

文章编号: 1006-9941(2007)06-0660-04

## HNIW 的热重-质谱(TG-MS)研究

董林茂, 李晓东, 杨荣杰

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 采用热重-质谱(TG-MS)研究了两种不同粒径(230  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ ) HNIW 的热分解过程, 并对 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 等温热分解残余物进行红外、元素分析研究。结果表明: 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的非等温热分解分为两个阶段, 40  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的非等温热分解只有一个快速分解阶段, 气体产物主要为 NO、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ , 还有少量的  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2$ 。230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的 204  $^\circ\text{C}$  等温热分解产物和非等温热分解第一阶段的相同。230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 204  $^\circ\text{C}$  等温热分解 10 min、60 min 的残余物的平均分子式分别为:  $\text{C}_3\text{H}_{4.5}\text{N}_{5.5}\text{O}$  和  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ , HNIW 204  $^\circ\text{C}$  等温热分解反应可写为:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} = 6\text{NO} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 2\text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ 。

**关键词:** 物理化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 热重-质谱(TG-MS); 热分解; FTIR; 元素分析

**中图分类号:** O64; TJ55

**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,是当今最具威力的单质炸药,其成功合成被誉为含能化合物合成史上的一个里程碑,以 HNIW 取代 HMX 可望使固体推进剂和炸药装药的能量达到一个新的水平。HNIW 的热分解反应机理及其反应动力学研究对含 HNIW 的固体推进剂的燃烧性能调控和燃烧模拟计算具有重要作用。

HNIW 的热分析研究方面已有许多报道, Turcotte 等人<sup>[1]</sup>用热重(TGA)研究 HNIW 的热分解,得出热分解过程分为两个阶段,并用热重-红外-质谱联用装置(TG-DTA-FTIR-MS)对热分析产生的气体进行了表征。Lobbecke 和 Bohn 等人<sup>[2]</sup>研究了 HNIW 的热行为和稳定性,表明 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 分解是分两步进行的;利用 FTIR 测定了分解的气体产物,主要分解产物包括  $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  和 HCN,此外还含有痕量的 NO 和 CO;在此基础上提出了 HNIW 可能的分解机理。Patil 和 Brill<sup>[3]</sup>用傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究了 HNIW 上的硝基和 C—H 键的裂解动力学参数,并用 TGA 方法给出了 HNIW 的热分解动力学参数。Oxley 等人<sup>[4]</sup>研究了 HNIW 在 240  $^\circ\text{C}$  等温分解,利用红外确定了主要的气体产物。

热重-质谱法<sup>[5]</sup>(TG-MS)是一种联用分析技术,

MS 对体系在受热过程中逸出的挥发性组分加以检测,可以研究反应进程,推断反应机理<sup>[6]</sup>。

本文采用热重-质谱仪对 HNIW 热分解产物进行分析,以认识 HNIW 的热分解反应的裂解过程及机理。

### 2 实验

#### 2.1 实验样品

HNIW,北京理工大学含能实验室合成,纯度大于 99%, $\epsilon$  晶型,粒度分为两种,大粒径约为 230  $\mu\text{m}$ ,小粒径约为 40  $\mu\text{m}$ ,通过两种不同粒径对比研究粒径对 HNIW 热分解的影响。

#### 2.2 热重-质谱

Pyris Diamond 同步热分析仪,美国 Perkin-Elmer 公司; ThermoStar<sup>TM</sup> 质谱仪,瑞士安维公司。非等温热分析仪条件:样品重量,约 1.6 mg;升温速率,10  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ;气体氛围,  $\text{N}_2$ ;温度范围在 20 ~ 600  $^\circ\text{C}$ ;气流速度,100  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

等温热分析条件:样品重量,约 3 mg;先以 10  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  从 30  $^\circ\text{C}$  升至 180  $^\circ\text{C}$ ,然后以 1  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  从 180  $^\circ\text{C}$  升温到 204  $^\circ\text{C}$ ,并恒定在试验设定的时间内;气体氛围,  $\text{N}_2$ ,气流速度,100  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

质谱条件:电离的电子能量为 70 eV,气体接口为石英毛细管,进样压力为 1000 mbar,毛细管工作温度,200  $^\circ\text{C}$ 。

#### 2.3 等温热分析残余物的制备

按等温热分析的条件,分别收集在 204  $^\circ\text{C}$  下保持 10 min 和 60 min 后的试样残余物,并分别命名为 Res 1, Res 2。

收稿日期: 2007-01-22; 修回日期: 2007-05-20

作者简介: 董林茂(1983-),男,博士研究生,研究方向为含能材料。

e-mail: donglinmao@gmail.com

通讯联系人: 李晓东,副教授, e-mail: bitkd@bit.edu.cn

## 2.4 傅立叶红外光谱和元素分析

残余物 Res 1, Res 2 的红外光谱分析,与 KBr 粉末研磨均匀、压片制样,采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS-470 傅立叶变换红外光谱仪。

残余物 Res 1, Res 2 的元素分析,采用瑞士华嘉公司 VARIO EL III 型元素分析仪,得到残余物的 C、N、H 的元素含量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 非等温热重-质谱研究

#### 3.1.1 230 $\mu\text{m}$ 的 HNIW 的非等温热重-质谱研究

图 1 为 230  $\mu\text{m}$  HNIW 以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  从室温升温至  $280\text{ }^\circ\text{C}$  的 TG-MS 图。

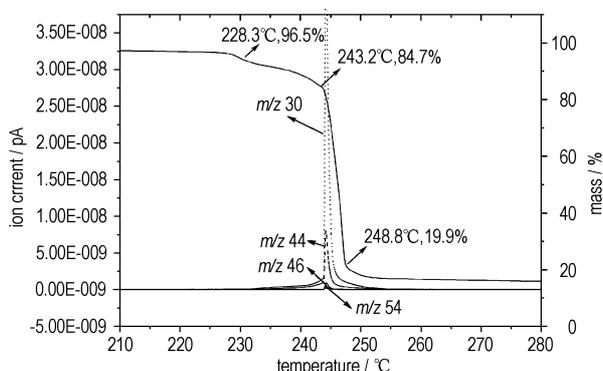


图 1 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的 TG-MS 图 ( $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Fig. 1 TG-MS curves of HNIW with 230  $\mu\text{m}$  size ( $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

从图 1 中可以明显看出 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的热分解分为两个阶段,  $228.3\text{ }^\circ\text{C}\sim 243.2\text{ }^\circ\text{C}$  为第一阶段,这一阶段质量损失较慢,质量损失为  $11.8\%$ ;  $243.2\text{ }^\circ\text{C}\sim 248.8\text{ }^\circ\text{C}$  为第二阶段,质量损失较快,质量损失为  $64.8\%$ ,说明此升温速率下, HNIW 质量损失以第二阶段为主。

从图 1 热分解气体产物离子强度随温度的变化曲线上,可以看到主要的  $m/z\ 30$  (NO 或  $\text{CH}_2\text{O}$ )、 $m/z\ 44$  ( $\text{N}_2\text{O}$  或  $\text{CO}_2$ ) 的离子峰,同时还有少量的  $m/z\ 46$  ( $\text{NO}_2$ )、 $m/z\ 54$  ( $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2$ ) 的离子峰。在对 HNIW 直接的质谱分析<sup>[7]</sup>中  $m/z\ 46$  为基峰,而在热重-质谱中的  $m/z\ 46$  峰相对较小,主要原因是在常规质谱分析中, HNIW 的裂解是在真空环境中进行的,还存在着电子轰击的因素。在 TG-MS 中, HNIW 热分解是在氮气氛围中进行的,分解机理不同,裂解产生的  $\text{NO}_2$  可能跟其它裂解产物进行碰撞反应了,所以最后的气体产物中  $\text{NO}_2$  的量比较少。

在热分解第一阶段  $228.3\text{ }^\circ\text{C}\sim 243.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,由于分解较慢,只有  $m/z\ 30$ 、 $m/z\ 44$  的离子峰可检测到,产生的 NO 和  $\text{N}_2\text{O}$  (或  $\text{CO}_2$ ) 总量比较少。在热分解第二阶段  $243.2\text{ }^\circ\text{C}\sim 248.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,质量损失较快,质量分数从  $84.7\%$  降至  $19.9\%$ ,  $m/z\ 30$ 、 $m/z\ 44$  的离子峰强度很高,  $m/z\ 46$ 、 $m/z\ 54$  的离子峰比较明显。

#### 3.1.2 40 $\mu\text{m}$ 的 HNIW 的非等温热重-质谱研究

40  $\mu\text{m}$  HNIW 的非等温热重-质谱图如图 2 所示。

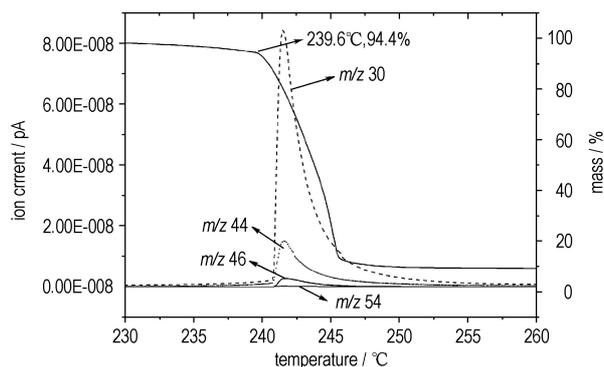


图 2 40  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的 TG-MS 图 ( $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Fig. 2 TG-MS curves of HNIW with 40  $\mu\text{m}$  size ( $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

从图 2 中的 TG 曲线中可以看出 40  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的热分解分只有一个快速分解阶段,快速分解的初始温度为  $239.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,质量损失约为  $81\%$ ,这和 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的热分解过程明显不同。

从图 2 的热分解气体产物产生的碎片离子强度随温度的变化曲线上,可以看出,在  $239.6\text{ }^\circ\text{C}$  之前缓慢热分解阶段,主要有少量的  $m/z\ 30$ 、 $m/z\ 44$  的离子,即热分解产物主要是 NO 和  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{CO}_2$ ); 在  $239.6\text{ }^\circ\text{C}\sim 247.0\text{ }^\circ\text{C}$  快速热分解阶段,主要产生的离子峰仍然是  $m/z\ 30$ 、 $m/z\ 44$ ,同时还有少量的  $m/z\ 46$ 、 $m/z\ 54$  的离子峰。HNIW 快速热分解主要产物是 NO (或  $\text{CH}_2\text{O}$ )、 $\text{N}_2\text{O}$  (或  $\text{CO}_2$ )、 $\text{NO}_2$  和  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2$ ,和 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的裂解产物完全相同。

### 3.2 等温热重-质谱研究

据文献[3], HNIW 初始分解温度约  $204\text{ }^\circ\text{C}$ ,故对 HNIW 进行  $204\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温热分解。图 3 为 230  $\mu\text{m}$  HNIW 在  $204\text{ }^\circ\text{C}$  等温热分解的 TG-MS 图, 40  $\mu\text{m}$  HNIW 在  $204\text{ }^\circ\text{C}$  等温热分解的 TG-MS 图与 230  $\mu\text{m}$  的基本相同。从图 3 中可以看出, HNIW 的  $204\text{ }^\circ\text{C}$  等温热分解曲线在  $43.0\text{ }^\circ\text{C}\sim 49.2\text{ }^\circ\text{C}$  时,质量损失较快,质量损失为  $16.4\%$ ; 在  $49.2\text{ }^\circ\text{C}\sim 86.8\text{ }^\circ\text{C}$  时,质量损失较慢,质量损失为  $60.2\%$ 。在质量损失过程中,主要产生的气体产物为 NO、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ ,并产生微量的  $\text{NO}_2$ 。

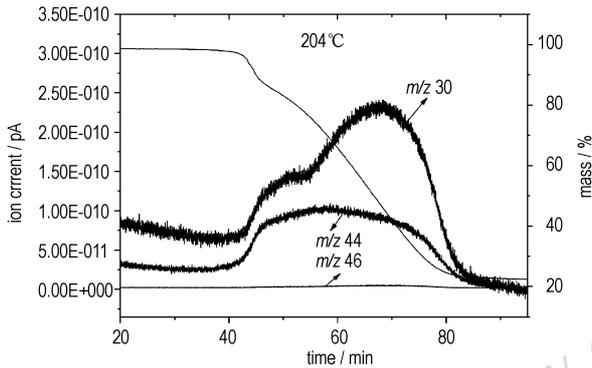


图3 230 μm 的 HNIW 204 °C 等温热分解 TG-MS 图

Fig.3 TG-MS curves of HNIW with 230 μm size at 204 °C

图3热分解气体产物离子强度随温度的变化曲线上,可以看到显著的  $m/z$  30、 $m/z$  44 的离子峰和极微量的  $m/z$  46,这和 HNIW 以  $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  加热速率的非等温热分解第一阶段产物相同。根据图3,可以计算出  $m/z$  30、 $m/z$  44 的峰面积之比为 2 : 1。根据图1非等温热分解的结果,也可以计算出质量损失第一阶段时, $m/z$  30、 $m/z$  44 的峰面积之比也为 2 : 1,说明 230 μm 的 HNIW 等温 204 °C 热分解和非等温热分解第一阶段的产物及相对比例完全相同,说明 230 μm 的 HNIW 204 °C 等温热分解机理和非等温热分解第一阶段的机理相同。

### 3.3 等温热分解残余物研究

#### 3.3.1 等温热分解残余物的红外分析

230 μm HNIW 在 204 °C 等温热分解 10 min 的残余物 Res 1 的红外谱图如图4所示。从图4中可以看出:  $3446\text{ cm}^{-1}$ , 胺基 N—H 伸缩振动峰;  $1604\text{ cm}^{-1}$ , 胺基 N—H 变形振动峰;  $1045\text{ cm}^{-1}$ , 胺基 C—N 伸缩振动,说明热分解 10 min 残余物中存在胺基。  $1560\text{ cm}^{-1}$ ,  $1334\text{ cm}^{-1}$ : R—N—NO<sub>2</sub>, 两个特征峰都较强,说明含有大量的硝基;  $3039\text{ cm}^{-1}$ , 笼形骨架的 C—H 伸缩振动;  $1278\text{ cm}^{-1}$ , C—N 笼形结构。

图5为 230 μm 的 HNIW 在 204 °C 等温热分解 60 min 残余物 Res 2 的红外谱图。由于残余物为黑色,所以红外吸收峰比较强。  $3420\text{ cm}^{-1}$ , 胺基 N—H 伸缩振动;  $1629$ 、 $761\text{ cm}^{-1}$ , 胺基 N—H 伸缩振动;  $1533\text{ cm}^{-1}$ , 三氮杂苯基团;  $1750\text{ cm}^{-1}$ , 内酯基;  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $>C=N-$ ;  $1302\text{ cm}^{-1}$ ,  $-N=N-$ ; 无硝基的特征峰,说明此时 HNIW 上的硝基已经完全反应。

#### 3.3.2 等温热分解残余物的元素分析

表1为 230 μm 的 HNIW 204 °C 等温热分解残余物的元素分析结果。从表1中可以看出,Res 1、Res 2

的平均分子式分别为  $C_3H_{4.5}N_{5.5}O_5$ 、 $C_2H_4N_2O$ ,对比 HNIW 的分子式  $C_6H_6N_{12}O_{12}$  可以看出,N、O 元素减少量最大,C 含元素减少量其次,H 元素的减少量较小,说明等温热分解过程中主要产生氮氧化物和碳氧化物,这和 HNIW 等温热重-质谱的结果相同。

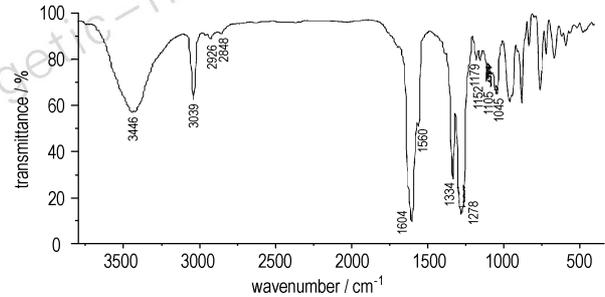


图4 230 μm 的 HNIW 在 204 °C 等温热分解 10 min 残余物的红外谱图

Fig.4 IR spectra of isothermal decomposition residues of HNIW with 230 μm size at 204 °C for 10 min

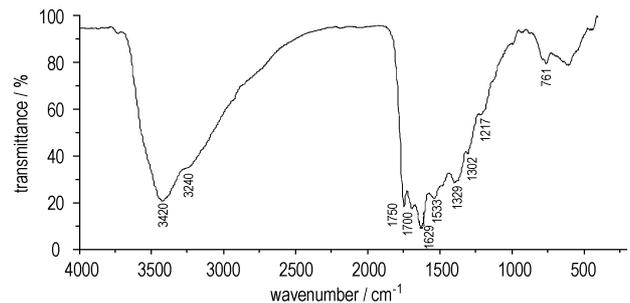


图5 230 μm 的 HNIW 在 204 °C 等温热分解 60 min 残余物的红外谱图

Fig.5 IR spectra of isothermal decomposition residues of HNIW with 230 μm size at 204 °C for 60 min

表1 230 μm 的 HNIW 204 °C 等温热分解残余物的元素分析

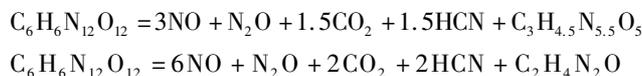
Table 1 Elemental analysis of isothermal decomposition residues from HNIW with 230 μm size at 204 °C

specimen		C	H	N	O	average molecular formulas
Res 1	wt/%	17.87	2.27	38.16	41.7	$C_3H_{4.5}N_{5.5}O_5$
	mol	1.50	2.27	2.73	2.60	
Res 2	wt/%	37.71	6.98	38.13	27.18	$C_2H_4N_2O$
	mol	3.14	6.98	2.72	1.70	

### 3.4 HNIW 等温热分解反应研究

根据图3可以计算出分解 10 min 和 60 min 时,  $m/z$  30、 $m/z$  44 的峰面积比分别约为 3 : 2 和 2 : 1,可以认为 10 min 和 60 min HNIW 等温热分解产生的 NO 和 N<sub>2</sub>O (CO<sub>2</sub>) 的物质的量之比分别约为 3 : 2 和 2 : 1,根据 Res 1 和 Res 2 的平均分子式,结合文献[1],热

分解气体中含有 HCN, 结合元素守恒, 可以推算出 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 204  $^{\circ}\text{C}$  等温热分解初始阶段和整个过程的总分解反应分别为:



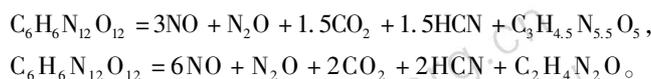
#### 4 结 论

(1) 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的非等温热分解分为两个阶段, 分解产物主要为 NO、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ , 同时还有少量的  $\text{NO}_2$  和  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2$ , 两个阶段分解机理不同。40  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的非等温热分解只有一个快速分解阶段, 主要产物为 NO、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ , 同时还有少量的  $\text{NO}_2$  和  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2$ 。

(2) 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的 204  $^{\circ}\text{C}$  等温热分解机理和非等温热分解第一阶段的机理相同, 热分解产物都是 NO、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。

(3) 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 204  $^{\circ}\text{C}$  等温热分解 10 min 的残余物的平均分子式为:  $\text{C}_3\text{H}_{4.5}\text{N}_{5.5}\text{O}_5$ , 主要含有胺基、硝基、C—N 笼形结构; 等温热分解 60 min 的残余物的平均分子式为:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ , 主要含有胺基、内酯基、三氮杂苯基团。

(4) 230  $\mu\text{m}$  的 HNIW 的 204  $^{\circ}\text{C}$  等温热分解的初始反应和总分解反应可分别写为:



#### 参考文献:

- [1] Turcotte R, Vachon M, Kwok Q, et al. Thermal study of HNIW (CL-20) [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 433: 105 - 115.
- [2] Lobbecke S, Bohn M A, Pfeil A, et al. Thermal behavior and stability of HNIW (CL-20) [C] // 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, June 30 - July 3, 1998; 145 - 1 - 145 - 15.
- [3] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexazaisowurtzitanite [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87(2): 145 - 151.
- [4] Oxley J C, Kooh A B, Szekeres R, et al. Mechanisms of nitramine thermalysis [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98: 7004 - 7008.
- [5] 闫金定, 崔洪, 杨建丽, 等. 热重-质谱联用(TG-MS)技术应用进展 [J]. *分析测试学报*, 2003, 22(4): 105 - 107.  
YAN Jin-ding, CUI Hong, YANG Jian-li, et al. Applications of thermogravimetry-mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2003, 22(4): 105 - 107.
- [6] Perng L H. Thermal decomposition characteristics of poly(phenylene sulfide) by stepwise Py-GC/MS and TG/MS [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69(3): 323 - 332.
- [7] XIAO He-ming, YANG Rong-jie. Study on hexanitrohexazaisowurtzitanite ion dissociation mechanism based on mass analyzed ion kinetic energy spectrum [C] // Proceedings of the 2003 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics(2003 IASPEP), Guilin, October 15 - 18, 2003. 314 - 321.

### Thermal Decomposition of HNIW by TG-MS

DONG Lin-mao, LI Xiao-dong, YANG Rong-jie

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

**Abstract:** Thermal decomposition of two kinds of hexanitrohexazaisowurtzitanite (HNIW) particles (230  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ ) were studied by TG-MS. The isothermal decomposition residues of HNIW with larger particle (230  $\mu\text{m}$ ) were researched by FTIR spectra and elemental analysis. The results in the non-isothermal decomposition show that there are two steps for HNIW with larger particle and only one step for HNIW with small particle, the main products are NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , a small amount of  $\text{NO}_2$  and  $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_2$ . Isothermal decomposition products of HNIW with large particle at 204  $^{\circ}\text{C}$  are same as in the first step of the non-isothermal decomposition. The average molecular formulas of the residues at 204  $^{\circ}\text{C}$  for 10 minutes and 60 minutes are  $\text{C}_3\text{H}_{4.5}\text{N}_{5.5}\text{O}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ . The total of isothermal decomposition reaction at 204  $^{\circ}\text{C}$  is  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12} = 6\text{NO} + \text{N}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 2\text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ .

**Key words:** physical chemistry; hexanitrohexazaisowurtzitanite (HNIW); thermogravimetry-mass spectrometry (TG-MS); thermal decomposition; FTIR; elemental analysis