

文章编号: 1006-9941(2007)06-0676-05

变温红外光谱检测火炸药的一些关键技术

潘清, 郑林

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 汇集了变温红外光谱在火炸药检测中的一些关键技术, 探讨了不同研究对象、不同研究目的样品制备方法, 相变和化学反应过程的谱图解析, 以及在动力学研究中的数据处理等技巧。

关键词: 分析化学; 变温红外光谱; 火炸药

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

1 引言

变温红外光谱是变温反应池与傅里叶变换红外光谱仪的联用技术, 该技术以温度为可调节的变量, 通过红外光谱实时跟踪由温度变化引起的物质特征吸收峰的变化, 测定物质的微观结构与温度的关系。近十几年来, 变温红外光谱实验技术因其原位实时监控和红外光谱对微观化学结构直观分析的特点, 成为火炸药领域中新兴的动态研究手段, 尤其在含能材料的相变^[1-2]、热分解机理^[3]及热分解动力学研究^[4-5]、火炸药及其相关材料的反应体系的研究^[6]中应用广泛。在实验过程中, 影响红外光谱特征吸收峰强度变化的因素很多, 变温附件的选择、样品的制备方法、数据处理方式等都可能对研究结果产生影响, 因此依据研究对象的性质、状态以及研究目的优化实验方案显得尤为重要。为了解答火炸药领域的科研工作者在变温红外光谱应用过程中遇到的常见问题, 笔者根据多年的工作经验总结了变温红外光谱检测火炸药的一些关键技术, 并提出了解决问题的思路和方法。

2 变温红外光谱样品制备技术探讨

在火炸药领域, 采用变温红外光谱技术研究的对象可分为两类: 一是含能材料, 研究其变温情况下的热行为, 二是浇注复合推进剂和浇铸塑料粘结炸药体系, 研究其热固化过程。对于研究体系的凝聚相变化过程的原位红外光谱追踪, 可采用透射和漫反射两种模式。下面对两种模式下不同样品制备方法的优缺点、以及各种方法对研究结果的影响逐一分析。

(1) 常规压片法(透射模式)。在透射模式中, 对于

粉末或结晶态样品, 研究者一般习惯于采用常规溴化钾压片法。取待测样品约 0.7 mg, 加入干燥研细的溴化钾粉末 150 mg, 充分研磨后压片, 即可获得厚约 1 mm, 直径 13 mm 的透明或均匀半透明的盐片。将制备好的盐片置于红外光路的变温池中进行红外光谱的连续采集。这种方法的优点是样品被均匀地分散在溴化钾中, 盐片的光学性能很好, 研究者在样品热分解初期能够获得较为满意的红外光谱图。但是如果研究对象为硝基化合物, 热分解产生的氮氧化物气体被包裹在盐片中无法及时释放出来, 极易与溴化钾发生反应生成硝酸盐。体系中反应产物氮氧化物浓度的迅速降低导致样品热分解反应的加速进行。同时, 由于盐片中样品的分解, 盐片中间形成大量“空洞”, 其光学性能发生明显变化, 透过率降低, 尤其是红外光谱图的高频区透过率明显降低, 谱图基线倾斜, 影响了对谱带强度变化规律的研究。

(2) 平铺压片法(透射模式)。先将干燥研细的溴化钾粉末 150 mg 在 15 MPa 的压强下压成厚约 1 mm, 直径 13 mm 的溴化钾盐片, 然后将研细的样品 1 mg 均匀平铺在溴化钾片上, 再次在 10 MPa 的压强下压片。将制备好的盐片置于变温池中进行红外光谱的连续采集。这种方法是对常规压片法的改进, 由于样品与盐片的接触面有限, 有效改善了常规压片法中分解气体与盐片发生化学反应的现象。但是这种样品制备方法的缺陷是: 盐片的透过率欠佳, 获得的光谱图信噪比较差; 此外, 由于样品没有被分散而直接压片, 对于感度较大的含能材料应避免采用这种样品制备方法。

(3) 溶液成膜法(透射模式)。将待测样品完全溶解于适当的溶剂中, 将溶液滴在一片直径 13 mm 的溴化钾盐片上, 涂抹均匀, 待溶剂挥发后, 加盖另一片溴化钾盐片, 小心放入变温池中。该方法特别适用于浇注复合推进剂和浇铸塑料粘结炸药体系热固化过程的研究。对于在溶剂的挥发过程中容易发生晶变的样品

收稿日期: 2007-02-25; 修回日期: 2007-03-26

作者简介: 潘清(1971-), 女, 高级工程师, 从事仪器分析及应用研究工作。e-mail: IR204@tom.com

应谨慎选择溶剂,或避免采用该方法。

(4)漫反射模式。在漫反射模式中,为了消除镜面反射以及避免产生吸收饱和现象,需要采用溴化钾或其它类似的稀释基质与样品混合,因此含能材料热分解过程中产生的气体与稀释基质的化学反应同样不可避免。在数据采集过程中,由于样品与稀释基质呈疏松态混合,因此热分解气体比较容易释放出来。与透射模式中的溴化钾压片法相比较,热分解气体产物与稀释基质溴化钾之间的反应对分解过程的影响被降到最低。溴化钾粉末与样品的混合比例对实验结果有明显影响,在选择实验条件时应考虑稀释基质与样品的最佳配比^[3]。

3 变温红外光谱谱图解析探讨

在变温傅里叶变换光谱中,由于温度变化引起的物质微观结构的变化过程包括相变和化学反应^[7]。

(1)物相变化对谱图的影响。对于固态物质,物相的变化包括固-固相变(转晶过程)、固-液相变(熔化)和固-气相变(升华)。

在变温过程中出现的晶型变化能够引起红外光谱特征吸收峰的变化,常见的含能材料如高氯酸铵、六硝基六氮杂异伍兹烷、奥克托今在升温过程中均出现晶型转变。

随着体系温度的上升,样品在固态向液态的相转变过程中,相关红外吸收的峰高降低、半峰宽增宽,且指纹区的某些裂分的谱带会发生合并,精细结构消失而成为一个较宽的谱带;此外,同一基团的伸缩振动谱带的中心峰位会向低频位移。

如果观察到凝聚相的所有红外特征谱带强度“齐头并进”地降低,谱带的相对强度并没有发生大的变化,也没有新增谱带出现,可推断该物质有升华现象。

(2)化学变化对谱图的影响。化学变化引起的谱带变化是最为显著的,伴随反应物浓度的递减和产物浓度的递增,往往会引起原有特征谱带的位移、消失,并出现新增谱带。

下面举例说明变温红外光谱研究物相变化和化学变化的过程。

图1是六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)转晶的红外光谱图。实验采用变温红外光谱追踪 ϵ -CL-20在线性升温条件下的变化过程,发现体系温度在168℃时红外光谱指纹区发生显著变化。于是设置变温池在线性升温至168℃后,在此温度停滞10 min,将体系温度降至室温。图1c是变温池温度降至室温后样品的红外光谱图,谱图与 ϵ -CL-20(图1a)有很大差异,尤其是740 cm⁻¹附近的四重峰(758,751,744,738 cm⁻¹)转变为为

三重峰(763,755,741 cm⁻¹),峰形与 γ -CL-20(图1b)的谱带很接近,判断样品在168℃时发生晶型转变^[8]。

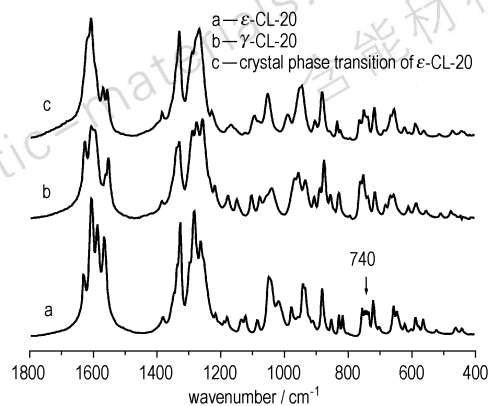


图1 CL-20转晶过程的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra in the crystal phase transition of CL-20

图2是黑索今(RDX)熔化过程的红外光谱图。图2a是常温下RDX的红外光谱图,图中谱带尖锐且裂分很好,图中1593,1574,1533 cm⁻¹是NO₂的反对称伸缩振动($\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$),1269,1234,1218 cm⁻¹是NO₂的对称伸缩振动($\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}}$),1040,910 cm⁻¹是环振动($\nu_{\text{环}}$)。随着变温池温度的升高,这些裂分很好的谱带融合为单一的宽谱带其特征峰(见图2b):1586 cm⁻¹($\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$),1267 cm⁻¹($\nu_{\text{NO}_2}^{\text{s}}$),1018 cm⁻¹($\nu_{\text{环}}$)。根据Karpowicz和Brill等的研究表明^[1]:RDX是以双分子构型存在,每个分子环上的一个N—NO₂插入另一个分子环形成的“篮子”中。插入的N—NO₂的某些振动受阻,其红外活性小,因此在红外图中表现为RDX的N—NO₂存在不同的振动频率。在熔化过程中,双分子变为单分子,受阻的N—NO₂振动获得自由,其红外活性增大;并且熔化使原有的三个不完全相同的N—NO₂的振动模式变为相同,因此红外图中原有的N—NO₂反对称伸缩振动、对称伸缩振动和环振动谱带的精细结构分别融合为单一的吸收谱带。

图3是1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪(LLM-105)在变温池线性升温条件下不同温度下的红外光谱图。不同温度下的谱图间并没有显著差别,只是谱带强度随温度的升高逐渐降低,并且高频区的谱图基线出现漂移,初步判断样品出现升华现象。红外光谱气体原位反应池的实验结果证实了这个结论。图4是LLM-105的凝聚相与热分解气相红外光谱图,LLM-105热分解气相红外光谱图(260℃)与凝聚相极为相似,证明在气相产物中存在大量升华的LLM-105。

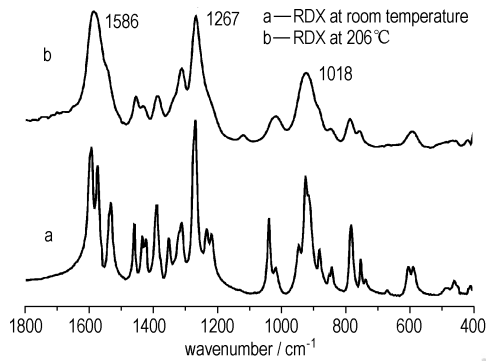


图2 RDX 熔化过程的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of melting process of RDX

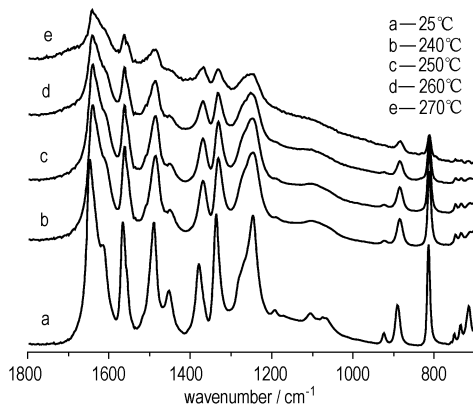


图3 LLM-105 升华过程的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra in the sublimation process of LLM-105

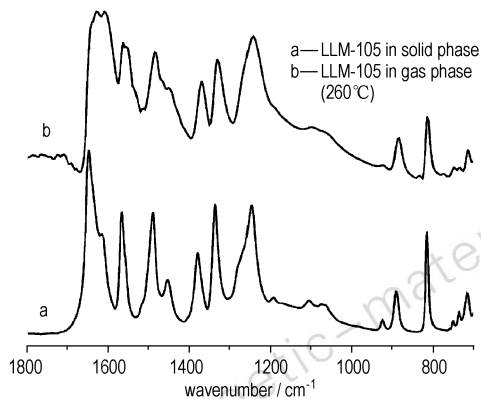


图4 LLM-105 的凝聚相与热分解气相产物的红外光谱

Fig. 4 IR spectra of LLM-105 in solid phase and the decomposition products in gas phase

图5是PNT(N100与环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚PET,加催化剂)体系固化过程的红外光谱图。该体系以N100中的—NCO与PET中的—OH生成氨基甲酸酯为主要步骤。在升温过程中,N100在 2270 cm^{-1} 处的—NCO的谱带吸收强度与PET在—OH在

3485 cm^{-1} 处的吸收谱带强度,由于交联反应的进行而逐渐下降。因此, $2270, 3485\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收谱带强度随温度的变化均可作为固化反应过程的表征^[6]。

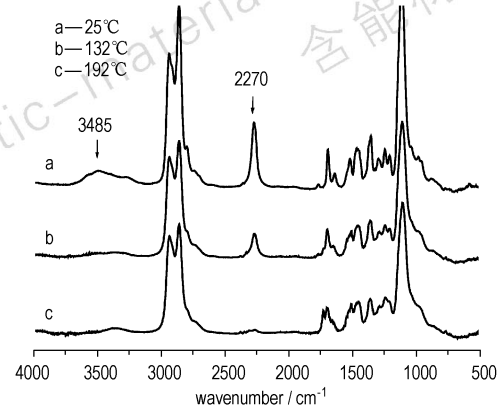


图5 PNT 固化反应的红外光谱

Fig. 5 IR spectra of PNT in curing process

4 变温红外光谱数据处理技术探讨

采用变温红外光谱技术对反应体系物质进行动力学的研究,由于其新颖性受到各学者的关注。在一定实验条件下,体系中某些红外特征吸收谱带的逐渐消失以及新增谱带强度的递增,对应于化合物中相关基团的消失与生成,因此可以根据红外特征吸收峰强度随温度的变化,对体系物质进行反应动力学研究。如上所述,影响红外光谱特征吸收峰强度变化的因素很多,数据处理方式的不同对研究结果有显著影响。

(1) 谱带的选择。研究谱带应尽量选择强度适中、比较孤立的、能够较好地表征某基团随温度变化的谱带。

(2) 峰强度的表征。峰强度的表征有两种方式:峰高和峰面积。通常,由于谱带会随着温度的上升、热分解反应的进行、相应基团化学环境的变化而发生变形和位移,因此,对于独立的特征谱带,并且在反应过程中未出现与该谱带相互重叠的新增谱带的前提下,应尽量采用峰面积来表征谱带强度的变化;如果所选择的谱带不是独立谱带,或者在反应过程中出现了与该谱带相互重叠的新增谱带,影响了谱带峰面积的积分,则选择峰高来表征谱带强度的变化比较合适。

(3) 基线的选择。原则上通过谱带两侧吸收率最低点作光谱吸收的切线,作为该谱带的基线;实际遇到的情况往往非常复杂,可根据不同的情况作适当的变通。基线的起点和终点一旦确定,在同一实验的数据处理过程中不应发生改变,否则数据之间会缺乏可比性。由于变温实验是一个动态变化过程,在谱带基线

起点和终点的选择上应注意避开在变温过程中出现新增谱带的区域。

(4)温度段的选择。由于温度变化引起的物质微观结构的变化包括相变和化学变化,因此在对研究体系进行转晶动力学或化学反应动力学研究时,数据处理过程中依据谱图的变化过程,选择发生相应变化的温度段绘制峰强度与温度变化的关系曲线,获得相关动力学数据。

下面以奥克托今(HMX)的转晶过程为例阐述数据处理参数的选择。

图6是HMX转晶过程的红外光谱图。图6a是 β 型奥克托今的红外光谱图,965,946 cm^{-1} 处的谱带为环的伸缩振动谱带,771,760 cm^{-1} 处为 $-\text{NO}_2$ 的弯曲振动谱带。从红外谱图可以看出,HMX受热后环振动和 $-\text{NO}_2$ 的弯曲振动谱带发生变化,在红外谱图表现为谱带的位移、消失和出现新增谱带,环振动位移至910 cm^{-1} ,而 $-\text{NO}_2$ 的弯曲振动则出现在765,740,710 cm^{-1} (见图6c),表示HMX已由 β 晶型转变为 δ 晶型^[2]。在研究转晶过程时,由于 β -HMX在965 cm^{-1} 处的吸收属于中强度谱带,并且在转晶过程中相对独立,与 δ -HMX在965 cm^{-1} 处的吸收谱带没有重合现象,因此分别选择965,910 cm^{-1} 处的吸收谱带强度作为转晶过程的特征吸收谱带。由于 β -HMX在946,965 cm^{-1} 处双峰的裂分不是很好,选择峰高作为峰强度的表征更为合适。此外,在基线的选择上,若以常温下 β -HMX的红外光谱为准,通过谱带两侧吸收率最低点作光谱吸收的切线,则选择988,840 cm^{-1} 作为基线的起始点和终点比较合适;但在升温过程中,这两处均出现新增谱带,在全面考虑升温过程中谱带变化的前提下,选择1900,680 cm^{-1} 作为基线的起始点和终点更合适。由此可见,在基线选择上细致观察谱带在变温过程中的变化,做到“瞻前顾后”非常重要。

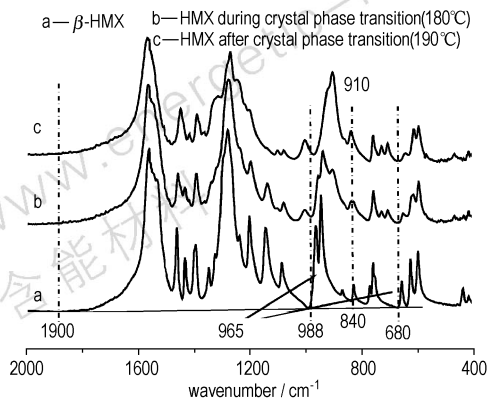


图6 HMX的红外光谱
Fig.6 IR spectra of HMX

图7则是依据上述数据处理参数,以1900~680 cm^{-1} 为基线,以965,910 cm^{-1} 处的峰高分别作为 β -HMX和 δ -HMX的强度表征特征量绘制的转晶过程中 β -HMX和 δ -HMX环振动吸收峰强度随温度的变化曲线。由图可知,在170~190 $^{\circ}\text{C}$ 的温度区间, δ -HMX浓度的逐渐升高伴随着 β -HMX浓度的逐渐降低。

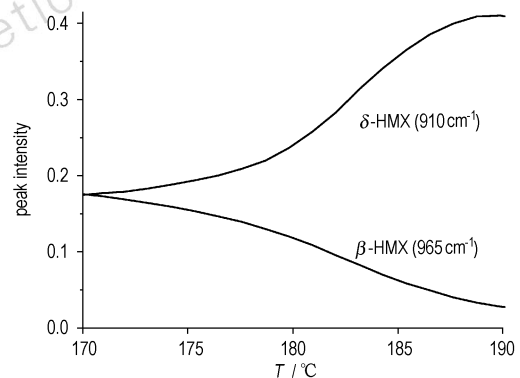


图7 转晶过程中 β -HMX和 δ -HMX特征吸收峰强度随温度的变化曲线

Fig.7 Characteristic absorption peak intensity of β -HMX and δ -HMX vs temperature in the process of crystal phase transition

5 结论

变温红外光谱技术在火炸药领域的应用日趋广泛和深入,由于研究对象和研究目的的差异,实验方法、数据处理方式的选择也会有所不同。从长期的研究实践看,变温红外光谱更加适用于火炸药单质固-固相变的研究和双主组分体系凝聚相反应过程的研究,而对于单质炸药、火药单组分的热分解研究和复杂体系反应过程的研究,由于谱图中特征量的相互重叠和干扰,很难确定具有代表性的特征谱带。在变温红外光谱在火炸药领域的应用过程中,只有扬长避短,制定适合研究体系的实验方案,才能够获得满意的研究结果。

参考文献:

- [1] Karpowicz R J, Brill T B. In situ characterization of the "melt" phase of RDX and HMX by rapid-scan FTIR spectroscopy [J]. *Combustion and Flame*, 1984, 56(3): 317-325.
- [2] 马凤国,季树田,吴文辉. 纳米氧化铅为燃烧催化剂的应用研究[J]. *火炸药学报*, 2000, 23(2): 13-15.
MA Feng-guo, JI Shu-tian, WU Wen-hui, et al. Study on the nano-meter-sized lead oxide for the burning rate catalysts [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(2): 13-15.
- [3] 刘学涌,王晓川,王茜,等. 原位红外光谱技术研究HMX炸药热分解[C]//中国工程物理研究院科技年报. 成都:四川科学技术出版社, 2003: 380-381.

- LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, Wang Lin, et al. Thermal Decomposition of HMX by FTIR in situ [C] // CAEP Technology Annal. Chengdu; Sichuan Science Press, 2003; 380 - 381.
- [4] 刘学涌, 王晓川, 郑敏霞, 等. 原位红外漫反射光谱研究 HMX 的分解动力学[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊1): 320 - 322.
- LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, ZHENG Min-xia, et al. In-situ FTIR diffuse reflection spectroscopic study on decomposition kinetics of HMX[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2004, 12(Suppl 1): 320 - 322.
- [5] 金朋刚, 常海, 陈智群, 等. FOX-7 的热分解动力学和机理研究[J]. 火工品, 2006, (2): 20 - 24.
- JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun, et al. Study on the thermal decomposition kinetics and mechanism of FOX-7[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2006, (2): 20 - 24.
- [6] 王晓红, 刘子如, 汪渊, 等. PET/N100 粘合剂体系固化过程 FTIR 研究(I)-TIR 曲线[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(3): 208 - 211.
- WANG Xiao-hong, LIU Zi-ru, WANG Yuan, et al. Study on curing course of PET/N100 binder systems via FTIR(I) - TIR curves [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(3): 208 - 211.
- [7] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 700 - 701.
- WU Jin-guang. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopic Technology and Application[M]. Beijing: Science Technology Literature Press, 1994: 700 - 701.
- [8] 欧育湘. 高能量密度炸药[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 37 - 38.
- OU Yu-xiang. High Energy Density Compounds [M]. Beijing: National Defence Press, 2005: 37 - 38.

Some Key Techniques of Measuring Propellants and Explosives by Temperature-dependent FTIR

PAN Qing, ZHENG Lin

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Some key techniques of measuring propellants and explosives by temperature-dependent FTIR were summarized. And the sample preparation techniques for different objects and goals, spectra analysis of phase transition and reaction process, and data processing on kinetic study were also discussed.

Key words: analysis chemistry; temperature-dependent FTIR; propellant and explosive

读者·作者·编者

向审稿人致谢

2007年,在各级领导的关心和各位同行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,编辑部特向在2006年12月20日~2007年11月30日为本刊审阅稿件的各位审稿人(以汉语拼音为序)致谢!

安立超 蔡瑞娇 曹海峰 曹雄 柴涛 陈大年 陈惠武 陈鲁英 陈鹏万 陈树森 陈天云 陈网桦 陈兆旭
成一 褚恩义 丛洪涛 邓剑如 丁雁生 董海山 杜成中 杜磊 杜晓华 杜宗昱 段卓平 樊学忠 冯长君
冯增国 符全军 甘孝贤 高大元 高全臣 高胜利 郗冶 葛红光 葛忠学 郭长铭 郭灵虹 韩勇 洪滔
胡春波 胡庆贤 胡荣祖 胡松启 黄亨建 黄明 黄毅民 黄寅生 黄友之 黄振亚 姬广富 姜春兰 姜孝海
蒋建伟 蒋树君 焦清介 居学海 李保国 李葆莹 李海波 李金山 李敬明 李明 李上文 李疏芬 李战雄
李志义 梁兵 刘炳章 刘家聪 刘祥莹 刘小刚 刘学涌 刘玉存 刘育 刘子如 卢芳云 芦艾 鲁国林
陆明 路庆华 吕春玲 罗景润 罗书平 罗顺火 罗运军 马小青 马忠亮 米镇涛 聂福德 欧育湘 潘功配
潘仁明 潘则林 彭汝芳 秦英孝 任慧 沈瑞琪 沈兆武 盛涤伦 松全才 宋华杰 宋纪蓉 宋浦 苏昌银
孙承纬 孙建 孙杰 孙贤波 汤业朋 唐承志 唐国金 唐汉祥 田安民 田德余 田俊良 王晶禹 王宁飞
王平 王亲会 王喜世 王晓峰 王焯军 王玄玉 魏运洋 吴耀国 奚立民 肖川 肖金武 谢安东 胥会祥
徐瑞娟 杨荣杰 杨毅 尹喜凤 于亚伦 余咸早 禹天福 郁卫飞 张朝阳 张景林 张丽华 张蕊 张同来
张炜 张跃军 赵大菁 赵峰 赵凤起 赵省向 赵信岐 周集义 周凯元 周美林 周晓东 朱传俊 朱春华
朱家元 朱顺官 宗琦

《含能材料》编辑部

二〇〇七年十二月