

三硝基甲苯起爆机理实验研究^{*}

何宇中 崔季平

(中国科学院力学研究所高温气体动力学开放研究实验室, 北京 100080)

摘要 用单脉冲化学激波管实验方法, 使用自由基清除剂和对比率率, 测定了邻位和对位硝基甲苯在高温下, 裂解瞬间(500 μ s)的化学反应机理, 并测定了化学反应速率常数。作为邻位硝基甲苯的同分异构体, 对位硝基甲苯的主要裂解通道与其不同。通过实验发现了邻位硝基甲苯的裂解重要通道, 测到它的产 1-氧-2-氮-3,4-环丁二稀基异噁唑(Anthranil)在瞬间随温度变化生成和很快消失的过程。由此, 测得这一化学性质极不稳定的产物的消失速率常数为: $k(\text{Anthranil}) = 3.7 \times 10^{15} \exp(-25800/T) (\text{s}^{-1})$ 。分析这一过程的机理, 认为第一步是硝基甲苯的裂解, 第二步是 Anthranil 的生成, 第三步是 Anthranil 中的 N-O 键的断裂。

关键词 激波管 三硝基甲苯 起爆

中图法分类号 TQ03

1 引言

W. Tsang^[1] 早期曾用单脉冲激波管方法研究过三硝基甲苯在高温下的热稳定性。他将三硝基甲苯解离机理的研究, 从结构上分为邻位硝基甲苯和对位硝基甲苯的解离机理研究。对位硝基甲苯的解离机理较简单且清楚。而他发现邻位硝基甲苯的解离, 初始苯环 C-NO₂ 键断裂后, 产物的总量有三分之一的成分不知去向的丢失了。那时他还不能确定邻位硝基甲苯裂解反应的机理, 而且他的实验观察也与 Gonzalez^[2] 用激光引发裂解的研究结果不一致。1986 年 He(何宇中) 等用单脉冲激波管加上对比率率法重新作了实验^[3]。这一实验肯定了他先前的观察, 且推演出一个机理, 即任何含氮的带有一个相邻甲基的芳族化合物在较低温度下有可能是这个基本通道。三硝基甲苯起爆机理和裂解反应速率常数的测定, 80 年代在三硝基甲苯炸药性能的研究和炸药设计理论分析计算中提供了必要的基本物理化学数据。

用单脉部激波管方法研究快速化学反应动力学耦合气相色谱作定量分析的方法, 即化学激波管实验技术, 早在 50 年代中期已被国际上采用。60 年代中 Bauer 和 Resler 进行了一项改进, 在低压段近膜处设置一个分叉管, 确保了管中激波是单次加热的。入射激波后的高温气体加热了作为样品置入的硝基甲苯, 500 μ s 后反应气体被反射激波面与分界面相撞产生的稀疏波快速致冷, 高温气体以 10⁶ K/s 的速度降温, 致使化学反应冻结。化学激波管的优点在于反应区(反射激波后 5 区) 状态是均匀的, 是可以调整激波管的起始状态方便地加以控制。这一状态可以用激波条件加以确知。温度可以提到 1000 以上, 且几乎没有管壁的反应干扰。80 年代发展并完善的魔洞型单脉冲化学激波管^[4], 采用自由基清除剂和对比率率法, 在研究快速

* 本文曾在“1998 年炸药爆轰产物状态方程专题讨论会”上宣读过。

何宇中: 女, 1940 年 6 月生, 研究员。

1998-08-20 收到原稿, 1999-02-01 收到修改稿。

反应化学动力学方面,更显示了对短瞬间现象作定量分析和微量分析的优点。

本文报道用魔洞型单脉冲化学激波管实验方法研究三硝基甲苯炸药的起爆机理,使用一台气相色谱仪分析产物时,发现了在起爆瞬间有一种物质的浓度随温度的升高而升高,然后下降直至消失。这一重要现象提供了三硝基甲苯炸药起爆初期裂解关键通道,以及三分之一产物丢失的原因之所在。

2 实验

实验是在魔洞型单脉冲化学激波管上进行的^[4]。激波管整个系统包括管体、魔洞、配气系统,采样系统以及它们之间的连接管道、接头、阀门等均加热恒温在 100℃,目的是为了为了保证被试样品有足够的蒸气压,同时减少管壁对样品吸附的影响。所用样品按一定比例预先在样品存储室配样。本实验选用环戊烷为自由基清扫剂,配样比例如下:

样品(1): *p*-硝基甲苯 ($w = 85 \times 10^{-6}$) + 环戊烷 ($w = 4.91\%$) + Ar

样品(2): *o*-硝基甲苯 ($w = 282 \times 10^{-6}$) + 环戊烷 ($w = 4.81\%$) + Ar

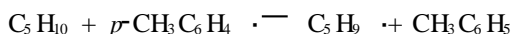
实验温度为 1000 ~ 1170K,压力为 0.2 ~ 0.4MPa。对比速率使用 *p*-硝基甲苯。

3 对反应机理的分析

对位硝基甲苯的裂解反应为硝基从苯环上的断键反应



环戊烷作为自由基清扫剂有如下反应



通过用气相色谱仪检测,从色谱图中检测到甲苯($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)及乙烯(C_2H_4),定量计算得到裂解反应(1)的速率常数为

$$k_1 = 7.7 \times 10^{14} \cdot \exp(-32305/T) (\text{s}^{-1}) \quad (2)$$

对于邻位硝基甲苯,考虑到有如下反应的关联



其中,N是硝基甲苯,A是 Anthranil,I是反应中间产物,C是 Anthranil 的产物氰基环戊二烯(Cyanocyclopentadiene)。对于 N → A,反应速率为 k_2 ,A → I 为 k_3 , k_3 是非常快的。I → C 为 k_4 。对于初始硝基甲苯浓度 N_0 ,在反应中生成 Anthranil 的总量是 $N_0 [1 - \exp(-k_2 t)]$ 。实际上这是立刻又分解掉以及 I 被生成了。对于 C 的生成有

$$d[\text{C}]/dt + k_4[\text{C}] = k_4 N_0 [1 - \exp(-k_2 t)] = k_4 N_0 k_2 t \quad (3)$$

由对比速率得到

$$\lg k(\sigma\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 \cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) =$$

$$(0.843 \pm 0.017) \lg k(\sigma\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \longrightarrow \text{Anthranil}) + (0.598 \pm 0.039) \quad (4)$$

在邻位硝基甲苯中,分子异构化的速率常数为

$$k(\sigma\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \longrightarrow \text{Anthranil} + \text{H}_2\text{O}) = 1.2 \times 10^{13} \cdot \exp(-26038/T) (\text{s}^{-1}) \quad (5)$$

得到 Anthranil 的分解速率

$$k(\text{Anthranil})_d = 3.7 \times 10^{15} \cdot \exp(-25945/T) (\text{s}^{-1}) \quad (6)$$

邻位硝基甲苯的裂解速率常数为

$$k(\sigma\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) = 6.4 \times 10^{14} \cdot \exp(-30888/T) \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (7)$$

4 结果及讨论

炸药是一种含能物质,由含能分子所构成。在某些条件下其化学反应的速度可以达到高速水平,反应放出大量的热并形成对自身加热而进一步增加反应,最后导致爆炸。研究含能分子的热稳定性及其在受热情况下发生化学反应的机理和速率常数的测定,目的在于为爆轰的数值模拟提供所需要的基本物理化学参数。

起爆机理是起因于含能分子的失稳、裂解而产生活性自由基并吸收热量,由此引发链反应。通过化学反应与流动、传质与传热之间相互耦合,使反应得以自持。每一种炸药的含能分子由于结构的不同,发生化学反应的起始过程和关键通道是不同的。发生反应的速度是迅速的,反应过程是复杂的,是由一连串简单反应组成。除初始反应物和最终产物,对于中间生成物的研究是研究炸药爆轰特性、了解炸药微观分子结构及其在高温下的热稳定性是必要的。

在气相中用单脉冲化学激波管实验方法研究了三硝基甲苯起爆化学反应的起始步及其化学反应机理,测定了关键通道的化学反应速率常数,发现 Anthranil 只在起爆瞬间出现和存在,随之便消失。此项研究为三硝基甲苯炸药性能、起爆机理及炸药结构设计提供了必要的化学动力学参数。

参 考 文 献

- 1 Tsang W, Robaugh D, Mallard W G. J Phys Chem, 1986, 90:5968
- 2 Gonzalez A C, Larson C W. J Phys Chem, 1985, 89:4809
- 3 He Y Z, Cui J P, Mallard W G, et al. J Am Chem Soc, 1988, 8:3754
- 4 范秉诚, 崔季平. 气动实验与测量控制, 1990, 4(3):58

SINGLE PULSE SHOCK TUBE STUDY ON DECOMPOSITION AND INCIPIENT DETONATION OF THE TRINITROTOLUENE

He Yuzhong, Cui Jiping

(High Temperature Gas Dynamics Laboratory,
Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

ABSTRACT Dilute quantities of σ -nitrotoluene and anthranil have been pyrolyzed in comparative rate single pulse shock tube experiments. Rather a lot of C—NO₂ bond cleavage than NO₂ isomerization are found as major channels in p -nitrotoluene decomposition. We demonstrate that the important pathway for pyrolysis involves the formation of anthranil with the following overall rate expression:

$$k(\sigma\text{-nitrotoluene} \rightarrow \text{anthranil}) = 1.2 \times 10^{13} \cdot \exp(-26020/T) \cdot \text{s}^{-1}$$

The anthranil that is formed is very unstable under our conditions, the rate expression for disappearance has been found to be the following:

$$k(\text{anthranil})_d = 3.7 \times 10^{15} \cdot \exp(-25800/T) \cdot \text{s}^{-1}$$

KEY WORDS shock tube, trinitrotoluene, incipient detonation.