

原位红外光谱法研究 HMX 炸药的热分解过程

刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 郑敏侠, 王 茜, 姜 燕, 罗毅威

中国工程物理研究院, 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。文章采用原位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)在 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温条件下的热分解过程。研究表明: HMX 在 $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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, 表明 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。同时环的张力增大, 表明断键的 HMX 产生分子内重新结合。检测到 HMX 的分解所释放出的 CO_2 , N_2O , CO , NO , HCHO , HONO , NO_2 和 HCN 等八种气体。根据 HMX 分解中凝聚相结构的变化和气相产物, 推出 HMX 的分解机理: HMX 产生 C—N 键的断裂, 会释放出 HCHO 和 N_2O 以及 HONO 和 HCN ; N—N 键的断裂会释放出 NO_2 。

主题词 原位; 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(2006)02-0251-04

引 言

原位红外光谱法是近十几年来新兴的一种动态研究方法。该方法结合了原位实时监控和红外光谱精确分析物质化学结构的优点, 通过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^[1-3]。

原位红外光谱池具有避免外界因素干扰的条件下研究炸药热力学性质的优点, 通过实时测定升温过程中炸药凝聚相官能团的变化, 研究炸药凝聚相结构与温度之间的关系, 阐明炸药的热分解机理^[4-6]。

1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)是一种典型的硝胺类炸药, 它具有密度大、能量高和安定性较好等优点, 广泛用于武器战斗部、火箭推进剂等。因此, 深入研究 HMX 炸药的热性质, 探讨该炸药的热分解过程, 对于指导该炸药的加工以及研究库存武器的可靠性和安全性都具有重要的理论和实践意义。

本工作采用原位红外光谱技术研究了 HMX 炸药在程序升温过程中凝聚相的结构变化和气相产物的生成, 测定了气相产物的组成和相对含量, 初步探讨了 HMX 的分解机理。

1 实验部分

HMX(使用前经重结晶提纯), 其结构见图 1。

HMX 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 $650\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 载气为氮气, 载气流速 $7\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 蠕动泵转速 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

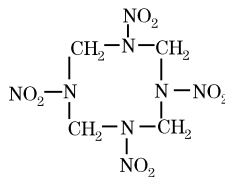


Fig. 1 Schematic structure of HMX

2 结果与讨论

2.1 HMX 凝聚相结构的变化

图 2 为 HMX 在常温未分解时红外光谱, 图中 $3\,036$, $2\,984\text{ cm}^{-1}$ 分别是 HMX 环上 C—H 反对称伸缩振动和 C—H 对称伸缩振动峰, $1\,569$, $1\,271\text{ cm}^{-1}$ 是 N—NO₂ 伸缩振动峰, 830 cm^{-1} 归属于 N—NO₂ 变形振动峰, $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 是

收稿日期: 2004-12-29, 修订日期: 2005-04-16

基金项目: 中国工程物理研究院项目基金(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博士

HMX 环上亚甲基($-\text{CH}_2-$)变形振动峰, $1\ 346$, $1\ 202$ 和 $1\ 145\ \text{cm}^{-1}$ 是 C—N 伸缩振动峰, 943 和 $760\ \text{cm}^{-1}$ 是 HMX 环振动峰。

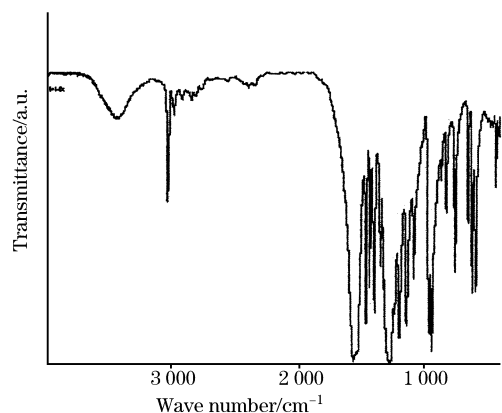


Fig. 2 FTIR spectrum of HMX at room temperature

图 3 表示在 $5\ ^\circ\text{C}$ 升温条件下 HMX 分别在 180 , 220 和 $270\ ^\circ\text{C}$ 时的红外光谱图, 由图 3 可以看到在 $180\ ^\circ\text{C}$ 时 HMX 的红外光谱图与常温下 HMX 的红外光谱图基本一致, 说明在 $180\ ^\circ\text{C}$ 时 HMX 未发生分解反应; $220\ ^\circ\text{C}$ 时 HMX 的红外光谱产生很大的变化, $1\ 346$, $1\ 202$ 和 $1\ 145\ \text{cm}^{-1}$ 处特征峰的强度减弱, 说明 HMX 中部分 C—N 键已发生断裂, $830\ \text{cm}^{-1}$ 处特征峰减弱, 说明 HMX 中部分 N—N 键发生断裂; 当体系温度升到 $270\ ^\circ\text{C}$ 时可以发现 $1\ 202$, $1\ 145\ \text{cm}^{-1}$ 处特征峰消失, $830\ \text{cm}^{-1}$ 处特征峰继续减弱, 结果表明在 $270\ ^\circ\text{C}$ 时 C—N 键已完全断裂, N—N 键进一步发生断裂, 并且 C—N 键的断裂速度要快于 N—N 键的断裂。结果表明 C—N 键的断裂是 HMX 的主要断键方式, 在 C—N 键的断裂同时伴随着 N—N 键的断裂^[7-8]。

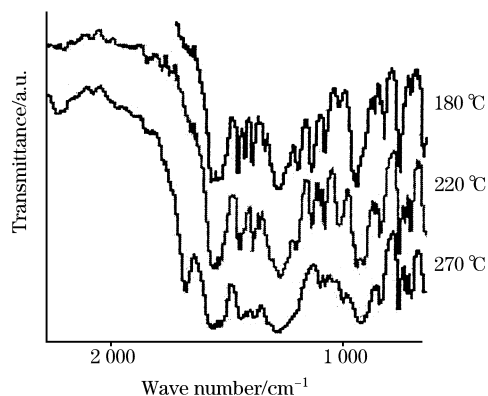


Fig. 3 FTIR spectra of HMX at different heating temperature

在升温过程中 HMX 会发生 N—N 键和 C—N 键的断裂, 从而引起 HMX 环张力的改变。如果 N—N 键和 C—N 键断裂后, HMX 环被打成直链或者断键后 HMX 环与环之间重新结合, 会造成环张力的降低或保持原有的张力; 而断键后 HMX 环自身的重新结合则会引起环张力的增大。升温中 HMX 的断裂对环张力的影响如图 4 所示。图 4 表示 HMX 分别在 180 , 210 和 $310\ ^\circ\text{C}$ 时红外光谱图。由于 $180\ ^\circ\text{C}$

时 HMX 未发生分解, 所以 $180\ ^\circ\text{C}$ HMX 中亚甲基($-\text{CH}_2-$)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任何区别; 当温度升到 $210\ ^\circ\text{C}$ 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 $3\ 036\ \text{cm}^{-1}$ 位移到 $3\ 054\ \text{cm}^{-1}$ 。说明在 $210\ ^\circ\text{C}$ 亚甲基没有发生断键, 但是 HMX 环的张力增大, 说明 N—N 键和 C—N 键的断裂主要使断键的 HMX 环自身重新结合。由图 4 我们还可以发现, 当温度升到 $310\ ^\circ\text{C}$ 时, 亚甲基峰的强度减小, 说明在 $310\ ^\circ\text{C}$ 时 HMX 中亚甲基已发生断键。

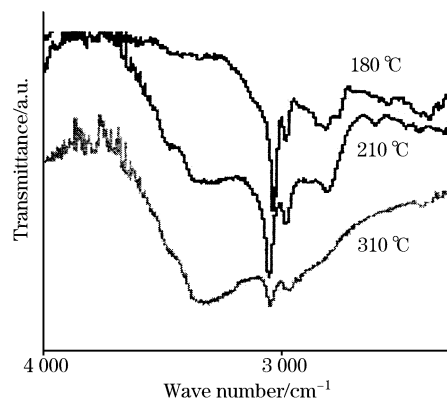


Fig. 4 FTIR spectra of HMX at heating temperature

2.2 HMX 气相产物的组成及变化

伴随着 C—N 键和 N—N 键的断裂, HMX 会产生多种小分子气体。升温中 HMX 所释放的气体如图 5 所示。图 5 表示分别在 250 和 $280\ ^\circ\text{C}$ 时 HMX 气相的红外光谱, 通过对红外光谱的解析, 我们得到 HMX 释放的 8 种气体, 它们分别是: CO_2 , N_2O , CO , NO , HCHO , HONO , NO_2 和 HCN 。由于 N_2 无红外活性, 因此采用红外光谱无法检测 N_2 的存在。

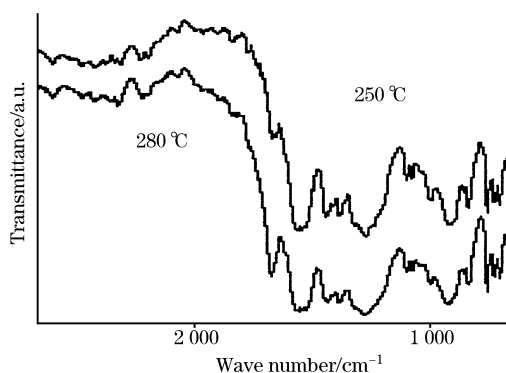


Fig. 5 FTIR spectra of HMX at different heating temperature

原位红外光谱的定量分析依据 Beer-Lambert 定律, 其中吸光度 A 与被测成分的浓度 c 和入射光通过样品的光程长 b 成正比, 即

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

式中 ϵ 为摩尔吸光系数(Absorptivity)。恒光程下所测定的 A 只与组分的种类 ϵ 及浓度 c 有关。

因此, 为了获得 HMX 释放的气体在不同温度下的相对

含量, 我们须得到 HMX 所释放的 8 种气体的摩尔吸光系数。HMX 所释放的 8 种气体的特征峰位和相应的摩尔吸光系数如表 1 所示。

Table 1 Infrared frequency and intensity of gaseous products from HMX

释放气体	特征峰位/cm ⁻¹	摩尔吸光系数/(L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
CO ₂	2 340	2 580
N ₂ O	2 220	1 421
CO	2 148	268
NO	1 872	133
HCHO	1 741	330
HONO	1 700	704
NO ₂	1 620	1 419
HCN	713	260

在 HMX 分解过程中, 我们选定了 9 个温度: 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290 和 300 °C, 依据 Beer-Lambert 定律, 计算得到了 HMX 释放的 8 种气体分别在上述 9 个温度下的相对浓度, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 在 HMX 所释放的 8 种气体中, NO, HCN, CO 和 HCHO 四种气体的相对浓度较高, 而 N₂O, NO₂, CO₂ 和 HONO 四种气体的相对浓度较低, 其中 NO 的相对浓度最高。图 6 的结果还反映出温度对不同气体浓度分布的影响。其中, CO 和 NO 在不同温度下的浓度变化最为明显。这主要是因为 CO 和 NO 主要是由 HMX 分解中次级反应所释放的, 由于受到分解的初级反应的影响, 因而在不同的温度下表现出一定的变化^[9]。

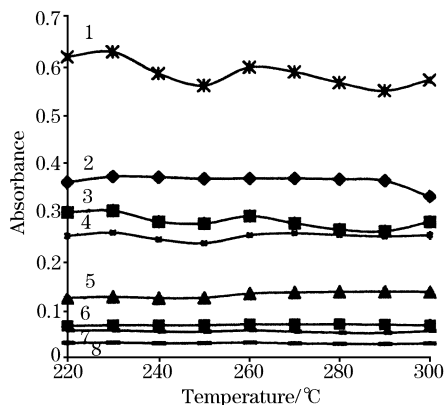


Fig. 6 Relative concentration of gaseous products from HMX at different heating temperature

1, NO; 2, HCN; 3, CO; 4, HCHO;
5, HONO; 6, NO₂; 7, N₂O; 8, CO₂

2.3 HMX 分解机理的初步探讨

根据 HMX 分解中凝聚相结构的变化和气相产物, 可推出 HMX 的分解机理(如图 7 所示)。

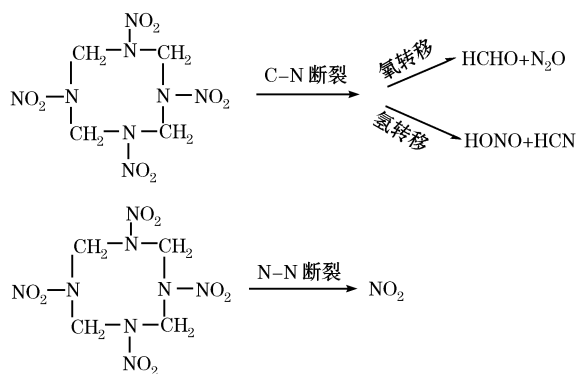
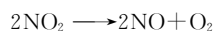


Fig. 7 Decomposition mechanism of HMX

HMX 产生 C—N 键的断裂, 会释放出 HCHO 和 N₂O 以及 HONO 和 HCN; N—N 键的断裂会释放出 NO₂。由于 HMX 的分解反应中, C—N 键的断裂速率远大于 N—N 键的断裂速率, 所以 HMX 所释放的气体中 HCN 和 HCHO 的相对浓度较高, 这与 HMX 气相产物的分析结果是一致的。

在 HMX 初级分解的过程中, 生成的初级产物之间在一定的条件下会进一步发生反应(即次级反应), 生成次级反应产物。依据 HMX 释放气体的种类, HMX 分解中可能的次级反应包括,



从上述三个次级反应中我们发现, 三个反应的次级产物都包括 NO, 说明 NO 是最主要的次级产物。这一结果与 HMX 释放气体产物中 NO 浓度最高的结论相一致。

3 结论

综上所述, 在 5 °C·min⁻¹ 升温条件下, HMX 在 205 °C 发生 C—N 键和 N—N 键的断裂, 同时环的张力增大, 表明断键的 HMX 进行重新结合; 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, 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 HMX 释放的气体产物中, 检测到 8 种气体, 分别是: CO₂, N₂O, CO, NO, HCHO, HONO, NO₂ 和 HCN。

致谢: 感谢化工材料研究所的舒远杰研究员和罗顺火研究员对本工作的指导和帮助。

参 考 文 献

- [1] Partil D G, Jain S R, Brill T B. Propellants Explos. Pyrotech. , 1992, 17: 261.
- [2] Lobbecke S, Krause H H, Pfeil A. Propellants Explos. Pyrotech. , 1997, 22: 184.
- [3] WANG Yuan, LIU Rong(汪 渊, 刘 蓉). Energetic Materials(含能材料), 1998, 6(4): 157.
- [4] QIU Jiang, PAN Hong-chun(邱 江, 潘红春). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(4): 79.
- [5] CHEN Jing-min, HUA Feng-jun(陈靖民, 华峰君). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 47.
- [6] 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.
- [7] Cosgrove J D, Owen A J. Combustion. Flame, 1974, 22: 13.
- [8] Kimura J, Kubota N. Propellants Explos. Pyrotech. , 1980, 5: 1.
- [9] Oyumi Y, Brill T B. Combustion. Flame, 1985, 62: 213.

Study on Thermal Decomposition of HMX Energetic Materials by *In-situ* FTIR Spectroscopy

LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, HUANG Yi-gang, ZHENG Min-xia, WANG Lin, JIANG Yan, LUO Yi-wei
Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China

Abstract *In-situ* FTIR spectroscopy is a rising and dynamic technique. This technique, which combines the advantages of investigation *in-situ* and accurate structure analysis by FTIR spectroscopy, can detect the chemical change of materials in different temperature with real time 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 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ was investigated by *in-situ* FTIR spectroscopy. The results demonstrate that C—N bond cleavage and N—N bond cleavage of HMX occur at $205\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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. The augment in tension of HMX cyclic confirms that intramolecular cyclization occurs in breakage of HMX. Eight kinds of gaseous products such as CO_2 , N_2O , CO, NO, HCHO, HONO, NO_2 and HCN were determined. According to the structure change in condensed state and gaseous products, the decomposition mechanism was deduced that HCHO, N_2O , HONO and HCN were released due to the cleavage of C—N bond, and NO_2 was released due to the cleavage of N—N bond.

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

(Received Dec. 29, 2004; accepted Apr. 16, 2005)