

文章编号: 1006-9941(2000)03-0108-03

溶剂对 RDX 热分解的影响

舒远杰¹, Dubikhin V V², Nazin G M², Manelis G B²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow, Russia)

摘要: 用布氏压力计研究不同溶剂对溶液中 RDX 热分解的影响。影响分为加速、抑制和无影响三种情况: 在苯、萘、异辛烷中 RDX 热分解速率与熔融态一致, 这类溶剂对 RDX 热分解无影响; 脂肪族芳香化合物、醚、酯、酮及醇能加速 RDX 热分解; 粘度较大的化合物则抑制 RDX 热分解。

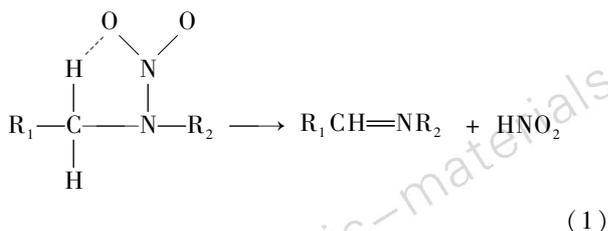
关键词: RDX; 热分解; 溶剂

中图分类号: O643; TQ564

文献标识码: A

1 引言

RDX、HMX 是非常重要的硝胺炸药。虽然以往已对 RDX 的热分解进行了大量研究, 但至今仍然有许多问题有待探讨, 有关其初始热分解机理就有多种看法, 如 N—NO₂ 键断裂^[1]、N—NO₂ 中硝基失去一氧原子^[2]、硝基重排反应^[3]及破坏反应等^[4-5]。文献[6]基于高压下 RDX 在四氢呋喃中热分解反应活化体积为负 ($\Delta V^\ddagger = -11 \text{ cm}^3/\text{mol}$), 与均裂化学键 N—NO₂ 的反应活化体积应为正值相矛盾, 提出了与二元硝胺炸药热分解通过 N—NO₂ 键断裂迥异的机理, 即经五员环过渡态消去 HNO₂:



文献[7]根据 RDX 在苯中热分解观察到溶剂同位素效应 (DKIE) $k_h/k_d = 1.56$, 认为硝胺与溶剂间存在下列反应:



尽管文献[7]中溶剂同位素效应未能得到证实^[8], 但比较一下 RDX 在各种溶剂中热分解速率 (文献值列于表 1) 就可以断定: 至少在某些情况下 RDX

与溶剂间作用是存在的。

表 1 RDX 在各种溶剂中 180 °C 时热分解速率常数

Table 1 Rate constants of RDX thermal decomposition in different solvents at 180 °C

溶剂	$k_1/10^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$	文献
熔融态	0.50	[9~13]
间二硝基苯	0.15	[14]
苯	0.40	[8]
TNT	0.59	[10]
TNT	1.33	[15]
丙酮	0.93	[8]
苯甲酮	1.94	[15]

本工作目的在于研究各种溶剂对 RDX 热分解的影响。

2 实验

研究 RDX 热分解动力学过程使用了特制的布氏压力计 (普通布氏压力计承受压力一般不超过 202.65 kPa), 量气压力可达 5.07 MPa, 因而可以研究 RDX 在各种易挥发溶剂中的热分解行为。

用高效液相色谱仪 (MINICROM-8) 分析 RDX 含量可检验布氏法的可靠性。分析条件如下: 提洗液为乙酸乙酯/四氢呋喃 = 50/1 (体积比), 流速 200 $\mu\text{l}/\text{min}$; 紫外光检测最大吸收波长 260 nm; 样品体积 2 μl 。

RDX 在各种溶剂中的热分解为一级反应或一级自催化反应, 反应速率常数由热分解曲线计算而得。实验中溶液浓度为 0.1% ~ 2%, 在此范围内初始分解

收稿日期: 2000-02-23; 修回日期: 2000-06-07

作者简介: 舒远杰 (1970 -), 男, 现在俄罗斯科学院化学物理研究所攻读博士学位。

速率常数受浓度影响很小或无影响。

3 实验结果与讨论

主要的实验结果列于表 2、3 中。

表 2 180 °C 时 RDX 在各种溶剂中的热分解速率常数
Table 2 Rate constants of RDX thermal decomposition
in various solvents at 180 °C

溶剂	$k_1/10^{-4} \cdot s^{-1}$	k_1/k_{melt}	备注
熔融态	0.50	1.00	[9~13]
1,2,4-三氯苯	0.13	0.26	
间二硝基苯	0.15	0.30	[14]
间二硝基苯	0.17	0.34	
硝基苯	0.23	0.46	
三苯基甲烷	0.26	0.52	
丙三醇三甲酯	0.32	0.64	
联苯	0.38	0.76	
萘	0.48	0.96	
异辛烷	0.50	1.00	
苯	0.51	1.02	
乙腈	0.63	1.26	
丙酮	0.93	1.86	[8]
丙酮	0.72	1.44	
三硝基苯	0.74	1.48	
二苯甲烷	0.78	1.56	
邻二硝基苯	0.82	1.64	
三硝基甲苯	0.59	1.18	[10]
三硝基甲苯	0.86	1.72	
三硝基甲苯	1.33	2.66	[15]
叔丁基苯	0.95	1.90	
异丙基苯	1.18	2.36	
甲苯	1.56	3.12	
苯甲酮	1.94	3.88	
环己醇	1.95	3.90	[15]
乙酸乙酯	2.03	4.06	
苯酚	2.03	4.06	
氯仿	2.04	4.08	
间二甲苯	2.26	4.52	
四氢呋喃	2.93	5.86	
对二甲苯	3.09	6.18	
1,4-丁二醇	4.38	8.76	
三甘醇	4.81	9.62	
丙三醇	5.55	11.10	

根据对 RDX 热分解速率常数的影响可将溶剂分成三类:

(1) 苯、萘、异辛烷等属一类, RDX 在这些溶剂中的初始热分解速率常数 k_1 与无溶剂时 RDX 熔融态热分解的 k_1 值相近, 未观察到溶剂同位素效应, 因而可以认为这些溶剂是惰性溶剂。

(2) 表 2 中有许多化合物能加速 RDX 的热分解, 在这些介质中存在明显的溶剂同位素效应, 这类溶剂称之为活性溶剂, 主要包括脂肪族芳香化合物及醚、酯、酮、醇类化合物。它们中几乎没有供电性很强的化合物, 共同点是化合物中 C—H 键能不大于 376.6 kJ/mol。

(3) 表 2 中有些化合物能降低 RDX 的热分解速率。它们可能是惰性溶剂或活性溶剂的类似物, 但由于粘度较大, 降低了 RDX 热分解速率。

表 3 RDX 热分解的溶剂同位素效应
Table 3 Solvent DKIE of RDX thermal decomposition

溶剂	温度/°C	$k/10^{-4} \cdot s^{-1}$	k_h/k_d
苯	180	0.51	0.93
苯-d ₆	180	0.56	
甲苯	180	1.56	4.59
甲苯-d ₃	180	0.34	
异丙醇	180	4.36	3.69
异丙醇-d ₈	180	1.18	
丙酮	180	0.72	2.57
丙酮-d ₆	180	0.28	
乙腈	180	0.63	0.86
乙腈-d ₃	180	0.73	
苯酚	180	2.03	1.27
苯酚-d ₆	180	1.60	
氯仿	170	0.82	1.46
氯仿-d ₁	170	0.56	
间二甲苯	170	1.14	6.00
间二甲苯-d ₁₀	170	0.19	

反应(1)无法解释第二类溶剂提高 RDX 热分解速率这一事实。因为该反应过渡态有极性, 反应速率应受介质介电常数的影响^[6], 而表 2 中实验数据表明, 极性很大的溶剂如硝基苯、乙腈等却正好属第一类溶剂, 对热分解速率没有影响。

反应(2)虽能解释负的活化体积及溶剂加速 RDX 热分解, 但从热力学的观点看该反应为吸热反应, $Q = 188 \sim 293$ kJ/mol, 超过 RDX 热分解的活化能, 故发生该反应的可能性不大。

具有强供电性的溶剂与硝基等强吸电子基团可形成络合物, 从而影响热分解速率。而我们的实验结果却表明溶剂的离子势与速率常数间无直接联系, 如萘是表 2 中最强的 π 电子供体, 但对 RDX 热分解速率无影响, 与苯一样属于惰性溶剂。

此外, 本实验表明高粘度溶剂能降低 RDX 热分解速率, 说明存在笼型效应, 即初始阶段反应是可逆的, 这表明此处只可能是 N—NO₂ 键均裂, 而不可能按反

应(1)方式进行。

4 结 论

(1) 溶剂对 RDX 在溶液中热分解速率的影响表现为加速、抑制和无影响三种情况,相应地溶剂分别称之为活性、抑制性和惰性溶剂。

(2) RDX 分解按(1)、(2)反应式进行的可能性不大。

参考文献:

- [1] Shaw R, Walker F E. Estimated kinetics and thermochemistry of some initial unimolecular reactions in the thermal decomposition of HMX in the gas phase[J]. *J. Phys. Chem.*, 1977, 81(25): 2572.
- [2] Behrens R. Simultaneous thermogravimetric modulated beam mass spectrometry and time-of-flight velocity spectra measurements; thermal decomposition mechanisms of RDX and HMX[C]. 24th JANNAF combustion meeting, 1987, 1: 333.
- [3] Stewart P H, Jeffries J B, Zellweger J M, et al. Molecular beam sampled laser pyrolysis of dimethylnitramine[J]. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 3557.
- [4] Farber M, Srivastava R D. Mass spectrometric investigation of the thermal decomposition of RDX [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 64: 307.
- [5] Farber M, Srivastava R D. Thermal decomposition of HMX[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 80: 345.
- [6] Wang J, Brower K R, Naud D L. Evidence of an elimination mechanism in thermal decomposition of RDX and related compounds under high pressure in solution[J]. *J. Org. Chem.*, 1997, 62: 9048.
- [7] Hoffsommer J C, Glover D J. Thermal decomposition of RDX[J]. *Combustion and Flame*, 1985, 159: 303.
- [8] Oxely J C, Kooh A B, Szekeres R, et al. Mechanism of nitramine thermolysis[J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(28): 7004.
- [9] Oyumi Y. Melt phase decomposition of RDX and two nitrosamine derivatives [J]. *Prop. Explos. Pyrotechn.*, 1988, 13(2): 42.
- [10] Robertson A I B. The thermal decomposition of explosives. Pt. II: RDX and HMX[J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 45(313): 85.
- [11] Rauch F C, Fanelli A J. The thermal decomposition kinetics of RDX above the melting points; evidence for both gas and liquid phase decomposition [J]. *J. Phys. Chem.*, 1969, 73(5): 1604.
- [12] Rogers R N, Daub G W. Scanning calorimetric determination of vapor-phase kinetics data [J]. *Anal. Chem.*, 1973, 45(3): 596.
- [13] Rogers R N, Smith L S. Application of scanning calorimetry to the study of chemical kinetics [J]. *Thermochem. Acta*, 1970, 1(1): 1-9.
- [14] Maksimov Yu Ya. Thermal decomposition of RDX and HMX[A]. In: *Theory of Explosives*[C]. High School, Moscow, 1967: 73.
- [15] Wildy J. Symp. On chemical problems connected with the stability of explosives[C]. Stockholm, 1967: 51.

Effect of Solvents on Thermal Decomposition of RDX

SHU Yuan-jie¹, Dubikhin V V², Nazin G M², Manelis G B²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow, Russia)

Abstract: Effect of different solvents on thermal decomposition of RDX was studied by using special Bourdon manometer. Solvents can accelerate, inhibit or do not affect decomposition of RDX; (1) inert solvents, such as benzene, naphthalene, isooctane, do not affect decomposition rate of RDX; decomposition rate in these solvents is the same as that in melt state; (2) solvents, like aliphatic-aromatic compounds, alcohols, ketones, ethers and esters, increase decomposition rate of RDX; (3) solvents with large viscosity inhibit thermal decomposition of RDX.

Key words: RDX; thermal decomposition; solvent