

文章编号: 1006-9941(2006)02-0108-03

ϵ -HNIW 在不同溶剂中的晶型稳定性

刘进全, 欧育湘, 孟 征, 王艳飞, 吴相国

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 将 ϵ -HNIW 分别置于水、甲苯、正丁醚、环己烷和正庚烷中, 于 70, 80, 90 °C 或沸点下加热 240 min, 分时试样的 FTIR 表明, ϵ -HNIW 的晶型转变与溶剂偶极矩有关, 在有偶极矩的溶剂(水、甲苯和正丁醚)中加热 240 min 后发生晶型转变, 而在没有偶极矩的溶剂(环己烷和正庚烷)中加热 240 min 后晶型不发生改变。

关键词: 有机化学; ϵ -HNIW; 晶型; 稳定性

中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是目前人们研究较多的一种含能笼形硝胺化合物, 因其分子中六个桥氮原子上所连的六个硝基相对于五员环和六员环的取向不同, 且晶胞内分子数及分子堆积状况不同, 可形成多晶型。对于含能化合物而言, 晶型不同, 化合物的物理性质也会有较大的差异, 甚至可能影响到化学性质。HNIW 在常温常压下存在四种晶型, 即: α -、 β -、 γ -和 ϵ -HNIW^[1-3]。在接近分解温度(203 °C)时, 还发现了 δ -HNIW 晶型^[4], 在高压下, 已证实了存在由 γ -HNIW 单晶转化成的 ξ -HNIW^[5]。在 HNIW 的四种常温常压下的晶型中, 只有 ϵ -HNIW 的密度超过 2.00 g · cm⁻³ (理论晶体密度为 2.04 g · cm⁻³), 最具实际应用价值。 α -、 β -、 γ -和 ϵ -四种晶型之间可以相互转化, 其中 (64 ± 1) °C 为 γ 与 ϵ 型的转化温度, 高于 64 °C 以 γ 晶型稳定, 低于 64 °C 以 ϵ 晶型稳定, 且 α 、 β 、 γ 三种晶型向 ϵ 晶型的转变也多在溶剂存在下进行, 故在溶剂存在下 ϵ -HNIW 的晶型就可能发生转变, 从而影响其应用性能。因此研究 ϵ -HNIW 在溶剂中的晶型稳定性具有十分重要的现实意义。本文对 ϵ -HNIW 在水、甲苯、正丁醚、环己烷和正庚烷等溶剂中的晶型稳定性做了初步的研究。

2 实 验

取 1 g ϵ -HNIW, 分别置于 10 mL 水、甲苯、正丁醚、环己烷和正庚烷中, 在 70, 80, 90 °C 及沸点温度下

加热, 分时(10, 30, 60, 120, 240 min)取样, 以 FTIR 表征所取试样的晶型。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

ϵ -HNIW 在不同溶剂中加热, 分时所取试样的 FTIR 测定结果见表 1。

表 1 ϵ -HNIW 在不同溶剂中的分时试样的 FTIR 结果
Table 1 FTIR spectra of ϵ -HNIW at different moments in different solvents

solvent	dipole moment / 10^{-30} C · m	T /°C	heated time/min				
			10	30	60	120	240
water	6.47	70	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
		80	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ, γ	γ
		90	ϵ	ϵ, γ	γ	γ	γ
toluene	1.23	70	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
		80	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ, γ
		90	ϵ	ϵ	ϵ	γ	γ
<i>n</i> -butyl ether	4.07	70	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
		80	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
		90	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ, γ	γ
cyclohexane	0	70	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
		boil	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
heptane	0	70	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
		80	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
		90	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ
		boil	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ

3.2 分析讨论

实验选用了五种溶剂, 且实验方法相同, 故以 ϵ -HNIW 在 70 °C、80 °C 或 90 °C 水中加热 240 min 的过程中所取分时试样的 FTIR 变化情况来研究 ϵ -HNIW 在溶剂中的晶型变化情况, 其余溶剂中的晶型变化判断依据与水溶剂中的相同。

收稿日期: 2005-10-24; 修回日期: 2005-12-23

基金项目: 本项目为总装预研基金资助项目(12060451867)

作者简介: 刘进全(1977 -), 男, 讲师, 博士, 主要从事高能量密度化合物的合成、工艺与应用研究。e-mail: ljqbit@bit.edu.cn

为供比较文中给出了 ϵ -HNIW 与 γ -HNIW 在红外指纹区的差别^[6](见图1)。

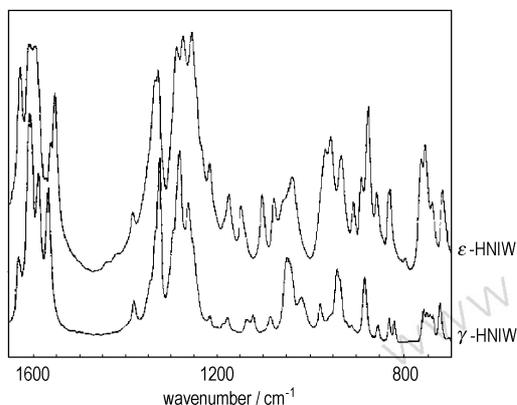


图1 ϵ -HNIW 及 γ -HNIW 的 FTIR 图谱的指纹识别区

Fig. 1 Fingerprint region of FTIR spectra of ϵ -HNIW and γ -HNIW

图2~4给出了 ϵ -HNIW 分别在 70, 80, 90 °C 水中加热 240 min 的过程中所取分时试样的 FTIR 变化情况。图2~4表明,在不同温度水中加热不同时间后的各试样的 FTIR 不一样。由图2可知,于 70 °C 水中加热不同时间的所有试样在 4000 ~ 500 cm^{-1} 区域内的吸收峰与 ϵ -HNIW 原样一致,晶型未变。由图3可知,在 80 °C 水中加热 120 min 试样的 FTIR 的峰形与 ϵ -HNIW 不同,1600 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐由四重峰转变为三重峰,1200 ~ 1050 cm^{-1} 的吸收区域内开始显现四个吸收单峰,740 cm^{-1} 处 ϵ -HNIW 特征吸收四重峰逐渐消失,对比图1中 ϵ -HNIW 与 γ -HNIW 在指纹区的特征吸收,可以确定该试样为 ϵ -HNIW 与 γ -HNIW 的混晶物。80 °C 水中加热 240 min 试样,在 1200 ~ 1050 cm^{-1} 的吸收区域内已出现了 γ -HNIW 的特征吸收,有四个强度相近的吸收单峰,在 740 cm^{-1} 处 ϵ -HNIW 的特征吸收四重峰完全消失,转变为强度较高的三重峰,这表明 80 °C 水中加热 240 min 后的试样晶型转变为 γ 型。在图4中,这种 ϵ 型向 γ 型的晶型转变发生时间更早,在 90 °C 水中加热 30 min 试样的 FTIR 就已经显示为 ϵ -HNIW 与 γ -HNIW 的混晶物,随后各分时试样均显示为 γ -HNIW。将 80 °C 水中加热 60 min, 80 °C 水中加热 120 min 和 80 °C 水中加热 240 min 试样的 FTIR 在指纹区 (1200 ~ 500 cm^{-1}) 内的吸收放大(见图5),从图5可以更为直观地看到这种 ϵ -HNIW 向 γ -HNIW 的转变,740 cm^{-1} 处强度相当的四重吸收峰逐渐消失,逐渐显现出吸收强度相差较大的三重峰,同时在 1050 ~ 1200 cm^{-1} 之间出现了四个强度相近的吸收单峰,为 γ -HNIW 的特征吸收。这说明,

热水会促使 ϵ -HNIW 向 γ -HNIW 转变,且水温越高,这种转变越快。

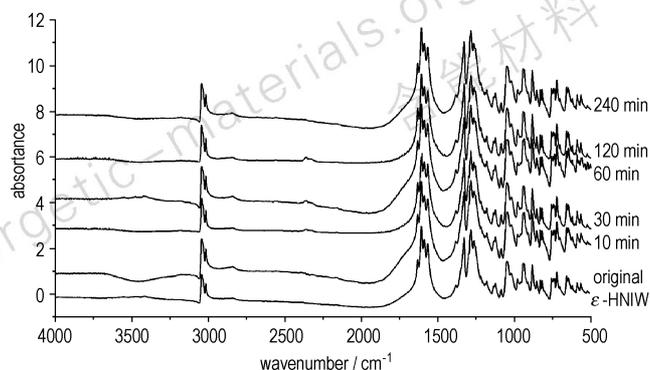


图2 70 °C 水中加热不同时间取样的 FTIR

Fig. 2 FTIR spectra of ϵ -HNIW at different times in water at 70 °C

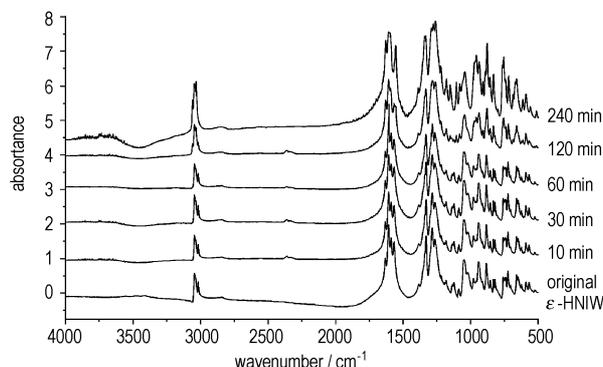


图3 80 °C 水中加热不同时间取样的 FTIR

Fig. 3 FTIR spectra of ϵ -HNIW at different times in water at 80 °C

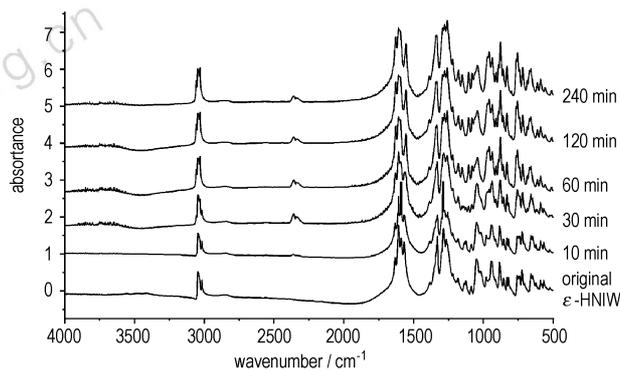


图4 90 °C 水中加热不同时间取样的 FTIR

Fig. 4 FTIR spectra of ϵ -HNIW at different times in water at 90 °C

研究表明, HNIW 四种晶型的热力学稳定性大小为: ϵ -HNIW > 无水 α -HNIW > β -HNIW > γ -HNIW。也就是说, ϵ -晶型是热力学最稳定的晶型,而 γ -晶型是热力学上最不稳定的晶型。

对应表1可知,发生了 $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ 转变的溶剂,都是具

有偶极矩的溶剂。而偶极矩为零的溶剂在实验条件下均不能发生 $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ 的转变。这可能是因为,溶剂在晶型转变过程中的作用是降低或提高转晶的能量,而当没有足够时间来实现热力学平衡时,则系统受溶剂动力学的影响。偶极矩不为零的溶剂降低了 $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ 晶型转变的能垒,在实验条件下有利于 $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ 的转变,并有助于保持 γ -晶型的稳定性,而偶极矩为零的溶剂提高了 $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ 的晶型转变能垒,在实验条件下有助于稳定 ε -晶型。

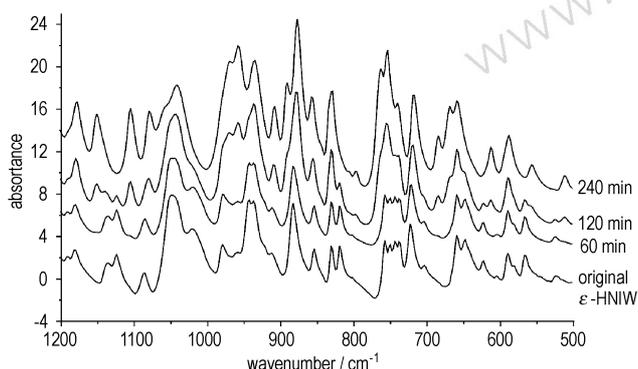


图5 80 °C水中加热不同时间取样的FTIR(1200~500 cm⁻¹)

Fig. 5 FTIR spectra of ε -HNIW at different times in water at 80 °C (1200 ~ 500 cm⁻¹)

4 结论

(1) ε -HNIW 在 70 °C 的水、甲苯、正丁醚、环己烷和正庚烷中加热 240 min, 分时所取试样的 FTIR 均显示为 ε -HNIW, 试样晶型没有发生改变。

(2) ε -HNIW 在 80 °C 的水、甲苯、正丁醚、环己烷或正庚烷中加热 240 min, 分时所取试样的 FTIR 显示, 80 °C 水中加热 120 min 后的试样晶型由 ε 型向 γ 型转变; 80 °C 水中加热 240 min 后的试样晶型为 γ -HNIW;

80 °C 甲苯中加热 240 min, 试样晶型由 ε 型向 γ 型转变; 其余溶剂在 80 °C 加热 240 min 均未能使 ε -HNIW 的晶型发生改变。

(3) ε -HNIW 在 90 °C 的水、甲苯、正丁醚或正庚烷中加热 240 min, 分时所取试样的 FTIR 显示, 90 °C 水中加热 30 min, 90 °C 甲苯中加热 60 min, 90 °C 正丁醚中加热 120 min 后的试样由 ε 型向 γ 型转变。90 °C 正庚烷中加热 240 min 后的试样仍为 ε 型。 ε -HNIW 在沸腾的环己烷或正庚烷中加热 240 min 后的试样晶型没有发生改变, 仍为 ε -HNIW。这表明 ε -HNIW 在热溶剂中的晶型转变与溶剂偶极矩有关, 在有偶极矩的溶剂中加热会发生晶型转变, 而在没有偶极矩的溶剂中加热晶型不发生改变。

参考文献:

- [1] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的四种晶型结构[J]. 火炸药学报, 1998, 21(4): 41-44.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal structure of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(4): 41-44.
- [2] Foltz F M, Coon C L, Gacia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of HNIW (Part I)[J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 1994, 19(1): 19-25.
- [3] Holtz E V, Ornellas D, Frances M, et al. The solubility of ε -CL-20 in selected materials[J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 206-212.
- [4] Foltz F M, Coon C L, Gacia F, et al. The thermal stability of the polymorphs of HNIW (Part II)[J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 133-144.
- [5] Russell T P, Miller P J, Picmarini G J, et al. High pressure phase transition in ε -HNIW[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96: 5509-5512.
- [6] 赵信歧. 六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶型的 Fourier 变换红外光谱[J]. 兵工学报, 1995, (4): 21-22.
ZHAO Xin-qi. FTIR spectra for the α -, β -, γ - and ε -polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Acta Armamentarii*, 1995, (4): 21-22.

Polymorph Stability of ε -HNIW in Different Solvents

LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, MENG Zheng, WANG Yan-fei, WU Xiang-guo

(College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: ε -HNIW was heated at 70 °C, 80 °C, 90 °C or boiling points in five solvents (water, toluene, *n*-butyl ether, cyclohexane and heptane) for 240 min, respectively. The FTIR spectra of specimens sampling at different times indicate that polymorph transformation of ε -HNIW is related to dipole moment of solvents. When ε -HNIW was heated at the above temperatures for 240 min in solvents with dipole moments (water, toluene and *n*-butyl ether), the polymorph transformation took place, while in those with zero dipole moment (cyclohexane and heptane) under the same conditions, no polymorph transformation occurred.

Key words: organic chemistry; ε -HNIW; polymorph; stability