

文章编号:1006-9941(2019)10-0845-08

原位红外光谱研究 CL-20 分子骨架内外基团的温度响应规律

赵浪^{1,2}, 孙杰², 睢贺良², 于谦², 银颖²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为深入认识 ϵ 晶型六硝基六氮杂异伍兹烷(ϵ -CL-20)分子的骨架内、外基团在升温过程中的结构演化规律,采用原位傅里叶变换红外光谱(*in-situ* FT-IR),结合差示扫描量热(DSC),对 ϵ -CL-20骨架内外基团的温度响应规律进行了定量比较分析。结果表明, ϵ -CL-20骨架外基团($-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}-\text{H}$)的红外吸收峰强度随温度升高经历了三个变化阶段:线性下降阶段(Z_{I})、加速降低阶段(Z_{II})和第二次加速降低阶段(Z_{III}),可分别对应于 CL-20 晶体热膨胀、热致相变与热分解过程;分子骨架内 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动同样经历上述三个阶段,但 Z_{II} 、 Z_{III} 区域起始温度均明显高于骨架外基团,表明无论是热致相变还是热分解过程,骨架外基团对温度都更为敏感,而在更高温度下,骨架内基团才会对温度产生响应;骨架内 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动的温度响应特点更为复杂:随着温度的升高,其峰强仅经历一次加速降低阶段,同时 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动出现与 ϵ - γ 相变密切相关的新特征峰,表明相变过程使得分子骨架内 $\text{C}-\text{C}$ 键的振动模式发生了明显变化,进一步升温后发现新特征峰的面积相对占比在不断增加,说明这种骨架内振动模式的变化直至热分解结束前仍在不断进行。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20);原位红外光谱;骨架内外基团;温度响应规律

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018232

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)是一种具有笼状结构的多硝胺含能化合物,具有多种晶型(α 、 β 、 γ 、 ϵ)结构^[1-5],不同晶型在一定条件下可以相互转化,例如在受热条件下,稳态 ϵ -CL-20 可以向亚稳态 γ -CL-20 进行转变^[6],这种热致相变以及进一步的热分解是一个连续而复杂的过程,原位傅里叶变换红外光谱(*in-situ* FT-IR)是研究这一过程的有效手段,利用样品腔的原位升温环境,*in-situ* FT-IR 可以在分子尺度上连续地捕获材料的结构演化信息^[7-10]。例如, Sui 等^[11]通过 *in-situ* FT-IR 研究了 TATB 在升温过程中基团振动光谱的变化,利用氢键相关的振动频移效应重新确定了 TATB 各基团的红外吸收峰归属;刘学涌等^[7]基于

in-situ FT-IR 研究了 HMX 在升温条件下的热分解过程,结果表明 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂是 HMX 的主要断键方式;肖和淼等^[12]采用 *In-situ* FT-IR 对 ϵ -CL-20 的热分解过程进行了研究,结果表明从转晶至 155.4 °C 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;随后五元环上的硝基均裂引发第二种自氧化反应并开始氧化骨架双键上的碳原子。

然而,由于 ϵ -CL-20 在热分解之前要经历相变过程,对于相变过程中 ϵ -CL-20 在分子层次上的结构变化仍然缺乏认识,同时,对于 ϵ -CL-20 的热膨胀-热致相变-热分解全过程,其分子骨架内、外基团各自的温度响应特点乃至响应规律,目前仍缺少深入的理解。为此,本研究拟利用 *in-situ* FT-IR,结合差示扫描量热(DSC),尝试对 ϵ -CL-20 骨架内外基团的温度响应进行定量比较分析,从而揭示 ϵ -CL-20 在升温过程中与相变-热分解过程密切关联的分子结构演化规律。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

ϵ -CL-20 粉末(纯度 99.5%)来源于中国工程物理研究院化工材料研究所;KBr 粉末(纯度 99.995%)购

收稿日期: 2018-10-10; 修回日期: 2018-10-21

网络出版日期: 2019-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助(21805260)

作者简介: 赵浪(1990-),男,硕士研究生,主要从事含能材料热分析研究。e-mail: zmo2013@163.com

通信联系人: 银颖(1987-),男,助理研究员,主要从事含能材料热分析研究。e-mail: yinying93@163.com

引用本文: 赵浪,孙杰,睢贺良,等. 原位红外光谱研究 CL-20 分子骨架内外基团的温度响应规律[J]. 含能材料, 2019, 27(10):845-852.

ZHAO Lang, SUN Jie, SUI He-liang, et al. Temperature Response Law of the Internal and External Groups of CL-20 Molecule Skeleton by *In-situ* Infrared Spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(10):845-852.

自 Thermo Scientific 公司, 所有样品均未做进一步纯化处理。

In-situ FT-IR 测试在 PerkinElmer, Frontier 型红外光谱仪上进行, 并通过 Specac, GS5855 型红外光谱仪控制系统进行升温程序控制及红外光谱采集。DSC 测试在 PerkinElmer, DSC 8500 型差示扫描量热分析仪上进行。

2.2 实验过程

2.2.1 原位红外实验

称取 (1.0 ± 0.02) mg ϵ -CL-20 与 KBr 粉末 (质量比 1:100) 混合后置于研钵中研磨, 之后将研磨均匀的混合物压制成直径 12 mm, 厚 1 mm 的样品薄片。样品光谱采集前以纯 KBr 薄片为背景图谱进行了背景扣除。 ϵ -CL-20 样品薄片固定于样品台后, 设置升温程序开始加热样品, 并在升温过程中连续采集样品图谱, 图谱分辨率为 1 cm^{-1} , 波数范围为 $3500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$, 同时记录其对应温度, 整个过程中通过连续抽真空保持腔体真空度为 0.1 Pa。升温程序为: 首先由 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的温升速率快速升温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$; 然后以温升速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $231 \text{ }^\circ\text{C}$, 随后停止升温程序。原位加热所采集的样品图谱均自动扣除背景图谱, 每张图谱为连续 4 次扫描后的综合结果。在对红外吸收峰进行分析时, 选择特征峰的峰值相较于基线的高度差作为红外特征吸收峰强度, 并以特征峰强度作为描述各基团变化的参量。

2.2.2 DSC 实验

称取 1.5 mg ϵ -CL-20 粉末置于铝制坩埚中, 通过高压坩埚压片机将盛有 CL-20 样品的铝坩埚压制密封状态; 实验气氛为高纯氮气 (99.999%), 载气流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温速率为 $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 ϵ -CL-20 的原位红外光谱实验结果

CL-20 的原位红外光谱实验结果如图 1 所示, 同时参照文献报道^[13], 将各基团的红外吸收特征峰进行归属, 如表 1 所示。并在此基础上, 分别按照分子骨架外 ($-\text{NO}_2$, C—H 基团) 和骨架内 (C—C, C—N) 基团的顺序, 对其各自的温度响应特点进行分析。

3.2 CL-20 骨架外基团温度响应特性

3.2.1 $-\text{NO}_2$ 基团随温度的变化

首先对 CL-20 骨架外 $-\text{NO}_2$ 基团随温度的变化情况进行考察。如图 2a 所示, $-\text{NO}_2$ 基团的反对称伸缩

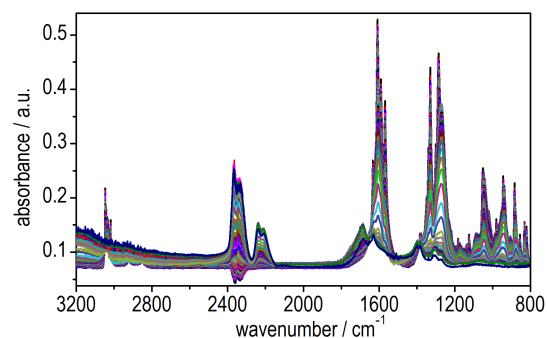


图 1 CL-20 在升温过程中的原位红外全谱图

Fig.1 The full *in-situ* IR spectra of CL-20 in heating process

表 1 ϵ -CL-20 中各主要基团红外吸收特征峰归属

Table 1 Assignment of the infrared characteristic peaks of major functional groups of ϵ -CL-20

groups	wavenumber of characteristic peaks / cm^{-1}
asymmetric stretching of $-\text{NO}_2$	1607–1608
symmetric stretching of $-\text{NO}_2$	1329–1330
C—H stretching	3046–3047
C—N stretching	884
C—C stretching	831, 820

振动吸收峰位于约 1608 cm^{-1} 附近, 与文献报道一致^[13]; 在 $25 \sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, $-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动的吸收峰频率由 1608 cm^{-1} 向低波数移动了约 1 cm^{-1} , 在更高温度范围内不再发生移动。 $-\text{NO}_2$ 基团的反对称伸缩振动吸收峰向低波数位移可能是 $-\text{NO}_2$ 参与的分子内或分子间氢键受热由强变弱, 使氢键上的电子云移向硝基, N—O 间电子云密度变大, 表现在硝基伸缩振动蓝移现象, 但由于 CL-20 晶体中氢键作用力很弱, 因此其蓝移不明显, 仅约 1 cm^{-1} , 之后在更高温度范围内几乎没有再发生偏移。为定量了解 $-\text{NO}_2$ 基团吸收峰随温度变化的详细过程, 对图 2a 中 $-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动吸收峰的峰值强度进行提取, 并作出峰强-温度关系曲线 (图 2b)。由图 2b 可以发现, $-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动的峰强-温度变化过程可分为三个阶段: (i) 在较低温度范围 Z_I ($25 \sim 152 \text{ }^\circ\text{C}$), 峰强随温度升高呈现线性下降的趋势; (ii) 在较高温度范围 Z_{II} 区域 ($152 \sim 191 \text{ }^\circ\text{C}$), 峰值强度经历了加速减弱的过程, 吸收峰强度快速下降了约 19.2%; (iii) 在更高的 Z_{III} 温区范围 ($191 \sim 231 \text{ }^\circ\text{C}$), 峰强出现了第二次加速降低的过程, 吸收峰强度进一步快速下降约 8.1%。为了更加清晰地认识上述三阶段变化过程, 将图 2b 中曲线进行

一阶微分, 获得峰强变化速率与温度关系曲线(图 2c)。由图 2c 可见, 在 Z_I 范围内, 随着温度升高, 峰强的变化速率基本保持不变; 而在 Z_{II} 温区, 峰强变化速率明显增加, 并在 182 °C 附近达到极值点; 在 Z_{III} 温区, 峰强变化速率再次显著增加, 并在约 211 °C 达到第二个极值点。为了理解上述峰强-温度关系发生三个阶段变化的内在原因, 对 ϵ -CL-20 样品进行了 DSC 测试, 结果如图 2d 所示。由图 2d 可以看到, 在 50~150 °C, ϵ -CL-20 晶体不存在明显的吸热与放热过程, 这一温区主要为晶体的热膨胀过程; 在 156 °C 附近, 开始出现一个明显的吸热峰, 据文献[14-15]报道, 该吸热峰来自 CL-20 由 ϵ 晶型转变为 γ 晶型过程的相变吸热, 而更高温度的放热峰来源于 CL-20 的热分解。可以发现, CL-20 相变吸热峰(DSC 曲线, 图 1c)

的起始温度(156 °C)与 Z_{II} 温区的起始温度(152 °C, 图 2b)一致性较好, 因此可以判断 Z_{II} 温区内 $-\text{NO}_2$ 吸收峰峰强发生第一次加速降低应与 CL-20 的 ϵ - γ 相变存在密切关联, 而 Z_{III} 温区的峰强下降为 CL-20 分子发生热分解, $-\text{NO}_2$ 基团断键从骨架上脱落所致。值得注意的是, 根据已报道的 ϵ -CL-20 及其晶体结构, 以及基于变温 XRD 对 CL-20 晶体中 ϵ - γ 相变的研究结果^[16-17], 可以发现 CL-20 晶体在经历 ϵ - γ 相变过程中其一 $-\text{NO}_2$ 基团的指向发生了明显变化, 即相变伴随着 $-\text{NO}_2$ 基团的方向扭转。结合图 2b, 可以发现 CL-20 在相变过程中 $-\text{NO}_2$ 的反对称伸缩振动模式并未发生变化(吸收峰波数几乎不变), 因此在晶体尺度上一 $-\text{NO}_2$ 基团的指向变化可能是引起该基团红外吸光系数改变, 进而导致其峰强发生加速降低的内在原因。

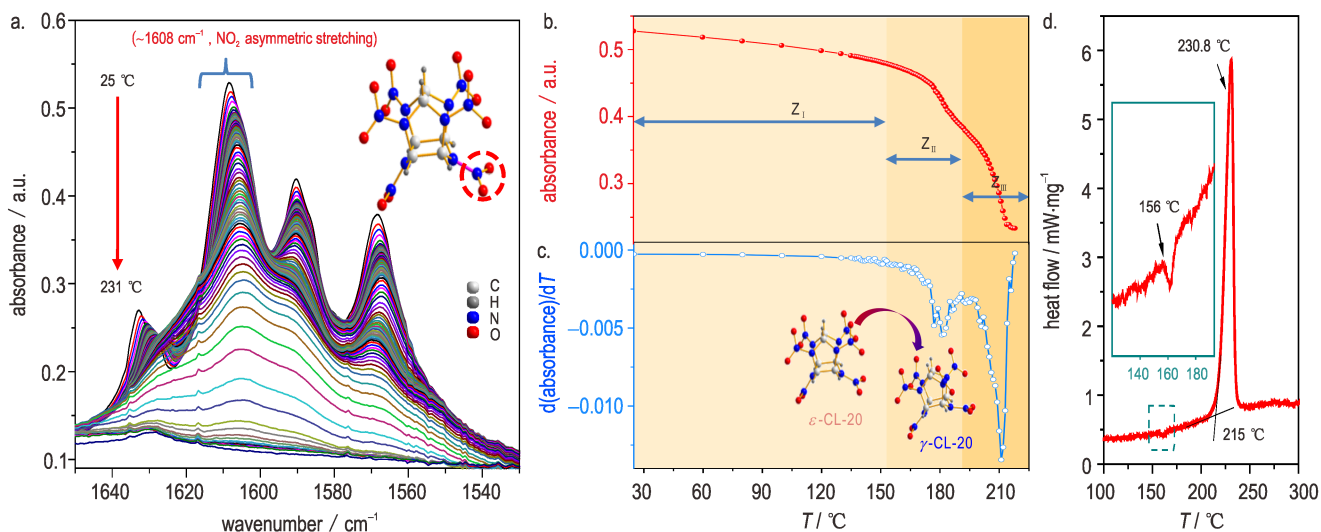


图 2 $-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动温度变化趋势(a. 原位红外峰实验结果;b. 吸收峰峰值强度随温度变化曲线;c. 峰强变化速率与温度关系;d. DSC 曲线)

Fig.2 Temperature variation trend of $-\text{NO}_2$ asymmetric stretching vibration(a. Experimental results of *in-situ* IR peaks; b. Change curves of absorption peak intensity vs. temperature; c. Relationship of peak intensity change rate vs. temperature; d. DSC curve)

综合上述分析, 在整个升温过程中 $-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动共经历了三个变化阶段: Z_I 温区为晶体的热膨胀导致对红外吸收能力改变, 引起吸收峰强度线性下降; Z_{II} 温区内的晶体相变引起 $-\text{NO}_2$ 峰强发生第一次加速降低, 这种 ϵ - γ 相变前后吸收峰强度的显著下降可能与两相内 $-\text{NO}_2$ 基团的指向不同有关; 最后, Z_{III} 温区 CL-20 分子发生热分解, $-\text{NO}_2$ 基团快速断键而脱离分子骨架, 体现为峰强的第二次加速降低。

图 3a 为 25~231 °C 范围内 ϵ -CL-20 的 $-\text{NO}_2$ 对称

伸缩振动的原位红外谱图, 该特征峰位于约 1329 cm^{-1} ^[13,18]。对图 3a 中吸收峰强度进行提取得到图 3b, 并通过微分进一步获得峰强变化速率与温度关系曲线(图 3c), 可以发现 $-\text{NO}_2$ 对称伸缩振动的变化情况与 $-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动的变化规律基本一致, 同样由三个阶段, 即 Z_I : 线性变化阶段; Z_{II} : 晶型转变阶段; Z_{III} : 热分解阶段组成, 且各阶段起始温度与变化速率极值点对应的温度点基本一致。

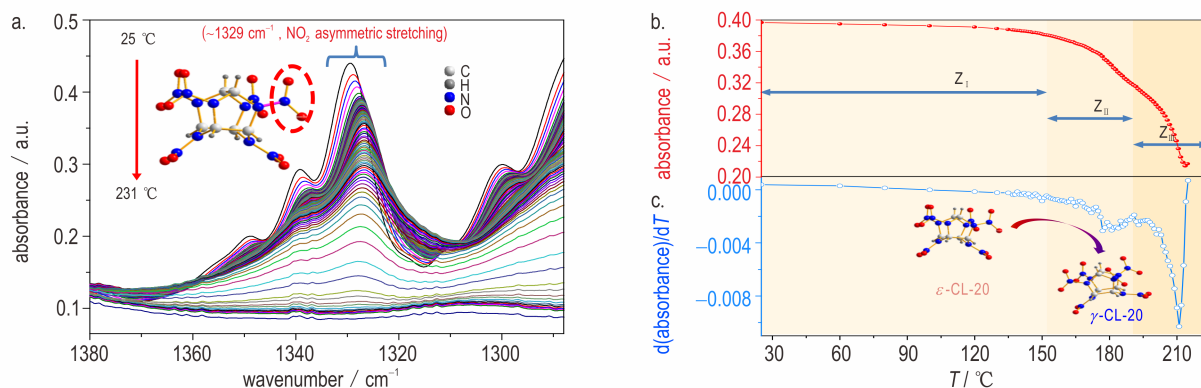


图3 —NO₂对称伸缩振动温度变化趋势(a. 原位红外峰实验结果; b. 吸收峰峰值强度随温度变化曲线; c. 峰强变化速率与温度关系)
Fig.3 Temperature variation trend of —NO₂ symmetric stretching vibration(a. Experimental results of *in-situ* IR peaks; b. Change curves of absorption peak intensity vs. temperature; c. Relationship of peak intensity change rate vs. temperature)

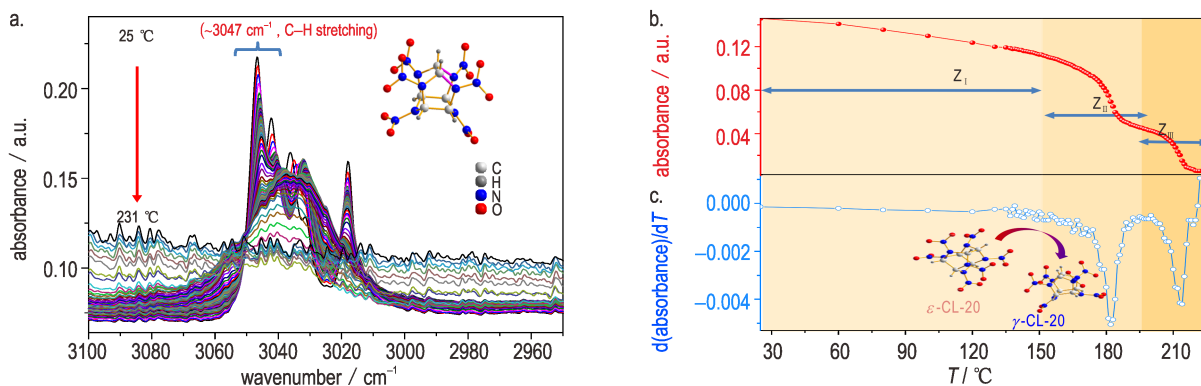


图4 C—H伸缩振动温度变化趋势(a. 原位红外峰实验结果; b. 吸收峰峰值强度随温度变化曲线; c. 峰强变化速率与温度关系)
Fig.4 Temperature variation trend of C—H symmetric stretching vibration(a. Experimental results of *in-situ* IR peaks; b. Change curve of absorption peak intensity vs. temperature; c. Relationship of peak intensity change rate vs. temperature)

3.2.2 C—H伸缩振动的温度响应规律

C—H伸缩振动的原位红外结果如图4所示。C—H伸缩振动吸收峰位于约3047 cm⁻¹附近,与文献报道一致^[14,19],由图4a可见,吸收峰频率在较低温度范围(25~135 °C)内向低波数移动约2 cm⁻¹,而在更高温度下几乎未再发生偏移,且C—H伸缩振动的红外吸收强度随温度升高不断降低。通过分析峰强-温度关系,由图4b及图4c可发现,虽然随温度升高,C—H伸缩振动也经历了三个阶段:Z_I线性变化阶段;Z_{II}晶型转变阶段;Z_{III}热分解阶段,但其起始温度均有所提高(图4c),说明C—H键较—NO₂更稳定。

3.3 CL-20骨架内基团的温度响应特性

3.3.1 C—N键随温度的变化特性

进一步考察了CL-20分子骨架内C—N与C—C键随温度的变化情况。图5a为C—N伸缩振动(约884 cm⁻¹)随温度变化的原位红外光谱,C—N伸缩振动吸收频率向低波数偏移了约7 cm⁻¹,同时C—N伸

缩振动的红外吸收强度随温度升高而明显降低,直至221 °C左右C—N键的吸收峰完全消失。

图5b为基于C—N伸缩振动原位红外光谱(图5a)进行峰强提取后,得到的吸收强度随温度变化的趋势图,可发现C—N伸缩振动的峰强-温度变化过程大致也分为三个阶段:(i)在较低温度范围Z_I(25~162 °C),峰强随温度升高呈线性下降趋势;(ii)在较高温度范围Z_{II}区域(162~197 °C),峰值强度发生了加速减弱的过程,吸收峰强度快速下降了约47.0%;(iii)在更高的Z_{III}温区范围(197~231 °C),峰强出现了第二次加速降低的过程,吸收峰强度进一步快速下降约85.7%。为了更加清晰地认识上述C—N伸缩振动峰强-温度的多阶段变化过程,将图5b中曲线进行一阶微分,获得峰强变化速率与温度的关系,如图5c所示,可以发现,在Z_I范围内,随着温度升高,峰强的变化速率基本保持不变;而在Z_{II}区域,峰强变化速率发生明显增加,并在182 °C附近达到极大值;在Z_{III}温区,峰强

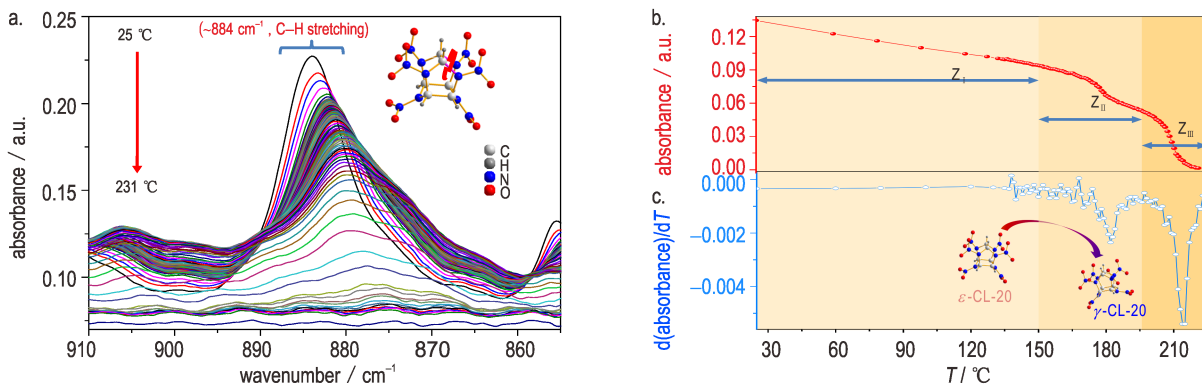


图5 C—N伸缩振动温度变化趋势(a. 原位红外峰实验结果; b. 吸收峰峰值强度随温度变化曲线; c. 峰强变化速率与温度关系)
Fig.5 Temperature variation trend of C—N stretching vibration (a. Experimental results of *in-situ* IR peaks; b. Change curves of absorption peak intensity vs. temperature; c. Relationship of peak intensity change rate vs. temperature)

变化速率再次发生了显著增加,并在约 214 °C 达到极大值。结合图 5b、图 5c,可发现在整个升温过程中 CL-20 在 884 cm⁻¹ 附近 C—N 伸缩振动的变化情况大致也经历三个阶段,加热过程中的热膨胀现象引发 CL-20 中的 C—N 键经历第一阶段,即 Z_I:线性变化阶段;C—N 伸缩振动发生变化的第二阶段 Z_{II}:晶型转变

阶段,可能是由 ε-CL-20 晶型向 γ-CL-20 晶型转变过程中 C—N 键的吸光系数变小造成;高温下的热分解使得 C—N 键发生断裂致使 CL-20 中的 C—N 键经历第三个阶段 Z_{III}:热分解阶段。

3.3.2 C—C 键随温度的变化特性

如图 6a 所示,位于 831 cm⁻¹ 和 820 cm⁻¹ 附近的两

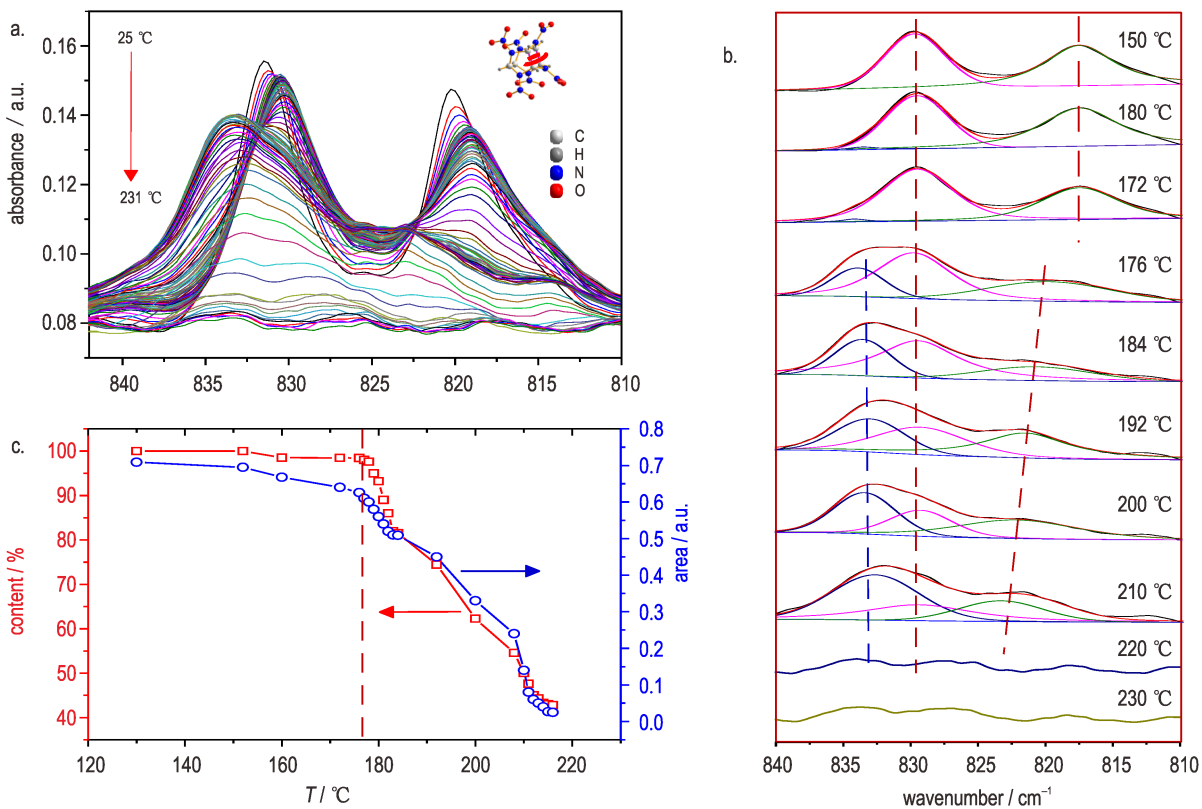


图6 C—C伸缩振动随温度变化趋势(a. C—C伸缩振动随温度变化实验结果; b. 部分温度点下C—C键的分峰结果; c. ε-CL-20内C—C键的峰面积绝对值及其所占比例随温度的变化关系)

Fig.6 Temperature variation trend of C—C stretching vibration (a. Experimental results for change of C—C stretching vibration with temperature; b. Peak splitting results of C—C bond at partial temperature points; c. The change relation of absolute value of peak area of C—C bonding in ε-CL-20 and its proportion vs. temperature)

个特征峰可归属于 ϵ -CL-20 分子骨架内的 C—C 伸缩振动, 随着温度的升高, ϵ -CL-20 的 C—C 特征峰强度逐渐下降, 并且在约 834 cm^{-1} 处出现一个明显的新特征吸收峰, 据文献 [12] 报道, 该吸收峰可归属于 γ -CL-20 分子骨架内的 C—C 伸缩振动。这种变化特点与骨架外基团 ($-\text{NO}_2$ 、C—H) 存在显著的差异: 对于 $-\text{NO}_2$ 和 C—H 等骨架外基团, 在整个升温过程中其吸收峰波数始终未发生明显移动 (图 2a、图 3a 和图 4a), 表明无论是在相变还是热分解过程, $-\text{NO}_2$ 和 C—H 基团的振动模式并未发生改变, 而在相变温区中, 分子骨架内 C—C 振动出现新的吸收峰, 意味着相变过程引起了骨架内基团振动模式的改变。

由于两相的 C—C 特征峰叠加在一起, 为更深入地认识 C—C 键变化过程, 对图 6a 中的峰形进行了分峰处理, 如图 6b 所示。由图 6b 可见, 低于 $176\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 基本为 ϵ -CL-20 的 C—C 伸缩振动 (约 $831, 820\text{ cm}^{-1}$), 在 $176\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现了明显的 γ 晶型 C—C 伸缩特征峰 (约 834 cm^{-1}), 随着温度的升高, ϵ 晶型的 C—C 特征峰峰强不断下降, 而 γ 晶型 C—C 特征峰不断增强, 且位于约 820 cm^{-1} 的特征峰在 $172\sim 231\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内不断向高波数移动, 可能是在相变及热分解过程中, C—C 键转变或骨架外基团脱落导致骨架张力不断增加所致。图 6c 进一步给出了 ϵ -CL-20 内 C—C 键的峰面积绝对值及其所占比例随温度的变化关系。由图 6c 可见, 随温度升高, ϵ -CL-20 中 C—C 伸缩振动在 $176\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现明显的拐点, C—C 伸缩振动开始发生转化, 且在 $192\sim 193\text{ }^\circ\text{C}$ 左右 CL-20 中 C—C 键开始发生断键分解, 相应的其红外吸光度开始降低, 同时此温度点附近 ϵ -CL-20 的 C—C 伸缩振动约占约 40%。结合图 6a 与图 6b, 可以判断 CL-20 的 ϵ - γ 相变过程实际上引起了其骨架内基团出现了新的振动模式 (C—C 伸缩振动从约 831 cm^{-1} 与 820 cm^{-1} 变化为约 834 cm^{-1}), 且这种振动模式的改变在热分解过程中仍在不断进行。

表 2 总结了 CL-20 各基团随温度的变化情况。由表 2 可以看到, CL-20 的骨架内、外基团的温度的响应存在明显差异。对于骨架外基团 $-\text{NO}_2$ 与 C—H, 其相变相关的起始温度 (T_{PT}) 和热分解起始温度 (T_{d}) 相对于骨架外基团 (C—N、C—C) 明显较低, 表明无论是热致相变还是热分解过程, 骨架外基团对温度更为敏感, 对温度的响应总是提前于骨架内基团, 而在更高的温度下, 骨架内的基团才会对温度产生响应。但有趣的是, 无论骨架内还是骨架外各基团, 在晶型转变区域内

其峰强变化率达到最大值时所对应的温度点 (T_{MR1}) 十分接近, 且在热分解阶段峰强变化最剧烈时对应的温度点 (T_{MR2}) 同样具有很好的一致性。

最后, 我们对 ϵ - γ 晶型转变后的 CL-20 降至室温进行红外光谱表征, 并与其在初始室温状态下的红外光谱进行了比较, 如图 7 所示。由图 7 可以发现, 骨架外各基团的特征峰位置未发生移动, 而骨架内 C—C 伸缩振动发生了明显变化 (从约 831 cm^{-1} 与 820 cm^{-1} 变化为约 834 cm^{-1}), 这表明 ϵ - γ 晶型转变在降至室温后仍可保持。

表 2 CL-20 中各基团随温度变化的趋势比较

Table 2 Comparison of the changing trend of various functional groups in CL-20 with temperature

groups	T_{PT} / $^\circ\text{C}$	T_{MR1} / $^\circ\text{C}$	T_{d} / $^\circ\text{C}$	T_{MR2} / $^\circ\text{C}$
asymmetric stretching of $-\text{NO}_2$	152	182	191	211
symmetric stretching of $-\text{NO}_2$	152	181	193	211
C—H stretching	155	182	195	214
C—N stretching	162	182	197	214
C—C stretching	176	184	-	-

Note: T_{PT} is the phase transition temperature. T_{d} is the decomposition temperature. T_{MR1} and T_{MR2} are the temperature at maximum peak intensity change rate in Z_{II} and Z_{III} , respectively.

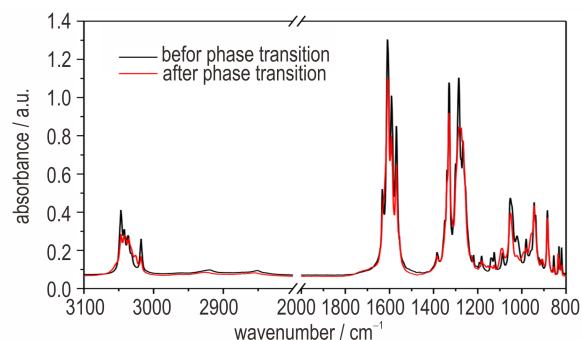


图 7 CL-20 在晶型转变后 (降至 $25\text{ }^\circ\text{C}$) 与转晶前初始状态 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 的红外光谱对比

Fig. 7 Comparison of infrared spectra of CL-20 after crystalline transformation (down to $25\text{ }^\circ\text{C}$) and its initial state before transformation (at $25\text{ }^\circ\text{C}$)

4 结论

基于 *in-situ* FT-IR 研究了 ϵ -CL-20 在升温过程中分子结构演化, 重点考察了 CL-20 分子骨架内、外基团的温度响应规律。

(1) 随着温度升高, CL-20 分子骨架外基团 ($-\text{NO}_2$ 、C—H) 的红外吸收特性经历三个不同的变化

过程:在较低温度范围内,红外吸收峰强度发生线性下降(Z_I),对应于晶体热膨胀;随后由于热致相变,红外峰强度加速降低(Z_{II});并在热分解过程中体现出第二次加速降低(Z_{III})。

(2)发现分子骨架内的 C—N 伸缩振动同样经历了线性下降(Z_I)、加速降低(Z_{II})和第二次加速降低(Z_{III})三个阶段,但其中 Z_{II} 、 Z_{III} 的起始温度高于骨架外基团($-\text{NO}_2$ 、C—H)的起始温度,这意味着骨架外基团对温度更为敏感,在热致相变和热分解过程均会较骨架内基团提前响应。

(3)骨架内 C—C 伸缩振动对温度的响应规律更为复杂:在升温过程中,C—C 伸缩振动首先出现与 ε - γ 晶型转变密切相关的新的红外特征峰,意味着分子骨架内 C—C 键的振动模式发生了显著变化,而与之不同的是,晶体转变过程并未改变分子骨架外基团的振动模式;更高温度范围内的原位红外结果表明,骨架内 C—C 伸缩振动模式的变化在热分解结束前仍未停止。

参考文献:

- [1] Geetha M, Nair U R, Sarwade D B, et al. Studies on CL-20: The most powerful high energy material[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2003, 73(3): 913-922.
- [2] Dumas S, Gauvrit J Y, Lanteri P. Development of quantitative analytical methods to measure the polymorphic composition of CL-20 (Hexanitrohexaazaisowurtzitane-HNIW) with FTIR-NIR or FTIR-MIR spectroscopy using PLS regression [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(3): 288-301.
- [3] Pavlov J, Christodoulatos C, Sidhoum M, et al. Hydrolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2007, 25(1): 1-18.
- [4] Li Jun, Brill T B. Kinetics of solid polymorphic phase transitions of CL-20 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32(4): 327-330.
- [5] ZHANG Jing-yuan, GUO Xue-yong, JIAO Qing-jie, et al. Effects of desensitizers on phase transitions, thermal behavior, and sensitivity of ε -CL-20 [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2018, 36(1): 111-120.
- [6] Turcotte R, Vachon M, Kwok Q S M, et al. Thermal study of HNIW (CL-20) [J]. *Thermochemica Acta*, 2005, 433 (1) : 105-115.
- [7] 刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 等. 原位红外光谱法研究 HMX 炸药的热分解过程[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(2): 251-254. LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, HUANG Yi-gang, et al. Study on thermal decomposition of HMX energetic materials by In-situ FTIR spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(2): 251-254.
- [8] WU Wei-qiang, Savereide L M, Notestein J, et al. In-situ IR spectroscopy as a probe of oxidation/reduction of Ce in nano-structured CeO_2 [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 45 (1) : 548-574.
- [9] McPherson I J, Ash P A, Jones L, et al. Electrochemical CO oxidation at platinum on carbon studied through analysis of anomalous in situ IR spectra[J]. *The Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces*, 2017, 121(32): 17176-17187.
- [10] SUI He-liang, JU Xin, LIU Xue-yong, et al. Primary thermal degradation effects on the polyurethane film [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2014, 101(1): 109-113.
- [11] SUI He-liang, ZHONG Fa-chun, CHENG Ke-mei, et al. IR vibrational assignments for 1, 3, 5-triamine-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) based on the temperature-dependent frequency shifts[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 114(10): 137-143.
- [12] 肖和森, 杨荣杰, 潘清. HNIW 热分解的原位红外光谱研究[J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 84-89. XIAO He-miao, YANG Rong-jie, PAN Qing. Study on thermal decomposition of HNIW by In-situ FTIR spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 84-89.
- [13] AN Chong-wei, LI He-qun, YE Bao-yun, et al. Nano-CL-20/HMX cocrystal explosive for significantly reduced mechanical sensitivity[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2017(5): 1-7.
- [14] ZHU Yan-fang, LU Yue-wen, GAO Bing, et al. Ultrasonic-assisted emulsion synthesis of well-distributed spherical composite CL-20@PNA with enhanced high sensitivity [J]. *Materials Letters*, 2017, 205: 94-97.
- [15] 冀威, 李小东, 王晶禹, 等. 纳米 ε -CL-20/Estane 制备与表征[J]. *含能材料*, 2015, 23(11): 1084-1088. JI Wei, LI Xiao-dong, WANG Jing-yu, et al. Preparation and characterization of nano- ε -CL-20/estane explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 23 (11): 1084-1088.
- [16] 徐金江, 蒲柳, 刘渝, 等. HTPB 基粘结体系中 ε -CL-20 的晶型转变规律[J]. *含能材料*, 2015, 23(2): 113-119. XU Jin-jiang, PU Liu, LIU Yu, et al. Polymorphic transformation of ε -CL-20 in different HTPB-based composite systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 113-119.
- [17] 徐金江, 孙杰, 焦清介, 等. 复合体系 ε -CL-20 的晶型转变规律研究[C]//2013 年第二届全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集. 北京: 中国学术期刊电子出版社, 2013: 86-93. XU Jin-jiang, SUN Jie, JIAO Qing-jie, et al. The polymorphic transformation of ε -CL-20 in different composite systems [C]// Proceedings of the second National Symposium on emergency technologies for hazardous substances and safety in 2013. Beijing: China Academic Journal Electronic Publishing House, 2013: 86-93.
- [18] LIU Ke, ZHANG Gao, LUAN Jie-yu, et al. Crystal structure, spectrum character and explosive property of a new cocrystal CL-20/DNT [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1110: 91-96.
- [19] GUO Chang-yan, ZHANG Hao-bing, WANG Xiao-chuan, et al. Crystal structure and explosive performance of a new CL-20/caprolactam cocrystal [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1048: 267-273.

Temperature Response Law of the Internal and External Groups of CL-20 Molecule Skeleton by *In-situ* Infrared Spectroscopy

ZHAO Lang^{1,2}, SUN Jie², SUI He-liang², YU Qian², YIN Ying²

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy Of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: To further understand the structural evolution law of internal and external groups of ε -phase 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (ε -CL-20) molecule skeleton during the heating process, the temperature response law of internal and external groups of ε -CL-20 skeleton was quantitatively compared and analyzed by *in-situ* Fourier transform infrared spectroscopy (*in-situ* FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC). Results show that the infrared absorption peak intensity of external groups ($-\text{NO}_2$, $\text{C}-\text{H}$) of ε -CL-20 skeleton undergoes three change stages as temperature increases: linear decrease (Z_I), accelerated decrease (Z_{II}), and second accelerated decrease (Z_{III}), which correspond to the thermal expansion, thermally induced phase-transition and thermal decomposition process of CL-20 crystal, respectively. The $\text{C}-\text{N}$ stretching vibration inside the molecular skeleton also undergoes the above-mentioned three stages, but the initial temperature of Z_{II} and Z_{III} regions are significantly higher than that of the external group, indicating that the external groups are more sensitive to temperature than internal groups, whether thermally induced phase-transition or thermal decomposition, while the internal groups of the skeleton respond to temperature only at higher temperature. The temperature response characteristics of $\text{C}-\text{C}$ stretching vibration inside molecular skeleton are even more complex. As temperature increases, the peak intensity of $\text{C}-\text{C}$ stretching only undergoes an accelerated reduction process, and a new characteristic peak of $\text{C}-\text{C}$ stretching vibration is observed, which is closely related to ε - γ phase transition, illustrating that the phase transition process makes the vibration mode of $\text{C}-\text{C}$ bond inside the molecular skeleton change significantly. After further heating, the relative proportion of the new characteristic peak area is continuously increasing, showing that the change of the vibration mode inside the skeleton is still ongoing until the end of thermal decomposition.

Key words: hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20); *in-situ* FTIR spectroscopy; internal and external groups of skeleton; temperature response law

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018232

(责编:王艳秀)