

УДК 662.2-391.4

ХАРАКТЕРИСТИКИ 2,4,6-ТРИНИТРО-3-БРОМАНИЗОЛА И ЛИТЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЕГО ОСНОВЕ

X.-L. Song¹, Y. Wang², K.-H. Jia³, Z.-H. Yu¹, D. Song⁴,
C.-W. An¹, F.-S. Li⁵

¹School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China, songxiaolan00@126.com

²School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China, wangyi528528@nuc.edu.cn

³Jinxi Group Shanxi Jiangyang Chemical Co., Ltd, Taiyuan 030051, China

⁴Ordinance Science and Research Academy of China, Beijing 1000089, China

⁵School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

Тротил обладает рядом недостатков, таких как большое давление насыщенных паров, высокие токсичность и вязкость. Ведутся поиски взрывчатых веществ (ВВ), лишенных этих недостатков. В данной статье химическим методом синтезировано новое ВВ — TNBA, 2,4,6-тринитро-3-броманизол. Характеристики термического разложения TNBA проверены методом ДСК/ТГ-МС. Оценены механическая чувствительность, термическая чувствительность и детонационные характеристики TNBA и литого ВВ на его основе. Результаты показали, что измеренная плотность TNBA составила 1.871 г/см³. При скорости нагрева 10 °С/мин пик термического разложения TNBA наблюдался при 287 °С, при этом выделялись газы H₂, C, CH₄, H₂O, CO, N₂, CO₂ и HBr. Пики CO и N₂ были самыми сильными. Эти результаты аналогичны рассчитанным с помощью программного обеспечения NASA CEA2. Термическая чувствительность TNBA ниже, чем у TNT. Скорость детонации и теплота взрыва TNBA и литого ВВ на основе TNBA аналогичны значениям для тротила. В частности, TNBA и его литое ВВ обладают преимуществами в запасе химической энергии, работоспособности, брызганности и способности ускорять металлы.

Ключевые слова: TNBA, литое взрывчатое вещество, термолит, чувствительность, детонационные характеристики.

DOI 10.15372/FGV2023.9428

EDN ZQPOMI

ВВЕДЕНИЕ

В качестве основы литых взрывчатых веществ (ВВ) 2,4,6-тринитротолуол (TNT) существует уже более 100 лет и незаменим до сих пор [1, 2]. В последние годы было синтезировано много новых ВВ, таких как 3,4-динитрофуразан-оксифуразан (DNTF) [3], 1,3,3-тринитроазетидин (TNAZ) [4] и 1-метил-3,4,5-тринитропиразол (MTNP) [5], каждый из которых имеет гораздо лучшие энергетические характеристики, чем тротил, что давало надежду разработчикам ВВ. Однако при дальнейших исследованиях были обнаружены различные проблемы, такие как высокая чувствительность, высокая температура плавления, слишком сложный процесс приготовления, высокая стоимость, которые серьезно ограничивают их практическое применение. Поэтому новые ВВ могут рассматриваться только как компоненты низкоэвтектических ВВ [6–8]. Кроме того, в последние десятилетия ряд давно известных ВВ, например 2,4-динитробензиловый эфир (DNAN) [9, 10],

имеющий значительно меньшую чувствительность по сравнению с тротилом, приобрели большой потенциал в качестве замены тротилу в нечувствительных боеприпасах. Теоретическая плотность DNAN составляет всего 1.340 г/см^3 , а его реальная плотность может быть даже ниже. Температура плавления DNAN достигает 102°C , и это затрудняет использование существующего оборудования для плавления тротила применительно к DNAN. Энергетические характеристики DNAN также значительно ниже, чем у тротила. Таким образом, хотя в США существуют некоторые литые ВВ на основе DNAN, общая удовлетворенность все еще относительно низкая [10, 11].

2,4,6-тринитро-3-броманизол (TNBA) — новый тип ВВ. Впервые этот материал был синтезирован в 1968 г., но в то время его использовали только как промежуточный продукт при синтезе других соединений [12]. Начиная с 2015 г. компания «British Aerospace (BAE) Systems», США, стала ориентироваться на TNBA и включила его в проект Grimex [13] и проект независимых исследований и разработок (IRAD) [14]. Затем TNBA стали рассматривать как альтернативу TNT. В [15] исследовали структуру образцов TNBA в условиях высокого давления и установили, что при давлении 9.2 ГПа TNBA сохраняет слоистую структуру, а пространственная группа остается неизменной. В Китае TNBA был синтезирован в 2020 г. (Сианьский институт современной химии). Были изучены характеристики и чувствительность его термического разложения, а также проведена оценка его энергетических характеристик [16]. Теоретическая плотность TNBA достигает 1.948 г/см^3 , а энергия и чувствительность TNBA аналогичны тротилу. Более того, TNBA имеет ряд важных преимуществ, таких как низкое давление насыщенного пара после плавления, составляющее всего $1/30$ от давления насыщения жидкого тротила [17]. Кроме того, он экологически чистый; токсичность TNBA при производстве значительно ниже, чем у тротила. Существенно ниже и себестоимость производства этого материала. Добавляя небольшое количество флюса, температуру плавления TNBA можно уменьшить до значений ниже 90°C и использовать для сжижения TNBA оборудование, предназначенное для тротила.

В данной работе нами изучены получение TNBA и его низкоэвтектические свойства в составах с высокоэнергетическими ВВ [18–21]. Исследование эффективности TNBA в качестве основы для литых ВВ показало его перспективность в качестве замены тротилу. На сегодняшний день литературные данные о TNBA ограничены. В этой статье теоретически и экспериментально изучаются различные свойства TNBA с целью получения новых надежных данных для последующих исследований этого материала.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

1.1. Материалы

Использовались дымящая азотная кислота (HNO_3 , 95 мас. %), азотная кислота (HNO_3 , 65 мас. %), концентрированная серная кислота (H_2SO_4 , 98 %), дымящая серная кислота (H_2SO_4 , 20 %), 3-броманизол (99 %) и ацетон (A. R.) производства Китайской национальной фармацевтической группы. Тротил получен на химическом заводе Ганьсу Ингуан.

1.2. Синтез TNBA

При температуре 0°C в стакане смешивали 3 мл 95%-й дымящей азотной кислоты и 3 мл 65%-й азотной кислоты. При непрерывном перемешивании добавляли 5.9 мл 95%-й концентрированной серной кислоты и 7.9 мл 20%-й дымящей серной кислоты для получения раствора нитросерной кислоты. Этот раствор переносили в трехгорлую колбу на ледяную баню. Затем в смесь нитросерной кислоты с помощью шприца медленно вводили

0.7 мл 3-броманизола при перемешивании с контролируемой скоростью $300 \div 500$ об/мин. После полного добавления 3-броманизола температуру постепенно повышали до $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, и реакция могла продолжаться в течение 1 ч. По завершении реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в деионизированную воду. Затем следовали фильтрование, промывание и сушка с получением бледно-желтого твердого образца TNBA.

1.3. Характеристики и тестирование TNBA

Свойства термического разложения TNBA анализировали совмещенным методом термогравиметрии (ТГ) и масс-спектрометрии (МС; STA 499 F3-QMS 403 C) при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (далее — метод ТГ-МС). Термическую чувствительность TNBA оценивали с помощью прибора для определения точки взрыва (ЕТТ-V-2). Чувствительность TNBA к удару (H_{50} , см) определяли методом GJB772A-97 601.2 (падение груза 5 кг, проба 35 мг) с помощью прибора WL-1. Чувствительность TNBA к трению (Р, %) проверяли с помощью GJB772A-97, метод 602.1 (3.92 МПа , 90° , добавка 20 мг) с измерителем WM-1. Теплоту сгорания определяли в специализированном калориметре для взрывчатых веществ ZDWH-4 (Hebi Huifa Instrument and Instrument Company). Кислородная камера прибора была изготовлена из специальной коррозионно-стойкой нержавеющей стали, которая позволяет испытывать энергетические материалы, содержащие хлор, фтор и бром. Масса пробы TNBA каждый раз составляла 0.2 г. Более того, каждое испытание проводилось дважды с использованием стандарта GJB 770В, методики испытаний пороха, метода 701.1 для определения теплоты взрыва и теплоты горения, в адиабатических условиях.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Теоретические характеристики TNBA

Химическая формула TNBA — $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_7\text{Br}$, его молекулярная структура показана на рис. 1. Видно, что TNBA имеет схожую с DNAN молекулярную структуру. TNBA содержит 26.1 % (мас.) углерода, 1.2 % водорода, 13.0 % азота и 34.8 % кислорода. TNBA представляет собой ВВ, богатое углеродом и бедное водородом. Основные его свойства приведены в табл. 1. Видно, что теоретическая плотность TNBA (ρ_{th}) больше, чем у других ВВ. Кислородный баланс (ОВ_{CO_2}) TNBA умеренный и слегка отрицательный, но значительно превышает кислородный баланс TNT и DNAN. Для вычисления энтальпии образования TNBA использовали литературные данные [22] для тринитроанизола (TNAN) — $\Delta H_f = -151.9\text{ кДж/моль}$ [22]. Введение брома может увеличить это значение на $8 \div 10\text{ кДж/моль}$. Таким образом, расчетная энтальпия образования TNBA составляет примерно -142 кДж/моль . Температура плавления $T_m = 101.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ указывает на то, что материал не может быть непосредственно сжижен с использованием оборудования для плавления TNT, для этого требуется добавление небольшого количества флюса. Температура

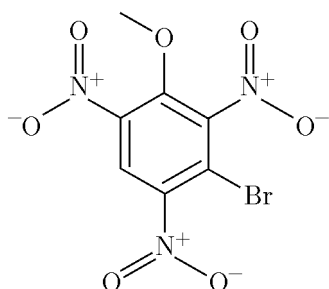


Рис. 1. Молекулярная структура TNBA

Таблица 1

Теоретические характеристики TNBA и других ВВ

Образец	Формула	ρ_{th} , г/см ³	ОВ _{CO₂} , %	ΔH_f , кДж/ моль	T_m , °C	T_d , °C	IS, Дж	FS, Н	v_d , м/с	P_{C-J} , ГПа	Q_v , кДж/ кг
TNBA	C ₇ H ₄ N ₃ O ₇ Br ₁	1.871	−42.2	−142.0	101.0	287.0	25	340	6 274	16.67	−3 145
TNT	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	1.654	−74.0	−67.0	86.0	278.0	15	353	7 241	20.72	−4 022
DNAN	C ₇ H ₆ N ₂ O ₅	1.340	−96.9	−184.0	102.0	289.6	>30	>360	6 259	15.91	−3 707
DNTF	C ₆ N ₈ O ₈	1.937	−20.5	+644.0	111.2	257.9	5	77	9 452	42.85	−6 581
TNAZ	C ₃ H ₄ N ₄ O ₆	1.839	−16.7	+11.7	105.8	226.4	5	74	8 854	36.24	−6 282
MTNP	C ₄ H ₃ N ₅ O ₆	1.830	−25.8	+109.1	96.4	282.7	70	355	8 506	32.19	−5 513

Примечания. ρ_{th} — теоретическая плотность; ОВ_{CO₂} — кислородный баланс (весь углерод окисляется до CO₂); ΔH_f — энтальпия образования; T_m — температура плавления; T_d — температура пика термического разложения; IS — чувствительность к удару; FS — чувствительность к трению; v_d — теоретическая скорость детонации; P_{C-J} — теоретическое давление детонации; Q_v — теоретическая теплота взрыва. Параметры v_d , P_{C-J} и Q_v рассчитаны с использованием программы EXPLO5.

термического разложения $T_d = 287$ °C доказывает, что TNBA обладает хорошей термостойкостью, близкой к октогену. Чувствительность TNBA к удару (IS) очень низкая, что позволяет предположить, что этот материал более стабилен, чем TNT, и сравним с DNAN. Чувствительность TNBA к трению (FS) также очень низкая, приближается к таковой для TNT и немного больше, чем у DNAN. Теоретическая скорость (v_d) и давление (P_{C-J}) детонации TNBA ниже, чем у TNT, и немного больше, чем у DNAN, что отрицательно влияет на его бризантность. Теоретическая теплота взрыва (Q_v) TNBA очень низкая и аналогична теплоте взрыва DNAN, что серьезно влияет на его энергетические характеристики. Истинные энергетические характеристики смешанных ВВ основаны на данных о запасе химической энергии, работоспособности, бризантности и способности ускорять металлы. Эти данные содержатся в табл. 1 и использовались для расчета энергетических характеристик шести ВВ по следующим уравнениям [22]:

$$\Phi = 0.4889 N (M|Q_v|)^{1/2}, \quad (1)$$

$$W = [(1.85 \cdot 10^{-5})|Q_v|V_e + 58.5], \quad (2)$$

$$h = 0.2786 P_{C-J} + 0.594, \quad (3)$$

$$\sqrt{2E_G} = 0.887 \Phi^{0.5} \rho_0^{0.4}, \quad (4)$$

$$I_{rel} = 15.06 \Phi^{0.726} \rho_0^{1.182}, \quad (5)$$

где N — количество молей продуктов газовой детонации на грамм ВВ, моль/г; M — средняя молярная масса продуктов газовой детонации, г/моль; V_e — объем продуктов газовой детонации ВВ, л/кг; Φ — величина, характеризующая запас химической энергии ВВ; ρ_0 — плотность ВВ, г/см³. Результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что запас химической энергии и работоспособность TNBA выше, чем у DNAN, несколько ниже, чем у TNT, и значительно ниже, чем у DNTF, TNAZ и MTNP. Приведенная в табл. 2 работоспособность тротила $W = 103.4$ % близка к 100 %, что свидетельствует о высокой работоспособности TNBA.

Таблица 2

Энергетические характеристики TNBA и других ВВ

Образец	Формула	Φ	W , %	h , мм	$\sqrt{2E_G}$, мм/мкс	I_{rel} , %
TNBA	$C_7H_4N_3O_7Br$	3.974	91.3	5.238	2.240	84.4
TNT	$C_7H_5N_3O_6$	4.353	103.4	6.367	2.263	79.4
DNAN	$C_7H_6N_2O_5$	3.933	86.4	5.027	1.978	57.5
DNTF	$C_6N_8O_8$	6.598	144.2	12.533	2.968	129.5
TNAZ	$C_3H_4N_4O_6$	6.668	142.8	10.690	2.923	122.8
MTNP	$C_4H_3N_5O_6$	6.003	130.2	9.561	2.768	113.0

Примечания. Φ — величина, характеризующая химический запас энергии ВВ; W — работоспособность ВВ (тротильный эквивалент мощности баллистического маятника); h — глубина отпечатка на стальной пластине, характеризующая бризантность ВВ и рассчитываемая по упрощенной формуле, предложенной в [23]; $\sqrt{2E_G}$ — скорость Герни ВВ, характеризующая способность ВВ ускорять металл (данный параметр можно рассчитать методом Камлета); I_{rel} — относительный импульс детонации ВВ, т. е. импульс детонации носителя ВВ отнесен к импульсу детонации [TNT 50 / RDX 50] при $\rho_0 = 1.66 \text{ г/см}^3$.

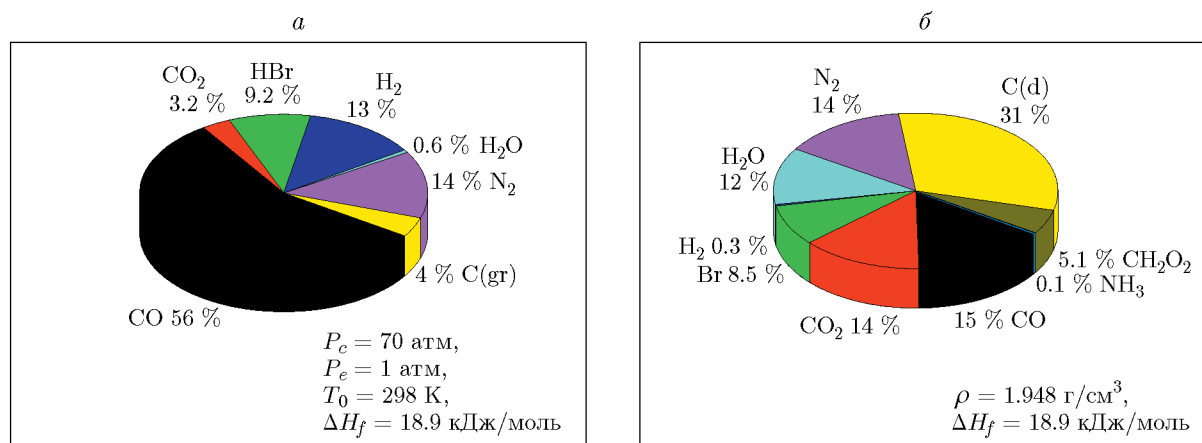


Рис. 2. Состав продуктов сгорания (а) и детонации TNBA (б)

что указывает на то, что расчет EXPLO5 относительно точен. Глубина h отпечатка на стальной пластине у TNBA даже меньше, чем у TNT, и выше только, чем у DNAN, из-за его относительно низкого теоретического давления детонации. Скорость Герни ($\sqrt{2E_G}$) TNBA аналогична скорости TNT, значительно больше, чем у DNAN, и ниже, чем у DNTF, TNAZ и MTNP. Этот результат указывает на то, что способность TNBA ускорять металлы эквивалентна способности TNT. Относительный детонационный импульс (I_{rel}) TNBA достигает 92.7 % от такового у ВВ марки В, что больше, чем у TNT и DNAN.

Для расчета составов продуктов сгорания и детонации TNBA используются программы CEA2 и EXPLO5 (NASA) соответственно. Результаты показаны на рис. 2. Большое различие между продуктами сгорания и детонации TNBA указывает на то, что горение и детонация представляют собой два разных термодинамических процесса. Один из

них — изобарный процесс горения при давлении 70 атм, другой — изохорный процесс детонации. Процесс детонации адиабатический. В продуктах сгорания молярная доля CO составляет 57 %, а молярная доля CO₂ — 3.3 %, что обусловлено относительно низким кислородным балансом TNBA. В процессе сгорания бром превращается в HBr, в то время как в процессе детонации бром существует в элементарном состоянии. В процессе горения водород в TNBA генерирует большое количество H₂ и небольшое количество H₂O, а в процессе детонации наоборот — большое количество H₂O и небольшое количество H₂. Азота N₂ в этих двух процессах образуется в основном одинаковое количество. Существенные различия наблюдаются в содержании твердого углерода: в процессе сгорания образуется только 4 % (моль) твердого углерода, тогда как в процессе детонации — 31 % (моль). Это различие увеличивает молекулярную массу газообразных продуктов, образующихся при детонации TNBA, и тем самым уменьшает объем этих продуктов. Образование большого количества элементарного углерода непосредственно приводит к низкой теплоте взрыва TNBA (см. табл. 1). Теплота сгорания TNBA при давлении 70 атм близка к теплоте сгорания TNT. Однако из-за образования большого количества элементарного углерода при детонации TNBA его теоретическая теплота взрыва ниже, чем у TNT, что отрицательно влияет на его энергетические характеристики.

2.2. Определение плотности и теплоты сгорания TNBA

Из-за высокой температуры плавления TNBA (102 °C) этот материал нельзя сжижать, используя оборудование, предназначенное для плавки TNT. С этой целью к 90 % TNBA добавляют в качестве флюса 10 % TNT и соплавляют их на водяной бане при 96 °C с образованием жидкости. Затем жидкость заливают в форму, предварительно нагретую до 65 °C. После постепенного охлаждения при комнатной температуре получают колонку [TNBA 90 / TNT 10]. Для формирования колонки с чистым тротилом, т. е. [TNT 100], его заливают при той же температуре в эквивалентную форму. Измеренные плотности ($\rho = m/V$) колонок [TNBA 90 / TNT 10] и [TNT 100] равны 1.838 и 1.585 г/см³ соответственно. Масса колонки [TNBA 90 / TNT 10] 11.761 г. Расчет плотности TNBA по уравнению из [22]

$$\rho_{exp} = \frac{\sum m_i}{\sum V_i} = \frac{\sum (\rho_{i,exp} V_i)}{\sum (m_i / \rho_{i,exp})} \quad (6)$$

дает значение 1.871 г/см³. Здесь m_i — масса i -го компонента смесового ВВ, г; V_i — объем i -го компонента в смесовом ВВ, см³; $\rho_{i,exp}$ — измеренная плотность компонента i в смесовом ВВ, г/см³. Этот результат несколько отличается от заявленной плотности TNBA ($\rho_{th} = 1.948$ г/см³ [12, 16]), но измеренная плотность все же намного больше, чем у TNT. Таким образом, по плотности TNBA имеет существенное преимущество.

В данном исследовании теплота сгорания TNBA детально измерена с помощью специализированного калориметра для ВВ в условиях избытка кислорода ($P_{O_2} = 30$ атм). После испытания видно, что TNBA сгорает без остатка. Кроме того, на внутренних стенках тигля или кислородной бомбы не наблюдается изменения цвета. Два значения, измеренные в двух параллельных экспериментах, составляют $\Delta H_c = -10\,158$ и $-10\,139$ Дж/г. Небольшое различие между ними указывает на то, что результаты испытаний в основном точны. Конечную теплоту сгорания принимают как среднее значение двух точек данных испытаний, т. е. $\Delta H_c = -10\,148$ Дж/г = $-3\,268$ кДж/моль (молекулярная масса TNBA составляет $M = 322.0$ г/моль).

2.3. Тестирование механической и термической чувствительности TNBA

Значения чувствительности к удару, чувствительности к трению и термической чувствительности приготовленного TNBA проверяются в соответствии с национальным военным стандартом, результаты показаны на рис. 3 и 4.

Среди шести испытанных ВВ самую низкую чувствительность к удару имеет DNAN (рис. 3,а). Характерная высота падения груза H_{50} достигает 118 см при падении молота массой 5 кг. Наиболее чувствительны к удару DNTF и TNAZ. TNBA проявляет чувствительность к удару несколько выше, чем TNT. В целом, можно считать, что TNBA нечувствителен к ударному воздействию.

Результаты теста на чувствительность к трению в основном такие же, как и результаты на чувствительность к удару. При угле поворота 90° и давлении 3.92 МПа DNTF и TNAZ по-прежнему очень чувствительны, о чем свидетельствует количество взрывов при трении, равное 100 %. Однако чувствительность к трению MTNP и TNBA очень низкая, а TNT и DNAN практически не взрываются. Это означает, что механическая чувствительность TNBA аналогична тротилу.

Данные по термической чувствительности на рис. 4,а показывают, что точка взрыва TNBA относительно высока, между 270 и 288°C . Данные аппроксимации на рис. 4,б свидетельствуют о хорошей линейной зависимости между $\ln t$ и $1/T$. Из этой зависи-

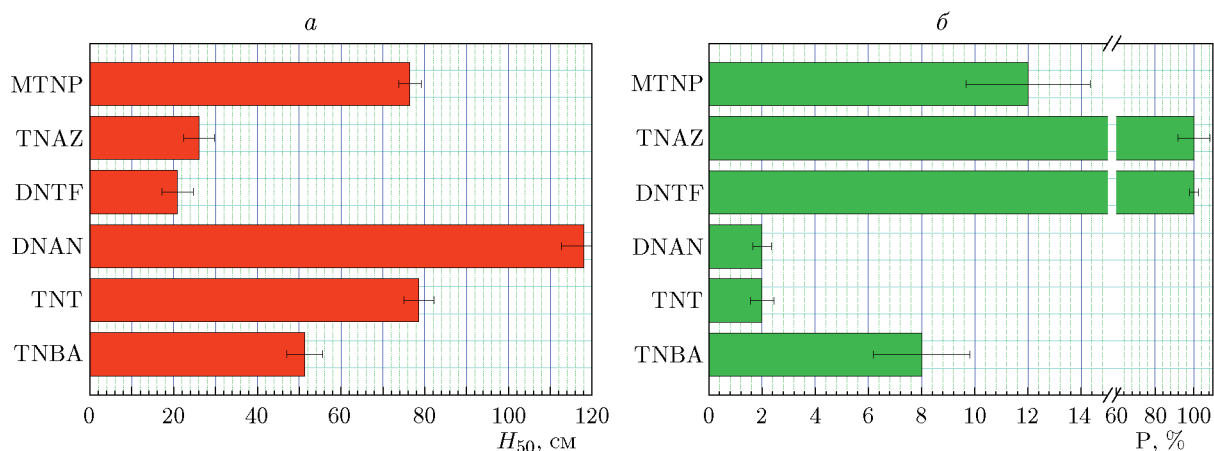


Рис. 3. Чувствительность TNBA к удару (а) и к трению (б)

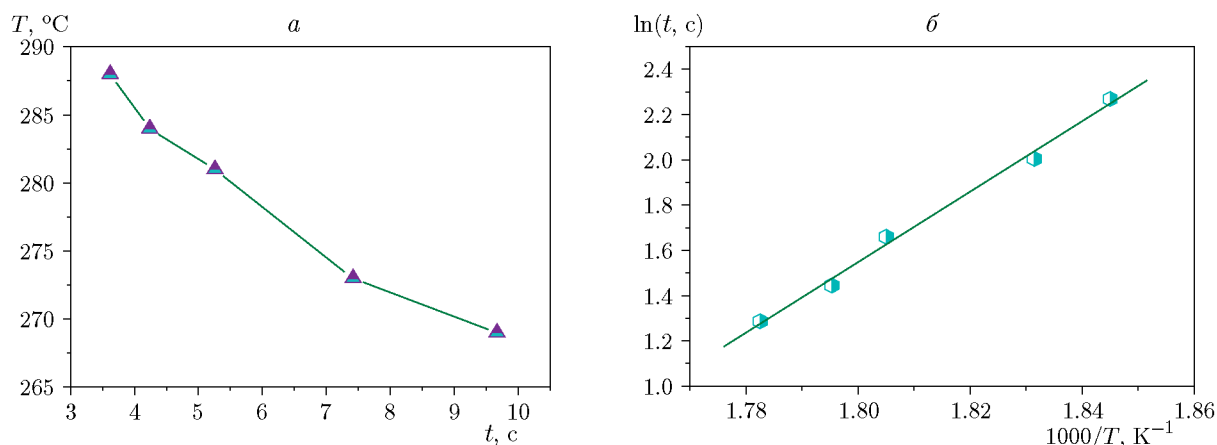


Рис. 4. Термическая чувствительность TNBA (а) и ее аппроксимация (б)

мости можно рассчитать, что в точке взрыва TNBA $t = 5$ с температура составляет $T_{5s} = 286$ °C, а соответствующая энергия активации этого термического разложения равна $E = 152$ кДж/моль. Этот результат указывает на то, что TNBA обладает хорошей термической стабильностью. Предварительно в работе [24] нами было установлено, что $T_{5s} = 436$ °C, а $E = 109$ кДж/моль. Это указывает на более высокую термическую чувствительность TNBA по сравнению с TNT.

2.4. Термическое разложение TNBA

Для исследования термического разложения TNBA использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) / ТГ-МС, результаты показаны на рис. 5. Согласно рис. 5,а термическое разложение TNBA является экзотермическим процессом. Экзотермическая пиковая температура составляет 287 °C. Эндотермический пик при 101 °C соответствует плавлению TNBA. На рис. 5,б показана интенсивность ионного тока газа, полученного при термическом разложении TNBA. В этом процессе выделяются газы H_2 , C, CH_4 , H_2O , CO, N_2 , CO_2 и HBr. Наиболее сильные пики соответствуют CO и N_2 , что указывает на то, что они являются основными компонентами разложения. Этот результат связан с кислородным балансом и содержанием азота в TNBA. Более того, пик CO_2 очевиден, тогда как ионные пики других газов слабы. Состав и интенсивность этих разложившихся газов согласуются с результатами исследования на рис. 2,а, что указывает на то, что программа NASA CEA2 обеспечивает вполне точное прогнозирование.

2.5. Детонационные характеристики TNBA и его литого ВВ

Для изучения детонационных характеристик TNBA и сравнения их с TNT были использованы четыре типа взрывчатых колонок — [TNBA 90 / TNT 10], [TNT 100], [TNBA 45 / TNT 5 / RDX 50] и [TNT 50 / RDX 50], полученных методом литья из расплава. Схема испытаний представлена на рис. 6. Для каждого выстрела использовались три колонки, причем длина первых двух равна длине распространения детонационной волны. Скорость детонации определялась путем измерения времени распространения детонационной волны, результаты приведены в табл. 3. Параметры детонации четырех типов колонок ВВ рассчитывались по программе EXPLO5 с использованием измеренной плотности и расчетной энтальпии образования. Как видно из табл. 3, существует

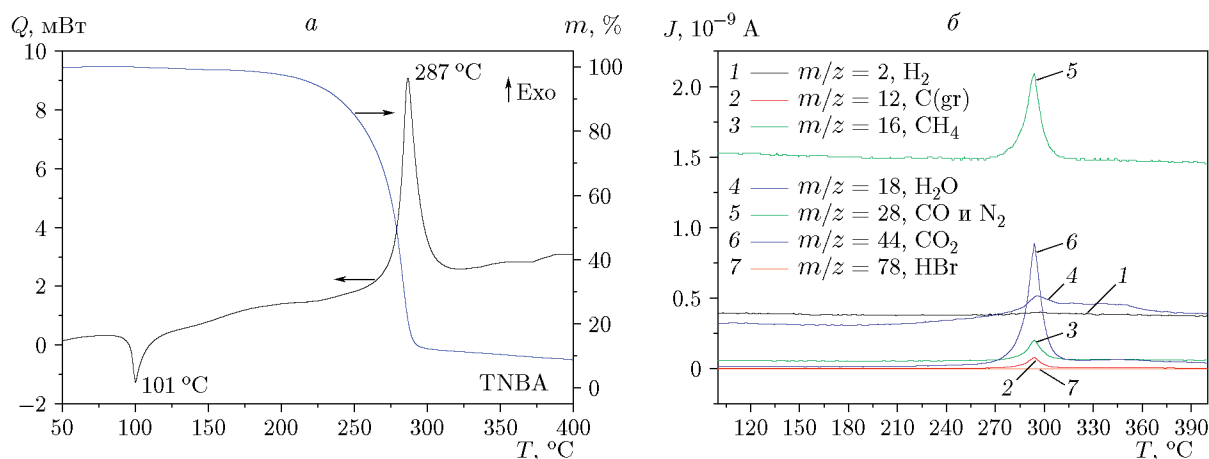


Рис. 5. Термическое разложение TNBA (а) и интенсивность ионного тока газа (б), полученные методом ДСК / ТГ-МС

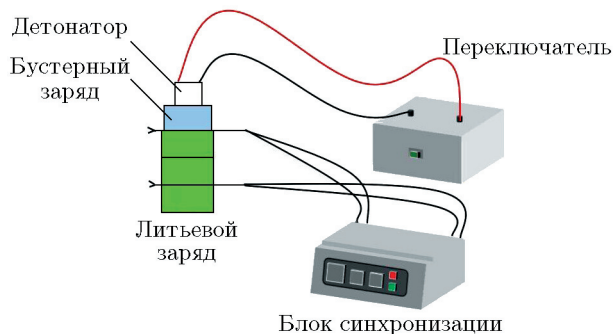


Рис. 6. Общая схема испытаний на детонацию

Таблица 3

Детонационные характеристики составов с TNBA

Номер образ-ца	Состав	ОВ _{CO₂} , %	$\rho_{0,exp}$, г/см ³	$\rho_{0,cal}$, г/см ³	$\frac{\rho_{0,exp}}{\rho_{0,cal}}$	$v_{d,exp}$, м/с	$v_{d,cal}$, м/с	$Q_{v,cal}$, кДж/кг	P_{C-J} , ГПа	$T_{d,cal}$, К
1	TNBA 90 / TNT 10	–54	1.838	1.864	0.986	5 321	6 462	–3 645	17.0	3 148
2	TNT 100	–74	1.585	1.654	0.958	5 630	7 241	–4 022	20.7	3 452
3	TNBA 45 / TNT 5 / RDX 50	–35	1.774	1.823	0.973	7 192	7 464	–4 508	24.5	3 511
4	TNT 50 / RDX 50	–44	1.627	1.689	0.953	7 435	7 769	–4 840	24.3	3 435

Примечания. ОВ_{CO₂} — кислородный баланс ВВ (весь углерод окисляется до CO₂); $\rho_{0,exp}$ — измеренная плотность колонки смешеного ВВ; $\rho_{0,cal}$ — теоретическая плотность колонки смешеного ВВ; $v_{d,exp}$ — измеренная скорость детонации колонки смешеного ВВ; $v_{d,cal}$ — теоретическая скорость детонации; $Q_{v,cal}$ — теоретическая теплота взрыва; P_{C-J} — теоретическое давление детонации; $T_{d,cal}$ — теоретическая температура детонации. Параметры $v_{d,cal}$, $Q_{v,cal}$, P_{C-J} , $T_{d,cal}$ рассчитаны с помощью EXPLO5.

различие между измеренной плотностью всех исследованных составов и ее теоретическими значениями. Отношение $\rho_{0,exp}/\rho_{0,cal}$ находится в пределах $0.953 \div 0.986$. Измеренная скорость детонации значительно ниже теоретически рассчитанной. Для составов 3 и 4, которые содержат высокоэнергетический взрывчатый гексоген (RDX), она относительно близка к теоретической; однако для образцов 1 и 2, не содержащих гексогена, реальные измеренные скорости детонации значительно ниже теоретических. Эта тенденция связана с нашим методом испытаний и несовершенством взрывчатых колонок. Хотя эти данные не могут быть абсолютными значениями и, следовательно, не могут отражать истинные скорости детонации TNBA и TNT, они имеют ценность для сравнительного исследования, поскольку получены одним и тем же методом. Измеренная скорость детонации [TNBA 90 / TNT 10] немного ниже, чем у [TNT 100], а измеренная скорость детонации [TNBA 45 / TNT 5 / RDX 50] немного ниже, чем у [TNT 50 / RDX 50]. Аналогично, параметры теплоты взрыва, давления детонации и температуры детонации [TNBA 90 / TNT 10] и [TNBA 45 / TNT 5 / RDX 50] немного ниже, чем у [TNT 100] и [TNT 50 / RDX 50]. Этот вывод указывает на то, что, судя по характеристикам первичной детонации, энергия TNBA немного ниже, чем у TNT. Тем не менее масштабы снижения незначительны.

Для дальнейшего исследования энергетических характеристик TNBA с использованием измеренных и расчетных данных, приведенных в табл. 3, уровни энергетических характеристик четырех составов рассчитывались с точки зрения запаса химической энер-

Таблица 4

Энергетические характеристики различных ВВ, отлитых из расплава

Номер образца	Состав	Φ	W , %	h , мм	$\sqrt{2E_G}$, мм/мкс	I_{rel} , %
1	TNBA 90 / TNT 10	4.617	101.6	5.330	2.386	87.5
2	TNT 100	4.353	103.4	6.367	2.263	79.4
3	TNBA 45 / TNT 5 / RDX 50	5.222	115.0	7.220	2.567	101.9
4	TNT 50 / RDX 50	5.201	114.1	7.353	2.495	92.6

гии, проводимой работы, интенсивности, способности ускорять металлы и относительного импульса взрыва. Результаты показаны в табл. 4. Видно, что запас химической энергии состава [TNBA 90 / TNT 10] немного выше, чем у [TNT 100], а у [TNBA 45 / TNT 5 / RDX 50] немного больше, чем у [TNT 50 / RDX 50]. Это обусловлено низкой средней молекулярной массой продуктов газовой детонации [TNBA 90 / TNT 10] и [TNBA 45 / TNT 5 / RDX 50]. Работоспособность TNBA в принципе близка к TNT. Глубина отпечатка h от заряда TNBA аналогична таковой для TNT. Метательная способность TNBA значительно выше, чем у TNT. Кроме того, относительный импульс детонации TNBA значительно больше, чем у TNT. Относительный импульс колонки [TNT 50 / RDX 50] составляет 92.6 %, а не 100 %, что происходит потому, что измеренная плотность колонки [TNT 50 / RDX 50] ниже ее теоретической плотности. В целом, по характеристикам детонации TNBA немного лучше, чем TNT.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам наших исследований можно сделать вывод, что TNBA является относительно хорошим взрывчатым веществом. Процесс приготовления TNBA очень прост, а используемое сырье недорогое и легкодоступное. Если его синтезировать в больших количествах, исходную стоимость можно контролировать в пределах 60 долларов за килограмм. Скорость детонации и теплота взрыва TNBA несколько ниже, чем у TNT, и значительно выше, чем у DNAN. Однако запас химической энергии, работоспособность, взрывоопасность и способность к ускорению металлов у TNBA выше, чем у TNT и DNAN, что является положительным результатом. Чувствительность TNBA к удару и трению аналогична чувствительности TNT и MTNP, немного выше, чем у DNAN, и значительно ниже, чем у DNTF и TNAZ. Литые взрывчатые вещества на основе TNBA и сам TNBA обладают более высокими энергетическими характеристиками, чем литые взрывчатые вещества на основе TNT и сам TNT соответственно. Все экспериментальные результаты показывают, что TNBA представляет собой нечувствительное взрывчатое вещество с энергетическими характеристиками, эквивалентными TNT. Более того, давление насыщенных паров и токсичность значительно ниже, чем у TNT, что позволяет предположить, что TNBA пригоден в качестве взрывчатого вещества для замены TNT.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Weapons and Equipment Advance Research Fund (N 6140656020201).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Klapötke T. M.** Casting TNT as an explosive // *Nat. Chem.* — 2023. — V. 15, N 10. — 1480. — DOI: 10.1038/s41557-023-01337-4.
2. **Newman B. L.** 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) // *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* — 1964. — V. 25. — P. 516–519. — DOI: 10.1080/00028896409342634.
3. **Казаков А. И., Дашко Д. В., Набатова А. В., Степанов А. И., Лемперт Д. Б.** Термохимические и энергетические характеристики DNTF и DNFF // *Физика горения и взрыва.* — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 27–38. — DOI: 10.15372/FGV20180203. — EDN: YWJNET.
4. **Zhao H. G., Hu R. Z., Wang X. J., Zhao F. Q., Gao H. X., Zhang H., Zhang X. L., Feng Y., Ma H. X.** Thermal safety of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) // *Acta Chimica Sinica.* — 2009. — V. 67, N 22. — P. 2536–2540.
5. **Mao J. S., Wang B. G., Zhu R.** Investigation of the decomposition mechanism of MTNP melt-cast explosive at different temperatures and pressures through ReaxFF/lg molecular dynamics simulations // *J. Mol. Model.* — 2023. — V. 29, N 11. — 354. — DOI: 10.1007/s00894-023-05760-9.
6. **Kou Y., Song X. L., Guo K. G., Wang Y.** Новый метод получения легкоплавкой эвтектической смеси MTNP/DNTF и ее свойства // *Физика горения и взрыва.* — 2022. — Т. 58, № 1. — С. 76–85. — DOI: 10.15372/FGV20220108. — EDN: NJRROE.
7. **Kou Y., Song X. L., Guo K. G., Cheng Z. P., Wang Y.** Characterization, thermolysis, and energetic properties of an MTNP/PETN eutectic prepared via the solvent/anti-solvent method // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2021. — V. 46, N 2. — P. 299–308. — DOI: 10.1002/prep.202000196.
8. **Song X. L., Kou Y., Wang Y., Cheng Z. P., Li F. S.** Preparation and properties of lowest eutectic mixture MTNP/TNAZ // *J. Energ. Mater.* — 2022. — V. 40, N 2. — P. 119–135. — DOI: 10.1080/07370652.2020.1840666.
9. **Anniyappan M., Talawar M. B., Sinha R. K., Murthy K. P. S.** Обзор современных энергетических материалов для разработки малочувствительных боеприпасов // *Физика горения и взрыва.* — 2020. — Т. 56, № 5. — С. 3–31. — DOI: 10.15372/FGV20200501. — EDN: KCPEJL.
10. **Yang Y., Duan Z. P., Li S. R., Han Y., Huang H., Zhang L. S., Huang F. L.** Detonation characteristics of an aluminized DNAN-based melt-cast explosive // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2023. — V. 48, N 1. — e202200088. — DOI: 10.1002/prep.202200088.
11. **Hao X., Ye Z. W., Zhou X. L.** Research progress on low melting point energetic compounds // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2023. — V. 46, N 1. — P. 16–30.
12. **Pat. US 3402202.** Process for preparing 3,3'-diamino-2,2',4',4',6,6'-hexanitrobiphenyl / Hein Delton W., Radkowski Stanle J. — Appl. 10.08.1965, Publ. 17.09.1968.
13. **Price D.** GrIMEx: Development of a novel, green IM Comp B replacement // *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symp., Nashville, Tennessee, 2016.*
14. **Fung V., Alexander B., Morris J., Price D. W., Wilmoth R.** Melt-pour explosive formulations development featuring TNBA // *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symp., Portland OR, 2018.*
15. **Childs C. M., Steele B. A., Grivickas P., Zhang D. Z., Crowhurst J., Kuo W., Bastea S., Clarke S. M.** High-pressure investigation of 2,4,6-trinitro-3-bromoanisoole (TNBA): structural determination and piezochromism // *J. Phys. Chem. C.* — 2022. — V. 126, N 2. — P. 1176–1187. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c08804.
16. **Liu Q., Bi F., Li Z.** Synthesis, crystal structure and performance of 2,4,6-trinitro-3-bromoanisoole // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2021. — V. 44, N 4. — P. 441–446.
17. **Pesce-Rodriguez R. A., Blaudeau L. B.** Experimental determination of physical properties of DNGU, TNBA, LLM-105, HK-56, and DNP // *Rep. ARL-TN-0788.* — US Army Res. Lab., 2016.

18. **Yu Z. H., Rao W. J., Song X. L.** Preparation and properties of TNBA/TNAZ lowest eutectic mixture // Chin. J. Energ. Mater. — 2023. — V. 31, N 2. — P. 130–141.
19. **Yu Z. H., Rao W. J., Song X. L.** Study on thermolysis characteristics and mechanism of 2,4,6-trinitro-3-bromoanisole // Initiators Pyrotech. — 2022. — N 6. — P. 65–69.
20. **Yu Z. H., Song X. L., Kou Y., Wang Y., An C. W.** Characterization and testing for lowest eutectic mixture of TNBA/DNTF // Propell., Explos., Pyrotech. — 2023. — V. 48, N 2. — e202200201. — DOI: 10.1002/prop.202200201.
21. **Yu Z. H., Song X. L., Wang Y., Cheng Z. P., An C. W.** Application of TNBA-based low eutectic mixture in melt-cast explosives // J. Energ. Mater. — DOI: 10.1080/07370652.2023.2236617.
22. **Sun Y. B., Hui J. M., Cao X. M.** Military Mixed Explosives. — Beijing: Weapon Industry Press, 1995.
23. **Krishna Mohan V., Tang T. B.** Explosives performance potential — a new definition // Propell., Explos., Pyrotech. — 1984. — V. 9, N 1. — P. 30–36. — DOI: 10.1002/prop.19840090106.
24. **Wang Y., Song X. L., Song D., Liang L., An C. W., Wang J. Y.** Synthesis, thermolysis, and sensitivities of HMX/NC energetic nanocomposites // J. Hazard. Mater. — 2016. — V. 312. — P. 73–83. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.043.

Поступила в редакцию 05.12.2023.

После доработки 09.01.2024.

Принята к публикации 07.02.2024.
