

2,4,6-Trinitrotoluol ist ein unempfindlicher, energiereicher Brennstoff und Binder für schmelzgießbare Täuschkörperformulierungen**

Ernst-Christian Koch,* Volker Weiser und Evelin Roth

Professor Dr. Cornelius G. Kreiter zum 75. Geburtstag gewidmet

Luftfahrzeuge werden in zunehmendem Maße durch infrarotgelenkte Boden-Luft- und Luft-Luft-Flugkörper bedroht, die im Wellenlängenbereich von $\lambda = 1\text{--}5\ \mu\text{m}$ arbeiten. Zur Abwehr dieser Bedrohungen stoßen Flugzeuge pyrotechnische Leuchtkörper aus, die eine intensive Infrarot(IR)-Signatur erzeugen, um den Suchkopf der sich nähernden Rakete zu stören und die Zielverfolgung zu unterbrechen.^[1] Herkömmliche Suchköpfe der 1. und 2. Generation verfolgen die „heißeste Quelle“ im Sichtfeld im 1.9–2.6- μm -Bereich (α -Band) und können daher am besten durch heiße ($T = 2000\text{--}2500\ \text{K}$) pyrotechnische Leuchtkörper („Flares“) abgelenkt werden, die wie ein Graukörper strahlen. Typische Wirkladungen für solche Täuschkörper enthalten Magnesium/Fluorkohlenstoff-Sätze.^[2] Allerdings entspricht die IR-Signatur eines echten Flugzeugs nicht einem Graustrahler – vielmehr emittiert ein Flugzeug selektiv im Bereich der gasförmigen Treibwerksabgase H_2O (1.87; 2.7 μm) und CO_2 (2.7; 4.3 μm). Daher sind so genannte „Zweifarb-Suchköpfe“ für verbesserte Luftzielraketen entwickelt worden, die zwischen Graukörper-Flares und echten Zielen unterscheiden können. Diese Suchköpfe bewerten das Intensitäts- oder „Farb“-Verhältnis $\theta_{\beta/\alpha}$ in den zwei spektralen Bereichen α -Band und β -Band (3.5–4.8 μm). Nun zeigen Graukörperstrahler Quotienten von $\theta_{\beta/\alpha} < 1$, wohingegen Luftfahrzeuge Werte von $\theta_{\beta/\alpha} = 5\text{--}20$ ergeben.^[3]

Zur Abwehr dieser Bedrohungen sind pyrotechnische Täuschkörper beschrieben worden, die hauptsächlich CO_2 und wenig H_2O erzeugen. Tabelle 1 zeigt typische Sätze; diese enthalten häufig Kaliumperchlorat (KClO_4) als Oxidationsmittel und aromatische Carbonsäurederivate wie Kaliumbenzoat ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$; **1**) oder Pyromellitsäuredianhydrid ($\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_6$; **2**) als Brennstoff.^[4] Mischungen von Kalium-

Tabelle 1: Zusammensetzungen der spektralen Täuschkörpersätze A–C.

	A	B	C
KClO_4 [Gew.-%]	74	65	–
$\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_6$ (2) [Gew.-%]	23	–	–
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$ (1) [Gew.-%]	–	30	–
Polyacrylatbinder [Gew.-%]	3	5	–
NC [Gew.-%]	–	–	55
DEGN [Gew.-%]	–	–	20
NG [Gew.-%]	–	–	25
theor. max. Dichte (TMD) [g cm^{-3}]	2.22	2.09	1.59

benzoat mit Perchloraten sind extrem reibungs- und schlagempfindlich und haben zu verheerenden Explosionen beim Mischen und der Verarbeitung geführt.^[5] Pyromellitsäuredianhydrid und Kaliumbenzoat weisen große negative Bildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$ auf (-954 bzw. $-529\ \text{kJ mol}^{-1}$), aus denen Wirkmassen mit unzureichender spezifischer Intensität E_λ ($\text{J g}^{-1}\text{s}^{-1}$) resultieren. An feuchter Luft hydrolysiert **2** zur Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_8$, die nicht stabil mit KClO_4 verbrennt.

Bei diesen Sätzen wurde auch beobachtet, dass das Farbverhältnis $\theta_{\beta/\alpha}$ mit zunehmender Sauerstoffbilanz Λ (Gew.-%) des Brennstoffs ansteigt, E_λ mit zunehmender Sauerstoffbilanz des Brennstoffs allerdings abnimmt.^[6] Es war daher in der Vergangenheit nicht möglich, gleichzeitig E_λ und $\theta_{\beta/\alpha}$ zu steigern. Andere Wirkmassen in spektralen Scheinzielen ähneln zweibasigen Treibladungspulvern; sie enthalten Nitroglycerin (NG; $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$), Diethylen glycoldinitrat (DEGN; $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$) und Nitrocellulose (NC; $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{11}$).^[7] Wirkladungen dieses Typs sind sehr empfindlich und können durch Projektileinschläge oder Stoßwellen zur Detonation gebracht werden.^[8]

In Anbetracht der Probleme mit gegenwärtigen Wirkladungen gibt es einen dringenden Bedarf an spektral angepassten Sätzen, die sicherer produziert werden können und die mindestens genauso oder sogar noch leistungsfähiger sind als herkömmliche Wirkmassen. 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) ist wahrscheinlich der im 20. Jahrhundert am meisten verwendete Explosivstoff in der Wehrtechnik. Heute ist TNT immer noch ein wichtiger energetischer Binder in schmelzgießbaren Sprengstoffmischungen auf der Grundlage von Nitroguanidin (NiGu) und Guanylharnstoffdinitramid (FOX-12).^[9] TNT wurde als Komponente für detonierende Nebelladungen vorgeschlagen,^[10] allerdings wurde es in seiner Eigenschaft als Explosivstoff nie als energiereicher Brennstoff oder als Binder für langsam brennende, pyrotechnische Sätze in Erwägung gezogen.

[*] Dr. E.-C. Koch
NATO – Munitions Safety Information Analysis Center (MSIAC),
NATO-HQ, Boulevard Leopold III, 1100 Brüssel (Belgien)
E-Mail: e-c.koch@msiac.nato.int
Homepage: <http://www.msiac.nato.int/contact-us/msiac-staff/16-dr-ernst-christian-koch>

V. Weiser, E. Roth
Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT)
Fraunhofer-Straße 7, 76327 Pfinztal (Deutschland)

[**] Pyrotechnic Countermeasures V. Wir danken Johann Licha (Diehl BGT Defence) für die Aufarbeitung der Chemikalien und das Schmelzgießen, Dr. Uldis Ticmanis (früher WIWEB) für die Untersuchung der thermischen Stabilität und Dr. Stefan Kelzenberg (Fraunhofer-ICT) für das Korrekturlesen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201204808> zu finden.

Wir berichten hier nun über die Verwendung von TNT als energetischem Brennstoff und Binder in schmelzgießbaren pyrotechnischen Sätzen. In dieser Studie wurden Mischungen aus TNT und KClO_4 für spektral angepasste Täuschkörper-sätze betrachtet. Tabelle 2 zeigt die untersuchten Zusam-

Tabelle 2: TNT-haltige Sätze D–G.

	D	E	F	G
KClO_4 [Gew.-%]	65	60	55	50
TNT [Gew.-%]	35	40	45	50
TMD [g cm^{-3}]	2.217	2.173	2.130	2.087
exp. Dichte [g cm^{-3}]	1.865	1.854	1.737	1.712

mensetzungen. Die Stöchiometrie wurde zwischen 35 und 50 Gew.-% TNT variiert, um den Einfluss der Sauerstoffbilanz A_ξ der Zusammensetzung [Gl. (1); n = Molzahl KClO_4 ; m_r = Molekulargewicht der Gesamtzusammensetzung $\text{K}_x\text{Cl}_x\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_y\text{O}_c$] auf die Abbrandgeschwindigkeit, das Intensitätsverhältnis und die spezifische Intensität zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

$$A_\xi = \frac{1599.94}{nm_r(\text{KClO}_4) + m_r(\text{TNT})} \left(2a + \frac{b}{2} - c \right) \quad (1)$$

Tabelle 3: Leistung der Standardsätze A und B sowie der Sätze D–G.^[a]

	A	B	D	E	F	G
A_ξ [Gew.-%]	3.2	−24.7	4.1	−1.9	−7.9	−13.9
u [mm s^{-1}]	1.3	3.6	1.4	1.3	1.2	0.9
$\Delta_c H$ [kJ g^{-1}]	4.25	4.85	6.86	7.02	7.19	7.35
$E_{3.5-4.8 \mu\text{m}}$ [$\text{J g}^{-1} \text{s}^{-1}$]	26.8	26.6	34.1	41.2	45.4	48.0
$\theta_{\beta/\alpha}$ [–]	5.3	6.3	8.3	7.6	5.8	4.3

[a] Leistungsdaten zu Satz C sind nicht veröffentlicht. u = Abbrandgeschwindigkeit.

Die spezifische Intensität [Gl. (2); $\Delta_c H$ = Verbrennungsenthalpie, F_λ = Anteil der Energie im spektralen Band λ als Funktion von Temperatur und Emissivität ϵ_λ der Verbrennungsprodukte] im β -Band steigt zwischen 35 und 50 Gew.-% TNT von $E_\beta = 34$ auf $48 \text{ J g}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dieser Anstieg korreliert mit einem Anstieg der adiabatischen Verbrennungstemperatur von $T = 2760$ auf 2860 K (siehe Hintergrundinformationen) und spiegelt die aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz bekannte T^4 -Abhängigkeit der Strahlungsleistung wider (Tabelle 4).^[11] Die spezifische Intensität im β -Band ist um 180–128 % höher als die der Standardformulierungen und zeigt die Überlegenheit von TNT als Brennstoff durch seine weniger negative Bildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ(\text{TNT}) = -67 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$E_\lambda = \frac{\Delta_c H}{4\pi} F_\lambda \quad (2)$$

Das Farbverhältnis $\theta_{\beta/\alpha}$ sinkt mit steigendem TNT-Gehalt von 8.3 auf 4.3. Dies kann mit der Verringerung des CO_2 -Anteils und einer Erhöhung des Kontinuumsanteils erklärt werden, wobei letzterer auf die thermisch angeregten Koh-

Tabelle 4: Sicherheitsdaten für Satz D und andere spektrale Wirkmassen A–C.^[a]

Satz ^[a]	A	B	C	D
BAM-Schlagenergie [J]	7.5	4.5	2	15
BAM-Reibkraft [N]	80	240	120	320
ESD-Energie [J]	2	0.07	5	5
SSWGT-Druck [GPa]	n.a.	n.a.	< 2.6	> 2.6
Entzündungstemp. [$^\circ\text{C}$]	> 300	> 300	166	259

[a] BAM = Bundesanstalt für Materialprüfung. n.a. = nicht angegeben.

lenstoffpartikel der primären TNT-Flamme [Gl. (3)] zurückzuführen ist, wie sie in Abbildung 1 zu sehen ist.^[12]

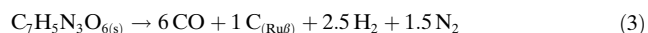


Abbildung 2 zeigt die IR-Emissionsspektren der Sätze D und G. Das Spektrum der Flamme von G zeigt einen deutlichen Kontinuumsanteil zwischen 2.4 und $4 \mu\text{m}$, wohingegen Satz D im gleichen Bereich praktisch kein Kontinuum und nur eine H_2O -Bande bei $2.7 \mu\text{m}$ aufweist, wodurch sich das unterschiedliche Farbverhältnis erklärt. Die CO_2 -Bande bei $\lambda = 4.3 \mu\text{m}$ ist hingegen bei D intensiver als bei G. Beide Sätze (D und E) haben ein besseres Farbverhältnis als die Standardsätze A und B, was mit der höheren Flammentemperatur erklärt werden kann, die eine schnellere Kohlenstoffoxidation bedingt.

Die Abbrandgeschwindigkeit, u [mm s^{-1}], für TNT/ KClO_4 nimmt mit zunehmendem TNT-Anteil trotz steigender Flammentemperaturen ab. Dies ist überraschend, da bei anderen binären Sätzen von KClO_4 mit aromatischen Carbonsäurederivaten stets ein Anstieg mit Abnahme von A_ξ beobachtet wur-

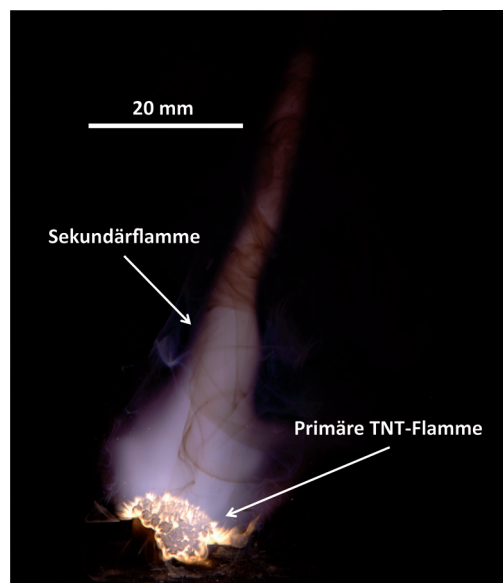


Abbildung 1: Flamme von Satz D mit TNT/ $\text{KClO}_4 = 35:65$.

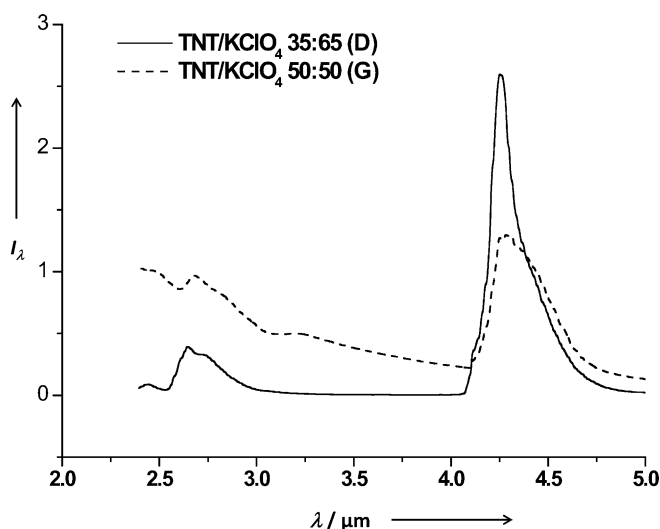


Abbildung 2. Filtrerrad-IR-Spektren der Sätze D und G.

de.^[6a,12a] Daher muss für TNT/KClO₄ ein anderer Mechanismus in Betracht gezogen werden.

Satz A ist sehr reibungsempfindlich, wohingegen die Sätze B und C sehr schlagempfindlich sind (Tabelle 4). B ist außerdem sehr empfindlich gegen elektrostatische Entladung (ESD). Die Sätze A und B explodieren nach thermischer Anzündung, wohingegen Satz C stoßwellenempfindlich ist und detonieren kann.^[14] Im Unterschied dazu ist die beste Formulierung D nur moderat schlag- und reibungsempfindlich sowie stoßwellenunempfindlich nach dem deutschen Small-Scale-Water-Gap-Test (SSWGT). Weiterhin liegt die Entzündungstemperatur für Satz D deutlich höher als die für Satz C. Eine weitere überraschende Beobachtung ist die verringerte Exothermie der Zersetzungsreaktion von TNT bei $T = 259^{\circ}\text{C}$ in einem DSC-Hochdrucktiegel (DSC = dynamische Differenzkalorimetrie). Während reines TNT eine spezifische Zersetzungsenthalpie von -2298 J g^{-1} ergibt, findet man für Satz D (TNT/KClO₄ 35:65) nur -925 J g^{-1} (bezogen auf die eingesetzte TNT-Masse). Es scheint daher, dass TNT durch KClO₄ bei dieser Temperatur gegen thermischen Zerfall stabilisiert wird.

Das System TNT/KClO₄ ist damit den spektralen Standardsätzen in dreierlei Hinsicht überlegen: Zunächst sind die TNT-haltigen Formulierungen schlag- und reibungsunempfindlicher sowie thermisch stabiler als herkömmliche pyrotechnische Sätze oder zweibasige Treibladungspulver. Weiterhin können sie einfacher und sicherer durch etablierte Schmelzgießverfahren verarbeitet werden. Schließlich sind die Sätze auf der Basis von TNT/KClO₄ energiereicher als die bislang verwendeten Sätze und liefern daher höhere spezifische Intensitäten und höhere Farbverhältnisse. Zurzeit werden andere pyrotechnische Wirkmassen auf der Grundlage von TNT als energetischem Binder untersucht.

Experimentelles

TNT (von EURENCO; Typ-II-TNT, Erstarrungstemperatur = $80,4^{\circ}\text{C}$) wurde in einem wasserbeheizten 5-L-MEISSNER-Misch-

kessel bei 90°C aufgeschmolzen. Sobald alles TNT geschmolzen war, wurden entsprechende Mengen gesiebten Kaliumperchlorats (TROPAG; mittlere Korngröße $5\text{ }\mu\text{m}$) hinzugegeben, und die Mischung wurde 1 h gemischt. Die blassgelbe Schmelze wurde in vorgeheizte (100°C) Messingzylinder mit 20 mm Innendurchmesser gegossen, die unterseitig mit einem Siliconstopfen verschlossen waren. Die Röhren wurden mit einem Zonenheizmantel vom Boden beginnend abgekühlt und zur Vermeidung von Lunkerbildung gelegentlich gerührt. Nach der Erstarrung und Abkühlung wurden die Stopfen entfernt und die Gießzylinder herausgeschoben. Die Zylinder ($\phi = 19,9\text{ mm}$) wurden auf einer Drehbank unter Sicherheit auf gleiches Maß abgelängt (50 mm) und danach lateral mit einem Polyurethanlack (Kleiberit; KLEBCHÉMIE M. G. Becker) beschichtet. Auf die Stirnseite des Zylinders wurde flüssige Anfeuerung (TNT/NC/Bor/KClO₄ (25:5:5:65) in Ethylacetat) aufgebracht und nach dem Trocknen mit einem elektrischen Anzünder (Typ T-7; Dynamit Nobel) versehen.

Die Zylinder wurden mit Cyanacrylatkleber auf Edelstahlplatten am Boden stehend befestigt. Die radiometrischen Messungen erfolgten in einem Lichtmesstunnel mit einem Zweikanal-Radiometer mit pyroelektrischen Detektoren (RM 6600, RkP 575, Laserprobe USA). Die IR-Spektren wurden mit einem am ICT entwickelten Filtrerradspektrometer mit Flüssigstickstoff-gekühltem InSb-Detektor aufgenommen. Für die Temperaturkalibrierung des Radiometers und Spektrometers wurde ein Schwarzkörperstrahler bei $T = 1273\text{ K}$ verwendet (SR-32; CI-Electro-Optic Systems). Für die Wellenlängenkalkulation des Spektrometers wurde das Transmissionspektrum eines dünnen Polystyrolfilms zwischen Schwarzkörperstrahler und Spektrometer verwendet.

Die Reibungs-/Schlagempfindlichkeit und die Stoßwellenempfindlichkeit wurden gemäß NATO-STANAGs^[15] bzw. TL^[16] bestimmt.

Eingegangen am 19. Juni 2012

Online veröffentlicht am 7. September 2012

Stichwörter: 2,4,6-Trinitrotoluol · Energetische Materialien · Infrarotscheinziele · Metastabile Verbindungen · Pyrotechnik

- [1] N. Brune in *Expendable Decoys*, Vol. 7 (Eds.: D. H. Pollock), SPIE Optical Engineering Press, Washington, **1996**, S. 289–305.
- [2] a) E.-C. Koch, A. Dochnahl, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2000**, 25, 37–40; b) E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, 30, 209–215; c) E.-C. Koch, A. Hahma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 721–724.
- [3] E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, 26, 3–19.
- [4] a) J. Callaway, T. Sutlief, European Patent EP000001342047B1, **2004**; b) P. L. Posson, A. J. Baggett, Jr., US Patent 6 427 599, **2002**.
- [5] a) W. Schmidbauer, Unfälle mit pyrotechnischer Munition, CCG Seminar *Pyrotechnische Munition 1997*, Carl Cranz Gesellschaft, Weil am Rhein; b) R. Schiele, Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Herstellen Pyrotechnischer Munition, CCG Seminar *Pyrotechnische Munition 1998*, Carl Cranz Gesellschaft, Weil am Rhein.
- [6] a) E.-C. Koch, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2007**, 32, 365–370; b) E.-C. Koch, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2008**, 5, 55–63.
- [7] R. Gaisbauer, V. Kadavanich, M. Fegg, C. Wagner, H. Bannasch, DE Patent 102004047231, **2006**.
- [8] K. Ryf, B. Vogelsanger, D. Antenen, A. Skriver, A. Huber, *Moderne Pulverentwicklungen*, Nitrochemie, Wimmis, 17. September **2002**.
- [9] H. Östmark, A. Helte, *14th Detonation Symposium*, Alene, USA, **2010**.
- [10] O. Tappella, DE Patent 1091925, **1969**.

- [11] R. Siegel, J. R. Howell, J. Lohrengel, *Wärmeübertragung durch Strahlung, Teil 1 Grundlagen und Materialeigenschaften*, Springer, Berlin, **1988**, S. 27.
- [12] a) B. N. Kondrikov, E. M. Sviridov, *Fiz. Goreniya Vzryva* **1971**, 7, 204–211; b) V. A. Krasnov, *Fiz. Goreniya Vzryva* **1996**, 32, 108–111.
- [13] F. Volk, H. Bathelt, *ICT Thermochemical Code*, Fraunhofer ICT, Pfinztal, **2005**.
- [14] E.-C. Koch, *35th International Pyrotechnics Seminar*, Fort Collins, **2008**, USA, S. 531.
- [15] a) NATO STANAG 4487, *Friction Sensitivity Test*, 1. Aufl., **2002**; b) NATO-STANAG 4489, *Impact Sensitivity Test*, 1. Aufl., **1999**.
- [16] Technische Lieferbedingungen 1376–0800, *Sprenstoffe und Sprenstoffmischungen, Allgemeine Bedingungen*, Bundeswehr, Ausgabe 11/**1999**.
-