文章编号：1000-5773(2003)03-0169-04

环氧丙烷点火的光谱研究*

胡 栋[1,2]，袁长迎[1,3]，李 萍[2]，程新路[2]，刘锦超[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；
3. 北京科技大学，北京 100047)

摘要：利用多种光谱技术，提出了一种确定燃料冲击点火延迟时间的新方法。用这种方法所获得的实验值比国内外常用光电二极管(峰值波长约在 800 nm)方法的所测值更接近实际值。环氧丙烷受冲击后，反应中间产物出现的时间是不同的，辐射强度也不同。在冲击波作用下，基团出现的顺序便可确定，它们依次为 O、CH_2O、C_2、CH、CH_3O、CO_2、H_2O 等，而 O 原子总是首先出现。

关键词：燃料；谱仪技术；点火；冲击

中图分类号：TQ038.1 **文献标识码**：A

1 引 言

环氧丙烷(C_3H_6O)是一种普通有机化合物。它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是十分复杂的，多数研究是从宏观物理量的观察来探索其物理化学过程。20 世纪 80 年代开始着手从微观上进行研究[1~4]。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的分解过程[5,6]。实验上利用谱仪技术观察反应过程的产物。由于光谱仪的专业性比较强，一般需要多种谱仪技术才能确定反应产物，因此在实验设备上的投入比较大，快速响应谱仪的价格十分昂贵，国内的研究单位一般都无力购买。本研究利用国内常用的设备(OMA 谱仪、单色谱仪及压力传感器)，研究了冲击波作用下环氧丙烷点火的微观特性，探索出一种既实用又经济，并且比国内外常用的全色光法更先进的新方法。

2 实验装置和测试技术

利用爆炸激波管实验装置研究了环氧丙烷在冲击波作用下的点火延迟特性。点火由氢氧混合物爆轰产生，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。冲击波到达环氧丙烷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(光多通道分析系统)[7,8]。环氧丙烷在常温常压下可挥发，因此必须密封在样品盒中。为了观察环氧丙烷点火，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就可以确定冲击波到达时刻；单色谱仪调整到所研究反应中间产物辐射的波长，即可确定冲击波到达环氧丙烷后出现快速反应的时间。这种方法的优点是更接近真值。

* **收稿日期**：2002-09-06；**修回日期**：2002-12-05
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.

3 实验结果及分析

利用上述装置和实验技术研究了环氧丙烷在冲击波作用下的点火特性。用氢氧混合物的爆轰来激励环氧丙烷。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 MPa 至 0.09 MPa;混合物的配比为 $H_2:O_2=1:1$。OMA 谱仪的光栅为 1200 条每毫米,三台单色仪可同时观察三个反应中间产物。在确定出现了反应中间产物后,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,证实了环氧丙烷快速反应过程中产生了 O、CH、C_2、CO、CH_2O、CH_3O、H_2O、CO_2 等中间产物和最终产物。它们的特征辐射波长分别为 O:394.7 nm、395.46 nm、436.8 nm;C_2:477.02 nm、471.53 nm、473.71nm;CH:431.42 nm、314.4 nm;CO:478.7 nm、437.4 nm、454.54 nm、460.2 nm、476.8 nm;CHO:318.6 nm。

测量了 O、CH、C_2 中间产物的辐射强度 I 和激励压力 p_e 的关系(参见图 1)。由图中曲线即可以看出,激励压力大于 1.2 MPa 后,氧原子 O 的辐射强度明显增强。它也说明从环氧丙烷分子断键生成的氧原子增多,而中间产物 CH 的辐射强度在激励压力大于 1.12 MPa 小于等于 1.32 MPa 时增加不明显;而激励压力大于 1.32 MPa 后,辐射强度出现明显增强(见图 1 曲线 2)。中间产物 C_2 也出现类似的情况,当激励压力大于 1.12 MPa 小于等于 1.24 MPa 时,C_2 的辐射强度稍有增加;但是激励大于 1.24 MPa 后 C_2 的辐射强度明显增加(见图 1 曲线 3)。比较图 1 中 O、CH、C_2 的辐射强度和激励压力的关系可见,C_2 辐射强度最弱。游离碳存在的量和周围环境密切相关。对于贫氧的环境,游离碳较多,反之,在富氧环境中,游离碳较少。由于实验所用的激励源是 H_2+O_2 混合物,因此混合物中氧含量的一半是不参加反应的,在这种情况下游离碳必定较少。在激励压力小于 1.24 MPa 时,O 和 CH 的辐射强度十分接近;在激励压力大于 1.24 MPa 后,CH 辐射强度明显大于 O 的辐射强度。这是由于激励压力增大后,环氧丙烷反应加剧,CH 将比 O 明显增多。

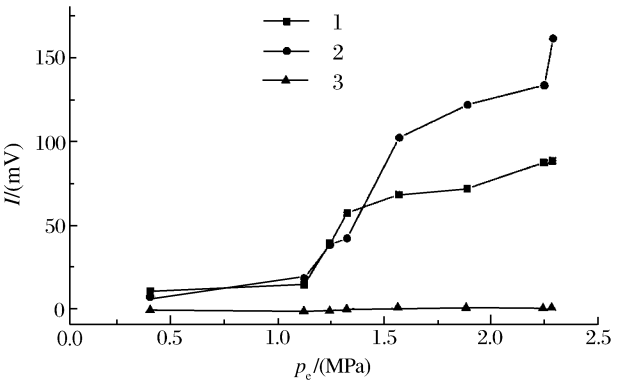


图 1 环氧丙烷点火后,O、CH、C_2 辐射强度 I 和压力 p_e 的关系

Fig. 1 O、CH、C_2 radiation intensity I vs pressure p_e for ignited epoxypropane

实验中,压力传感器和环氧丙烷实验样品放在爆炸激波管横截面的同一直径处。冲击波到达环氧丙烷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:(1) 压力传感器和数据记录系统;(2) 反应的确定。目前,国内研制的压力传感器的响应时间小于 0.5 μs,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 μs 左右。为了避免冲击波阵面发光及氢氧爆轰产物光对测量的影响,实验中将光纤的端面背对冲击波传播方向。这样,当冲击波到达样品后,用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 O、CH_2O、C_2、CH、CH_3O、CO_2、H_2O 等。而 O 原子总是首先出现。图 2 列出了环氧丙烷冲击后 O、CH、C_2 出现时间 t_i 和激励压力 p_e 的关系。从图 2 也可以看出,O 原子先出现,其次是 C_2 和 CH。

因此,在确定点火延迟时,时间就应以较早出现的产物为观察对象,这样测量的结果就和实际值较

接近。从上述结果可以看出,多数产物辐射在可见光部分,先出现的基团辐射不一定比较强。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。

4　结　论

通过本研究可以得出如下看法:

(1) 环氧丙烷受冲击后,反应中间产物的辐射强度是不同的。

(2) 确定环氧丙烷或其它含能材料冲击点火延迟时间必须观察较早出现的中间产物的出现时间才能和实际值更接近。

(3) 提出了一种确定燃料冲击点火延迟时间的新方法,它更接近实际值。

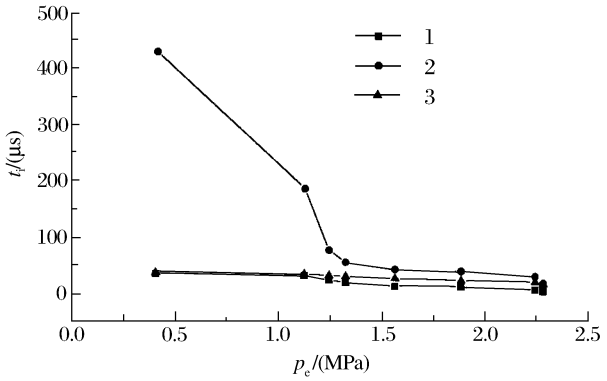


图 2　环氧丙烷点火后 O、CH、C_2 出现时间 t_i 和压力 p_e 的关系

Fig. 2　O、CH、C_2 emergence time t_i vs pressure p_e ignited for epoxypropane

References:

[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. 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. Ninth Symposium (Inter) on Detonation [C]. California: California University Press, 1989. 416－421.

[4] Owens F J, J Sharma. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Paramagnetic Resonance Evidence for Shock-Induced Intramolecular Bond Breaking 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] Xiao H M, Feng B L, Sun Y. Quantum Chemistry Studies No Sensitivity and Stability of Aromatic Nitro Explosives (Ⅲ)—Two Atom Energy and Delocalization Energy [J]. Explosion and Shock Waves, 1986, 6(3): 253－257. (in Chinese)
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)——双原子作用能和离域能 [J]. 爆炸与冲击, 1986, 6(3): 253－257.

[7] Hu D, Wang Y G, Sun Z M. Determination of the Critical Conditions of Ignition and Fast Reaction for Explosive Powder [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(3): 178－183. (in Chinese)
胡　栋,王永国,孙珠妹. 炸药粉点火与快速反应临界条件的确定 [J]. 高压物理学报, 1999, 13(3): 178－183.

[8] Hu D, Yang X D, Jing F Q. Experimental Study and Theoretical Exploration on Interation Potential and Mixing Law for Mixture of Carbon and Water [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(2): 87－92. (in Chinese)
胡　栋,杨向东,经福谦,等. 碳水混合物相互作用势及混合法则的实验研究和理论探索 [J]. 高压物理学报, 1999, 13(2): 87－92.

Spectroscopic Studies of Epoxypropane Ignition

HU Dong[1,2], YUAN Chang-Ying [1,3], LI Ping[2],
CHENG Xin-Lu[2], LIU Jin-Chao[2],
SUN Zhu-Mei[1,2]

(1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
2. *Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
3. *Beijing University of Science and Technology, Beijing* 100047, *China*)

Abstract: A new spectroscopic technique is introduced to measure the delay time of the shock ignition of epoxypropane. Intermediate product of the most early emergence for the loaded fuel is determined at first using spectrometer, because the intermediate product of O for epoxypropane after shock ignition is always emerged early. Then the monochrometer is adjusted to 436.8 nm(or 395.46 nm, 394.7 nm) wavelength of O, and the arrival time of shock wave is measured by gauge. The delay time of shock ignition for epoxypropane is determined. The delay time determined by the method is closer than that of using photo-electric diode whose peak wavelength is about 800 nm. The measured results show that the emergence times of intermediate product of O for epoxypropane after shock ignition are different, and radiation intensities for the radicals are also different. The emergence times for O, CH_2O, C_2, CH, CH_3O, CO_2, H_2O radicals are obtained after the shock wave enters into the epoxypropane. Oxygen atoms are always presented first.

Key words: fuel; spectrograph techniques; shock; ignition

第三届国际大块非晶材料学术研讨会会讯

第三届国际大块非晶材料学术研讨会(The Third International Conference on Bulk Metallic Glasses, BMG-Ⅲ)暨第三次国内非晶材料和物理研讨会将于 2003 年 10 月 12～16 日在北京友谊宾馆举行。

大块非晶是近年来开发出的新型材料,在航空、航天、汽车、精密制造、电子通讯与计算机、生物医学等领域有广泛的应用前景。大块非晶的研发引起了国内外材料领域的研究与工程技术人员的广泛兴趣和重视。美、日、欧洲等都将其列为材料领域的重要研究方向。我国对大块非晶材料和相关基础研究也非常重视,国家基金委,863,973 都对大块非晶的应用和基础研究予以重点支持。鉴于大块非晶材料的基础研究和应用方面的重要意义以及国际上该领域的迅速发展,从 1999 年开始每一年半举办一次国际大块非晶材料学术交流大会。此会议为这一新兴领域的学术和信息交流提供了重要场所,对国际大块非晶研究及应用的发展起到巨大推动作用。鉴于我国在该领域已做出了系统工作和重要贡献,国际大块非晶材料学术交流大会会议组织委员会一致同意由中科院物理所于 2003 年在北京举办第三届国际大块非晶材料学术研讨会。

会议主要议题有:(1) 原子结构与模型;(2) 材料合成;(3) 玻璃形成能力与相稳定性;(4) 非晶基复合材料和纳米晶材料;(5) 形变和断裂机理;(6) 室温和高温力学性能;(7) 磁和电学性能;(8) 热学、化学和物理性能;(9) 理论和模型;(10) 表征金属玻璃的新技术;(11) 能够提高性能的新的大块金属玻璃的设计;(12) 制造技术、航空和工业应用。

联系人:汪卫华博士,潘明祥博士

地　址:北京中关村南三街 8 号中国科学院物理研究所;邮政编码:100080

电　话:(010)8264 9198　　传　真:(010)8264 0223

E-mail:whw@aphy.iphy.ac.cn　　网　址:http://mmp.iphy.ac.cn