

N,N'-二[(2,2,2-三硝基乙基-*N*-硝基)]乙二胺的热安全性和密度泛函理论研究

胡荣祖^{1,3}, 赵凤起¹, 高红旭¹, 马海霞², 张海³, 徐抗震², 赵宏安⁴, 姚二岗¹

(1. 西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065; 2. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069;

3. 西北大学数学系/数据分析和计算化学研究所, 陕西 西安 710069; 4. 西北大学信息科学与工程学院, 陕西 西安 710069)

摘要: 借助 *N,N'*-二[(2,2,2-三硝基乙基-*N*-硝基)]乙二胺的恒容标准燃烧热 (Q_c), 不同加热速率 (β) 非等温 DSC 曲线离开基线的初始温度 (T_0)、 onset 温度 (T_e)、最大峰顶温度, 由 Kissinger 法和 Ozawa 法所得的热分解反应活化能 (E_k , E_o) 和指前因子 (A_k), 从方程 $\ln\beta_i = \ln[A_0/b_{e0(\text{or } p0)} G(\alpha)] + b_{e0(\text{or } p0)} T_{e(\text{or } p)i}$ 所得的值 $b_{e0(\text{or } p0)}$, 从方程 $\ln\beta_i = \ln[A_0/(a_{e0(\text{or } p0)} + 1) G(\alpha)] + (a_{e0(\text{or } p0)} + 1) \ln T_{e(\text{or } p)i}$ 所得的 $a_{e0(\text{or } p0)}$ 值, 从方程 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{ei} - T_{0i}}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{G(\alpha)}\right) + bT_{ei}$ 所得的 b 值, 从方程 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{ei} - T_{0i}}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{G(\alpha)}\right) + a \ln T_{ei}$ 所得的 a 值, 估算的比热容 (c_p)、密度 (ρ)、热导率 (λ) 和分解热 (Q_d , 取爆热之半) 数据, Zhang-Hu-Xie-Li 公式, Hu-Yang-Liang-Xie 公式, 基于 Berthelot 方程和 Harcourt-Esson 方程计算热爆炸临界温度的公式, Smith 方程, Friedman 公式, Bruckman-Guillet 公式, 热力学公式和 Wang-Du 公式, 计算了由理想燃烧反应和 Hess 定律得到的 BTNEDA 的恒容标准燃烧能 $\Delta_c U_{(\text{BTNEDA}, s, 298.15\text{K})}$ 和标准生成焓 $\Delta_f H_m^0(\text{BTNEDA}, s, 298.15\text{K})$, $\beta \rightarrow 0$ 时的 T_0 、 T_e 和 T_p 值 (T_{00} , T_{e0} 和 T_{p0}), 热爆炸临界温度 (T_{be0} 和 T_{bp0}), 绝热至爆时间 (t_{Tlad}), 撞击感度 50% 落高 (H_{50}), 热点起爆临界温度 (T_{cr}), 被 350 K 环境包围的半厚和半径为 1 m 的无限大平板、无限长圆柱和球形 BTNEDA 的热感度概率密度函数, 相应于 $S(T)$ 与 T 关系曲线最大值的峰温 ($T_{S(T)\text{max}}$), 安全度 (SD), 临界热爆炸环境温度 (T_{acr}) 和热爆炸概率 (P_{TE})。得到了评价 BTNEDA 热安全性的下列结果: (1) $\Delta_c U_{(\text{BTNEDA}, s, 298.15\text{K})} = -(3478.11 \pm 6.41) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_f H_m^0(\text{BTNEDA}, s, 298.15\text{K}) = -(53.54 \pm 6.41) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (2) $T_{00} = 438.73 \text{ K}$, $T_{\text{SADT}} = T_{e0} = 440.73 \text{ K}$, $T_{p0} = 446.53 \text{ K}$; $T_{be0} = 449.88 \text{ K}$, $T_{bp0} = 455.28 \text{ K}$; (3) 当 $E_k = 199.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $A_k = 10^{20.45} \text{ s}^{-1}$, $c_p = 1.12 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $Q_d = 3226 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, $T_0 = T_{e0} = 440.73 \text{ K}$, $T = T_p = 455.26 \text{ K}$, $f(\alpha) = 3(1 - \alpha)^{2/3}$, $a = 10^{-3} \text{ cm}$, $\rho = 1.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $t - t_0 = 10^{-4} \text{ s}$, $T_{\text{room}} = 293.15 \text{ K}$ 和 $\lambda = 0.00269 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $H_{50} = 15.03 \text{ cm}$, $t_{\text{Tlad}} = 1.25 \text{ s}$, $T_{\text{cr, hot, spot}} = 333.86 \text{ K}$; 对无限大平板, $T_{S(T)\text{max}} = 350 \text{ K}$, $T_{acr} = 345.47 \text{ K}$, $SD = 28.55\%$, $P_{TE} = 71.45\%$; 对无限长圆柱, $T_{S(T)\text{max}} = 354.5 \text{ K}$, $T_{acr} = 349.73 \text{ K}$, $SD = 39.31\%$, $P_{TE} = 60.69\%$; 对球, $T_{S(T)\text{max}} = 357.00 \text{ K}$, $T_{acr} = 352.42 \text{ K}$, $SD = 45.81\%$, $P_{TE} = 54.19\%$ 。运用密度泛函理论计算获得了 BTNEDA 的优化构型及红外光谱, 分析了其分子总能量、前沿轨道能量和原子净电荷分布。

关键词: 物理化学; *N,N'*-二[(2,2,2-三硝基乙基-*N*-硝基)]乙二胺 (BTNEDA); 热分解; 热安全性; 自加速分解温度; 热爆炸临界温度; 绝热至爆时间; 撞击感度; 热点起爆临界温度; 安全度; 临界热爆炸环境温度; 热爆炸概率; 量子化学计算

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.001



追忆董海山院士

1962年,以周恩来总理为主任的中央专门委员会批准了二机部关于组织高能炸药协作攻关的请示报告。当年4月二机部九院(现中国工程物理研究院)、中科院兰州化学物理研究所、三机部第三研究所(现西安近代化学研究所)的有关科研人员,集中西安,大力协同,在西安近代化学研究所的标志性建筑——苏式大U楼内开始了高能炸药的研制工作。4年间,董海山博士作为这一研制工作的负责人、学术带头人和领军人物,以他的聪明才智,刻苦、奉献、敬业精神,严谨的学风,高尚的协作风格,留苏掌握的先进技术、经验,成功地仿制了1~9号硝仿系高能单质炸药,阐明了以硝仿为酸组分的曼尼希反应机理,发现了伯胺的三硝基乙基-*N*-亚硝基化反应,改进了10号炸药的合成工艺,填补了我国研制新型高能单质炸药的空白,促进了以后几十年含能材料合成的发展、高能炸药合成研究室、小型生产试制线的建立,带动了火炸药配方活性添加剂、理化分析、性能测试手段的配套研究,为我国含能材料科学技术和国防建设作出了重要贡献。

2012年,迎来了142任务50周年纪念和董海山院士诞辰80周年,为追忆青年董海山博士在西安三所4年工作的激情岁月,我们特选那时由他亲自合成的BTNEDA为研究对象,撰写了“BTNEDA的热安全和密度泛函理论研究”一文作纪念。

(西安近代化学研究所 朱春华 胡荣祖)