

原位漫反射红外光谱研究升温速率对 HMX 炸药热分解过程的影响

刘学涌, 王 蔺, 郑敏侠, 姜 燕, 罗毅威

中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900

摘 要 原位红外光谱法是一种新兴的动态研究方法。该方法具有原位实时监控和红外光谱精确分析物质化学结构的优点, 能够实时跟踪材料在不同温度下的化学变化, 测定材料的微观结构与温度的关系。采用原位漫反射红外光谱研究了炸药 1, 3, 5, 7 四硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷(HMX) 分别在每 min 5, 10, 20 和 40 °C 四种不同升温速率下的热分解行为。研究结果表明: 在 5 °C·min⁻¹ 升温速率下, 断裂的 HMX 环发生分子内结合, 在 10, 20 和 40 °C·min⁻¹ 升温速率下, 断裂的 HMX 发生分子间成环, 形成稳定的八元环结构。随着温度的升高, C—N 键的断裂数率远高于 N—N 键的断裂速率。随着升温速率的增加, C—N 键的起始分解温度增加, 表明增加升温速率会引起 HMX 分解的滞后。检测到 HMX 的分解所释放出 CO₂, N₂O, CO, NO, HCHO, HONO, NO₂ 和 HCN 共八种气体, 升温速率的变化未改变 HMX 的分解机理。

关键词 原位; 漫反射; 红外光谱; HMX; 热分解

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)10-1951-04

引 言

本工作采用原位漫反射红外光谱技术研究了在不同升温速率下 HMX 炸药凝聚相的结构变化和气相产物的生成, 探讨了升温速率对 HMX 炸药分解过程的影响, 测定了气相产物的组成和相对含量^[1-6]。

1 实验部分

HMX 使用前经重结晶提纯, 其热分解过程的检测采用美国 Nicolet 800 红外光谱, 加载漫反射附件, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 4 次, 波长范围 650~4 000 cm⁻¹, 升温速率分别为 5, 10, 20, 40 °C·min⁻¹, 载气为氮气, 载气流速 4 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 升温速率对 HMX 凝聚相结构的影响

图 1 和图 2 分别表示以 5 和 40 °C·min⁻¹ 升温速率下 HMX 的红外光谱图。由图 1 中在 180 °C 时 HMX 的红外光谱图与常温下 HMX 的红外光谱图基本一致, 表明在 180 °C 时 HMX 未发生分解反应; 220 °C 时在 1 202, 1 145 cm⁻¹ 处归属于 C—N 伸缩振动的特征峰的强度减弱, 说明 HMX 中

部分 C—N 键已发生断裂, 830 cm⁻¹ 处归属于 N—N 变形振动特征峰减弱, 表明 HMX 中部分 N—N 键发生断裂; 当体系温度升到 270 °C 时可以发现 1 202, 1 145 cm⁻¹ 处特征峰消失, 830 cm⁻¹ 处特征峰继续减弱, 表明在 270 °C 时 C—N 键已完全断裂, N—N 键进一步发生断裂, 并且 C—N 键的断裂速率要快于 N—N 键的断裂速率。由图 2 可以发现, 220 °C HMX 在 1 202 和 1 145 cm⁻¹ 处特征峰的强度减弱, 表明在 220 °C 时 HMX 开始分解, 发生 C—N 键的断裂, 当温度升高到 230 °C 时发现在 830 和 1 569 cm⁻¹ 处特征吸收峰开始减弱, 表明此时 HMX 环上的 N—N 开始断裂。在 245 °C

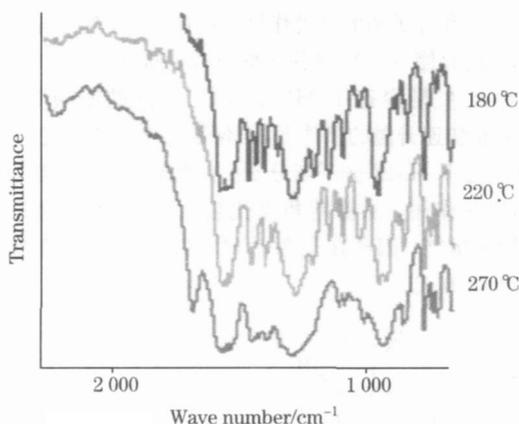


Fig 1 FTIR spectra of HMX with 5 °C·min⁻¹ heating rate

收稿日期: 2006-08-08, 修订日期: 2006-11-16

基金项目: 中国工程物理研究院基金项目(2002-421050404-3-03) 资助

作者简介: 刘学涌, 1973 年生, 中国工程物理研究院化工材料研究所副研究员, e-mail: xyliu73@hotmail.com

时, 在 $1\ 202$ 和 $1\ 145\ \text{cm}^{-1}$ 处归属于 C—N 键的特征振动峰已基本消失, 表明 C—N 键已断裂完全(在 10 和 $20\ \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下, 可以得到类似的结果)。由图 1 和图 2 可以看出, 在本实验条件下, HMX 在升温过程中发生 C—N 键和 N—N 键的断裂, 随着温度的升高, C—N 键的断裂速率远高于 N—N 键的断裂速率, 即 C—N 键的断裂是 HMX 的主要断键方式, 在 C—N 键的断裂中伴随着 N—N 键的断裂。

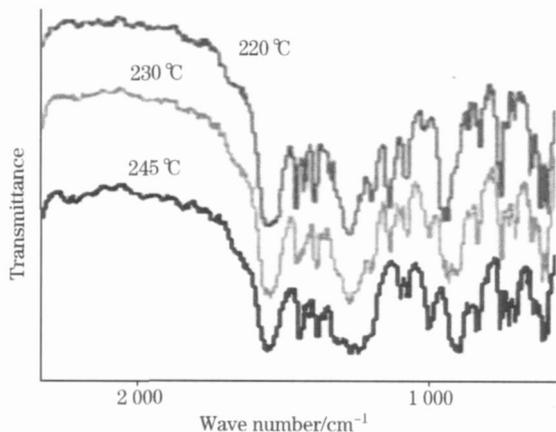


Fig 2 FTIR spectra of HMX with $40\ \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate

国外已报道 HMX 在凝聚态下以 C—N 键的断裂为主要的断键方式; 在气态下 HMX 以 N—N 键的断裂为主要的断键方式^[7,81]。Brill^[9] 采用快速升温 ($200\ \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$) 原位红外光谱证实了 HMX 在气态下的主要断键方式是 N—N 键的断裂, 本实验采用较慢升温速率证实了 HMX 在凝聚态下以 C—N 键的断裂为主要的断键方式。C—N 键的键能为 $305\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, N—N 键的键能为 $159\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从键能理论来讲, C—N 键较 N—N 键更为稳定, 更难断裂。这种理论可以解释 HMX 在气态下以 N—N 键的断裂为主要的断键方式。可是, 为什么 HMX 在凝聚态下以 C—N 键的断裂为主? 我们认为, 在凝聚态下 HMX 的 N—NO₂ 和环上的 —CH₂— 存在分子内和分子间的氢键作用和范德华力, 特别是分子间的氢键作用和使 N—N 键的键能升高, 从而高于 C—N 键的键能。因此在凝聚态下 HMX 以 C—N 键的断裂为主(如图 3), 而在快速升温的条件下, HMX 首先升华为气态分子, 由于在气态下 HMX 分子与分子间的距离比较远, 难以形成分子间相互作用, 从键能角度比较, N—N 键的键能小于 C—N 键的键能, 因此在气态下 HMX 以 N—N 键的断裂为主要的断键方式。

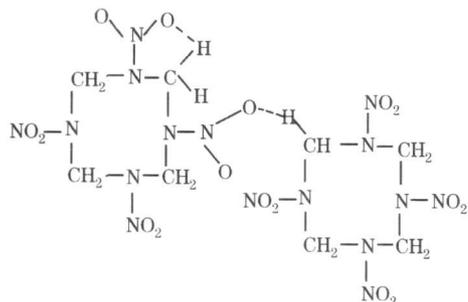


Fig 3 Schematic interaction of HMX molecules

图 4 表示 $5\ \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下 HMX 分别在 180 , 210 和 $310\ \text{°C}$ 时红外光谱图。由于 $180\ \text{°C}$ 时 HMX 未发生分解, HMX 中亚甲基(—CH₂—)的峰位和强度与常温下 HMX 中亚甲基的峰位和强度基本上无区别; 当温度升到 $210\ \text{°C}$ 时, 亚甲基的强度虽未改变, 但是亚甲基的反对称伸缩振动向高频移动, 从 $3\ 036$ 位移到 $3\ 054\ \text{cm}^{-1}$ 。说明此时亚甲基没有发生断键, 但是 HMX 环的张力增大, 表明 N—N 键和 C—N 键的断裂主要使断链的 HMX 环自身重新结合。图 5 表示 $10\ \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下 HMX 环上 —CH₂— 的红外谱图, 可以发现在 $210\ \text{°C}$ C—N 键和 N—N 键发生断裂时, 分别归属于 —CH₂— 反对称伸缩振动 ($3\ 036\ \text{cm}^{-1}$) 和对称伸缩振动 ($2\ 984\ \text{cm}^{-1}$) 峰的强度未发生变化, 表明 —CH₂— 在 $210\ \text{°C}$ 未发生分解, 当温度升高到 $300\ \text{°C}$ 时, $3\ 036$ 和 $2\ 984\ \text{cm}^{-1}$ 振动峰的强度减弱, 表明在此温度下 —CH₂— 发生断裂。从图中还可以发现, —CH₂— 发生分解后, 其对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰的位置均未发生位移, 说明环的张力未发生变化, 该结果表明断裂的 HMX 环通过分子与分子间的重新结合, 形成八元环的 HMX 分子结构。(从 20 和 $40\ \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温下的 HMX 红外谱图中可以得到相同的结果)。上述现象说明, 在较低的升温速率下 ($5\ \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$), HMX 的分解速率较低, 从而产生的断链的 HMX 分子较少, 因此断链的 HMX 分子容易自身结合, 造成环张力的增大。随着升

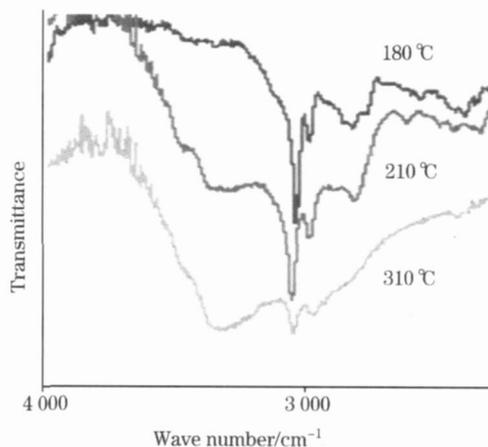


Fig 4 FTIR spectra of HMX with $5\ \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate

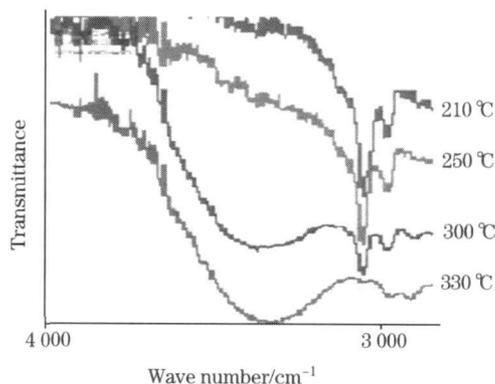


Fig 5 FTIR spectra of HMX with $10\ \text{°C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate

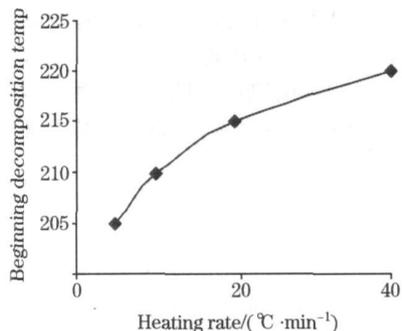


Fig 6 Decomposition beginning temperature of C—N bond with different heating rate

温速率的增加, HMX 的分解速率随之增大, 从而生成更多的断链 HMX 自由基分子。由于八元环体系最为稳定, 促使断链的 HMX 分子与分子间进行结合, 形成新的八元环 HMX 分子结构, 使 HMX 环的张力保持不变, 而使 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰的位置未发生移动。

对比 HMX 在 5, 10, 20 和 40 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的红外谱图, 可以发现 HMX 环上 C—N 键在不同升温速率下开始断裂的温度存在差异, 如图 6 所示。随着升温速率的增加, C—N 键的起始分解温度增加, 表明增加升温速率会引起 HMX 分解滞后, 可能是因为升温速率增加而发生过热现象所引起的。

2.2 升温速率对 HMX 气相产物的影响

图 7 表示 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下 250 和 280 $^{\circ}\text{C}$ 时 HMX 气相的红外光谱。通过解析, 得到 HMX 释放的八种气体, 它们分别是: CO_2 , N_2O , CO , NO , HCHO , HONO , NO_2 和 HCN 。

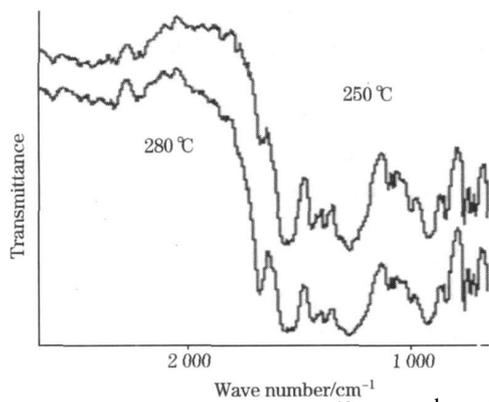


Fig 7 FTIR spectra of HMX with 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate

依据 Beer-Lambert 定律, 计算得到了 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ HMX 释放的八种气体在不同温度下的相对浓度, 结果如图 8 所示。在 HMX 所释放的八种气体中, NO , HCN , CO 和 HCHO 四种气体的相对浓度较高, 而 HONO , N_2O , NO_2 和 CO_2 四种气体的相对浓度较低, 其中 NO 的相对浓度最高。

图 9 表示在以 40 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下的 HMX 分解释放的八种气体分别在不同温度下相对含量的变化关系。在

HMX 所释放的八种气体中, NO , HCN , CO 和 HCHO 四种气体的相对含量较高, 而 HONO , N_2O , NO_2 和 CO_2 四种气体的相对含量较低, 其中 NO 的相对含量最高。同时, HCH , CO 和 NO 在不同温度下的相对含量变化最为明显。气体产物中 HCN 和 HCHO 的相对含量较高是由于它们都是由 HMX 的主要断链方式 C—N 键的断裂所产生^[10]。对比 5 和 40 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下 HMX 释放气体产物的结果可以发现: 升温速率不同, 气体产物的相对浓度随温度的变化趋势有所差别, 但释放气体的种类和相对比例基本相同, 表明在本实验条件下升温速率的变化未改变 HMX 的分解机理, 这与 HMX 凝聚相变化的结果一致。

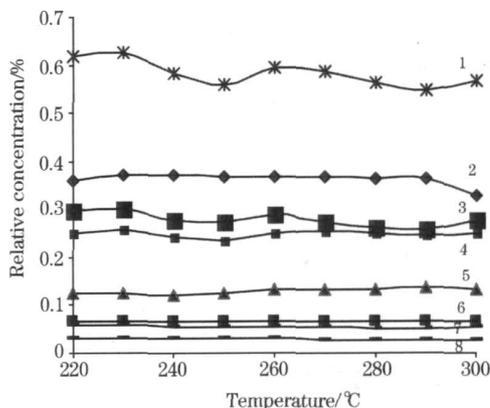


Fig 8 Relative concentration of gaseous products from HMX with 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate

1: NO ; 2: HCN ; 3: CO ; 4: HCHO ;
5: HONO ; 6: NO_2 ; 7: N_2O ; 8: CO_2

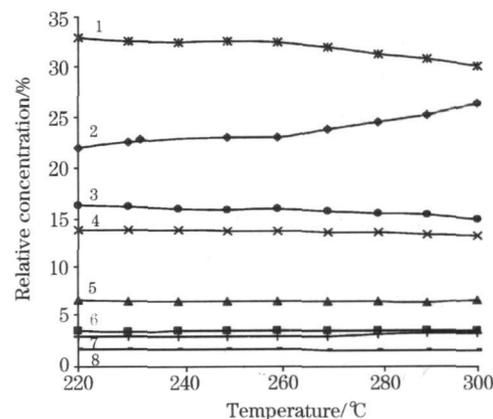


Fig 9 Relative concentration of gaseous products from HMX with 40 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate

1: NO ; 2: HCN ; 3: CO ; 4: HCHO ;
5: HONO ; 6: NO_2 ; 7: N_2O ; 8: CO_2

3 结论

在 5, 10, 20 和 40 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下, HMX 均发生 C—N 键和 N—N 键的断裂, 其中 C—N 键的断裂速率远高于 N—N 键的断裂速率, 表明在本实验条件下 C—N 键的断

裂是 HMX 的主要断键方式, 在 C—N 键的断裂中伴随着 N—N 键的断裂。在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下, 断裂的 HMX 环发生分子内结合, 使环的张力增大, 在 10, 20 和 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下, 断裂的 HMX 发生分子间成环, 重新形成稳定的八元环结构。随着升温速率的增加, C—N 键的起始

分解温度增加, 表明增加升温速率会引起 HMX 分解的滞后。在 HMX 释放的气体产物中, 检测到 CO_2 , N_2O , CO , NO , HCHO , HONO , NO_2 和 HCN 共八种气体在本实验条件下, 升温速率的变化未改变 HMX 的分解机理。

参 考 文 献

- [1] Kim T Y, Ahn D. J. *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2004, C24(1-2): 205.
- [2] Lobbecke S, Krause H H, Pfeil A. *Prop. Explos. Pyrot.*, 1997, 22: 184.
- [3] MI Xin-yuan, FANG Ya-peng, LI Yong-jin(米新远, 方亚鹏, 李勇进). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(8): 1425.
- [4] SONG Quan-cai, WANG Peng(松全才, 王 鹏). *Energetic Materials(含能材料)*. Beijing: Beijing College of Science and Technology Press(北京: 北京理工大学出版社), 1991. 9.
- [5] Ping Z, Nauer G E. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 416: 157.
- [6] Prairie M R, Highfield J G, Renken A. *Chem. Eng. Sci.*, 1991, 46: 113.
- [7] Rauch F C, Fanelli A J. *J. Phys. Chem.*, 1969, 73: 1604.
- [8] Kimura J, Kubota N. *Prop. Explos. Pyrot.*, 1980, 5: 1.
- [9] Oyumi Y, Brill T B. *Combustion and Flame.*, 1985, 62: 213.
- [10] LIU Xue-yong, WANG Xiaochuan, HUANG Yigang(刘学涌, 王晓川, 黄奕刚). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(2): 251.

Study on Effect of Heating Rate on Thermal Decomposition of HMX Energetic Materials by *In-Situ* Diffuse Reflection FTIR Spectrum

LIU Xue-yong, WANG Lin, ZHENG Mi-xia, JIANG Yan, LUO Yi-wei

Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract *In-situ* FTIR spectroscopy is a rising and dynamic technique. This technique combines the advantages of investigation *in-situ* and accurate structure analysis by FTIR spectroscopy, and can detect real time chemical change in materials at different temperatures and obtain the relationship between micromechanism of materials and temperature. In the present paper, thermal decomposition of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) heated with a rate of 5, 10, 20 and $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectively, was investigated by *in-situ* diffuse reflection FTIR spectroscopy. The results demonstrate that intramolecular cyclization occurs in breakage of HMX with a heating rate of $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, while intermolecular cyclization appears with a heating rate of 10, 20 and $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. With increasing temperature, the rupture rate of C—N bond is faster than that of N—N bond, which verifies that the cleavage of C—N bond is the dominant rupture form. With increasing heating rate, the decomposition beginning temperature of C—N bond increases. Eight kinds of gaseous products such as CO_2 , N_2O , CO , NO , HCHO , HONO , NO_2 and HCN were determined. The decomposition mechanism of HMX was not affected with changing heating rate.

Keywords *In-situ*; Diffuse reflection; FTIR spectroscopy; HMX; Thermal decomposition

(Received Aug. 8, 2006; accepted Nov. 16, 2006)