

文章编号:1006-9941(2005)04-0249-03

## HNS 的热行为研究

陈智群<sup>1</sup>, 郑晓华<sup>2</sup>, 刘子如<sup>1</sup>, 潘清<sup>1</sup>, 汪渊<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 山西省公安厅, 山西 太原 030001)

**摘要:** 用热失重-微商热重(TG-DTG)、热失重质谱联用(TG-MS)和原位热裂解与快速扫描傅立叶变换红外(RSC-FTIR)技术研究了2,2',4,4',6,6'-六硝基均二苯基乙烯(HNS)的热分解全过程,获得HNS的热分解反应动力学参数,提出了可能的分解机理。结果表明:HNS的热分解为两步:第一步通过 $\alpha$ -CH对位的硝基( $-\text{NO}_2$ )异构化为亚硝基( $-\text{ONO}$ )和“五元环化合物”中间体的分解,生成多聚碳氢化合物的“炸药焦”。第二步为“炸药焦”分解释放出 $\text{CO}_2$ 等气体。

**关键词:** 分析化学; TG-DTG; TG-MS 联用技术; 快速扫描傅立叶变换红外光谱; 热分解机理

**中图分类号:** TJ55; O657.33

**文献标识码:** A

### 1 引言

2,2',4,4',6,6'-六硝基均二苯基乙烯(HNS),又称六硝基芪,具有安定性好、较高能量和良好爆炸性能被广泛用于油田开采和航空航天等领域。本文通过采用TG-DTG、TG-MS、热裂解原位快速扫描傅立叶变换红外(RSC/FTIR)技术为主要实验手段,测定热分解过程中的质量变化、气相产物、凝聚相产物,获得热分解全过程动力学参数、分解机理函数并提出可能的分子分解机理,为燃烧过程的数学模型的建立提供热化学、热力学和化学动力学参数,为燃烧机理提供理论依据。

### 2 实验

#### 2.1 试样

HNS白色粉末,纯度大于98%。

#### 2.2 仪器和实验条件

**TG-DTG 实验:** 采用USA TA2950型TGA仪,样品量为2~3 mg,升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , $\text{N}_2$ 流速为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

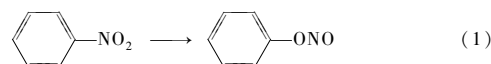
**TG-MS 联用实验:** TGA92-1618 SETARAM,载气为Ar,流量 $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,响应时间600 ms,连接管路长1 m,Omni Staer 四极矩质谱,压力为0.1 MPa。

**RSC-FTIR 实验:** 热裂解原位池加热速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,制样方式为溴化钾压片,光谱采集速率为每分钟8.8张,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ ,检测器为氘代硫酸三苷肽(DTGS)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 HNS 的热分解动力学

采用TG-DTG研究了HNS的热分解动力学,表1为非等温动力学实验和采用Coats-Redfern方法<sup>[1]</sup>计算动力学参数的结果,HNS分解的第一阶段(即DTG上第一个质量损失峰,见图1)的热分解有较高的表观活化能 $E_a$ ,在芳香硝基化合物C- $\text{NO}_2$ 键的断裂能范围内( $272\sim 301\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),与芳香化合物的C- $\text{NO}_2$ 的键断裂能(BDE) $297\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 十分接近<sup>[2]</sup>。反应的机理函数为 $f(\alpha) = 1 - \alpha$ 或 $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ ,这可能是C- $\text{NO}_2$ 键断裂的单分子一级反应控制了HNS第一阶段热分解过程的证据。HNS分解的第二阶段(即图1中DTG曲线上第二个质量损失峰),表观活化能 $E_a$ 很低。此时很可能是生成高氧化性的气相产物(如NO等)与不溶性高分子残渣,即所谓“炸药焦”<sup>[3]</sup>的反应,气相产物(如NO、 $\text{CO}_2$ 、CO、 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ )的扩散过程可能是反应控制步骤,因此 $E_a$ 值很小,反应的机理函数 $= [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ 。分解反应中存在式(1)和式(2)。



收稿日期:2005-02-21;修回日期:2005-03-21

作者简介:陈智群(1965-),女,高级工程师,硕士,从事火炸药理化检测和红外光谱分析工作。

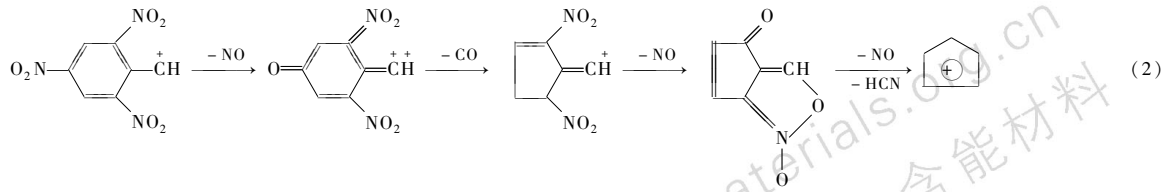


表1 HNS 热分解的动力学参数和机理函数 ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Table 1 Kinetic parameters and mechanism function of thermal decomposition of HNS ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$\alpha/\%$	$T/^\circ\text{C}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{min}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	$g(\alpha)$
1.0 ~ 63.3	295 ~ 345	311.9	35.27	$-\ln(1-\alpha)$ , reaction order $n = 1$
63.3 ~ 74.8	345 ~ 421	25.5	35.27	$[1/(1-\alpha)^{1/3} - 1]^2$ Z-L-T three-dimensional diffusion equation
74.8 ~ 90.4	421 ~ 897	26.1	23.72	$2[(1-\alpha)^{-1/2} - 1]$ , reaction order $n = 1.5$

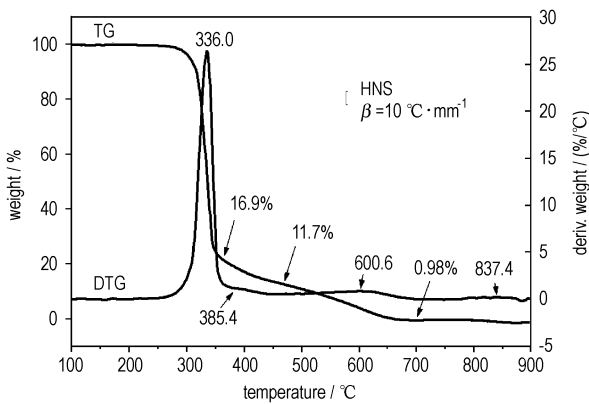


图1 HNS 的 TG-DTG 曲线 ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Fig. 1 TG-DTG curves of HNS ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

### 3.2 HNS 的热分解产物

TG-MS 联用实验检测出热分解过程中释放出 NO、CO<sub>2</sub>、CO 气体且 CO<sub>2</sub> 释放过程为两步,表明 HNS 热分解过程至少分两步,分别在在约 336 °C、600 °C 时为第一、二 DTG 失重峰,这时,MS 检测出 NO、CO<sub>2</sub> 和 CO 等气体且均在第一分解阶段放出,第二分解阶段以生成 CO<sub>2</sub> 气体为主,实验结果见图 2。

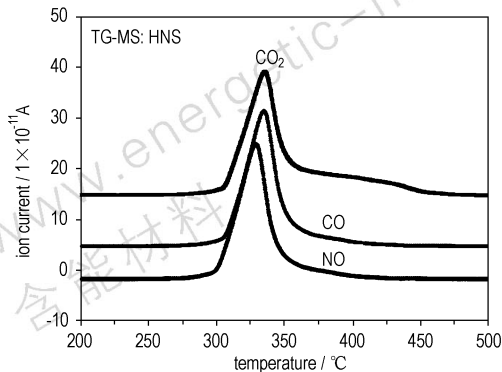


图2 TG-MS 测试气体离子流强度随温度变化曲线

Fig. 2 Curves of the gas ion current intensity vs. temperature tested by TG-MS coupling technique

热裂解原位 FTIR 实验中观察 HNS 在加热过程中凝聚相硝基(-NO<sub>2</sub>)、双键(C=C)和苯环(-Ar)特征 IR 吸收随温度变化,结果显示出 -NO<sub>2</sub>、C=C 特征 IR 吸收强度降低先于苯环特征 IR 吸收,且它们的 IR 吸收强度的降低过程为明显两步,HNS 热分解以 -NO<sub>2</sub> 的初始断裂为特征,生成 NO 气体,α-CH 对位的 -NO<sub>2</sub> 还有可能异构化为 -ONO(亚硝基)放出 NO 并产生环酮中间体,反应式为式(1)、(2), 1660 cm<sup>-1</sup> 处红外吸收为产物 IR 吸收,证实 HNS 分解过程中生成环酮中间体。实验结果见图 3、图 4。

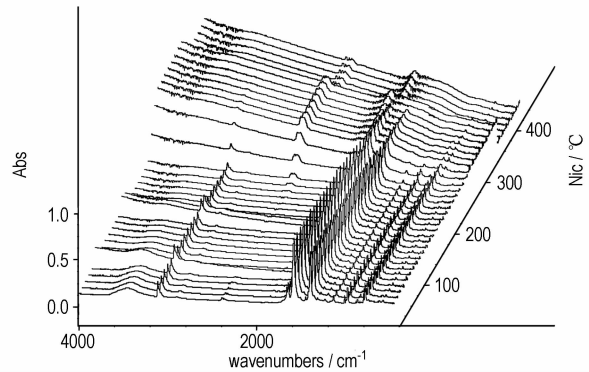


图3 HNS 热分解红外图谱

Fig. 3 Infrared spectra for HNS thermal decomposition

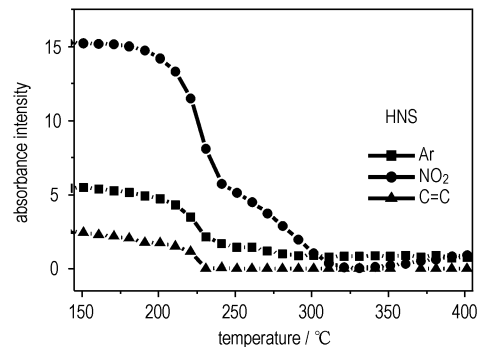


图4 HNS 热分解凝聚相特征 IR 吸收强度

Fig. 4 Characteristic IR absorbance intensity in solid phase for HNS thermal decomposition

## 4 结 论

HNS 的热分解过程至少为两步分解过程: 第一阶段为 HNS 上的  $-\text{NO}_2$  键、 $\text{C}=\text{C}$  键裂解, 存在  $\alpha\text{-CH}$  对位的  $-\text{NO}_2$  可能异构化为  $-\text{ONO}$  (亚硝基) 和“五元环化合物”中间体的过程, 紧接着该中间产物解体并生成  $\text{NO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}$  等气体, 凝聚相为多聚碳氢化合物的“炸药焦”<sup>[3]</sup>; 第二阶段为“炸药焦”随温度升高分解释放出以  $\text{CO}_2$  为主要成分的气体。

## 参考文献:

- [1] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. *Nature*, 1964(201): 68-69.
- [2] Brill T B, James K J. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives[J]. *Chem Rev*, 1993(93): 2667-2692.
- [3] Adams G K, Rowland P R, Wiseman L A. Ministry of Supply Report A. C. [R]. Great Britain, 1943. 3982.

## Thermal Behavior of HNS

CHEN Zhi-qun<sup>1</sup>, ZHENG Xiao-hua<sup>2</sup>, LIU Zi-ru<sup>1</sup>, PAN Qing<sup>1</sup>, WANG Yuan<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Police Station of Shanxi Province, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** The whole process of thermal decomposition of (2,2',4,4',6,6') hexanitro-stilbene (HNS) is investigated by using TG-DTG, TG-MS and in-situ thermolysis rapid scan FTIR coupling techniques. Kinetic parameters of the thermal decomposition of HNS are obtained and a possible decomposition mechanism is suggested. Results show that the thermal decomposition process can be divided into two stages: (1) forming "explosive coke" via the nitro-nitrite isomerization on the  $\text{C}-\text{NO}_2$  *p*-substituted to  $\alpha\text{-CH}$  bond and the decomposition of "five cycled compound" intermediate between  $\alpha\text{-CH}$  and *o*-nitro in the first stage, (2) releasing  $\text{CO}_2$  and other gases via "explosive coke" decomposing in the second stage.

**Key words:** analysis chemistry; TG-DTG analysis; TG-MS coupling technique; RSC-FTIR; thermal decomposition mechanism

(上接 248 页)

- [7] 全泽松. 电磁场与电磁波[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1992.  
JIN Ze-song. Electromagnetic Field and Electromagnetic Wave [M]. Chengdu: Sichuan Science Technology Publishing House, 1992.
- [8] 潘功配, 杨硕. 烟火学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.  
PAN Gong-pei, YANG Shuo. Principle of Pyrotechnics [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997.
- [9] Brown R G W. Absorption and scattering of light by small particles [J]. *J Mod Opt*, 1984, 31(1): 3-3 (1).
- [10] 工藤惠荣. 基础物性图表[M]. 东京: 共立出版株式会社, 1972.
- 工藤惠荣. Graph of Basic Substance Characters [M]. Tokyo: Gongli Publishing House, 1972.
- [11] Goldsmith A. Handbook of Thermo Physical Properties of Solid Materials [M]. Volume 2, Oxford: Progress Press, 1962.
- [12] 第一汽车制造厂设备修造分厂. 机械工程材料手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997.  
Equipment Repairing Branch of 1st Auto Factory. Handbook of Mechanical Engineering Materials [M]. Beijing: Publisher of Mechanical Industry, 1997.

## Effect of the Zinc Content on IR Extinction Performance of Brass Powder

CHEN Ning, PAN Gong-pei, CHEN Hou-he

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** For seeking metal powder interference agent with optimal extinction performance in outer space, the relationship model between each components content in metal powder and extinction performance is established on the basis of Drude model. The extinction parameter  $Q_e/d$  of brass is calculated by Mie theory. Results show that when the zinc content in brass powder is lower, the extinction performance increases with the increasing of zinc content and the extinction performance is optimal when the zinc content reaches 42%. The experimental results demonstrate the rationality of the conclusion.

**Key words:** optics; smoke; infrared; brass powder; extinction; Drude model