

编者按: 为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》从本期起开办了“观点”栏目。我们期望通过传递同行们的思想和看法来引发思考、启迪智慧,促进学术和技术创新,推动学科的发展。本期我们刊载了黄明研究员和谭碧生研究员合写的《高能单质炸药的稳定化设计方法》。我们热切期望含能材料领域的专家学者们在本刊就各自擅长的专业和方向发表观点。

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.001

文章编号: 1006-9941(2014)02-0134-02

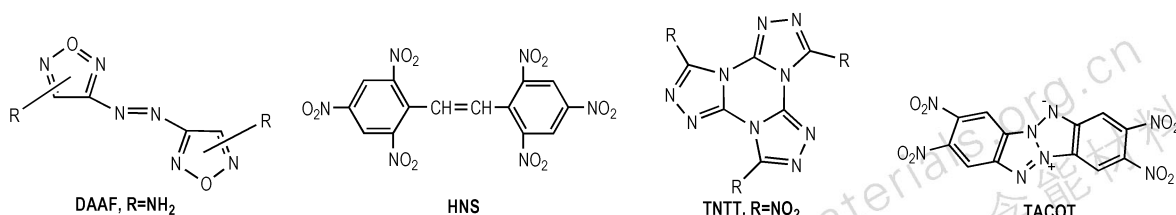
高能单质炸药的稳定化设计方法

CHNO 类炸药的基本问题是分子能量增加的同时如何提高其稳定性,这是困扰当今单质炸药合成的首要问题。从提高分子能量角度看,主要有三种方式:(1) 增加含能基团,在分子中尽可能多地引入硝基、亚硝基、叠氨基、呋咱基等;(2) 引入高能杂原子如氟、硫、硼、硅,得到含高能取代基的,如五氟化硫等,或直接形成硼、硅为基的新高能分子;(3) 利用原子簇或分子团簇构建新高能分子,如全氢、全氮、有空轨道的原子与叠氨基形成的多叠氮化合物,如 N_8 、 BN_9 、 $Fe(N_3)_2$ 等。

然而,在提高含能分子能量的同时,不仅分子稳定性快速下降,而且合成难度愈来愈大。为获得能量与感度较平衡的不敏感高能炸药分子,传统思路是将含能基团与稳定基团或官能团交替排列,通过分散分子内的极大势能点来实现分子内势能的相对平衡,这一思路是将分子内基团或官能团看作分子内势能点,含能基团或含能官能团看作分子内极大势能点,稳定基团看作分子内极小势能点。通常,多个分子内极大势能点互联会降低分子稳定性,而通过交替排列极大势能点与极小势能点则可以协调分子内的势能。例如,将稳定基团氨基与含能基团硝基交替排列(氨基与硝基还可形成分子内或分子间氢键进一步增加分子稳定性);或者将含能基团硝基与稳定官能团羰基、甲基、亚甲基等交替排列,这两种办法均可获得能量感度较协调的高能炸药,如 LLM105、TATB、662 等。

高能 杂原子及金属原子的引入,以及新概念含能分子的出现,促使高能单质炸药不断突破原有的 CHNO 体系。无论何种原子组成的炸药分子,其储能释能均源于分子内化学能。因此,高能单质炸药的稳定化策略都应是通过协调分子内化学势能的方式。当下,我们认为有四个途径值得关注。

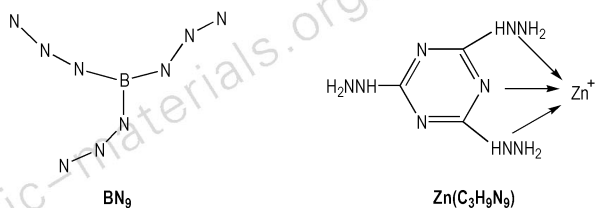
1. 利用电子离域化作用,尽可能将分子内势能分布到分子内各原子。一是利用 $-C=C-$ 、 $-N=N(O)-$ 等共轭双键,将多个高势能官能团串联起来,使用链式电子离域化方式稳定分子;二是利用苯环、噁环、唑环、呋咱环等共轭环,将多个含能环并联起来,使用平面或曲面的多环电子离域方式稳定分子[M. B. Talawar, 2005]。这两种手段均利用了电子共轭效应,通过电子离域化作用将分子内的势能平均化,从而得到稳定的分子骨架,再进一步引入含能基团即可构建能量感度平衡的高能炸药分子,如 DAAF、HNS、TNTT、TACOT、TBBD 等。



2. 利用电子超共轭作用,引入具有孤对电子的官能团以桥联方式稳定分子 [K. Ohta, 2010]。超共轭效应是指一个 σ 键里的电子和一个邻近的半满或全空的非键 p 轨道或反键的 π 轨道或全满的 π 轨道之间的相互作用,该相互作用能够使整个体系变得更稳定。这是由于它们能够生成一个较大的分子轨道。对于一个碳正离子来说,只有位于正电荷 β 位的键上的电子能够通过超共轭效应来稳定整个碳正离子。超共轭效应使 σ 键键长变短,键能增强。有超共轭效应的分子,生成热大于键能总和。显然,硝仿化合物中的碳正离子如果与 β -位上 N 杂原子中的孤对电子形成超共轭效应,将明显增加分子稳定性。因此,这种思想借鉴到 2[#]、4[#] 炸药改性,有可能获得—NH—、—O—桥联的新高能炸药分子,如已成功合成的高能炸药 BTTD。



3. 利用具有空轨道的原子配合多电子原子,或利用正离子配合多电子母体环,将分子内的局域高势能定向转移到缺电子官能团。一是利用具有空轨道的 B、Ti、Fe 等原子配合多电子 N 原子,如 B、Si、Ti 的 N 配合物 BN_9 、 TiN_{12} 、 $Fe(N_5)_2$ 等。这一手段已经突破炸药有机合成,属于无机合成或者是对传统金属有机的拓展 [A. K. Sikder, 2001]; 二是利用正离子配合多电子母体环形成含能离子盐 [T. Mondal, 2009],如联四唑为基的 TKX50,其能量与 CL-20 相当,密度 $1.918 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速 $9.679 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 、爆压 $4.24 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、标准生成焓 $446.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实测其特性落高 100 cm (BAM),撞击爆炸概率 16%,摩擦爆炸概率 24%,表明其机械感度远低于 RDX 和 HMX,与苦味酸铵相当,属于能量与感度都非常理想的不敏感高能炸药 [T. M. Klapötke, 2012]。



4. 利用分子的构型构象,寻找最稳定的空间堆积。这一途径需要借助计算机辅助设计方法,设计出具有较高稳定性的高能炸药分子,然后对其几何结构进行优化、振动频率分析、热力学参数、空间堆积方式等计算,理论评估爆速、爆压。最后试验验证。目前,依据分子设计方法,已经可以较好地预估新炸药分子的密度、能量,但是在炸药晶体构型构象的精确预估方面,仍有大量工作要做 [S. Zeman, 2007]。

黄明, 谭碧生

中国工程物理研究院化工材料研究所

国家自然科学基金资助(11372289)

e-mail: jy_hm@163.com