

文章编号:1006-9941(2005)02-0084-06

HNIW 热分解的原位红外光谱研究

肖和森¹, 杨荣杰¹, 潘清²

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安, 710065)

摘要: 采用原位红外光谱法研究了 ϵ -HNIW 的热分解过程, 获得了从室温至 450 °C 的凝聚相反应物及产物的 FTIR 谱。指认了凝聚相产物的吸收谱带。差谱分析表明: 从转晶至 150 °C, ϵ -HNIW 六元环上的硝基发生均裂引起一系列的裂解反应而产生 α, β -不饱和醛和 α, β -不饱和亚硝基; 155 °C 以后, 五元环上的硝基发生均裂而生成五元环内酰胺; 温度大于 165 °C 以后, 更多通道的裂解和自氧化反应开始发生; 190 °C 以上除了发生自氧化反应外, 分解产物分子间的氧化反应是主要反应。可能产生二氧咪唑环、吡嗪二酮、尿氨酸、铵盐及四元环、五元环和六元环内酰胺结构的产物。高于 300 °C 后出现的碳二亚胺可能由胺类化合物反应而生, 在 400 °C 以后, 残留物中主要成分可能由噻吩胺及其聚合物如噻吩等组成。

关键词: 物理化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 原位 FT-IR; 热分解; 炸药

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)是一种具有笼状结构的高能量物质, 被认为是当今最具威力的单质炸药。在高能炸药和固体推进剂中有重大的应用价值, 研究者希望探求 HNIW 的热分解化学反应机理, 并建立动力学模型, 以期促进 HNIW 在固体推进剂中的应用。

关于 HNIW 的分解反应已经做了大量有意义的工作。它的光分解反应不可能只存在产生 NO₂ 和 NO 的单一反应通道, 协同的三个键的断裂不是主要的反应通道^[1]。在硝胺(如黑索今、奥克托今、HNIW 等)的分解反应中的引发机理是 N—NO₂ 均裂^[2]。Patil and Brill^[3,4]研究了 HNIW 的热分解并提出它的初始分解机理。HNIW 的热分解不仅取决于它的分子结构, 而且取决于其晶体的性质^[5]。Lobbecke 等人^[6]提出了 HNIW 可能的热分解反应通道并给出了动力学方程。根据 Korsounskii 等人^[7]的结果, 200 °C 下 HNIW 的热分解导致六个硝基中五个硝基的失去, 在残留物中仍然保留一个。HNIW 高度分解的黑色残留物已不具有任何 HNIW 的特征, 其结构由 —C≡N、—C=NH、≡C—N、>C=O、>C=C<、—C≡C—和 —N=C=O 等基团组成^[8]。 α -HNIW 的单晶 ESR 光谱研究^[9]表明: 80 K 存在三对自由基对, 硝基自由基对

的一种可能要求是由两个碳隔离的硝胺基团构成, 在 O₂N—N—C—N—NO₂ 的亚单元结构中协同的或逐步的三个键断裂可能产生这种自由基对并在三环的副产物中留下两个亚胺基团: O₂N·N=C, C=N·NO₂。Porollo 等^[10]用 CASB 程序对 HNIW 热分解的假设进行计算, 给出了初始裂解产物的可能结构以及导致这些产物的某些初始反应。本文采用原位红外光谱仪对凝聚相 HNIW 的热分解进行检测, 通过不同温度下红外光谱图的比较和不同温度的红外光谱图差谱分析, 给出 HNIW 在热分解反应中的产物和裂解反应过程。

2 实验

实验在火炸药燃烧国防科技重点实验室进行, 采用 Nicolet 60 SXR 型原位红外光谱仪对 ϵ -HNIW 热分解产物进行实时跟踪的检测, 凝聚相变温池由厦门大学制作。固相红外光谱的实验条件: 先将研细的 KBr 粉末 150 mg 在 15 MPa 下压片, 然后将研细的约 1 mg 的 HNIW 均匀地平铺在 KBr 片上, 再次在 10 MPa 下压片, 取出后进行测试。固体原位池升温速率为 15 °C·min⁻¹, 温度范围在 20~450 °C, 红外光谱分辨率为 4 cm⁻¹, 光谱采集速率为 17.8 file·min⁻¹, 16 scans·file⁻¹, 检测器类型为 DTGS 型。

3 结果与讨论

图 1 为 HNIW 以 15 °C·min⁻¹ 从室温升温至 443 °C 的部分红外光谱图。在热分解过程中 HNIW 硝

收稿日期: 2004-08-02; 修回日期: 2005-1-31

基金项目: 教育部优秀青年教师基金项目

作者简介: 肖和森(1963-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为含能材料。

基的反对称伸缩振动(1640 ~ 1525 cm^{-1})、对称伸缩振动(1350 ~ 1240 cm^{-1})和 C—H 键振动(3040 cm^{-1})及其他吸收峰减弱, 1800 ~ 1670 cm^{-1} 处和 3400 ~ 2900 cm^{-1} 处吸收峰增大到一定程度后慢慢减弱, 在达到 433 $^{\circ}\text{C}$ 以后几乎消失。在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 2141 cm^{-1} 吸收峰逐渐增强。在 112.2 ~ 122 $^{\circ}\text{C}$ 范围内 ε -HNIW 转变为 γ -HNIW 晶型, 图 1 中 110.5 $^{\circ}\text{C}$ 与 124 $^{\circ}\text{C}$ 谱图指纹区(1200 ~ 700 cm^{-1})特征表明, 前者为 ε 晶型, 后者为 γ 晶型。

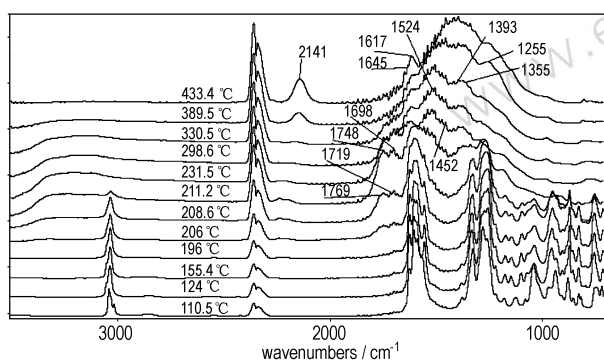


图 1 HNIW 以 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 从室温升温至 450 $^{\circ}\text{C}$ 的部分红外光谱图

Fig. 1 In-situ FTIR spectra of HNIW from the room temperature to 450 $^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of 15 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

3.1 HNIW 在 196 $^{\circ}\text{C}$ 以前的热分解反应

3.1.1 155.4 $^{\circ}\text{C}$ 以前的热分解反应

图 2 为 112.2 ~ 157.1 $^{\circ}\text{C}$ 范围内不同温度之间的红外光谱差减谱图(差谱图中注明了减者与被减者谱图的温度)。差减后谱图中吸收峰向上的为正峰、向下的为负峰。从该谱图中可以明显地观察到 1683, 1650, 2805, 1492, 2360, 2241 cm^{-1} 处向上的吸收峰。2360 cm^{-1} 为 CO_2 , 2241 cm^{-1} 处较弱的吸收峰是 N_2O 产生的。2805 cm^{-1} 处吸收峰可能是醛基的 C—H 伸缩振动产生的, 1685 cm^{-1} 吸收峰可能是 α, β -不饱和醛的羰基振动吸收峰^[11,12]。1492 cm^{-1} 处吸收峰可能为 α, β -不饱和亚硝基(即 $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}=\text{O}$)^[11,12] 产生的。

图 2 中转晶结束时减去转晶开始时的 120.7 -

112.2 $^{\circ}\text{C}$ 差谱图表明: HNIW 在 112.2 $^{\circ}\text{C}$ 开始转晶时便开始出现 1683, 2806, 1492 cm^{-1} 处的吸收峰, 根据这些现象可以证实热分解在转晶时便已开始, 转晶结束后(121.3 $^{\circ}\text{C}$)至 157 $^{\circ}\text{C}$ 的各温度间差谱图表明, 这种热分解方式一直进行着。量子化学计算^[13] 给出了 HNIW 的 N—N 相对键级: N(4)— NO_2 (六元环): 0.81; N(6)— NO_2 (五元环): 0.82; N(2)— NO_2 (五元环): 0.85。显然, 硝基与六元环上相连的 N—N 键比与五元环相连的 N—N 键弱。

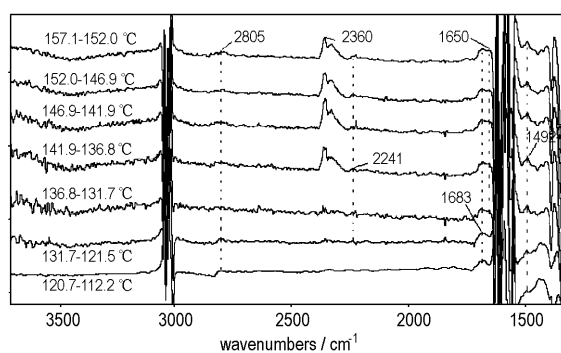
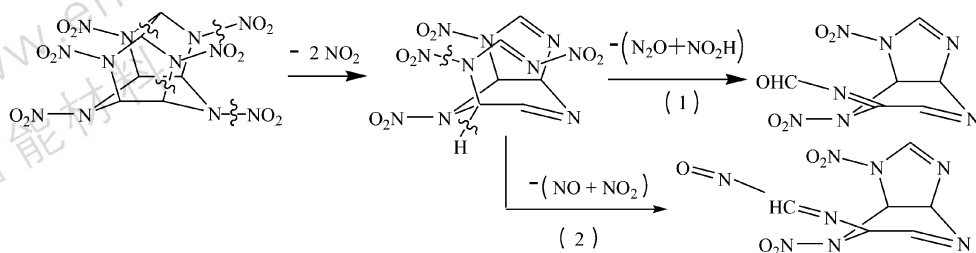


图 2 HNIW 在 112.2 ~ 157.1 $^{\circ}\text{C}$ 范围内各温度间的 FTIR 差减谱图(差减因子: 0.94 ~ 1.00)

Fig. 2 Subtraction FTIR spectra of HNIW in the range of 112.2 ~ 157.1 $^{\circ}\text{C}$ (subtraction factors: 0.94 ~ 1.00)

根据这些现象, 可以判断在此阶段 HNIW 进行热分解可能如 Scheme 1 所示的机理进行。

Scheme 1 表示, 六元环上的硝基首先断裂后, 骨架结构上键的进一步碎裂可能发生在类似于 Robert 和 Doyle^[14] 提出的 $[m/z 392]^+$ 离子裂解过程, 在六元环氮自由基的诱导下造成 N(2)—C(3) 断裂, 同样的原因, 造成 C(1)—C(7) 和 N(6)— NO_2 或 N(8)— NO_2 的断裂, 然后, 可能发生两个竞争反应: 最终形成 α, β -不饱和醛的反应(1)和形成 α, β -不饱和亚硝基($-\text{N}=\text{C}-\text{N}=\text{O}$)的反应(2)。HNIW 脱去六元环上的硝基的反应从晶型转变时开始到 154 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内是主要的裂解方式。这可能是引发裂解反应发生的主要裂解途径之一。



Scheme 1

3.1.2 155.4 ~ 196 °C 范围内的热分解反应

图3为155.4 ~ 196 °C范围内不同温度之间的红外光谱差减谱图,由图3中165.5 - 155.4 °C红外差减谱图可见,除了图2观察到的吸收谱带以外,出现了1747 cm^{-1} 处吸收峰。随着温度的升高,出现了1700 cm^{-1} 处的吸收峰,而且1747 cm^{-1} 处吸收峰增加速率较快,最高值位移到了1751 cm^{-1} 处。为了对反应过程进行深入探讨,有必要对这些吸收谱带进行指认。

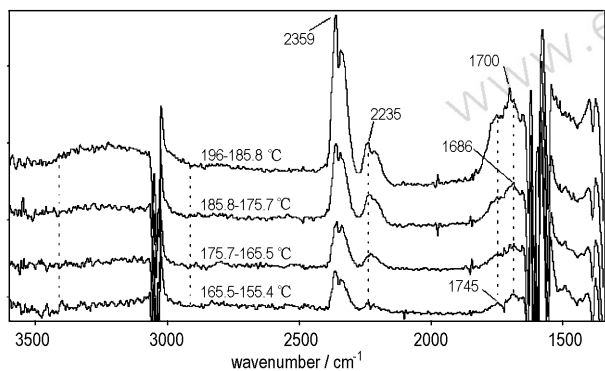


图3 HNIW在155.4 ~ 196 °C范围内的FTIR差减谱图 (差减因子: 0.94 ~ 1.00)

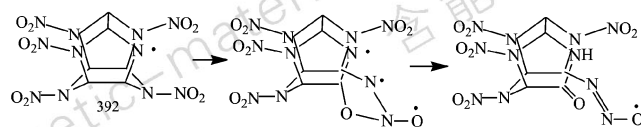
Fig. 3 Subtraction FTIR spectra of HNIW in the range of 155.4 ~ 196 °C (subtraction factor: 0.94 ~ 1.00)

1747 cm^{-1} 和1700 cm^{-1} 处的吸收峰显然表示反应过程至少出现两种不同结构的羰基。根据Basiuk等人^[15,16]对六甲基六氢咪唑并吡嗪二酮各吸收峰的指认,1750 cm^{-1} 吸收峰可能为五元环内酰胺羰基峰,1700 cm^{-1} 吸收峰可能为六元环内酰胺羰基峰。虽然正常的六元环和五元环酰胺羰基峰^[11]分别为1640 cm^{-1} 和1700 cm^{-1} ,但考虑到HNIW结构中的六元环和五元环可能存在并环、并多环和交联的网状结构。因此,其结构可能是扭曲的,而且存在张力,羰基吸收峰必然向高波数方向移动。

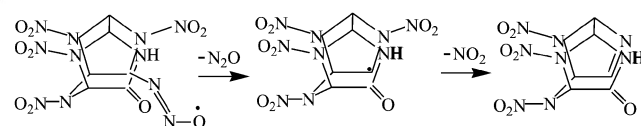
基于上述分析,图3中165.5 - 155.4 °C的差谱中1745 cm^{-1} 吸收峰可能归属于五元环羰基,五元环上羰基的产生说明存在裂解和自氧化的过程,其产生过程可能如Patil和Brill^[4]提出的机理(见Scheme 2)以及可能进一步发生的反应(见Scheme 3)。这可能是HNIW缓慢的自氧化反应又一种方式。

在图3的高于165.5 °C的三个差谱图中,随温度的升高,出现了1700 ~ 1720 cm^{-1} 的肩峰吸收,并且各峰发生重叠,在196 - 185.8 °C的谱图中,1700 cm^{-1} 处的吸收峰成为主峰,1745 cm^{-1} 处吸收谱带的最大值位

移到了1751 cm^{-1} 处,这些现象表明,热分解反应已经变得复杂起来,发生更多通道的裂解和自氧化反应。同时也可能伴随着分子间的氧化反应而生成羰基,196 - 185.8 °C的谱图中3400 ~ 3100 cm^{-1} 处的吸收谱带可能主要由酰胺的N-H的振动产生。



Scheme 2



Scheme 3

3.2 HNIW在196 ~ 216.2 °C范围内的热分解反应

图4中各差谱的差减因子分别为: 201 - 196 °C: 0.9443; 206.1 - 201 °C: 0.7963; 208.6 - 206.1 °C: 0.8283; 其他三个差谱图为: 0.99 ~ 1.00。

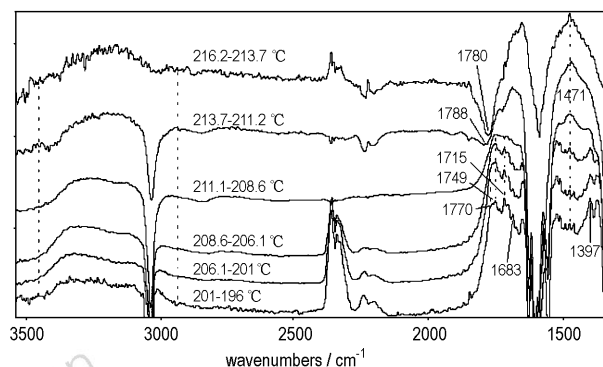


图4 HNIW在196 ~ 216.2 °C范围内的FTIR差减谱图
Fig. 4 Subtraction FTIR spectra of HNIW in the range of 196 ~ 216.2 °C

在图4的201 - 196 °C、206.1 - 201 °C、208.6 - 206.1 °C的差谱图中,1780 ~ 1670 cm^{-1} 范围内的谱带都得到较大的增强,这些谱带可能是许多不同结构的羰基共同的贡献,对这些吸收峰作出准确的指认是困难的,在1760 ~ 1740 cm^{-1} 吸收肩峰可能主要以不同结构的五元环上的羰基产生的居多,除了发生自氧化反应(如Scheme 1、Scheme 2),可能更多的五元环酰胺羰基来源于分子间的氧化反应。1780 ~ 1760 cm^{-1} 间的吸收谱带可能主要归属于四元环酰胺(四元环酰胺羰基产生1780 cm^{-1} 吸收谱带^[12])和二氧咪唑环、吡嗪二酮等二羰基结构的氧化产物(单键顺式结构的—CO—

CO—: 五元环的在 1775 和 1760 cm^{-1} , 六元环的在 1760 和 1730 cm^{-1} [12]。在 1780 cm^{-1} 处的差减负峰 (见图 4 中 $216.1\text{--}213.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的差减谱带) 说明以四元环酰胺为主的这类物质又发生裂解。在 $1720\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 处的差减正峰也可能含有六元环的单羰基振动的贡献和尿氰酸羰基的贡献, 尿氰酸可能来源于均三嗪被氧化。

3.3 HNIW 热分解残余物 ($216\text{--}443\text{ }^{\circ}\text{C}$) 反应

3.3.1 HNIW 热分解残余物部分红外吸收峰的指认

1645 cm^{-1} 处以中等强度的肩峰出现 (见图 1), 在达到 $433\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后依然存在一定的强度, 该峰可能为 $\text{C}=\text{N}$ 和环的振动 [11]。 $1622\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$ 间的吸收峰可能由环振动、 $\text{C}=\text{N}$ 振动、 δNH_2 振动吸收峰重叠形成, 从谱图上看, 随温度的升高高波数部分逐步减弱。当温度升到 $433\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{C}=\text{N}$ 振动 (1616 cm^{-1} 处的吸收) 成为主要组分之一。 1545 cm^{-1} 处的峰吸收峰随着硝基的失去而快速增大, 在硝基大部分消失以后, 该峰依然缓慢增加, 随羰基的减弱而减弱, 该峰可能为酰胺的 δNH 振动。

$1452\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ 肩峰谱带可能为环振动吸收峰。即为嘌呤 [17,18]、腺嘌呤等并环化合物及嘧啶、吡嗪、三嗪环化合物 [11], 除此以外, 还可能存在着三聚氰胺 (melamine)、尿氰酸 (cyanuric acid) [19] 以及它的聚合物等。

$1394\text{--}1370$ 和 1254 cm^{-1} 谱带: $1360\text{--}1396\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带可能是多种 $\text{C}-\text{N}$ 键的振动吸收峰 (如: $\text{Ar}-\text{NH}-\text{R}$, 和 $\text{Ar}-\text{N}-\text{R}_2$, R 可以为芳香基团或碳原子) [20,12]。 1254 cm^{-1} 处的谱带可能由胺的缩聚物 [20] 或芳香氮杂环仲胺 [11] 的 $\text{C}-\text{N}$ 键伸缩振动产生的。残余物中各红外吸收谱带的指认归纳于表 1。

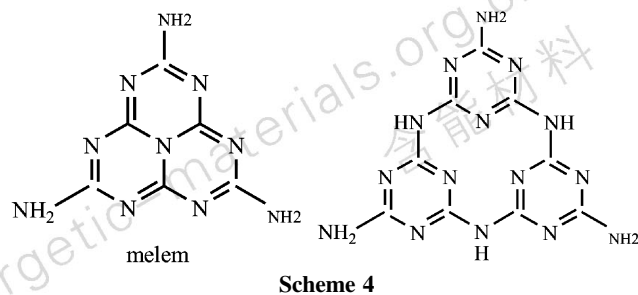
表 1 HNIW 热分解残余物的部分红外吸收峰的归属

Table 1 Assignments of IR absorption peaks of residue from decomposition of HNIW

vibr. freq./ cm^{-1}	vibr. type	references
1645	$\nu\text{C}=\text{N}$	11
1622~1612	$\nu\text{C}=\text{N}$, ν_{ring} , δNH_2	4, 24, 11
1543~1514	δNH , ν_{ring}	11, 23
1452~1500	ν_{ring}	11, 17, 18
1370~1394	$\nu\text{C}-\text{N}$, δNH	11, 12, 20
1267~1240	$\nu\text{C}-\text{N}$	11, 21

从 $392\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始, 1399 cm^{-1} 处的吸收峰相对增强, $1370\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ 范围内的肩峰吸收减弱, 意味着 $\text{Ar}-\text{NH}-\text{R}$, 和 $\text{Ar}_2-\text{N}-\text{R}$ 和 Ar_3-N 的 $\text{C}-\text{N}$ 键的相对浓

度增加和 R_2-NH 的 $\text{C}-\text{N}$ 键的相对浓度的减小, 由此推断在残余物中可能存在 Scheme 4 的结构产物 [21]。



从图 1 中还可以发现, $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收谱带已经很弱, $433\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后几乎消失, 说明残留物中已只有极少量的 $\text{N}-\text{H}$ 键, 密勒胺 (melem) 进一步缩聚生成嘧啶 (melon) 等。

3.3.2 HNIW 热分解残余物加热过程中发生的反应

从图 5 中 $216.2\text{--}213.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的差谱图可以看出, 在残留物中还存在着一定量的硝基, $1602, 1583, 1277\text{ cm}^{-1}$ 处的差减负峰表明硝基一直参与裂解反应, 直到 $266.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才基本反应完全。

在图 5 的 $216.2\text{--}213.7$ 至 $236.5\text{--}226.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的差谱图中出现 $1779, 1767\text{ cm}^{-1}$ 处的差减负峰, 1779 cm^{-1} 该负峰可能归属于四元环酰胺羰基和二羰基结构的振动。 1779 cm^{-1} 和 1768 cm^{-1} 处的差减负峰随温度升高向低波数移动, 表明张力较大的四元环酰胺羰基和二羰基结构的优先裂解, 图 5 中 $216.2\text{--}213.7, 226.4\text{--}216.2, 236.5\text{--}226.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的差谱图在 $3200\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ 处出现差减正峰, 该峰为缔和态 $\text{N}-\text{H}$ 键和铵盐的 $\text{N}-\text{H}$ 振动吸收峰 [11], 说明这类物质在不断产生。而高于 $346\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后的差谱图中 $3200\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ 处的差减正峰已不明显。

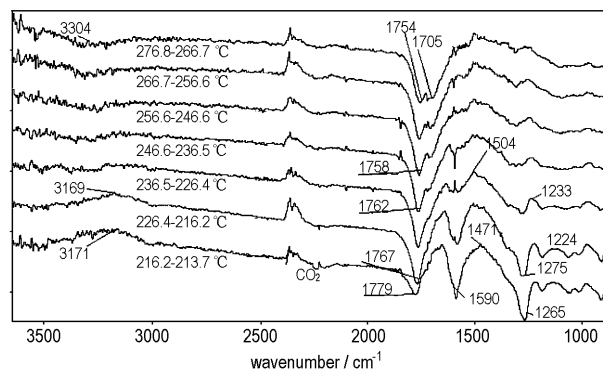
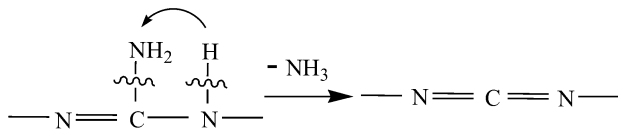


图 5 HNIW 在 $276.8\text{--}213.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的 FTIR 差减谱图 (差减因子: $0.99\text{--}1.00$)

Fig. 5 Subtraction FTIR spectra of HNIW in the range of $276.8\text{--}213.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (subtraction factor: $0.99\text{--}1.00$)

在图5的246.6–236.5 °C至276.8–266.7 °C的谱图中,1762~1754 cm^{-1} 处的差减负峰表明主要成分可能为不同结构的五元环酰胺发生裂解。微弱的2273 cm^{-1} 处的差减正峰表明裂解过程可能产生—NCO。在246.6~276.8 °C的温度区间内可发现微弱的CO(2177 cm^{-1})、碳二亚胺(2149 cm^{-1})的差减正峰,这可能与该温度区间内五元环内酰胺的裂解有关。

图6是高于276.8 °C不同温度下的红外光谱差谱图。各吸收负峰随温度升高向低波数移动,表明残余物中分子的共轭程度随反应的进行而增大。2146 cm^{-1} 吸收峰(参见图1和图6)由碳二亚胺(—N=C=N—)反对称伸缩振动^[11,12,21]产生,与它相连的基团可能有脂肪和芳氮杂环类化合物^[11,12],296.9–276.8 °C的差谱图表明已开始缓慢产生碳二亚胺,其吸收峰在2150 cm^{-1} 处,随温度的升高,差谱图中该差减正峰的位置向低波数方向移动并不断增强,到443.5–418.2 °C的差谱图时其位置在2134 cm^{-1} 处,这个现象说明温度较低时碳二亚胺与脂肪族相连的含量较多,而在较高温下(350 °C以后)产生的碳二亚胺与芳氮杂环相连的含量较多,其生成的量随温度升高增加较快。碳二亚胺的吸收峰强度较大说明碳二亚胺也可能来源于脱除氨分子的反应^[21](见Scheme 5)。



Scheme 5

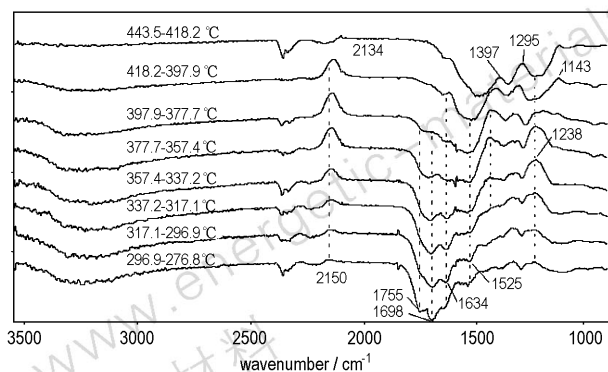


图6 HNIW在443.5~276.8 °C范围内的FTIR差减谱图(差减因子:1.01~1.02)

Fig. 6 Subtraction FTIR spectra of HNIW in the range of 276.8~443.5 °C (subtraction factors: 1.01~1.02)

在418.2–397.9 °C的谱图中,已经基本上没有羰基峰或只有少量的羰基峰,在1570~1500 cm^{-1} 范围内的吸收负峰中含有不同结构胺基的 $\delta\text{N-H}$ 振动谱带。

4 结论

ϵ -HNIW从转晶至155.4 °C的温度区间内,六元环上的硝基均裂引发缓慢的裂解-自氧化反应,产生含 α,β -不饱和醛及 α,β -不饱和亚硝基的化合物。从155.4 °C开始,第二种自氧化反应开始进行,即:由五元环上的硝基均裂引发,产生五元环内酰胺。裂解产生的氧化性气体(如: NO_2 、 NO 等)从165.5 °C开始氧化骨架双键上的碳原子。196 °C以后的反应过程中,产生了二氧咪唑环和吡嗪二酮类化合物、四元环、五元环、六元环内酰胺、铵盐、尿氰酸、醛、亚硝胺、三嗪、嘌呤、碳二亚胺和三聚氰胺及其聚合物等化合物。在413 °C以后的残留物中,其主要组分可能为密勒胺及其聚合生成的嘧啶等。

致谢:感谢火药燃烧国防科技重点实验室红外光谱室的陈智群高工、汪渊高工所作的测试工作和提供的大量帮助。

参考文献:

- [1] Ryzhkov L R, McBride J M. Low-temperature reactions in single crystals of two polymorphs of the polycyclic nitramine ^{15}N -HNIW [J]. *Physical Chemistry*, 1996, 100: 163–169.
- [2] Oxley J C, Kooh A B, Szekeres R, et al. Mechanism of nitramine thermolysis [J]. *Physical Chemistry*, 1994, 98: 7004–7008.
- [3] 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.
- [4] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53: Kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87: 145–151.
- [5] Nedelko V 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*, 2000, 25: 255–259.
- [6] Lobbecke S, Bohn M A, Pfeil A, et al. Thermal Behavior and Stability of HNIW (CL-20) [A]. Proceedings of the 29th International Annual Conference of ICT [C], Karlsruhe, Germany, June 30–July 3, 1998, p. 145-1~145-15.
- [7] Korsounskii B, Nedelko V, Chukanov N, et al. Kinetics of Thermal Decomposition of Hexanitrohexaazaisowurtzitane [A]. 30th International Annual Conference of ICT [C], Karlsruhe, Germany, June 29–July 2, 1999, 64-1~64-20.
- [8] Hommel J, Trubert J F. Study on the Condensed Phase Degradation and Combustion of Two New Energetic Charges for Low Polluting and Smokeless Propellants: HNIW and AND [A]. 33rd International An-

- nual Conference of ICT [C], Karlsruhe, Germany, June 25-June 28, 2002, 10-1 ~ 10-17.
- [9] Ryzhkov L R, McBride J M. Structure, motion, and exchange coupling of $^{15}\text{NO}_2/^{15}\text{NO}_2$ radical pairs occupying adjacent solvent cavities of α -HNIW, a nitramine hydrate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119: 4826 - 4833.
- [10] Porollo A A, Petukhova T, Ivshin V, et al. Computer Modeling of Decomposition Reactions of Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [A]. 32nd International Annual Conference of ICT [C], July 3 - July 6, 2001, pp 87-1 ~ 87-8.
- [11] 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.
- [12] 中西香尔, 索罗曼 P H. 红外吸收光谱 [M]. 北京: 中国化学会, 1980.
- [13] 文忠, 田双河, 赵鹏骥, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷分子构型的理论研究 [J]. 含能材料, 1999, 7(3): 110 - 114.
WEN Zhong, TIAN Shuang-he, ZHAO Peng-ji, et al. A theoretical study on the molecular structure of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Han-neng Cailiao*, 1999, 7(3): 110 - 114.
- [14] Robert J, Doyle J R. The gas-phase dissociation of a new polyazapoly-cyclic nitramine: Hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Organic Mass Spectrometry*, 1994, 26 (8): 723 - 726.
- [15] Basiuk V A, Navarro-Gonzalez R. Identification of hexahydro [1, 2-a] pyrazine-3, 6-diones and hexahydro [1, 2-a] imidazo [1, 2-d] pyrazine-3, 8-diones, unusual products of silica-catalyzed amino acid thermal decomposition using coupled high-performance liquid chromatography-particle beam mass spectrometry and gas chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 776: 255 - 273.
- [16] Basiuk V A. Calculated gas-phase infrared spectra of 2, 2, 5, 5, 8, 8-hexamethylhexahydroimidazo [1, 2-a]-pyrazine-3, 6-dione: Relative performance of Hartree-Fock and hybrid density functional theory methods [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, 57: 1271 - 1282.
- [17] Sheina G G, Stepanian S G, Radchenko E D, et al. IR spectra of guanine and hypoxanthine isolated molecules [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1987, 158: 275 - 292.
- [18] Szlyk E, Grodzicki A, Pazderski L, et al. Heteronuclear multiple-quantum correlation ^{15}N - ^1H , cross-polarized magic angle spinning ^{13}C , ^{15}N nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopic studies of 1, 2, 4-triazolo- [1, 5 α]-pyrimidine and its Zn (II) halid and thiocyanate complexes [J]. *Polyhedron*, 2000, 19: 965 - 969.
- [19] Shimaski C, Morikoshi T, Nakayma H, et al. Thermal decomposition behaviour of melamine cyanurate [J]. *Chemical Society of Japan*, 1996, 4: 389 - 395.
- [20] Larkin P J, Makowski M P, Colthup N B, et al. Vibration analysis of some important group frequencies of melamine derivatives containing methoxymethyl, and carbamate substituents: mechanical coupling of substituent vibrations with triazine rig modes [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1998, 17: 53 - 72.
- [21] Levchik S V, Balabanovich A I, Ivashkevich O A, et al Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. V. Poly-1-vinyl-5-aminotetrazole [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 47: 333 - 338.
- [22] May H. Pyrolysis of melamine [J]. *Journal of Applied Chemistry*, 1959, 9: 340 - 344.
- [23] Stepanian S G, Sheina G G, Radchenko E D, et al. Theoretical and experimental studies of adenine, purine and pyrimidine isolated molecule structure [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1985, 131: 333 - 346.
- [24] Pivovarov V B, Stpanian S G, Reva I D, et al. Infrared spectra and the structure of 1-methyladine in an argon matrix and solution [J]. *Spectrochimica Acta*, 1995, 51A, (5): 843 - 853.

Study on Thermal Decomposition of HNIW by In-situ FTIR Spectroscopy

XIAO He-miao¹, YANG Rong-jie¹, PAN Qing²

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decomposition of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) was studied by In-situ FTIR spectroscopy. The spectra of condensed-phase reactant and its decomposition products were recorded from room temperature to 450 °C. The absorption bands of the condensed-phase decomposition products were assigned. The results of the subtraction FTIR spectra show that a nitro group on six-membered ring homolyzes in the range of the crystal transformation temperature 110 °C to 150 °C. This homolysis causes a series of cleavage reactions to form compounds contained α, β -unsaturated aldehyde and α, β -unsaturated nitroso-group. Above 155 °C, a nitro group on five-membered ring begins to homolyze and form five-membered ring lactam. Above 165 °C, more cleavage reactions and self-oxidations occur. Above 190 °C, oxidation reactions between product molecules dominantly happens besides self-oxidations. A lot of decomposition products are formed, such as dioximidazole, dioxopiperazine, acid anhydride, cyanuric acid, ammonium, four, five and six-membered ring lactam etc. Carbodiimide appeared in residues at temperatures higher than 300 °C is attributed to the decomposition of amine compounds. Above 400 °C, chief components in the residue are melam and its polymers such as melon etc.

Key words: physical chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); In-situ FTIR; thermal decomposition; explosive