

文章编号:1006-9941(2005)06-0375-03

硝酸丙酯冲击点火的光谱研究

胡 栋^{1,2}, 吴旌贺², 炎正馨², 程新路², 刘锦超², 袁长迎¹, 李 萍², 孙珠妹^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理国家级重点实验室, 四川 绵阳 621900;

2. 四川大学高温高压物理研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 利用从头算起法计算了硝酸丙酯分子结构, 计算表明: NO₂ 基最容易脱落。实验上利用多种光谱技术确定硝酸丙酯冲击点火延迟时间的方法是: 先用谱仪确定硝酸丙酯冲击点火最早出现的中间产物, 对于硝酸丙酯 NO₂ 辐射总是先出现; 把单色谱仪调至 NO₂ (463 nm) 波长处, 并利用压力传感器测得冲击波到达样品的时间便可确定硝酸丙酯冲击点火延迟时间。这种方法比国内外常用光电二极管 (峰值波长约在 800 nm) 的方法更接近实际值。硝酸丙酯受冲击后, 反应中间产物出现的时间不同, 辐射强度也不同。在冲击波作用下出现的基团为 NO₂、O、C₂、CH、CO、CO₂、H₂O 等, 而 NO₂ 基总是首先出现。采用理论和实验相结合的方法确定冲击点火延迟时间可明显减少实验量。

关键词: 物理化学; 分子结构; 谱仪技术; 点火; 冲击

中图分类号: TJ55; TQ038.1

文献标识码: A

1 引言

硝酸丙酯 (C₃H₇O₃N) 可作为一种添加剂加入燃料中, 在工业上和军事上有着广泛的应用。含能材料快速反应的机理十分复杂, 多数研究是从宏观物理量的观察来探索其物理化学过程, 而微观研究^[1-4] 则始于 20 世纪 80 年代。理论上采用量子化学的从头算起法、分子轨道法等研究含能分子可能分解过程^[5,6], 实验上利用谱仪技术观察反应过程的产物。多数研究是观察室温或较低温度下热分解与低速反应, 而较强激励条件下的研究报道较少。本实验利用国内常用的设备光多通道分析系统 (OMA) 谱仪、单色谱仪及压力传感器研究了硝酸丙酯的微观特性, 探索出一种既经济又实用, 比国内外常用的全色光法更先进的新方法。

2 理论计算

采用量子化学的从头算起法计算了硝酸丙酯的分子结构及分子各键的键长、键角和键能。图 1 列出了计算结果。图中最黑的小球是七个氢原子, 七个氢原子中间的稍黑最大球是三个碳原子, 和最右边碳原子相连的灰色球是三个氧原子, 三个氧原子中间的最浅色球是氮原子。计算表明: 和最右边碳原子相连的灰

色球氧原子, 它和最浅色球氮原子的结合, 其键最长, 键角最大, 而键能最弱。因此该键最容易断裂, 即:



反应最早出现的中间产物可能是 NO₂。虽然计算结果和文献[7,8]发表的结果接近, 但它们仅适用热分解和低温反应, 上述分析能否适用本实验的强激励情况, 需实验证明。上述分析仅是一种方法的介绍, 而这种方法尚无资料报道。

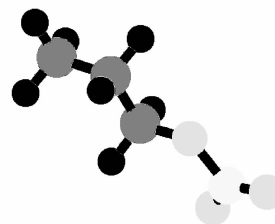


图 1 硝酸丙酯的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of propyl-nitrate

3 实验装置和测试技术

本文利用爆炸激波管实验装置 (图 2) 研究了硝酸丙酯在冲击波作用下点火延迟特性。点火由氢氧混合物的爆轰产生, 改变氢氧混合物的初始压力便能改变冲击波的压力和速度。冲击波到达硝酸丙酯点火后产生的光讯号通过光纤分别传入三台带时间分辨的单色谱仪和 OMA 谱仪^[9,10], 硝酸丙酯在常温常压下可挥发, 因此必须密封在样品盒中, 为了能观察硝酸丙酯点

收稿日期: 2005-01-26; 修回日期: 2005-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助 (10172076)

作者简介: 胡栋 (1943 -), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事凝聚态物理研究工作。

火,在密封盒中必须留有透明窗口,样品和传感器处于同一位置,利用传感器测定冲击到达样品表面时间,在同一台示波器上就可以确定冲击波进入样品的时刻,将单色谱仪调整到反应中间产物辐射的波长,即可确定冲击波到达硝酸丙酯后出现快速反应的时间。这种方法的优点是更接近真值。

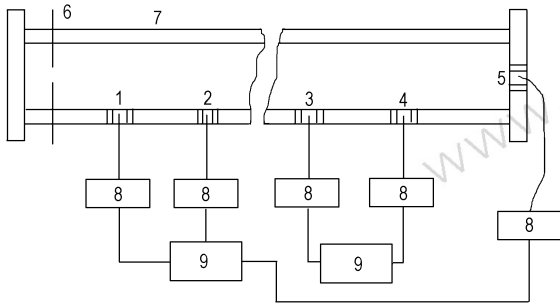


图2 实验装置示意图

1,2,3,4—传感器,5—光纤,6—火花隙,7—爆炸激波管,
8—电荷放大器或谱仪,9—记录系统

Fig. 2 Sketch of experimental set-up

1,2,3,4—gauge, 5—optical fibre, 6—spark gap, 7—explosion shock tube,
8—charge amplifier or spectrograph, 9—record system

OMA-III 系统拍摄了硝酸丙酯快速反应的高分辨谱和低分辨谱。摄谱所用 150 条·mm⁻¹ 和 1200 条·mm⁻¹ 两块光栅的分辨率为 0.6 nm 和 0.071 nm。整个光谱极其复杂,由连续谱、带状谱和线状谱组成,辐射从 100 nm 一直延伸到 500 nm(由实验条件及 OMA-III 系统光谱响应范围所决定)。为快速准确地寻找到反应过程中产生的自由基、中间产物和最终产物的特征辐射谱线,在用 Hg 灯进行准确的波长定标后,主要用以下几种方法来识别谱线和进行光谱分析:

(1) 初步判断可能出现的自由基、中间产物和最终产物,然后有目的地寻找这些产物的特征辐射谱线。

(2) 从低分辨谱了解整个波段范围内的光谱全貌,并判断反应产物辐射的连续谱、带状谱和线状谱及强辐射谱线(带)。

(3) 寻找可能产物辐射光谱的灵敏线和共振线。由于灵敏线和共振线辐射强度大,易于寻找和识别,所以应首先寻找可能产物之灵敏线和共振线,即分析线选择为灵敏线、共振线。

(4) 用高分辨谱寻找辐射较弱的可能产物的谱线。

(5) 通过重复寻找不同实验的同一辐射谱线,由其重复性确定产物的存在。

(6) 在同一光谱中,寻找同一可能产物的两条或多条谱线,通过谱线间间隔是否与标准谱线间间隔一致来确定谱线,识别产物。

4 实验结果及分析

利用上述装置和实验技术研究了硝酸丙酯在爆轰波作用下的点火特性。用氢氧混合物的爆轰来激励硝酸丙酯。改变氢氧混合物的初始压力或者改变它们的配比即可改变激励压力。氢氧混合物的初始压力为 0.02 ~ 0.09 MPa;混合物的配比为 H₂: O₂ = 1: 1。OMA 谱仪的光栅 1200 条·mm⁻¹,三台单色仪可同时观察三种反应中间产物。在确定出现的反应中间产物后,利用三台单色谱仪确定它们的出现顺序,每次实验中需固定同一种中间产物,以便确定其它中间产物出现的时间。这样就可以确定何种中间产物首先出现。

采用 OMA 谱仪系统拍摄的光谱特征辐射谱线,证实了硝酸丙酯快速反应过程中产生了 NO₂、O、CH、C₂、CO、H₂O、CO₂ 等中间产物和最终产物,它们的特征辐射谱线可先由文献[11]查得。它们的特征辐射波长分别为 O: 394.7, 395.46, 436.8 nm; CH: 431.42, 314.4 nm; CO: 478.7, 437.4, 454.54, 460.2, 476.8 nm; NO₂: 436.0 nm; H₂O: 591.6 nm; C₂: 477.02, 471.53, 473.71 nm; CO₂: 391.2 nm。

测量了 NO₂、O、CH 中间产物的辐射强度 I 和激励压力(p_e)的关系(见图 3)。

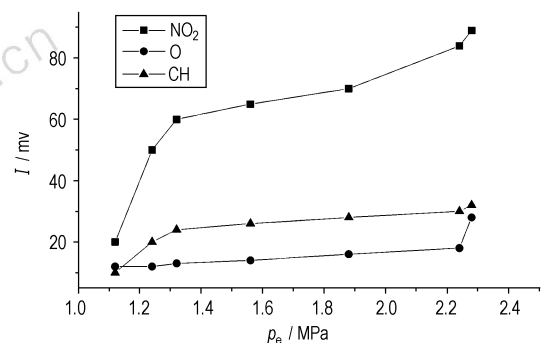


图3 点火后,O、CH、NO₂ 辐射强度和压力的关系

Fig. 3 Curves of radiation intensity of O, CH, NO₂ vs pressure after shock ignition for propyl-nitrate

由图 3 的曲线可以看出,氧原子 O 的辐射强度没有明显增强。当 1.12 MPa < p_e ≤ 1.32 MPa 时中间产物 CH 的辐射强度有一定的增加;而 p_e > 1.32 MPa 后辐射强度出现增强不明显。中间产物 NO₂ 也出现类似的情况,当 1.12 MPa < p_e ≤ 1.32 MPa 时,NO₂ 的辐

射强度明显增加;但当激励压力大于 1.32 MPa 后 NO_2 的辐射强度明显增加。比较图 3 中 O、CH、 NO_2 的辐射强度和激励压力的关系可见 O 辐射强度最弱, NO_2 的辐射强度最强。

实验中,压力传感器和硝酸丙酯实验样品放在爆炸激波管横截面的同一直径处。冲击波到达硝酸丙酯的时刻可由压力传感器确定。因此,测量冲击点火延迟时间的精度主要取决于两个方面:a. 压力传感器和数据记录系统;b. 反应的确定。目前,国内研制的压力传感器响应时间小于 $0.5 \mu\text{s}$,测量所用的数据记录系统的采样频率为 20 M,带宽 2 M,单色谱仪的光电倍增管响应时间为几纳秒,故实验的测量精度在 $1 \mu\text{s}$ 左右。为了避免杂光对测量的影响,实验中将光纤的端面背对冲击波传播方向。这样,冲击波到达样品后单色谱仪可以准确测量反应中间产物的辐射。在冲击波作用下基团出现的顺序便可确定,它们依次为 NO_2 、O、CH、 CO_2 、 H_2O 等。而 NO_2 中间产物总是首先出现。图 4 列出了硝酸丙酯冲击后 O、CH、 NO_2 出现时间和激励压力的关系。从图 4 也可以看出, NO_2 中间产物先出现,其次是 O 和 CH。图 4 还可以看出:激励大于 1.3 MPa 后 NO_2 的点火延迟时间明显增加,故近似取 $p_e = 1.3 \text{ MPa}$ 为硝酸丙酯快速反应临界点火条件。

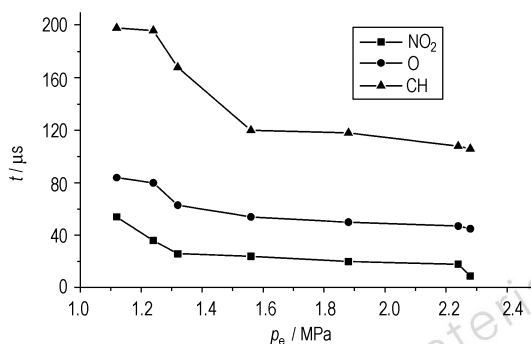


图 4 点火后, O、CH、 NO_2 出现时间和压力的关系

Fig. 3 Curves of emergence time of O, CH, NO_2 vs pressure after shock ignition for propyl-nitrate

从结果可以看出,多数产物辐射在可见光部分,先出现的基团辐射不一定强。因此,只有观察较早出现的中间产物确定冲击点火延迟时间才能更接近实际值。

目前实验设备只能观察含能材料点火初期的特性,故无法推断反应机理。当快速响应的分辨谱仪研制成功后就能开展这种强激励情况下反应机理的研究。

5 结 论

(1) 硝酸丙酯受冲击后,不同反应中间产物的辐射强度是不同的。

(2) 确定硝酸丙酯冲击点火延迟时间必须以先出现的中间产物的时间为依据。

(3) 采用理论和实验相结合的方法确定冲击点火延迟时间可减少实验量。

参考文献:

- [1] Moss D B, Trentelman K A, Houston P L. 1993 nm Photodissociation dynamic of nitromethane [J]. *J Chem Phys*, 1992, 96(1): 237-242.
- [2] Owens F J. Paramagnetic resonance of radicals in decomposed trinitron aromatics [A]. Short J M, ed. Ninth Symposium (Inter) on Detonation [C]. California, California University Press, 1989, 952-958.
- [3] Trott W M, Renlund A M. Time-resolved spectroscopic studies of detonating heterogeneous explosives [A]. Short J M, ed. Ninth Symposium (Inter) on Detonation [C]. California, California University Press, 1989, 416-421.
- [4] Owens F J, Sharma J. X-ray photoelectron spectroscopy and paramagnetic resonance evidence for shock-induced intramolecular bondbreaking in some energetic solid [J]. *J Appl Phys*, 1980, 51(3): 1494-1499.
- [5] Rice B M, Thompson D L. Classical dynamics studies of the unimolecular decomposition of nitromethane [J]. *J Chem Phys*, 1990, 93(11): 7986-7991.
- [6] 肖鹤鸣, 冯蓓雷, 孙勇. 芳族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究. III 双原子作用和离域能. *爆炸与冲击*, 1986, 6(3): 253-257.
XIAO He-ming, FENG Bei-lei, SUN Yong. Quantum chemistry studies on sensitivity and stability of aromatic nitro explosives. III two atom energy and delocalization energy [J]. *Chinese Journal of Explosion and Shock Wave*, 1986, 6(3): 253-257.
- [7] WANG Da-xi, XIAO He-ming, LI Shu-sen. Quantum chemistry studies on nitrate esters. [J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 3590-3594.
- [8] Hiskey M A, Brower K R, J C. Thermal decomposition of nitrate esters [J]. *J Phys Chem*, 1991, 95: 3955-3960.
- [9] 胡栋, 王永国, 孙珠妹. 炸药粉快速反应临界点火条件的确定 [J]. *高压物理学报*, 1999, 13(3): 178-183.
HU Dong, WANG Yong-guo, SUN Zhu-mei. Determination of the critical condition of ignition a fast reaction for explosive powder [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1999, 13(3): 178-183.
- [10] 胡栋, 孙珠妹. 含铝 TNT 炸药光谱研究 [J]. *光谱和光谱分析*, 1996, 16(5): 14-17
HU Dong, SUN Zhu-mei. Study on aluminized TNT explosive powder using spectrograph. [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1996, 16(5): 14-17.
- [11] Dieke G H, Crosswhite H M. Handbook of Spectroscopy [M]. Baltimore, Maryland: The Johns Hopkins University Press, 1967: 753-780.

Effect of Heat Treatment on the Microstructure of TATB Based PBX by PALS

LI Jing-ming¹, TIAN Yong¹, HAO Xiao-peng², WANG Bao-yi²

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

2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: TATB based polymer bonded explosive (PBX) was studied by positron annihilation lifetime spectra (PALS) before and after heat treatment. The effect of heat treatment on the microstructure of TATB based PBX was analyzed. The results show that the component of positron annihilation lifetime τ_2 is related to the micropores in PBX. After heat treatment, τ_2 increases while its intensity decreases significantly. Therefore, the dimension of pores in PBX increases while the number of pores decreases after heat treatment.

Key words: physical chemistry; polymer bonded explosive (PBX); heat treatment; positron annihilation lifetime spectroscopy; micro-pore

(上接 377 页)

Spectral Studies on Shock Ignition of Propyl-nitrate

HU Dong^{1,2}, WU Jing-he², YAN Zheng-xin², CHENG Xin-lu²,

LIU Jin-chao², YUAN Chang-ying¹, LI Ping², SUN Zhu-mei^{1,2}

(1. Laboratory of Shock Wave Physics and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A molecular structure of propyl-nitrate is calculated by using *ab initio* calculation method. The calculation results indicate that NO₂ radical is fallen away more easily. The delay time of shock ignition is determined by using the method, i. e. intermediate product of the most early emergence for the loaded propyl-nitrate is determined at first with spectrometer, the emergence of intermediate product of NO₂ for propyl-nitrate after shock ignition is always the most early. The monochromator is adjusted to 463 nm wave length of NO₂, and the time of arriving for shock wave is measured with gauge. The delay time of shock ignition for propyl-nitrate is determined. The delay time determined by the method is closer than that of by using photo-electric diode whose peak wave length is about 800 nm. The measurement results show that the emergence of intermediate product of O for propyl-nitrate after shock ignition is different, and radiation intensity for the radicals is also different. The emergence times for O, NO₂, CO, C₂, CH, CO₂, H₂O radicals is obtained after the shock wave enters into the propyl-nitrate. The emergence time of NO₂ radical is the most early. The method combined the theory with the experiment may obviously decrease tests to determine shock ignition time.

Key words: physical chemistry; molecular structure; spectrograph technique; ignition; shock