

HNW 热分解残余物的红外光谱和动力学^{*}

肖和淼, 杨荣杰

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘 要: 在 3 MPa 216℃下六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNW) 热失重分别为 90.1% 和 91.8% 的残余物分别通过差示扫描量热仪 (DSC)、差示扫描量热与热重联用仪 (TG/DSC) 及傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 进行研究。结果分析表明: HNW 失重 90.1% 的残余物含有少量硝基, 而对该残余物再次进行热分解时, 在 220℃左右残留硝基被脱除。脱除残留硝基后的样品与失重 91.8% 的残余物均含有六元环酰胺结构, 在 280~400℃的温度范围内六元环酰胺大部分发生了裂解; 产生 DSC 的吸热峰。热分解动力学分析给出了失重 90.1% 残余物中脱除残存硝基的反应与六元环酰胺裂解反应的反应动力学表达式。

关键词: 高能推进剂; 硝胺推进剂; 热分解; 残留物; 红外光谱; 动力学

中图分类号: V512 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2005) 05-0467-04

FTIR spectra and kinetics of thermal decomposition residues from hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNW)

XIAO Hemiao YANG Rongjie

(Coll. of Material Science and Engineering, Beijing Inst. of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract Residues formed with mass loss of 90.1% and 91.8% from HNW at 3 MPa and 216℃ were studied by DSC, TG/DSC and FTIR. Residue with mass loss of 90.1% from HNW contains small amount of remaining nitro group. The remaining nitro group in the residue is eliminated at 220℃ when it is proceeded with thermal decomposition. Both the eliminated nitro group residue and the residue with mass loss of 91.8% from HNW contain the structure of six-membered ring amide. It decomposes at the range of 280~400℃ and produce the endothermic peak of DSC. Chemical kinetic constants of eliminating reaction of remaining nitro group and cleavage reaction of six-membered ring amide in the residue with mass loss of 90.1% are given through analysis of kinetics for the residue with mass loss of 90.1%, respectively.

Key words High energy propellant; Nitramine propellant; Thermal decomposition; Residue; Infrared spectrum; Dynamics

1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNW, CL-20) 是一种高密度、高能量、高爆压、高爆速的笼状硝胺化合物, 它的热分解机理和动力学一直是人们研究的热点之一^[1~5]。作为热分解机理研究的一个重要部分, 人们对 HNW 热分解残余物的研究给予了极大的关注, Patil 和 Brill^[2]研究了高于 285℃下硝基完全失去后的残余物的样品, 并给出了它的化学式平均大约为 $C_4H_4N_4O_2$, 并从残余物的气相产物是高浓度的 HNCN 和 HCN 的红外光谱实验中确定残余物的成分是高浓度的酰胺和氮杂苯键构成的。Lbbecke^[3]根据

HNW 热分解残余物的红外光谱认为以 3237cm^{-1} 为中心的宽大吸收谱带确认为叔胺碎片产生的, 在 $1750\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之间的宽大谱带被认为是 $C=O$, $C=N$, $C-C$, $C=C$, $N=O$ 或如氮杂苯和噻笼一类的多聚物。Nedelko 等人^[4]将 HNW 在 470℃下加热 3 个小时后, 得到热分解产物的基本结构是由多碳氮多共轭键的网络结构。Hammel 和 Tnubert^[5]报道了低度分解的 HNW 疏松多孔的黄色残留物可能具有保留两个硝基的笼状结构, 相反, HNW 高度分解的黑色残留物已不具有任何 HNW 的特征, 其结构由 $-C\equiv N$, $-C=NH$, $\equiv C-N<$, $>C=O$, $>C=C<$, $-C\equiv C-$ 和 $-N=C=O$ 等基团组成。本文试图从对

* 收稿日期: 2004-12-25 修订日期: 2005-06-05

作者简介: 肖和淼 (1963-), 男, 博士生, 副教授, 研究领域为含能材料。

HNW 的热分解残余物的研究中,进一步认识和理解 HNW 热分解反应机理及其动力学。

2 实 验

2.1 HNW 的热分解实验

HNW 进行热分解实验采用自制热分解试验仪,该试验仪由调压器、恒温控制器、保温电热筒、伍德合金、高压管、精密压力表、高压进气阀、氮气瓶、样品管组成。样品管为平底,其内径 $\Phi 20\text{ mm}$,壁厚 5 mm ,容积 20 ml 。

以伍德合金浴作为恒温浴,用温度控制仪和变压调压器将合金浴温度控制在所需温度的 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的误差范围之内。样品管中置有带横梁的不锈钢坩埚以便将其取出,不锈钢坩埚外径大小与样品管内径相吻合,内径约为 18 mm 。将一定量干燥的 HNW 粉末均匀的平铺在坩埚底部,厚度约 $0.5\sim 1\text{ mm}$ 。进行加热前,分两次往样品管通入 7 MPa N_2 排空以除去管内空气,最后通入 N_2 并调到所需要的压力下。将样品管放入调好温度的合金浴内,此时,合金浴温度在约 2 min 左右会下降到最低温度,然后将温度控制在最低温度,该处温度便是热分解温度。热分解时间从样品管放入合金浴时开始计时。在热分解过程中,及时调放管内因温度升高和热分解放出的气体而造成的管内升高的压力。热分解分别进行到所需要的时间后,将样品管放入流动的冷却水中快速将其温度降至室温,然后缓慢放出反应管内的气体。

将质量为 111 mg 的 HNW 样品在 $3\text{ MPa } 216^\circ\text{C}$ 下加热 63 min 后,失重 90.1% ,得残余物 Res 1,将质量为 122 mg 的 HNW 样品在同样压力温度条件下加热 120 min 后,失重 91.8% ,得残余物 Res 2。

2.2 DSC 和 TG-DSC 实验

将 HNW 热分解残余物样品 Res 1 和 Res 2 再进行 DSC 和 TG-DSC 实验,该实验是在山西兴安化学公司理化测试中心完成的。DSC 和 TG-DSC 实验所用的仪器分别是 NETZSCH DSC204 和 NETZSCH STA 449C。进行 DSC 和 TG-DSC 实验是在氩气气氛中进行,吹扫气分别为 20 mL/min 和 30 mL/min 氩气,保护气为 50 mL/min 氩气。进行 DSC 实验时,准确称量适量样品放入铝坩锅中,加盖,穿孔。进行 TG-DSC 实验时将样品放入内径 7 mm 的瓷坩锅中。此外,Res 2 样品经 DSC 或 TG-DSC 热分析仪上以 10°C/min 分别升高至终点为 300°C , 400°C , 600°C 的 3 次实验,获得 3 个新的剩余物,分别标记为 Res 2-300, Res 2-400, Res 2-600。

2.3 红外光谱分析

Res 1, Res 2 和 Res 2-300, Res 2-400, Res 2-

600 的红外光谱分析,采用与 KBr 粉末研磨均匀、压片制样,在 Mattson 公司生产的 Genesis II 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR) (设置的分辨率为 4 cm^{-1}) 上进行测试,得各样品的红外光谱图。

3 结果和分析

3.1 Res 1, Res 2 残余物样品红外结果分析

两个样品的红外光谱图 (见图 1) 表明,从 Res 1 样品的红外光谱图中可以观察到 1627 cm^{-1} , 1288 cm^{-1} 微弱的吸收谱带,这两个谱带分别为硝基的反对称和对称伸缩振动吸收峰,说明该热分解产物中还存在少量的硝基。而 Res 2 样品中已经没有硝基存在。两样品的其它吸收谱带基本相同。两个样品中 1710 cm^{-1} 处的强峰表明产物中的主要成分之一是六员环内酰胺,而以 3187 cm^{-1} 处吸收峰为中心的吸光谱带说明残余物中含有缔和态的环内酰胺及胺类化合物^[6,7]。

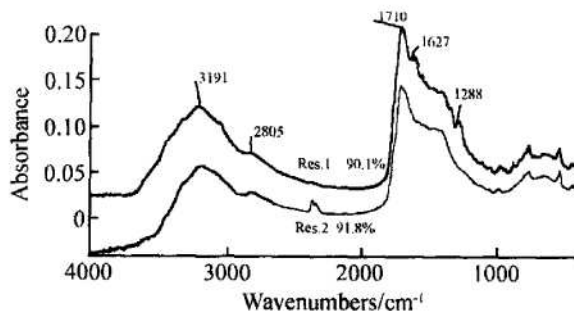


Fig 1 FTIR spectra of Res 1 and Res 2 formed from thermal decomposition of HNW

HNW 二次分解的剩余物 Res 2-300, Res 2-400, Res 2-600 的 FTIR 谱图见图 2。将 Res 2 和 Res 2-300 比较可知, 1714 cm^{-1} 吸收谱带强度稍有减弱, $\text{C}=\text{N}$ 键的 $1635\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 谱带出现。 $1635\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 谱带出现可能有两个原因: (1) Res 2 样品中的六员环内酰胺羰基吸收谱带较强,掩盖了 $\text{C}=\text{N}$ 键的吸收谱带; (2) 在酰胺裂解的过程中同时也产生了 $\text{C}=\text{N}$ 键。

Res 2-400 的 FTIR 表明 1714 cm^{-1} 吸收谱带已成为较弱的肩峰, $\text{C}=\text{N}$ 键的 $1635\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 谱带还依然较强。因此, 1714 cm^{-1} 吸收峰的消失和 3187 cm^{-1} 吸收峰的减弱,说明它所表征的主要为六员环内酰胺羰基在该温度区间已经发生了裂解反应,产生 $\text{HN}-\text{CO}$, 有新的 $\text{C}=\text{N}$ 双键形成。Patil 和 Brill^[2] 从残余物的气相产物红外光谱实验中证实有高浓度的 HNCO , HCN 及其它少量气体产生。

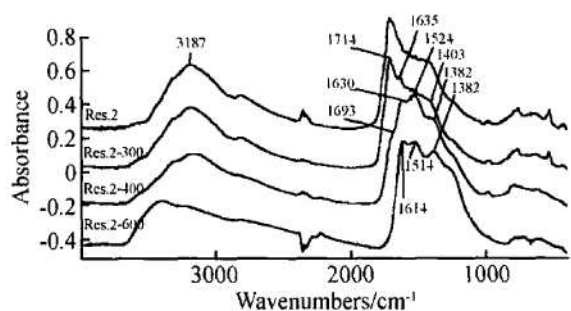
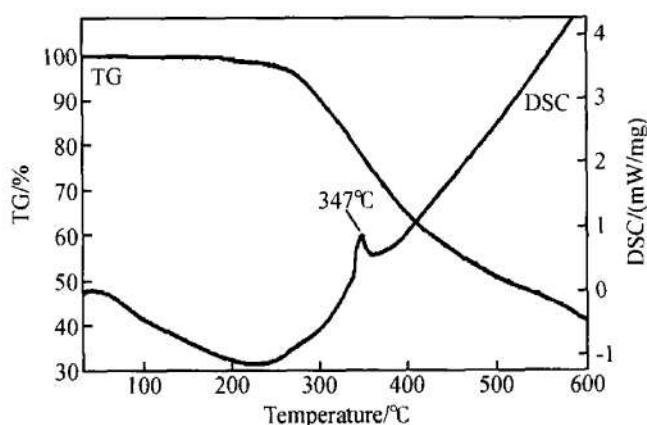
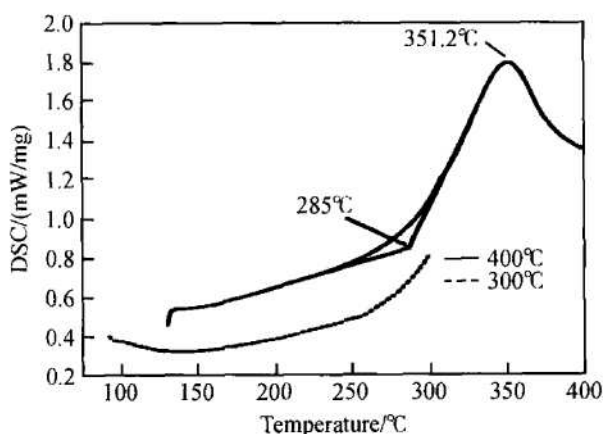


Fig 2 FTIR spectra of Res 2 Res 2-300
Res 2-400 and Res 2-600

3.2 DSC 和 DSC-TG 实验结果

对 Res 2 的 DSC 分析见图 3 由图 3(a) 看出, 该样品温度升高到 300℃ 时, 从约 270℃ 开始 DSC 曲线缓慢升高, 到 300℃ 时曲线较陡, 却还未达到最大, 说明吸热反应已经开始进行。终点温度为 400℃ 时的 DSC 曲线出现的吸热峰峰位为 351℃, 从图 3(b) 加

热至 600℃ 的 TG-DSC 图谱中可以发现, 在 280~400℃ 之间失重最快, 在 347℃ 出现吸热峰, 在达到 400℃ 时, 失重量为 35.5%, 这是残余物的裂解并产生 HNCN, HCN 和少量其它气体的缘故^[2]。从 400~600℃ 的 TG 和 DSC 曲线段可以看出, 与 400℃ 以前相比失重速率减慢, 但失重一直进行。DSC 曲线继续升高同样表明吸热反应继续进行, 却未见明显的吸热峰, 原因可能是在 400~600℃ 加热过程中裂解产生的 HCN 及其它气体速度比较缓慢均匀, 400~600℃ 的 TG 曲线也说明了这一点。由此可见, 产生 HCN 和其它气体的吸热反应尽管一直发生, 但并未产生吸热峰。因此, 综合 FTIR 和 DSC, TG-DSC 的实验结果可以认为: 在 280~400℃ 之间的 DSC 吸热峰可能主要是六员环酰胺羰基的裂解吸热造成的, 裂解产生 HCN 和其它气体的过程对热效应的贡献不是产生 280~400℃ 之间吸热峰的主要原因。



(a) DSC of 300℃ and 400℃ as end temperature respectively (b) DSC-TG of 600℃ as end temperature

Fig 3 Secondary thermal decomposition experiments of Res 2 (10℃/min)

Res 1 的 DSC 曲线见图 4。峰型向下的为放热峰, 是由残存硝基发生的氧化反应产生的。峰型向上的为吸热峰, 主要是六员环酰胺裂解反应的贡献。动力学参数采用 Kissinger 方法进行计算, 即 $\ln(\beta/T_{max}^2) = \ln(RA/E) - (E/R)(1/T_{max})$ 进行计算, 式中 β (K/min) 为升温速率, T_{max} (K) 为放热式吸热峰最大处的绝对温度值, R 为普适气体常数, A (S^{-1}) 为指前因子, E (kJ/mol) 为活化能。该实验结果与 HNW 热分解动力学结果^[8]列于表 1。

表 1 显示 HNW 和残余物 Res 1 的放热分解反应的活化能 E_a 是相同的, 由于 Res 1 是 HNW 在 216℃, 3MPa 下失重 90.1% 之后的剩余物, Res 1 的结构中至多保留有 HNW 的 6 个硝基中的一个硝基,

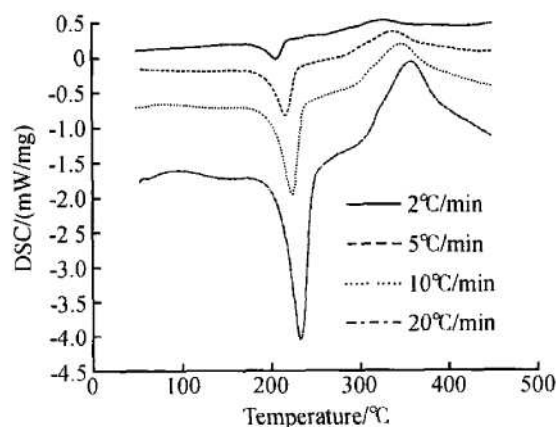


Fig 4 DSC of Res 1 at different heating rate

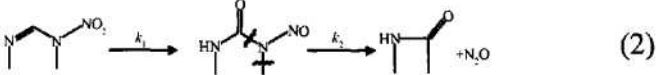
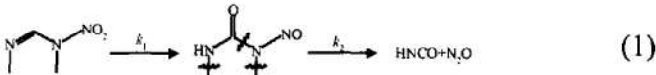
如果把放热反应归因于 NO_2 基的脱除的话, 那么可

Table 1 Experiment results of HN W and Res 1

Sample	Heat effect	Decomposition /℃				K inetic param eters		
		2℃ /m in	5℃ /m in	10℃ /m in	20℃ /m in	E a(kJ/m ol)	LnA /s ⁻¹	R
Res 1	Exothermal	207	217	224	233	175	42.1	0.9991
	Endothermal	328	339	347	358	234	45.1	0.9984
εHN W ^[8]	Exothermal		243	252	260	173	39.4	0.9999

以说,残余物硝基的脱除并不比 HN W 初始脱除 NO₂ 基更难,因此,认定 HN W 脱除硝基的活化能是 173 kJ/mol是有理由的。

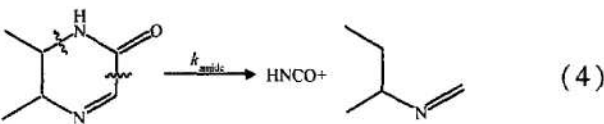
Res 1 样品中的放热反应是热分解残余物中残留的少量硝基的脱除造成的,这些硝基在骨架上的位置如反应式 (1) 左边的结构, HN W 和含有硝基的 HN W 热分解残余物的脱除硝基可以是失去一个 HNCO 和 N₂O 的反应或失去 N₂O 后发生环化反应,反应式如 (1) 或式 (2)



根据表 3 中该反应的动力学参数,可以给出该反应的动力学常数为

$$k_{\text{nitro}} = k_1 k_2 = 1.86 \times 10^{18} \exp(-175000/RT) \quad (3)$$

对图 4 中 Res 1 的吸热峰,如同 Res 2 一样,可以认为它同样主要是六员环酰胺的裂解反应造成的。根据分析:(1) 1714cm⁻¹ 吸收谱带是六员环羰基酰胺产生的;(2) 裂解反应的吸热峰主要来自六员环酰胺裂解吸热的贡献,可以假定酰胺羰基的裂解反应如反应式 (4) 所示进行。



根据表 1 得出的动力学参数,给出反应式 (4) 的化学动力学常数为

$$k_{\text{amide}} = 3.76 \times 10^{19} \exp(-234000/RT) \quad (5)$$

4 结 论

(1) HN W 在 3MPa 216℃ 下分解的剩余物 Res. 1 中残存少量硝基, Res 2 中已没有硝基存在, Res 1 和 Res 2 两个剩余物的其它 FTIR 基本相同;(2) Res 1 在 224℃ (10℃ /m in) 左右的放热峰归因于

残余硝基的脱除,而且 HN W 和残余物中 NO₂ 的脱除具有相同的活化能;(3) Res 1 和 Res 2 在 347℃ 左右的吸热峰归因于六员环酰胺的裂解反应,该反应为吸热反应。

参考文献:

[1] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53 kinetics and mechanism of the molysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87: 145~ 151.

[2] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 59 characterization of the residue of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and Flame*, 1993, 92: 456~ 458.

[3] Lbbecke M A, Pfeil Bohn A, Krause H. Thermal behavior and stability of HN W (CL-20) [A]. *Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT* [C]. Karlsruhe, Germany, 1998.

[4] Nedelko V, Chukanov N V, Raevskii A V, et al Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 25: 255~ 259.

[5] Hammel J, Trubert J F. Study on the condensed phase degradation and combustion of two new energetic charges for low polluting and smokeless propellants HN W and ADN [A]. *33rd International Annual Conference of ICT* [C]. Karlsruhe, Germany, 2002.

[6] 中西香尔,索罗曼 P H. 红外吸收光谱 [M]. 北京: 中国化学会, 1980.

[7] 卢涌泉,邓振华. 实用红外光谱解析 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1989.

[8] Yang Rongjie, An Hongmei, Tan Huimin. Combustion and thermal decomposition of HN W and HTPB /HN W propellants with additives [J]. *Combustion and Flame*, 2003, 135: 463~ 473.

(编辑: 梅 瑛)