

用 TG-FTIR 研究 TNT 的热分解

王晓川 王 茵 徐雪霞 姜 燕 赵 林

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

摘要 用 TG-FTIR 技术研究了 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)在高纯氮气和等速升温(10℃/min)条件下的缓慢热分解行为,测定了解析气体产物的组成。实验表明 TNT 在 224.16℃时分解速度达到最大,其主要分解产物为 1,3,5-三硝基苯和 CO₂。由此推断的 TNT 缓慢热分解过程、步骤以及 TNT 的热分解机理与 Shackelford 报道的一致。

关键词 2,4,6-三硝基甲苯(TNT) CSR 热分解 TG-FTIR

中图分类号 O657

1 引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)分子具有苯环的稳定结构,硝基的对称分布使分子有较好的热稳定性,比硝酸酯甚至某些硝胺还要好。炸药的热分解特性是由炸药的分子结构决定的,分子结构的变化决定热分解的最终产物,且热分解过程各有特色。Issa 等^[1]用红外光谱(IR)测定 TNT 的分子结构表明,分子中存在 $\pi-\pi^*$ 和 $p-\pi$ 电子的结合,分子具有活性对称中心而具有较好的热稳定性。这是由于 TNT 具有硝基对称分布,其分解速度比非对称同分异构体的分解要慢得多^[2]。Maksimov 等^[3]研究了 TNT 的热分解气体产物,认为 TNT 在吸热过程中,发生自身的催化作用,产生的气体产物主要是 2,4,6-三硝基苯甲醛和 4,6-二硝基萘酚。Swanson 等^[4]用电子自旋共振谱(ESR)监测了 TNT 分解过程,记录了 240℃时分解的谱图,分析了纯 TNT 的分解途径。Shackelford 等^[5]用氘同位素示踪法阐述了 TNT 的缓慢分解过程,认为决定 TNT 的热分解速度的关键步骤是甲基中 C-H 键的断裂,其主要分解产物是 1,3,5-三硝基苯。鉴于诸作者对 TNT 的分解过程有不同的解释,本文在高纯氮气和等速升温(10℃/min)环境条件下,用 TG-FTIR 技术对 TNT 的热分解过程进行了监测,确定了热分解气体产物的组成,并结合 TG-DTG 数据的分析,验证了 Shackelford 的看法。

2 实验部分

2.1 样品

粉末状 TNT(丙酮重结晶),其熔点 81℃。

2.2 仪器及实验条件

热重仪(TG)为 TA951,升温速度为 10℃/min,接口温度 200℃,载气为高纯氮气,流速

120ml/min; FTIR 光谱仪为 Nicolet710, 分辨率 4cm^{-1} ; 气体池温度保持 200°C 。

3 实验结果和讨论

3.1 TG 分析结果

将 20.07mg TNT 粉末在 TG 的天平上以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热, 所得的 TG 和 DTG 曲线见图 1。

由图 1 可见 TNT 在 137°C 开始分解, 在 240°C 时分解完毕, 残余量 1.18% 是炭黑; 在 224.16°C 时达到最大分解速度 $26.57\%/ \text{min}$ 。根据 DTG 曲线分析, TNT 在分解的起始阶段分解较慢, 随着温度升高, 分解速度逐渐加快, DTG 曲线斜率变大, 在 224.16°C 时分解速度达到最大。

3.2 重建色谱分析结果

TNT 的热分解气体实时监测是用 FTIR 进行的, 根据 TNT 可能的热分解产物及其对应的红外吸收范围, 分段设置四个窗口: $3500 \sim 3200\text{cm}^{-1}$; $3000 \sim 2800\text{cm}^{-1}$; $2200 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 和 $1800 \sim 1100\text{cm}^{-1}$, 得到 TNT 热解气体的化学图, 其横坐标为吸收峰的保留时间。将化学图用 Gram-Schmidt 正交化矢量法计算, 得到 TNT 热解释放气体的重建色谱图 (见图 2), 横坐标代表保留时间 (min) 和数据点, 每一个数据点中有一张干涉图的存储数据。其重建色谱图的趋势与 DTG 曲线一致, 说明热解气体的浓度与 TNT 的分解速度一致, 根据气体产物的浓度变化规律可以推测 TNT 的热分解过程。

3.3 IR 光谱分析结果

从对应于重建色谱图中的干涉图数据内取出相应组分的存储数据, 得到每个热解组分的 IR 谱图, 如图 3 所示。

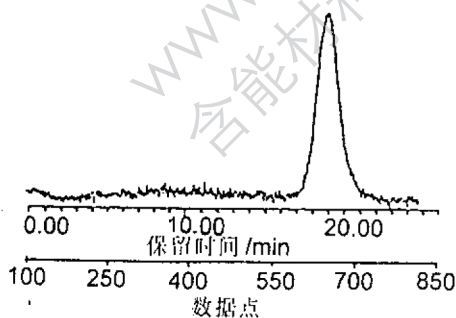


图 2 TNT 热分解气体产物重建色谱图

Fig.2 CSR spectrum of gases from TNT thermal decomposition

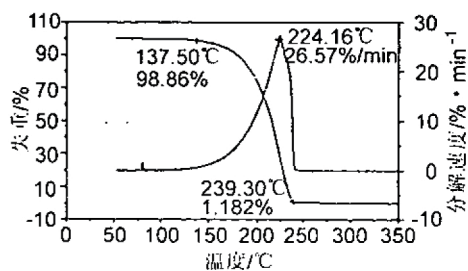


图 1 TNT 的 TG 和 DTG 曲线

Fig.1 TG and DTG curves of TNT

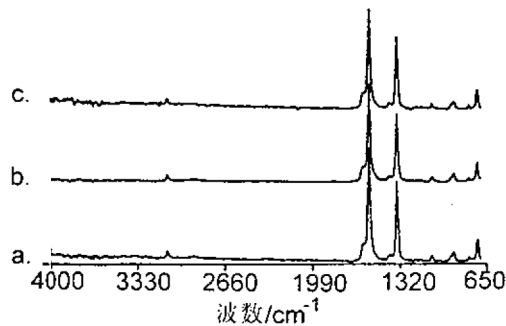


图 3 TNT 的热分解气体的红外谱图

Fig.3 IR spectrum of gases from TNT thermal decomposition

a. TNT P613/17.64min; b. TNT P668/18.86min;

c. TNT P687/19.52min.

图中 a、b、c 分别代表 TNT 在热解开始时, 反应速度最快时以及分解即将完成时的气体产物的 IR 谱。三张 IR 谱一致, 经过谱图解析得知 1650cm^{-1} 处和 1340cm^{-1} 处的吸收是 $-\text{NO}_2$ 的对称伸缩振动, $900 \sim 700\text{cm}^{-1}$ 的一组吸收峰是 1,3,5-三取代苯环的特征吸收, 但未发现有甲基的吸收, 说明该分解气体为 1,3,5-三硝基苯, 表明 TNT 热解后的气体产物主要是 1,3,5-三硝基苯, 并有部分 CO_2 气体。

3.4 可能的热分解机理

由于在 TNT 分子中, 其苯环的三个间位上对称分布着三个硝基, 且硝基上有一对孤对电子与苯环形成大共轭体系, 分子中含有对称中心和对称面, 结构分布均匀, 因此, TNT 具有较强的稳定性, 受热不易分解。由于 TNT 分子处在惰性气体保护的环境中, 分子不能受到外界环境的影响而产生氧化作用, 但 TNT 分子中含有多个硝基, 从而可以产生自身催化氧化。在 TNT 缓慢分解初期, TNT 分子中 $-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 键产生断裂, 分子中生成具有稳定结构的苄基, 与苯环和硝基形成 $p-\pi$ 和 $\pi-\pi$ 共轭体系, 分子具有非常好的稳定性, 且 TNT 分子中 $-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 键的断裂是决定分解反应速度的关键一步。根据最终气体产物是 1,3,5-三硝基苯, 推测 TNT 分子的分解有两种方式, 如图 4 所示。

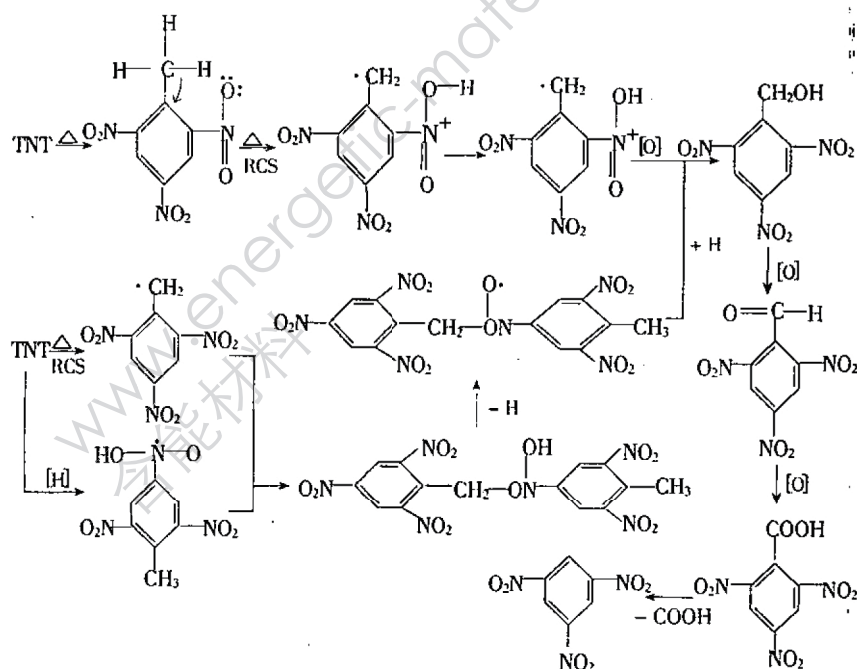


图4 TNT 可能的热分解机理

RCS——速度控制步骤 [O]——硝基的氧化作用

Fig.4 Possible mechanism of TNT thermal decomposition process

RCS——rate control step [O]——oxidation of nitro-group

4 结 论

FTIR 分析确证 TNT 最终分解气体产物为 1,3,5-三硝基苯和 CO_2 的实验事实,以及 TG 和 DTG 数据的分析,表明 TNT 在缓慢热化学分解过程中,首先产生 TNT 表面分子的裂解,反应速度较慢,当温度为 224.16℃ 时,TNT 产生内核分解反应,反应速度达到最大。我们推测 TNT 热分解的可能机理为: TNT 分子经慢速加热,受热吸收能量后,甲基中 C-H 键发生断裂而生成自由基,经过 TNT 分子中 $-\text{NO}_2$ 的自身催化氧化作用,TNT 分子产生的苄基自身氧化而生成 2,4,6-三硝基苯甲醛,进一步氧化生成 2,4,6-三硝基苯甲酸,受热脱羧释放出 CO_2 ,最后的分解产物为 1,3,5-三硝基苯(如图 4 所示)。这与 Shackelford 用同位素示踪法研究 TNT 分子缓慢热化学分解的结论一致。

参 考 文 献

- 1 Issa R M, et al. *Egypt. J. Chem.*, 1981, 24(1-3): 39 ~ 46
- 2 安德列耶夫著. 炸药的热分解. 石秀发译. 北京: 国防工业出版社, 1979.
- 3 Maksimov Y Y, et al. *Tr. Mosk. Khim-Tekhnol. Inst.*, 1974, 83: 54 ~ 59
- 4 Swanson J T, et al. *Magn. Reson. Chem.*, 1986, 24: 762 ~ 767
- 5 Shackelford S A. FJSRL-TR-89-0010

INVESTIGATION ON THE THERMAL DECOMPOSITION BEHAVIOR OF TNT BY TG-FTIR

Wang Xiaochuan Wang Lin Xu Xuexia Jiang Yan Zhao Lin

(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003*)

ABSTRACT The thermal decomposition behavior of TNT was investigated in pure N_2 with constant rate-controlled heating. By means of TG-FTIR, the evolved gases, mainly 1,3,5-trinitrobenzene and CO_2 , were determined. The results show that the thermal decomposition process of TNT and its mechanism conform to the conclusion reported by Shackelford.

KEYWORDS Gram-schmidt reconstruction (GSR), TG-FTIR, thermal decomposition, TNT.