

# 以温度为函数的硝仿系炸药的爆发 分解反应动力学参数

胡荣祖<sup>1</sup>, 松全才<sup>2</sup>, 董海山<sup>3</sup>, 赵凤起<sup>1</sup>, 高红旭<sup>1</sup>, 赵宏安<sup>4</sup>, 马海霞<sup>5</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 4. 西北大学信息科学与技术学院,

陕西 西安 710069; 5. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069)

**摘要:** 用爆发点试验装置测定了6种硝仿系炸药: 2,2,2-三硝基乙基-N-硝基-甲胺(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)、二(2,2,2-三硝基乙醇)缩甲醛(BTNF)、1,1,1,3-四硝基丙烷(TETNP)和二(2,2,2-三硝基乙基)硝胺(BTNNA)在不同温度下的爆发延滞期。依据谢苗诺夫方程  $\ln t_{\text{lag},i} = \frac{E_a}{RT_i} - \ln A_a$ , 由  $\ln t_{\text{lag},i}$  对  $1/T_i$  的关系, 用作图法和最小二乘法计算了爆发分解反应的表现活化能( $E_a$ )、指前因子( $A_a$ )和5 s 爆发点。用非线性等转化率积分法所得的表现活化能( $E_a$ )校验了由  $\ln t_{\text{lag},i} \sim 1/T_i$  关系得到的  $E_a$  值。借助热力学关系式, 计算了爆发分解反应的活化热力学参数[活化自由能( $\Delta G^\ddagger$ ), 活化焓( $\Delta H^\ddagger$ )和活化熵( $\Delta S^\ddagger$ )]。结果表明: (1)  $E_a$  和作图法所得  $E_a$  间的相对误差在  $\pm 5\%$  以内; (2)  $E_a$  与最小二乘法所得  $E_a$  相等的事实佐证了不同温度下爆发分解反应延滞期内的分解深度是相等的, 所得  $E_a$  和  $A_a$  值是可接受的, 谢苗诺夫方程推导过程中采用  $A_a \gg G(\alpha)$  的假设是合理的; (3) 以5 s 爆发点和  $\Delta G^\ddagger$  为判据, 6种硝仿系炸药对热抵抗能力的次序为: TNETB > BTNF > BTNEDA > TETNP > TNMA > BTNNA。

**关键词:** 物理化学; 硝仿系炸药; 爆发分解反应; 爆发点; 动力学参数; 活化热力学参数

**中图分类号:** TJ55; O642

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-7812(2009)06-0062-04

## Kinetic Parameters of Explosive Decomposition Reaction of Trinitromethyl Explosives as a Function of Temperature

HU Rong-zu<sup>1</sup>, SONG Quan-cai<sup>2</sup>, DONG Hai-shan<sup>3</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>1</sup>,

GAO Hong-xu<sup>1</sup>, ZHAO Hong-an<sup>4</sup>, MA Hai-xia<sup>5</sup>

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

2. College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

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

4. College of Communication Science and Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

5. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** The time lag prior to explosion of six trinitromethyl explosives: 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-trinitrobutyrate (TNETB), bis(2,2,2-trinitroethyl) formal (BNTF), 1,1,1,3-tetranitropropane (TETNP) and bis(2,2,2-trinitroethyl-nitramine (BTNNA) at different temperature was measured by an explosion temperature test apparatus. The apparent activation energy ( $E_a$ ) and pre-exponential constant ( $A_a$ ) of the explosive decomposition reaction and the value of  $T$  corresponding to  $t=5\text{ s}$ ,  $T_{t=5\text{ s}}$ , in Semenov's equation for the relationship governing the time lag  $t$ , prior to explosion after heating to a temperature,  $T(K)$ :  $\ln t_{\text{lag},i} = \frac{E_a}{RT_i} - \ln A_a$  were calculated. The values of  $E_a$  obtained by integral isoconversional non-linear method were used to check the values of  $E_a$  obtained by plotting  $\ln t_{\text{lag},i}$  against  $1/T_i$ . With the help of thermodynamic formulae, the thermodynamic parameters of activ-

收稿日期: 2009-10-03; 修回日期: 2009-10-17

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(No. 9140c3501010601)

作者简介: 胡荣祖(1938—), 男, 研究员, 从事热化学、热分析研究。

ation [free energy of activation ( $\Delta G^\ddagger$ ), enthalpy of activation ( $\Delta H^\ddagger$ ) and entropy of activation ( $\Delta S^\ddagger$ )] for the explosive decomposition reaction were calculated. The results show that: (1) the relative error between the values of  $E_a$  by plotting method and  $E_a$  is within  $\pm 5\%$ ; (2) the fact of  $E_a = E_a$  by the linear least-squares method indicates that: (a) the fraction of material reacted during the time lag prior to explosion at different temperature is equal; (b) the values of  $E_a$  and  $A_a$  obtained are acceptable and (c) assumption of adopting  $A_a \gg G(\alpha)$  in derivation of Semenov's formula are tenable; (3) using  $T_{t=5s}$  and  $\Delta G^\ddagger$  as criteria, the heat-resistance ability of six trinitromethyl explosives decreases in the order TNETB > BTNF > BTNEDA > TETNP > TNMA >> BTNNA.

**Key words:** physical chemistry; trinitromethyl explosives; explosive decomposition reaction; explosion temperature; kinetic parameters; thermodynamic parameters of activation

## 引言

硝仿系炸药具有优良的爆炸性质<sup>[1]</sup>, 定温条件下的热行为<sup>[2]</sup>和非定温条件下的热解<sup>[3]</sup>、稳定性<sup>[1,4]</sup>、动力学行为<sup>[5-7]</sup>和热力学性质<sup>[8]</sup>已有较多研究, 但对定温条件下的爆发分解反应动力学则未见报道。本工作用爆发点试验装置测定了2,2,2-三硝基乙基-N-硝基-甲胺(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)、二(2,2,2-三硝基乙醇)缩甲醛(BTNF)、1,1,1,3-四硝基丙烷(TETNP)和二(2,2,2-三硝基乙基)硝胺(BTNNA)在不同温度( $T_i$ )下的爆发延滞期( $t_{lag,i}$ ), 依据  $T_i - t_{lag,i}$  关系研究了爆发分解反应动力学, 用非线性等转化率积分法检验了依据  $\ln t_{lag,i} - 1/T_i$  关系由作图法所得表观活化能  $E_a$  的有效性, 并分析比较了它们对热的抵抗能力。

## 1 实验

### 1.1 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.:  $85^\circ C$ ; BTNEDA, 硝基甲烷重结晶两次, 白色短棱柱晶体, m. p.:  $181^\circ C$ ; TNETB, 氯仿重结晶三次, 白色粉末状晶体, m. p.:  $93^\circ C$ ; BTNF, 丙酮重结晶, 白色晶体, m. p.:  $65^\circ C$ ; TETNP, 丙酮重结晶, 白色晶体, m. p.:  $50.5^\circ C$ ; BTNNA, 丙酮重结晶, 白色针状晶体, m. p.  $95^\circ C$ 。

### 1.2 实验装置、方法和条件

试验在爆发点实验装置上进行。实验装置、方法、步骤、条件及数据处理原则与文献<sup>[9]</sup>类同。

## 2 结果与讨论

表1列出了TNMA、BTNEDA、TNETB、

BTNF、TETNP和BTNNA在不同 $T$ 下的实测原始数据:  $T_i, t_{lag,i}, i=1, 2, \dots, L$ 以及按谢苗诺夫方程:

$$\ln t_{lag,i} = \frac{E_a}{RT_i} - \ln A_a \quad (1)$$

由  $\ln t_{lag,i} - 1/T_i$  关系作图和最小二乘法算得的爆发分解反应的表观活化能( $E_a$ )、指前因子( $A_a$ )和表征爆发分解反应的特征量(5 s 爆发点,  $T_{t=5s}$ )。由此可见:

(1) 以  $T_{t=5s}$  为判据, 6种硝仿系炸药对热的抵抗能力次序为: TNETB > BTNF > BTNEDA > TETNP > TNMA > BTNNA。

(2) 设在不同 $T$ 下炸药爆发分解反应延滞期内的分解深度相等, 则由文献[10]的理论和数值方法, 由方程(2)可得表观活化能  $E_a$ , 见表1。这些值与  $\ln t_{lag,i}$  对  $1/T_i$  关系求得的  $E_a$  值在  $\pm 5\%$  范围内相一致, 佐证后者用作图法所得  $E_a$  值的有效性。因此, 表中所列6种硝仿系炸药的爆发分解反应表观活化能值在极大程度上是可接受的。

$$\min = \left| \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{t_i e^{-E_a/RT_{a,i}}}{e^{-E_a/RT_{a,j}}} - n(n-1) \right|, \quad (2)$$

$$i=1, 2, \dots, n$$

(3)  $E_a$  与最小二乘法所得  $E_a$  值相等的事实佐证了不同温度下爆发分解反应延滞期内分解深度相等, 由此所得  $A_a$  值可信, 谢苗诺夫方程推导过程中  $A_a \gg G(\alpha)$  的假设合理。

(4) 由热力学关系式(3)、(4)和(5)算得  $T = T_{t=5s}$ ,  $E = E_a$ ,  $A = A_a$  时列在表1中的爆发分解反应的活化热力学参数: 活化自由能  $\Delta G^\ddagger$ , 活化焓  $\Delta H^\ddagger$  和活化熵  $\Delta S^\ddagger$ , 若以  $\Delta G^\ddagger$  为判据, 则知6种硝仿系炸药对热的抵抗能力次序为: TNETB > BTNF > BTNEDA > TETNP > TNMA > BTNNA。

$$Ae^{-E/RT} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (3)$$

$$\Delta H^\ddagger = E - RT \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (5)$$

式中:  $k_B$  为 Boltzman 常数,  $1.3807 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ;  $h$  为 plank 常数,  $6.626 \times 10^{-34} \text{J/s}$ 。

表 1 6 种硝仿系炸药不同温度下的实验值和  $E_a$ 、 $\lg A_a$ 、 $E_a$ 、 $T_{t=5s}$  的计算值

Table 1 The experimental data of  $t_{lag}$  at various temperature and calculated values of  $E_a$ ,  $\lg A_a$ ,  $E_a$ , and  $T_{t=5s}$  for six trinitromethyl explosives

Explosives	$T/\text{K}$	$t_{lag}/\text{s}$	$\ln t_{lag} = -\ln A_a + \frac{E_a}{RT}$			$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	min	$T_{t=5s}/\text{K}$	$\Delta G^\ddagger/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ddagger/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S^\ddagger/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
			$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A_a/\text{s}^{-1})$	$r$						
TNMA	475.15	14.5	118.08	11.82	0.9988	118.08	0.0042	492.70	129.32	113.98	-31.12
	479.15	11.5	(104.60)								
	485.15	7.66									
	489.15	6.27									
BTNEDA	481.15	17.33	114.47	11.21	0.9912	114.47	0.0845	502.10	131.86	110.30	-42.96
	486.55	11.80	(113.00)								
	492.55	7.65									
	497.85	6.26									
TNETB	496.15	42.75	268.04	25.21	0.9933	268.02	0.1826	540.41	142.26	263.55	224.44
	499.15	17.4	(280.30)								
	501.15	22.2									
	507.15	12.2									
BTNF	492.15	11.50	102.49	9.82	0.9561	103.90	0.3086	508.96	133.72	98.26	-69.68
	497.15	7.90	(100.40)								
	503.15	7.29									
	508.65	5.95									
TETNP	481.65	20.3	181.91	18.41	0.9898	181.91	0.0379	497.27	130.56	177.78	94.96
	483.65	18.5	(196.60)								
	486.75	12.4									
	487.75	11.9									
BTNNA	464.55	7.35	114.45	11.73	0.9986	114.45	0.0032	481.01	126.15	110.45	-32.64
	467.55	5.98	(108.80)								
	470.85	5.05									
	475.95	3.58									

Note:  $T$ , the explosion temperature;  $t_{lag}$ , the time lag, prior to explosion after heating;  $E_a$ , the apparent activation energy of explosive decomposition reaction of explosive; The data in parentheses are obtained by plotting method;  $A_a$  the pre-exponential constant;  $r$ , the linear correlation coefficient;  $E_a$ , the apparent activation energy obtained by integral isoconversional non-linear method; min, the value of min in Equation  $\min = \left| \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{t_i e^{-E_a/RT_{a,i}}}{t_j e^{-E_a/RT_{a,j}}} - n(n-1) \right|, i=1, 2, \dots, n$ ;  $T_{t=5s}$ , the explosion temperature at  $t=5s$ ;  $\Delta H^\ddagger$ , the free energy of activation;  $\Delta G^\ddagger$  the enthalpy of activation;  $\Delta S^\ddagger$ , the entropy of activation.

### 3 结 论

(1)  $E_a$  和作图法所得  $E_a$  间相对误差在  $\pm 5\%$  内。

(2)  $E_a$  和最小二乘法所得  $E_a$  值相等的事实证明了本工作所得 6 种硝仿系炸药的爆发分解反应表

观活化能和表观指前因子值是可接受的。

(3) 以 5s 爆发点和  $\Delta G^\ddagger$  为判据, 6 种硝仿系炸药对热的抵抗能力次序为: TNETB > BTNF > BTNEDA > TETNP > TNMA > BTNNA。

#### 参考文献:

[1] 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.
- [2] 松全才,胡荣祖,赵凤起,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——Ⅱ. TNMA、BTNEDA 和 TNETB 的热分解[J]. 含能材料,2007,15(3):193-195.  
SONG Quan-cai, HU Rong-zu, ZHAO Feng-qi, et al. 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[J]. Chin J Energ Mater, 2007, 15(3):193-195.
- [3] 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.
- [4] 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):168-168.  
BAI Jing-rui, JIN Shao-hua, SONG Quan-cai. A study of trinitroethyl-N-nitromethylamine of 35 year's storage[J]. Energ Mater, 2000, 8(4):168-169.
- [5] CHEN San-ping, HU Rong-zu, SONH Ji-rong, et al. Kinetics of the exothermic decomposition reaction of N-methyl-N-nitro-2,2,2-tritroethanamine[J]. Chin J Chem, 2003, 21(11):1419-1421.
- [6] CHEN San-ping, HU Rong-zu, SONH 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.
- [7] 松全才,杨崇惠,金韶华. 炸药理论[M]. 北京:兵器工业出版社,1997.
- [8] HU Rong-zu, LI Jia-min, LIANG Yan-jun, et al. Thermal behaviour on 2, 2, 2-trinitroethyl-4, 4, 4-trinitro-butyrates [J]. J Thermal Anal, 1990, 36: 1155-1160.
- [9] GJB 772A-97 方法 606.1 爆发点 5s 延滞期法[S]. 北京:国防科学技术工业委员会,1997.
- [10] 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]. Chin J Energ Mater, 2007, 15(2):97-100.

## 《火炸药学报》编辑部喜获中国兵工学会“先进集体”

2009年11月,中国兵工学会召开了第七次全国会员代表大会,会议表彰了在学会中做出优异成绩的集体、挂靠单位及个人,《火炸药学报》被评为“中国兵工学会先进集体”,本刊副主编王文玷同志被评为“中国兵工学会先进个人”。

近年来,《火炸药学报》编辑部不断加强自身建设,努力提高编辑质量,为我国火炸药领域的科研工作者搭建广阔交流平台,学报影响因子及在行业的影响不断得到提高。此次获奖是对编辑部极大的鼓舞,也是鞭策,编辑部将会以更强的责任心、更高的热情,为进一步繁荣兵器科技事业做出更大贡献。

本刊编辑部