

文章编号: 1006-9941(2005)05-0385-03

TEX 的热分解特性研究

左玉芬, 常 昆, 陈 捷, 程克梅, 王新锋, 房永曦

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用原位红外光谱研究了 TEX 在程序升温过程中的热行为。探讨了 TEX 的热分解机理, 发现 TEX 热分解的第一步是脱硝, 释出的气体产物主要有: NO_2 、 N_2O 、 HCN 、 NO 、 CO 及含有醛基的产物。

关键词: 物理化学; 原位红外光谱; TEX; 热分解机理

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

1 引 言

TEX(4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环[5.5.0.0.^{5,9}0^{3,11}]十二烷)是一种笼形炸药,具有很大的密度($1.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和较高的能量^[1-3]。左玉芬^[4]等人曾利用真空安定性(VST)、布氏压力法、差示扫描量热法(DSC)及 5 秒爆发点等方法对其热安定性、感度及其与 HMX、RDX 的相容性进行了研究,发现 TEX 的感度很低,与 HMX、RDX 之间具有很好的相容性,可作为高爆轰性能炸药,亦可作为含能成分或氧化剂应用于含能材料。

为了更深入的研究 TEX 在升温过程中凝聚相结构的变化和气相产物的生成,研究其凝聚相结构以及气相组分生成与温度之间的关系,探索其热分解机理^[5-7]。本研究采用原位红外光谱法对其分解过程进行了实时监测,探讨了 TEX 的分解机理。

2 实验部分

2.1 样 品

TEX(纯度 98.3%, 平均粒径 $53.17 \mu\text{m}$), 自制。

2.2 实验仪器及条件

检测凝聚相结构变化的实验条件为: KBr 压片, 升热速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 红外光谱采集速率 $20 \text{ 张} \cdot \text{min}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 检测器 DTGS。实时跟踪仪为红外光谱仪, NEXUS870。

检测气相组分变化的实验条件为: 试样量约 $1 \sim 2 \text{ mg}$, 平铺于热裂解探头的热丝上, 红外光在样品上方 $3 \sim 5 \text{ mm}$ 处通过, 探头升温与红外快速采集程序同时

启动, 红外光谱分辨率 8 cm^{-1} , 光谱采集速率 $5 \text{ 张} \cdot \text{s}^{-1}$, 检测器为 MCT-A 型(液氮致冷)。实时跟踪仪为 Nicolet 60 SXR FTIR 仪。

3 结果与讨论

3.1 TEX 凝聚相随温度的变化

为了研究 TEX 在升温过程中凝聚相的变化, 首先要确定在常温下 TEX 中各官能团在红外光谱上的特征吸收。图 1 即为 TEX 在常温下未分解时的红外光谱图, 图中 $1592, 1285 \text{ cm}^{-1}$ 分别是 N— NO_2 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰, 1251 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动峰, $1132, 902 \text{ cm}^{-1}$ 为含 O 的五元环的环形振动峰, $769, 653 \text{ cm}^{-1}$ 为含 N 的六元环的环形振动峰。

图 1 TEX 在常温下的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of TEX at room temperature

由于热裂解原位红外在检测凝聚相受热分解过程变化时, 是以特征官能团的红外吸收强度随温度变化的强弱来表征的, 因此为了研究 TEX 凝聚相的变化, 本研究以 TEX 特征官能团— NO_2 、C—N、含 O 五元环以及含 N 六元环振动的红外吸收强度随温度变化的强弱来表征热状态条件下 TEX 微区分子骨架变化。所得结果如图 2 所示。

收稿日期: 2006-01-17; 修回日期: 2006-03-22

作者简介: 左玉芬(1965-), 副研, 主要从事炸药与相关物的热安定性和相容性研究。

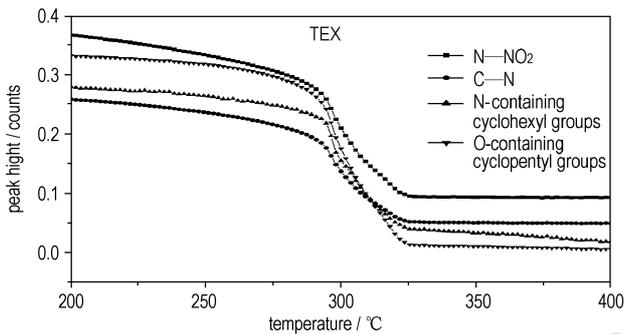


图2 TEX 特征官能团红外吸收强度随温度的变化

Fig.2 The changes of IR absorption intensities of characteristic groups for condense TEX with temperatures

从图2可见, N—NO₂、C—N、含N六元环、含O五元环特征官能团红外吸收强度均从200℃开始降低, 其中N—NO₂的红外吸收强度降低速率大于其它官能团, 到280℃时, 4种官能团的红外吸收强度降低速率都明显增大, 随温度升高迅速降低, 说明TEX的热分解以N—NO₂断裂为主要断键方式, 它的断裂再导致TEX多环体系的解体, 图中C—N、含N六元环、含O五元环特征红外吸收强度紧接着降低可以佐证。

图3为TEX在不同温度下热分解凝聚相产物的红外光谱图。从图3可见, 随着温度的升高, TEX的特征吸收峰逐渐减弱, 表明相应基团的键开始断裂。

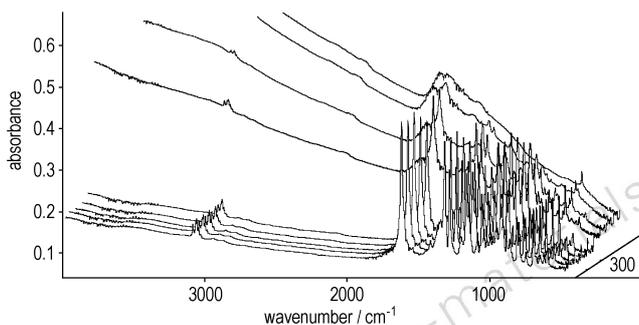


图3 TEX 在不同温度下热分解凝聚相产物的红外光谱图

Fig.3 The FTIR spectra of the condensed phase products at different temperatures during the thermal decomposition process of TEX

3.2 TEX 的气体产物

从以上对TEX凝聚相的研究知道, 升温过程中TEX会发生N—NO₂键和C—N键的断裂。伴随着N—NO₂键和C—N键的断裂, TEX会产生多种小分子气体, 升温中TEX所释放的气体如图4~图6所示。

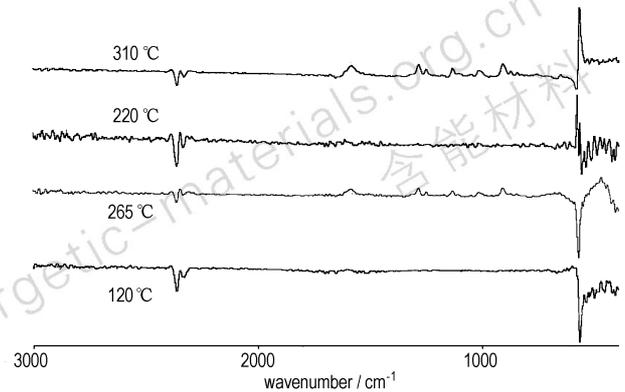


图4 原始粒径TEX在不同温度下的TEX(g)及气态产物的原位红外谱图(升温速率50℃·s⁻¹)

Fig.4 In-situ IR spectra of TEX(g) and the gas products at different temperatures during the decomposition process of untreated TEX at a heating rate of 50℃·s⁻¹

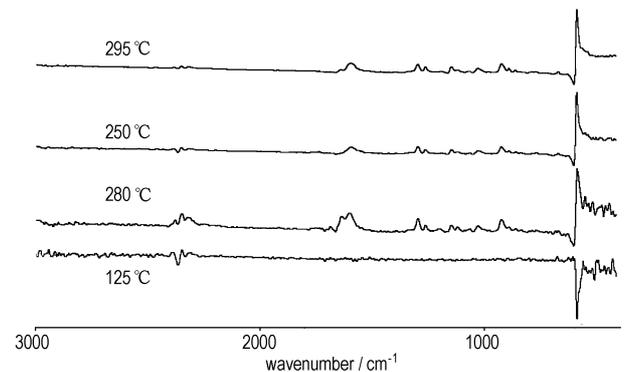


图5 研磨后TEX在不同温度下的TEX(g)及气态产物的原位红外谱图(升温速率50℃·s⁻¹)

Fig.5 In-situ IR spectra of TEX(g) and the gas products at different temperatures during the decomposition process of grinded TEX at a heating rate of 50℃·s⁻¹

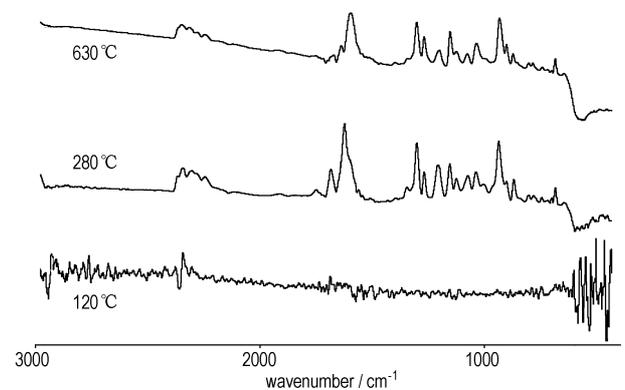


图6 研磨后TEX在不同温度下的TEX(g)及气态产物的原位红外谱图(升温速率700℃·s⁻¹)

Fig.6 In-situ IR spectra of TEX(g) and the gas products at different temperatures during the decomposition process of grinded TEX at a heating rate of 700℃·s⁻¹

图4为原始粒径的TEX原位红外谱图。从图中可以看出:TEX在整个受热过程未见明显的气体分解产物,在265~310℃温度段仅有TEX的升华产物,经分析为TEX的N—NO₂的伸缩振动峰,但遇冷后又冷凝为粉尘。

图5为升温速率50℃·s⁻¹,经过研磨细化后的TEX原位红外谱图。从图中可以看出:在250℃时就出现气体TEX的红外特征峰,对应的峰位为:1616,1288,1255,1144,916 cm⁻¹,但之后又凝聚为TEX粉尘,对应的峰位为:1588,1134,894 cm⁻¹等,随着温度的升高,出现NO₂(1620 cm⁻¹)、HNCO(2256 cm⁻¹)、CO₂、CO及含有醛基(—C=O)(1764,1746,1712 cm⁻¹)、C=O基(1693,1687,1664 cm⁻¹)的气体产物。

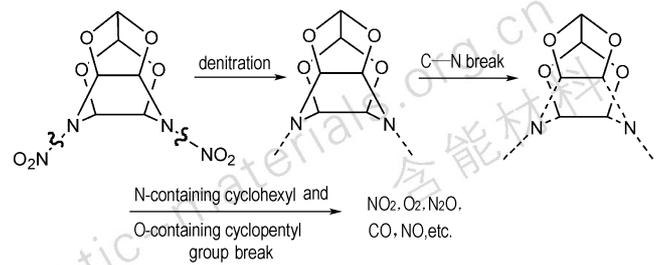
图6为升温速率为700℃·s⁻¹时研磨细化后TEX的原位红外谱图。可以发现在280~490℃温度段已有NO₂、HNCO(异氰酸)、CO₂、N₂O、NO、CO及含有C=O的气体产物释出;在630℃时除产生CO₂、HNCO、N₂O、CO、NO、HCN及含醛基、C=O基团气体产物外,还产生了大量气化TEX,气化TEX之后又冷凝为TEX粉尘。

3.2 TEX 可能的热分解机理

通过对TEX分解中凝聚相、气相产物的分析,发现随着温度的升高,TEX的—NO₂键的红外吸收强度首先降低,最先检测出的气相产物为NO₂,说明TEX发生热分解的第一步是脱硝,脱硝引起TEX的笼状结构破裂,随之C—N键断裂,这时含N六元环、含O五元环暂时还未解体,但随着温度的升高,残余的含N六元环、含O五元环解体,释放出NO₂、CO₂、N₂O、CO、NO、HCN、HCHO以及HNCO等气体产物(见Scheme 1)。

4 结 论

TEX热分解的第一步是脱硝,释出的气体产物主要有:NO₂、N₂O、HCN、NO、CO及含有醛基的产物。



Scheme 1

参考文献:

- [1] 陈福波,段宝如,于永忠.兵器工业部第二一四研究所研究报告汇编(1978-1980)[Z],1983.29.
- [2] 李战雄,欧育相,陈博仁.由不同取代哌嗪合成TEX[J].含能材料,2001,9(3):104-106.
LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis of TEX from six kinds of different substituted piperazine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2001, 9(3): 104-106.
- [3] Ramakrishnan V T, Vedachalam M, Boyer J H. 4,10-Dinitro-2,6,8,20-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]dodecane[J]. Heterocycles, 1990, 30(3): 478-480.
- [4] 左玉芬,徐蓉,常昆,等. HMX、RDX对TEX的热性能影响[J].含能材料,2005,13(2):110-112.
ZUO Yu-fen, XU Rong, CHANG Kun, et al. Influence of RDX and HMX on the thermal stability of TEX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2005, 13(2): 110-112.
- [5] 朱新远,方亚鹏,李勇进.原位傅立叶变换红外光谱跟踪等规聚丙烯在升温过程中的构相变化[J].高等学校化学学报,2001,22(2):1425.
ZHU Xin-yuan, FANG Ya-peng, LI Yong-jin. Conformation changes of isotactic polypropylene in the process of temperature-rising traced by situ, FTIR[J]. Chinese Chemical Journal of university, 2001, 22(2): 1425.
- [6] 刘学勇,王蓓,姜艳,等.升温速率对HMX炸药凝聚相热分解过程的影响研究[J].含能材料(增刊),2005:23-26.
LIU Xue-yong, WANG Lin, JIANG Yan, et al. Effect of heating rate on thermal decomposition of HMX in condensed state[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao) (supplement), 2005: 23-26.

Characteristics of Thermal Decomposition of TEX

ZUO Yu-fen, CHANG Kun, CHEN Jie, CHENG Ke-mei, WANG Xin-feng, FANG Yong-xi

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang, 621900, China)

Abstract: In-situ FTIR was employed to study the characteristics of thermal decomposition of TEX in the process of temperature programming. The thermal decomposition mechanism was deduced. The first step of TEX thermal decomposition was denitration, and the evolved gases were mainly NO₂, N₂O, HCN, NO, CO and aldehyde group-containing products.

Key words: physical chemistry; in-situ FTIR; TEX; thermal decomposition mechanism