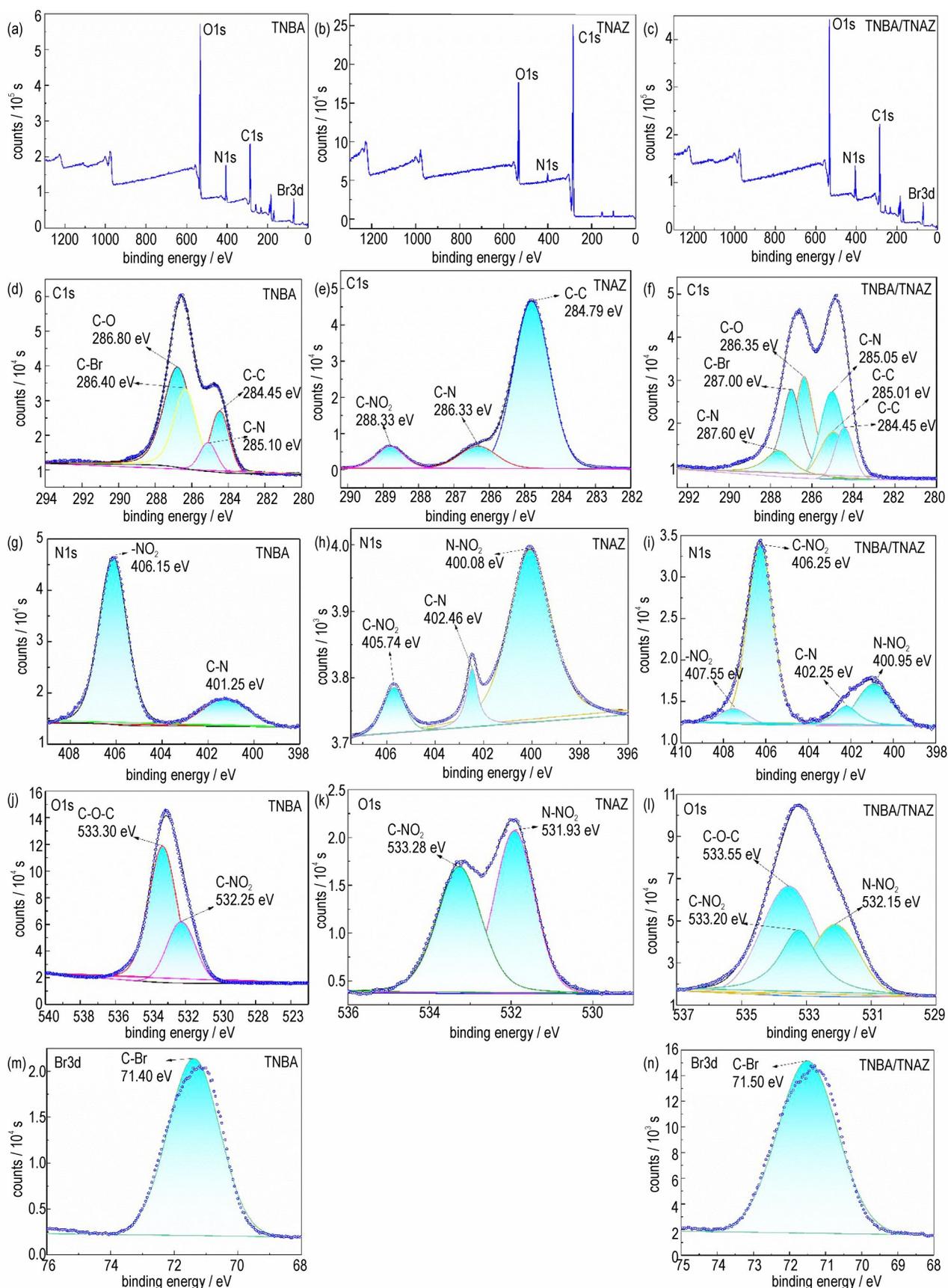


图 8 原料 TNBA、TNAZ 和最低共熔物的 XPS 谱图

Fig.8 XPS spectra of TNBA, TNAZ and their lowest eutectic mixture

的 C1s 谱图,共有 6 种峰,结合能 284.45, 285.05 eV, 和 287.60 eV 分别对应于图 8e 原料 TNAZ 的 C—C、C—N、C—NO₂ 键的结合能,结合能 285.01, 285.05, 286.35 eV 和 287.00 eV 对应于与图 8d 原料 TNBA 的 C=C、C—N、C—O、C—Br 键结合能。图 8i 是最低共熔物的 N1s 谱图,共有 4 种峰,结合能分别为 400.95, 402.25, 406.25 eV 和 407.55 eV。402.25 eV 处峰对应于原料 TNAZ、TNBA 的 C—N 键;400.95 eV 和 406.25 eV 分别对应于原料 TNAZ 的 N—NO₂、C—NO₂ 键的结合能,407.55 eV 对应于 TNBA 的 —NO₂ 键结合能。图 8l 是最低共熔物的 O1s 谱图,共有 3 种峰,532.15 eV 与 533.20 eV 分别对应于 TNAZ 的 N—NO₂ 和 C—NO₂ 的结合能。533.28 eV 的结合能对应于 TNBA 的醚键结合能,533.20 eV 的峰属于 TNBA 的 C—NO₂。图 8m、8n 分别是原料 TNBA 与最低共熔物的 Br3d 谱图,2 个谱图都只包含 C—Br 键结合能的单峰,且相互对应。在最低共熔物的 XPS 谱图中分别检测出属于原料

TNBA 与 TNAZ 的化学键特征峰,再次证明在最低共熔物的制备过程中原料之间没有新的化学键的形成,没有发生化学反应。

2.4 最低共熔物的热分解性能分析

为了解原料与 TNBA/TNAZ 最低共熔物的热分解性能,对 TNBA、TNAZ 及最低共熔物进行了热重-质谱(TG-MS)测试,结果如图 9 所示。图 9a~9c 为原料与最低共熔物的热分解 TG-DTG 曲线,图 9d~9f 为热分解过程中分解产物的荷质比(m/z)及离子流强度曲线,图 9g~9i 为热分解过程中分解产物逸出总量的相对数量垂线图。从图 9a~9c 可知,原料 TNBA 在 490.1 K 时开始热分解,在 556.6 K 时 DTG 曲线出现极值点,说明在此温度下分解速率最快,在 565.9 K 后 TG 曲线仍有一定斜率,说明 TNBA 在 565.9 K 后仍缓慢失重;TNAZ 在 411.1 K 时开始热分解,在 485.8 K 时达到分解速率最大值,在 491.3 K 后基本分解完毕;最低共熔物在 413.8 K 时开始分解,到 533.2 K 时基本分解完

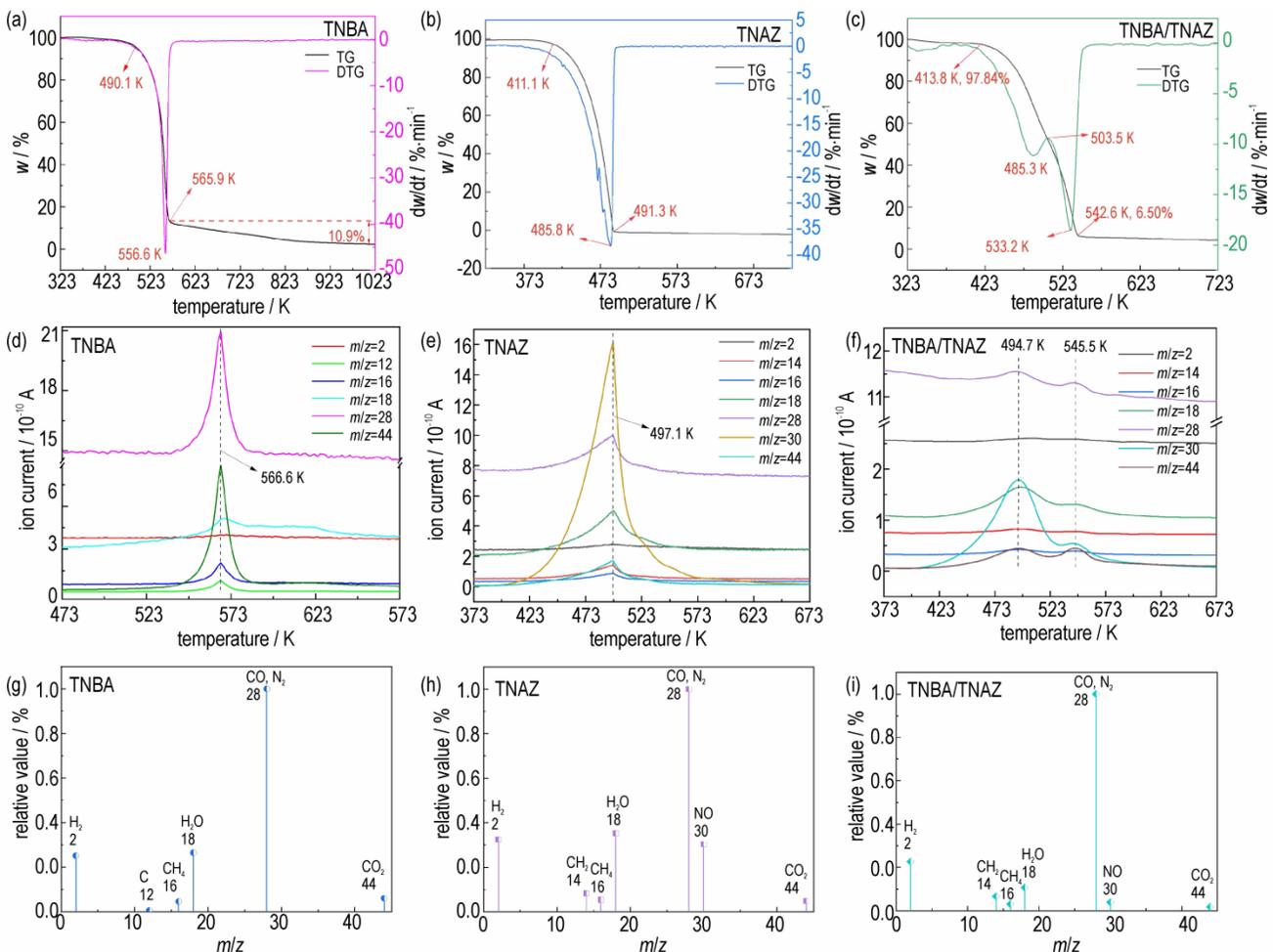


图 9 TNBA、TNAZ 及最低共熔物的 TG-MS 谱图

Fig.9 TG-MS spectra of TNBA(a,d,g), TNAZ(b,e,h) and their lowest eutectic mixture(c,f,i)

毕,质量损失约为91.34%,DTG曲线在485.3 K和503.5 K时分别出现2个极值点,表明样品在485.3 K后失重速率开始降低,直到在503.5 K时热分解速率又开始加快,在533.2 K时达到最大的热分解速率。对比TNBA、TNAZ及最低共熔物的分解起始温度、最大分解速率温度以及热分解基本完毕时温度,最低共熔物的热分解起始温度(413.8 K)接近原料TNAZ的热分解起始温度(411.1 K),原料TNAZ基本分解完毕的温度(491.3 K)与原料TNBA热分解起始温度(490.1 K)接近。说明在形成最低共熔物后组分TNBA与TNAZ之间相容性良好,不会导致热分解温度大幅提前。因此可以推测在最低共熔物的热分解过程中,组分TNAZ先开始热分解,在485.3 K时组分TNAZ热分解速率达到最大值,随后组分TNBA开始热分解,并在533.2 K时达到热分解速率的最大值,这也是最低共熔物DTG曲线呈现2个极值点的原因。最低共熔物中TNBA的最大热分解速率温度(533.2 K)比单质TNBA最大热分解速率温度(556.6 K)低23.4 K,说明最低共熔物中组分TNAZ的热分解可使组分

TNBA的热分解起始温度提前。结合图9d、9g可知,原料TNBA的主要热分解产物为CO、N₂、H₂、H₂O以及少量的C、CH₄和CO₂;结合图9e、9h可知,原料TNAZ的主要分解产物为CO、N₂、H₂、NO、H₂O以及少量的CH₂、CH₄和CO₂;结合图9f、9i可知,最低共熔物的主要分解产物为CO、N₂、H₂以及少量的NO、H₂O、CH₂、CH₄和CO₂。由于检测仪器可以自动过滤腐蚀性气体,因此并未检测出含Br分解物质的离子峰。综上所述,最低共熔物热分解过程可能分2个阶段进行。第一阶段为组分TNAZ热分解,随后第二阶段是组分TNBA热分解,而且最低共熔物组分间相容性良好。

2.5 最低共熔物的感度及爆轰性能分析

对原料TNBA、TNAZ以及最低共熔物进行了热感度和机械感度测试,结果如图10、11所示。图10a为原料TNBA、TNAZ及最低共熔物的爆点温度-时间折线图,图10b为根据公式(12)^[19]作 $\ln t \sim 1000/T$ 的线性回归图,图10c为根据公式(12)计算得到的活化能及5s爆点温度。

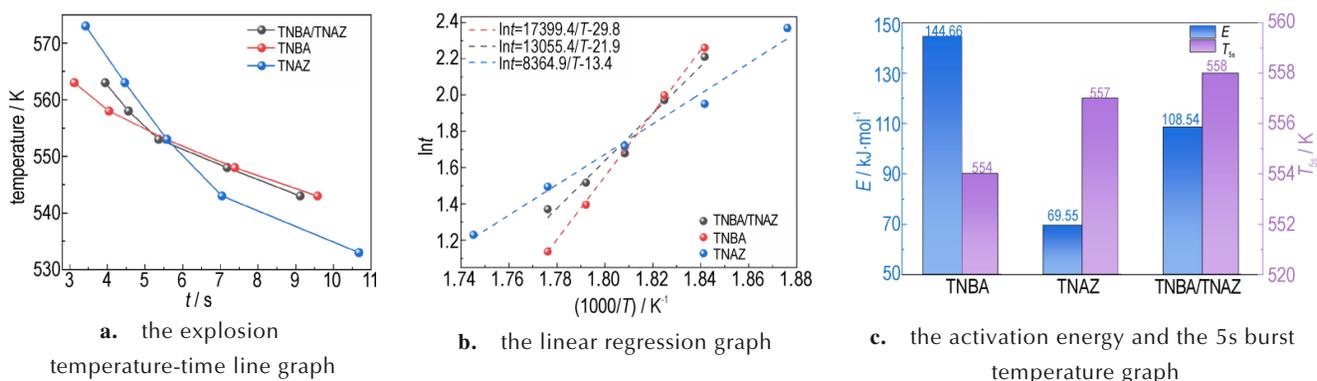


图10 TNBA、TNAZ及TNBA/TNAZ最低共熔物的热感度

Fig.10 Thermal sensitivities of TNBA, TNAZ and their lowest eutectic mixture

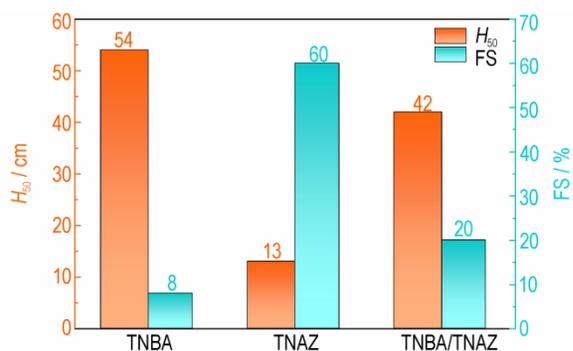


图11 TNBA、TNAZ及TNBA/TNAZ最低共熔物的机械感度

Fig.11 Mechanical sensitivities of TNBA, TNAZ and their lowest eutectic mixture

$$\ln t = \frac{E}{R \cdot T} + \ln C \quad (12)$$

式中, t 为爆发延滞期,s; E 为试样的表观活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数; T 为爆发温度,K; C 为与样品成分有关的常数。

在图10a、b中,原料与最低共熔物的爆发延滞期均随着受热温度升高而减少,但是三者的拟合曲线的斜率不同,说明原料与最低共熔物的表观活化能不同。由图10c可知,最低共熔物的活化能介于TNBA与TNAZ之间,5s爆点温度(558 K)与原料TNBA(554 K)、TNAZ(557 K)相近。说明在高温条件下,最低共熔物的耐热性与原料TNBA、TNAZ相似。通过图4b中拟

合公式与公式(12)计算得到的活化能的值并不相同,这是由于测试方法的不同导致的,前者是利用非等温体系中炸药在不同升温速率下的热分解峰温计算得到的活化能,而后者是在等温条件下测得炸药从受热到发火的时间计算得到的活化能。鉴于含能材料热分解(包括燃烧和爆炸)的复杂性,采用相同方法得到活化能才具有比较性。图 11 为原料 TNBA、TNAZ 及 TNBA/TNAZ 最低共熔物的特性落高(H_{50})和摩擦感度(FS)。最低共熔物特性落高(H_{50})为 42 cm,介于原料 TNBA(54 cm)、TNAZ(13 cm)之间;最低共熔物的摩擦感度(20%)明显低于 TNAZ(60%),稍高于 TNBA(8%)。TNBA 的分子结构近似于平面^[10],其在受到撞击和摩擦时,平行的分子层会产生滑移,可以最大限度的减少热点的产生。而且 TNBA 分子上的甲基可与相邻 TNBA 分子上的硝基氧原子之间形成氢键,使 TNBA 晶体中氢键呈空间网络结构,进一步降低 TNBA 对外界刺激的敏感性。相对于 TNBA 的分子结构,TNAZ 的分子结构并不理想,这代表 TNAZ 在受到撞击和摩擦时,很容易产生热点。当 TNBA 与 TNAZ 形成低共熔物时,组分 TNBA 一定程度上弥补了组分 TNAZ 分子结构上的“不平整”,与其相对,组分 TNAZ 则在一定程度上破坏了 TNBA 分子结构上的“平整”,二者相互作用,从而使最低共熔物的机械感度介于原料 TNBA 与 TNAZ 之间。

表 3 TNBA、TNAZ 及最低共熔物爆轰参数

Table 3 Detonation parameters of TNBA, TNAZ and their lowest eutectic mixture

samples	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{OB}_{\text{CO}_2} / \%$	$v_D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$Q_V / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	T_0 / K	p / GPa	$V_0 / \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
TNBA	1.948	-47.20	6318	3474	3389	19.3	571
TNAZ	1.840	-16.66	8854	6282	4162	36.2	726
TNBA/TNAZ	1.903	-34.83	7598	5102	4100	27.9	645
TNT ^[26]	1.634	-73.96	6928	5066	-	19.1	624

Note: ρ is the density of the explosives; OB_{CO_2} is the oxygen balance; v_D is the detonation velocity; Q_V is the heat of detonation; T_0 is the explosion temperature; p is the detonation pressure; V_0 is the total generation of detonation gases.

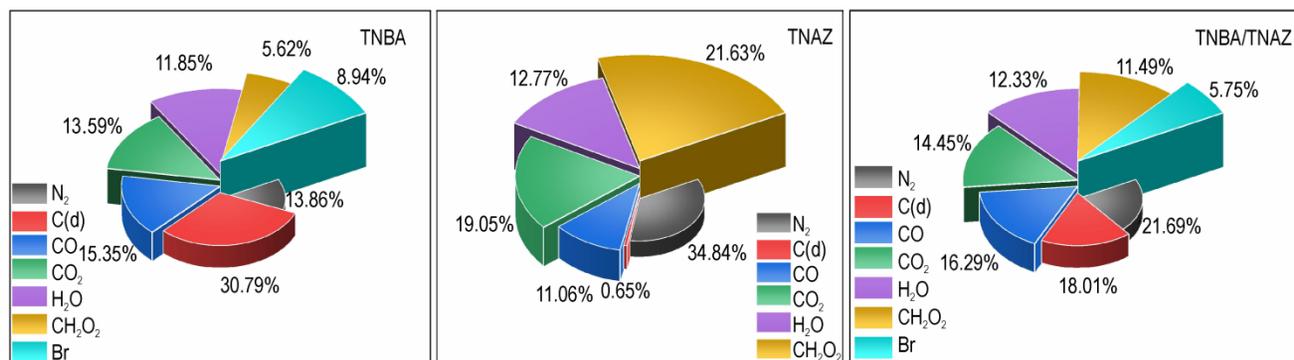


图 12 TNBA、TNAZ 及最低共熔物爆轰产物及其摩尔比

Fig.12 Detonation products and their molar ratios of TNBA, TNAZ and their lowest eutectic mixture

通过 EXPLO-5 软件可直接计算得到 TNBA、TNAZ 及最低共熔物的爆轰参数及爆轰产物摩尔比。爆轰参数如表 3 所示,其理论爆轰产物如图 12 所示。表 3 表明,组分 TNAZ 的加入可提高 TNBA 的爆轰性能,使得最低共熔物的密度(ρ)、氧平衡(OB_{CO_2})、爆速(v_D)、爆热(Q_V)、爆温(T_0)、爆压(p)以及爆容(V_0)介于原料 TNBA 与 TNAZ 之间,而大于 TNT。从爆轰参数方面来说,选用最低共熔物作为熔铸炸药的载体要优于 TNT,是 TNT 熔铸炸药载体的理想替代物。从图 12 中可以看出,最低共熔物的理论爆轰产物为 N_2 、 $\text{C}(\text{d})$ 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 等。相对于 TNBA 爆轰产物中 N_2 含量,最低共熔物的爆轰产物中 N_2 含量变大。这是由于 TNAZ 含氮量比 TNBA 高,从而导致最低共熔物的爆轰产物中 N_2 含量增大;TNAZ 爆轰产物中 $\text{C}(\text{d})$ 含量偏低,是由于 TNAZ 氧平衡接近零氧平衡,分子内碳元素得到了较充分的氧化,仅有少量碳元素转化为炭黑,而 TNBA 和最低共熔物的氧平衡值偏低,分子内碳元素氧化不充分,因此产物中炭黑较多。

3 结论

(1) 采用静电喷雾方法制备了不同质量比的 TNBA/TNAZ 低共熔物,根据 DSC 曲线特征参数绘制了低共熔物的二元 T - X 相图和 H - X 相图,确定 TNBA/

TNAZ最低共熔物的质量比为TNBA:TNAZ=60.95:39.05,最低共熔温度为350.18 K,比原料TNBA、TNAZ分别低22.72 K和24.82 K。

(2)最低共熔物的热分解过程是组分TNAZ、TNBA相继发生热分解,在413.8 K时开始快速分解,在542.6 K时热分解完全。热分解产物主要为CO、N₂、H₂、NO及H₂O等。根据SEM、HPLC、XRD、IR、XPS测试结果,最低共熔物在静电喷雾前后组分质量比一致,在制备过程中无化学反应发生。

(3)原料与最低共熔物的热感度和机械感度测试表明,最低共熔物的5 s爆点温度为558 K,机械感度低于TNAZ而高于TNBA。理论计算爆轰参数表明,最低共熔物的爆速、爆热、爆温、爆压和爆容等爆轰性能优于TNBA、TNT,爆轰产物为N₂、C(d)、CO、CO₂及H₂O等。

参考文献:

- [1] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995: 119-122.
SUN Ye-bin, HUI Jun-ming, CAO Xin-mao. Military Composite Explosive[M]. Beijing: publishing house of weapon industry, 1995: 119-122.
- [2] 蒙君奕, 周霖, 曹同堂, 等. 2,4-二硝基苯甲醚(DNAN)基熔铸炸药研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(1): 13-24.
MENG Jun-ying, ZHOU Lin, CAO Tong-tang, et al. Research progress of 2, 4-dinitroanisole-based melt-cast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(1): 13-24.
- [3] 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.
- [4] 陈玲, 舒远杰, 徐瑞娟, 等. 含能低共熔物研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 108-115.
CHEN Ling, SHU Yuan-jie, XU Rui-jian, et al. Review on energetic eutectic [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 108-115.
- [5] 寇勇, 宋小兰, 刘丽霞, 等. DNAN/TNAZ最低共熔物的制备及性能[J]. 炸药学报, 2020, 43(5): 531-536.
KOU Yong, SONG Xiao-lan, LIU Li-xia, et al. Preparation and properties of DNAN/TNAZ lowest eutectic mixture [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(5): 531-536.
- [6] 刘瑞鹏, 罗一鸣, 王红星, 等. TNT、DNAN和DNTF单质凝固过程中温度和缩松的数值模拟及实验研究[J]. 炸药学报, 2016, 39(3): 43-47, 52.
LIU Rui-peng, LUO Yi-ming, WANG Hong-xing, et al. Experimental study and numerical simulation on temperature and shrinkage porosity of TNT, DNAN and DNTF during solidification process [J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellants*, 2016, 39(3): 43-47, 52.
- [7] Pesce-Rodriguez R A , Blaudeau L B . Experimental Determination Of Physical Properties of DNGU, TNBA, LLM-105, HK-56, and DNP: ARL-TN-0788[R]. US Army Research Laboratory, 2016.
- [8] DR DAVID PRICE. GrIMEx: Development of a Novel, Green IM Comp B Replacement[C]//2016 IM & EM Technology Symposium, 2016.
- [9] VIRGIL FUNG, BRIAN ALEXANDER, JACOB MORRIS, et al. Melt-pour Explosive Formulations Development Featuring TNBA[C], 2018 IM & EM Technology Symposium, 2018.
- [10] 刘巧娥, 毕福强, 李志华, 等. 2,4,6-三硝基-3-溴苯甲醚的合成、晶体结构与性能研究[J]. 炸药学报, 2021, 44(4): 441-446.
LIU Qiao-e, BI Fu-qiang, LI Zhi-hua, et al. Synthesis, crystal structure and performance of 2, 4, 6-trinitro-3-bromoanisole [J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellants*, 2021, 44(4): 441-446.
- [11] 郑保辉, 罗观, 舒远杰, 等. 熔铸炸药研究现状与发展趋势[J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1341-1346.
ZHENG Bao-hui, LUO Guan, SHU Yuan-jie, et al. Research status and prospect of melt-cast explosive[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(6): 1341-1346.
- [12] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 180.
OU Yu-xiang, LIU Quan-jin, High Energy Density Compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005: 180.
- [13] 张学梅, 董海山, 孙杰, 等. TNAZ/ANTA最低共熔物的制备与性能[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 555-559.
ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, SUN Jie, et al. Preparation and properties of lowest eutectic mixture TNAZ/ANTA[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 555-559.
- [14] SONG Xiao-lan, KOU Yong, WANG Yi, et al. Preparation and properties of lowest eutectic mixture MTNP/TNAZ [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 40(2): 119-135.
- [15] LIANG Ning, CHEN Li-hong, JI Wei, et al. Preparation of RDX/NC/Al composite explosive by electrostatic spray method [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(6): 620-625.
- [16] BHARDWAJ N, KUNDU S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique[J]. *Biotechnology advances*, 2010, 28(3): 325-347.
- [17] JAWOREK A. Electrostatic micro-and nanoencapsulation and electroemulsification: A brief review [J]. *Journal of microencapsulation*, 2008, 25(7): 443-468.
- [18] 宋小兰, 王毅, 安崇伟, 等. 一种ETN-DNT低共熔含能材料及其制备方法: 201610089014.4[P]. 2016-02-17.
SONG Xiao-lan, WWANG Yi, AN Chong-wei, et al. A kind of ETN-DNT eutectic energetic material and preparation method thereof: 201610089014.4[P]. 2016-02-17.
- [19] 国防科学技术工业委员会. GJB772A-97: 炸药试验方法[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 1997: 192-213.
Commission of Science, Technology and Industry for Nation Defence. GJB772A-97: Explosive test method [S]. Beijing: Commission of Science, Technology and Industry for Nation Defence, 1997: 192-213.
- [20] SUCESKAM. EXPLO5, Version 6.04[CP]. 2017.
- [21] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 388.

- LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 388.
- [22] 刘艳, 刘子如, 阴翠梅. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的二元相图和最低共熔物[J]. 含能材料, 2004, 12(z1): 227-230.
- LIU Yan, LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (z1): 227-230.
- [23] LIU Zi-ru, SHAO Ying-hui, YIN Cui-mei, et al. Measurement of the eutectic composition and temperature of energetic materials. Part 1. The phase diagram of binary systems[J]. *Thermochim. Acta*, 1995, 250: 65-76.
- [24] 彭亚晶, 叶玉清. 含能材料起爆过程“热点”理论研究进展[J]. 化学通报, 2015, 78(8): 693-701.
- PENG Ya-jing, YE Yu-qing. Research Progress of “Hot-Spot” Theory in Energetic Materials Initiation [J]. *Chemistry Online*, 2015, 78(8): 693-701.
- [25] 王丽, 汪冀, 王伯周, 等. 工作场所空气中1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的液相色谱法测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(10): 1195, 1208.
- WANG Li, WANG Yi, WANG Bo-zhou, et al. Determination of 1,3,3-trinitroazetidine in workplace air by liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2006, 16(10): 1195, 1208.
- [26] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 291.
- TIAN De-yu, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong. Handbook of Energetic Materials and the Related Compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 291.

Preparation and Properties of TNBA/TNAZ Lowest Eutectic Mixture

YU Zhi-hong¹, RAO Wen-jun², SONG Xiao-lan¹, KOU Yong³, WANG Yi⁴, AN Chong-wei¹

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Jiangxi Xinyu Guoke Technology Co. Ltd., Xinyu 338034, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 4. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China.)

Abstract: The eutectic mixtures of 2,4,6-trinitro-3-bromoanisole (TNBA) and 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) with different mass ratios were prepared by the electrostatic spray method. *T-X* and *H-X* phase diagrams were drawn according to the differential scanning calorimetry (DSC) curves of the eutectic mixtures to obtain the mass ratio of the lowest eutectic. Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), High Performance Liquid Chromatography (HPLC), X-ray Powder Diffraction (XRD), Infrared (IR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), DSC, and thermogravimetry-mass (TG-MS) spectrometry were used to determine the morphology, component content, element distribution, crystal structure and thermal decomposition properties of the lowest eutectic. And the mechanical sensitivity, thermal sensitivity and detonation performances of the lowest eutectic were tested and theoretically calculated. The results show that 60.95:39.05 is the optimal mass ratio of TNBA/TNAZ lowest eutectic mixture; the microscopic morphology has no sharp edges and corners; the component proportion is the same as before electrostatic spraying; the surface elements are evenly distributed; and the crystal structure is basically the same as that of the raw materials. The eutectic temperature is 350.18 K, which is 22.72 K and 24.82 K lower than that of raw materials TNBA and TNAZ. The thermal decomposition reaction rate constant (k), activation enthalpy (ΔH^\ddagger), activation energy (E_k), activated Gibbs free energy (ΔG^\ddagger), and activation entropy (ΔS^\ddagger) of the lowest eutectic are 0.33 s^{-1} , $60.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $64.44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $135.21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and $-143.78 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, respectively. The impact sensitivity (H_{50}), friction sensitivity (FS), and 5s explosion temperature of the lowest eutectic mixture are 42 cm, 20%, and 558 K, respectively. Its detonation performance ($OB=-34.83\%$, $Q=5101.78 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $V_0=7598.37 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) is between TNBA and TNAZ. The main detonation products are N_2 , C(d) , CO , CO_2 and H_2O .

Key words: electrostatic spraying; eutectic explosive; TNBA; TNAZ; binary phase diagram; detonation performance

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022059

Grant support: Weapon Equipment Pre-Research Fund of China (No. 6140656020201)

(责编:姜梅)