

文章编号: 1006-9941(2001)03-0126-04

BTF 变色机理研究

陈捷¹, 程克梅¹, 钱素平², 张孝仪¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 上海原子核研究所辐射化学开放实验室, 上海 201800)

摘要: 通过光照, 制备了一定量的变色苯并三唑氧化物(BTF), 采用紫外-可见分光光度计、激光光解装置、电子自旋共振波谱仪和高效液相色谱仪等分析手段, 进行了 BTF 变色机理研究及定量分析, 实验证明 BTF 变色是由于表面分子受紫外光照射, 吸收光能量转变为自由基产物的结果; 并由高效液相色谱法定量分析出变色 BTF 含量约为 15%。

关键词: BTF; 变色; 自由基

中图分类号: O644.1

文献标识码: A

1 引言

苯并三唑氧化物(BTF)分子式为 $C_6N_6O_6$, 是一种零氧无氢炸药, 由于其高能量和较好的起爆性能, 已被成功地用于特种装药中^[1-2]。BTF 与其它的芳香族炸药, 如三氨基三硝基苯(TATB)、三硝基甲苯(TNT)等有一共性, 即经过光照后将引起颜色的变化, 由淡黄色变成粉红色, 重结晶后又恢复原色。

我们通过光照重结晶 BTF, 进行了变色 BTF 的制备, 制备的变色 BTF 中变色组分约占总含量的 15%。利用激光共聚焦扫描显微镜、紫外-可见分光光度计和激光光解装置、电子自旋共振波谱仪等分析手段, 进行了 BTF 的变色机理研究。实验结果表明: BTF 变色是由于分子受紫外光照射, 发生能级跃迁, 产生了自由基, 且一个分子只生成一个自由基。该项研究对于了解 BTF 的变色机理, 推断变色对其安定性及与之接触材料相容性的影响具有理论和实际意义。

2 实验部分

2.1 主要实验仪器设备及试剂

傅立叶红外光谱仪 Nicolet 800, 激光共聚焦扫描显微镜 MRC-1000, 紫外-可见分光光度计 UV-3000, 电子自旋共振波谱仪 Varian-E112, 高效液相色谱仪

Waters990, 元素分析仪 1108 型, 实验室常用玻璃仪器, 实验室常用化学试剂均为分析纯。

2.2 实验准备

2.2.1 BTF 的精制

称取一定量的 BTF 原样, 用苯重结晶, 纯度为 99.5%, 将其放置于真空烘箱中 80 °C 下干燥 8 h, 转移至称量瓶中并放置于棕色干燥器中避光备用。经色谱检测, 此重结晶 BTF 纯度为 99.5%。

分别将用氧气、氮气、二氧化碳气体、氩气、氦气和空气保护的未变色的苯重结晶 BTF 样品, 置于油浴烘箱中恒温避光加热数天, 取出观察, 所有 BTF 样品均未变色; 在气体保护下对样品进行光照, 发现所有 BTF 样品都很快转变为粉红色。将未变色 BTF 置于真空烘箱中, 抽真空后进行光照, 半小时后 BTF 表面也变为粉红色, 以上现象说明, BTF 变色, 主要是由于光照所致。

2.2.2 变色 BTF 的制备

称取一定量的苯重结晶 BTF, 光照数日使之完全变色, 同样放置于棕色干燥器中备用。

2.3 BTF 变色机理研究

2.3.1 紫外-可见分光光度计分析

称取变色前后的 BTF 样品各约 0.01 g, 采用丙酮、无水甲醇和乙腈做溶剂, 于 100 ml 容量瓶中溶解、定容, 再分别以各自的溶剂, 进行 190~800 nm 的波长扫描试验。结果表明, 变色 BTF 的最大吸收波长比未变色 BTF 的最大吸收波长短, 说明 BTF 变色后, 分子能级发生了跃迁。

收稿日期: 2001-04-19; 修回日期: 2001-07-02

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术院内基金(990562)

作者简介: 陈捷(1968-), 女, 副研, 在读工程硕士, 现从事含能材料及相关理化分析研究。

2.3.2 激光共聚焦扫描显微镜试验

分别取变色前后的 BTF, 进行显微照相观测颗粒的形貌, 结果表明, BTF 变色前后, 形貌颗粒度等基本一致。

2.3.3 红外光谱分析

将变色前后的 BTF 进行红外光谱分析(溴化钾压片法)。由红外谱图可知, 变色与未变色 BTF 的特征吸收波长一致, 因此, 其分子结构也应该是一致或相似的^[3](见图 1)。

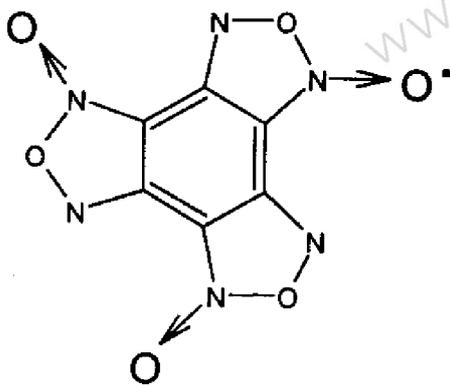


图 1 变色 BTF 的可能结构

Fig. 1 Possible structure of allochromatic BTF

2.3.4 激光光解^[4]

采用 N₂ 准分子激光器, 提供 337 nm 脉冲激光, 脉冲宽度为 20 ns, 单脉冲剂量 3 mJ 左右。激光和分析光垂直穿过石英样品池, 分析光经 R955 光电倍增管放大, 信号由 HP54510B 300 MHz 瞬态记录仪收集, 输入计算机进行处理。

为了确证 BTF 的光致变色机理, 我们采用上述激光光解技术进行了有关研究。根据变色 BTF 乙腈溶液的稳态吸收谱(紫外-可见吸收图)可知 BTF 在 350 nm 波长以下对光有共振吸收, 本研究选择 337 nm 激光为激发光源研究 BTF 光解反应。图 2 为 BTF 乙腈溶液(1 mm)用高纯氮气(>99.9%)鼓泡 20 min 除氧, 337 nm 激光光解后所获得的瞬态吸收谱, 此谱给出的是在不同吸收波长激光光解前以及光解后不同时间吸收值的变化, 从吸收谱可见在 350 nm 左右处有产物吸收。图 3 所示为该溶液激光光解后在 350 nm 处检测到的随时间变化的瞬态吸收谱, 由此可见, 激发瞬态(在 100 ns 以内检测到生成过程)就产生产物, 该产物在检测时间内随时间没有衰减, 可能是自由基产物。

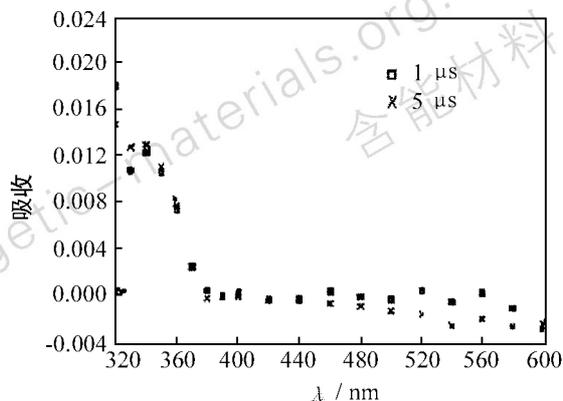


图 2 BTF 光解瞬态吸收谱图

Fig. 2 Transient absorption of BTF using laser photolysis

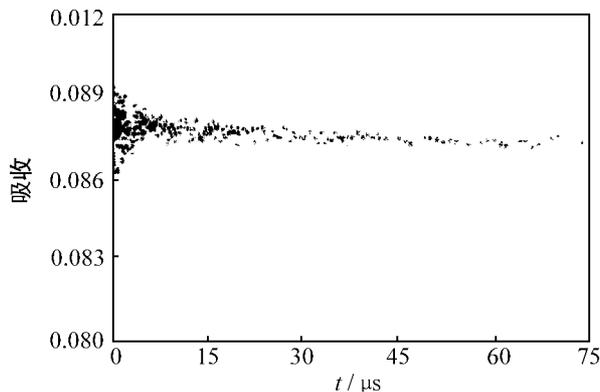
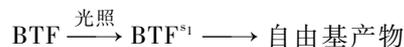


图 3 BTF 在 350 nm 处吸收-时间谱图

Fig. 3 Decay curve of BTF at 350 nm using laser photolysis

由瞬态实验结果可见, BTF 在波长小于 350 nm 的光照条件下, 吸收光能量产生激发单线态, 激发单线态寿命很短(<100 ns), 迅速转变为相对稳定的自由基产物^[5]。反应可以表示为:



由图 2 同时可知, 变色 BTF 在 370 nm 以上没有吸收峰, 说明 BTF 是受紫外光照射, 吸收能量, 发生能级跃迁, 产生自由基。

2.3.5 电子自旋共振分析

使用 VarianE112 电子自旋共振波谱仪 X 波段, 在常温下测定样品的 ESR 波谱, 微波功率 1 mW, 以 E-500 NMR Gauss 计进行磁场跟踪测量, E-231/232 双样品腔和 DPPH 标准样品协同标定所测样品的 g 因子; 在测定的同时以在线的 HP 9835B 微机记录样品 ESR 信号。

光变色粉末 ESR 谱如图 4 所示,该谱图说明 BTF 光变色产物为自由基产物, $g = 2.0036$, 说明只有一个自由基^[6-7]。

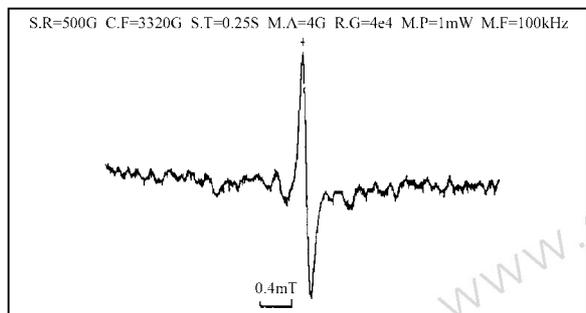


图 4 变色 BTF 的 ESR 谱图

Fig. 4 ESR spectrum of allochromatic BTF

2.3.6 元素分析

采用元素分析仪,对变色与未变色 BTF 进行碳、氮、氧等元素分析,结果如表 1 所示。

表 1 各种 BTF 元素分析结果

Table 1 Results of element analysis

样品名称	碳元素含量	氮元素含量	氧元素含量
	/ %	/ %	/ %
未变色 BTF	28.70	33.04	38.48
变色 BTF	28.52	32.96	38.22

由表 1 数据可知,变色与未变色, BTF 的各元素含量是一致的,说明其元素组成是一致的。

2.4 变色 BTF 定量分析

采用高效液相色谱法进行变色 BTF 的分离和检测。色谱条件: C18 反向色谱柱分析柱,柱温 25 °C,流动相为乙腈/水(2/3),流速为 $1.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,紫外检测器检测分离组分,积分各组分峰面积计算含量比。

BTF 及其光变色产物的高效液相色谱图如图 5 ~ 6 所示,说明色谱分离条件能够有效地分离出 BTF 和它的变色产物(未变色 BTF 样品同条件获得的色谱图上仅有 1,3 号峰),通过对 BTF 在 310 nm 吸收位置进行积分算出所得到的变色产物与未变色产物含量比,经平行试验,取平均值,最终结果为: 变色 BTF 含量为 15%。

我们将变色 BTF 又采用苯重结晶,避光真空干燥后,取样采用以上色谱法进行变色 BTF 的检测,结果表明变色 BTF 含量为 0%,通过 ESR 也未检测到自由基,说明 BTF 重结晶后,自由基消失。

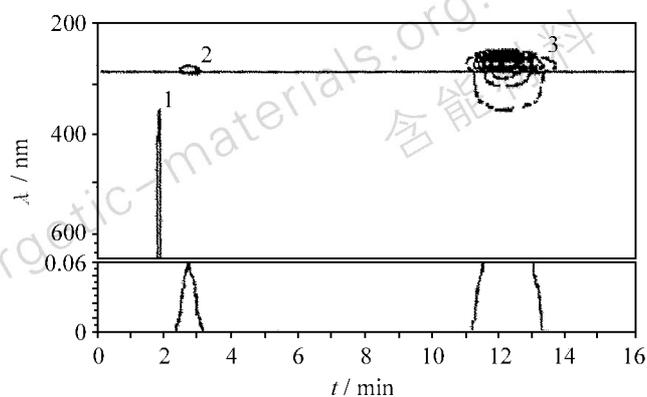


图 5 变色 BTF 样品的高效液相色谱图

1—溶剂峰,2—变色 BTF 峰,3—未变色 BTF 峰

Fig. 5 HPLC spectrum of allochromatic BTF

1—solvent, 2—allochromatic BTF, 3—BTF

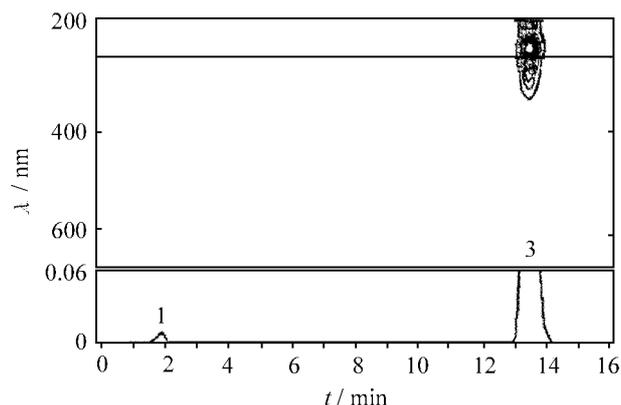


图 6 未变色 BTF 样品的高效液相色谱图

Fig. 6 HPLC spectrum of BTF

3 结论

(1) BTF 变色是由于分子受紫外光照射,吸收光能量产生激发单线态,激发单线态寿命很短 ($< 100 \text{ ns}$),迅速转变为相对稳定的自由基产物所致。

(2) 通过高效液相色谱法,定量分析出变色 BTF 含量约为 15%。

致谢:本论文得到了罗顺火研究员的悉心指导和帮助,梁叶明副研究员、刘宁提供紫外-可见光谱测试,韦力元、王晓川、余堃等提供显微照相、红外及元素分析,黄伯勇、陈坤虎、姚雁群、张倩等制备变色 BTF,特此致谢。

参考文献:

- [1] McGuire R R. The properties of benzotrifuroxan [R]. UCRL-52353, 1977.
- [2] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [3] 朱良漪. 分析仪器手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [4] 张超杰, 孙晓宇, 王玫, 等. 苯胺的脉冲辐解和激光光解研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2001, 19(1): 26-31.
- [5] 林维真, 屠铁城, 董继荣, 等. 羟基肉桂酸衍生物对组蛋白 H3 辐射保护的 ESR 研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1997, 15(4): 210-216.
- [6] 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [7] 裘祖文. 电子自旋共振波谱[M]. 北京: 科学出版社, 1980.

Study on the Photochromic Mechanism of BTF

CHEN Jie¹, CHENG Ke-mei¹, QIAN Su-ping², ZHANG Xiao-yi¹

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

2. Radiation Chemistry Open Laboratory of Nuclear Institute, Shanghai 201800, China)

Abstract: Allochromatic BTF was prepared by irradiation. Its photochromic mechanism was studied by UV-spectrophotometer, IR, laser photolysis equipment, ESR and quantitative analysis of allochromatic BTF by HPLC was discussed. The results showed that radical in BTF generates after irradiation through singlet and that 15% of BTF allochromated.

Key words: BTF; photochromic; radical