

多面体含能材料的爆速和爆压预估

冯增国

(北京理工大学化工与材料学院)

摘要 当采用 R-P 经验方法预估多硝基笼状化合物最大理论密度下爆速和爆压时, 需要修正 F 因子中与分子结构有关的 $A/3$ 项, 使 F 因子包含有来自笼状分子高晶体密度和分子内部高张力能的贡献。与 K-J 方法相比, 改进 R-P 方法既保持了原式的优点, 又使预估结果获得明显改善。把 K-J 方法预估结果作为基础数据, 利用改进 R-P 方法估算 25 种多硝基笼状化合物的爆速和爆压, 结果表明该方法的相对误差分别为 $\pm 1.9\%$ 和 $\pm 5.2\%$ 。而用 R-P 方法时, 预估爆速和爆压的相对误差分别为 $\pm 14.0\%$ 和 $\pm 21.4\%$ 。

关键词 多硝基笼状化合物 爆速 爆压 爆轰参数

前言

爆速、爆压是反映含能材料能量水平的重要参数。根据化学组成和分子结构预估含能材料的爆速和爆压, 对于认识待合成的目标分子是十分重要的。目前常用两种方法来预估新含能材料的爆速和爆压。一是 Kamlet 和 Jacobs^[1] 提出的计算 CHNO 炸药爆轰参数的 NMQ 公式, 简称 K-J 方法, 在已知分子组成的基础上, 还需要同时知道或者预先估算密度和生成热两项数据。二是 Rothstein 和 Petersen^[2] 提出的根据 F 因子来估算 CHNO 炸药最大理论密度 (TMD) 下爆速 (D) 和爆压 (P) 的经验方法, 简称 R-P 方法。该方法的优点是不需要预先知道或者估算密度、生成热等物理和化学热力学数据, 而仅须了解和预测所要合成的新含能材料是液体还是固体, 便可迅速预估爆速和爆压。

多面体含能材料, 即多硝基笼状化合物的研究代表了当前含能材料领域的发展方向, 已引起人们的广泛兴趣^[3-5]。理论分析表明, 张力环和笼状分子的存在提供了大幅度提高爆轰能量的可能性, 这是由于笼状体系具有高晶体密度和分子内部高张力能所致。尽管 R-P 方法中 F 因子及其组成项与热化学和物理性质具有明确的关系, 然而在使用该方法估算多硝基多面体含能材料的爆轰参数 D 和 P 时, 在多数情况下预估值与实验值和与采用 K-J 方法的预估值误差较大。如四硝基金刚烷, 用 R-P 方法预估爆速值与实验值误差为 -7.7% , 而四硝基立方烷, 此方法的预估值与 K-J 方法的预估值相差 -14.4% 。原因是 R-P 公式中的 F 因子中未含有来自笼状分子高晶体密度和分子内部高张力能的贡献。因此, 本文试图在保持 R-P 方法原有优点的基础上, 修正 F 因子中的 $A/3$ 项, 使之能够反映笼状分子本身特点对爆轰能量的贡献。另外简单讨论该修正项的物理意义及对大多数多硝基笼状目标化合物爆速和爆压的估算结果。

估算结果

预估 CHNO 炸药 TMD 下 D 和 P 的 R-P 方法如公式(1)和(2)所示^[2]:

$$D = \frac{F - 0.26}{0.55} \quad (1)$$

$$P = 9.33D - 45.6 \quad (2)$$

F 因子通过公式(3)求出:

$$F = \frac{100}{M_w} \left[n(O) + n(N) - \frac{n(H)}{2n(O)} + \frac{A}{3} - \frac{n(B)}{1.75} - \frac{n(C)}{2.5} - \frac{n(D)}{4} - \frac{n(E)}{5} \right] - G \quad (3)$$

式中: M_w 为分子量, $n(O)$ 、 $n(N)$ 、 $n(H)$ 分别为 O、N、H 原子数, $n(B)$ 为能够形成 CO_2 和 H_2O 后剩余氧原子数, $n(C)$ 为分子中羰基数, $n(D)$ 为醇、醚等基团中的氧原子数, $n(E)$ 为硝酸根数目。对于液体炸药, $G=0.4$; 固体炸药, $G=0$ 。

根据 R-P 方法估算 CHNO 炸药的爆速和爆压时, 规定对于芳香族化合物 $A=1$, 其余则为零。显然, 该项与化合物的分子结构直接有关, 当 $A=1$ 时所反映的实质是来自芳环 π 电子共振能对爆轰能量的贡献。而对于多硝基多面体化合物, 分子内部所蕴含的张力是提高爆轰能量的重要结构因素。注意到环状分子的张力能大小次序依次为三员环 > 四员环 > 五员环 (七、八员环) > 六员环, 而笼状化合物的化学热力学性质如生成热等与组成该笼状分子的环数目成正比^[6], 因而, 令:

$$A = 3 \sum \frac{m + L}{n} \quad (4)$$

式中: n 为组成环的原子数目, m 为 n 员环数目。

并且规定:

(1) 芳香族化合物 $L=1$;

(2) 环状或直链化合物 $m=L=0$;

(3) 碳环笼状化合物 $L=2$; 氮杂笼状化合物 $L=0$ 。

事实上, 这里仅在 R-P 经验方法中补充增加了规定(3), 同时对规定(1)作适当的修正。如对于多硝基取代苯, $n=6$, $m=1$, 当 $L=1$ 时, $A=1$ 。而对于苯并杂环衍生物, 当分子中有五员环等小环存在时, n 为组成环的最小原子数, 如苯并三氧化咪唑(BTF), $n=5$, $m=1$, $L=1$, $A=1.2$ 。对于环状或直链化合物 $A=0$ 。为保持同 R-P 方法中的规定一致, 这里令 $m=L=0$ 。经过修正 $A/3$ 项后, 仍然保持了原方法的优点。在估算多硝基多面体的爆速和爆压时, 需要做的仅仅是知道组成硝基笼状化合物环的数目和环的大小。例如, 多硝基立方烷母体由六个四员环组成, 所以 $A/3=2$; 而多硝基二同立方烷母体由四个五员环和两个四员环组成, $A/3=2.2$ 。

目前人们已经设计出众多的多面体硝基化合物^[3,4], 合成工作也已取得令人瞩目的成绩, 如 1,3,5,7-四硝基立方烷, 1,3,5,7-四硝基金刚烷, 4,4,7,7,11,11-六硝基均三同立方烷^[7]等已成功地在实验室中制备出, 并进行了晶体结构分析。这些工作为验证经改进计

算 F 因子后的 R-P 方法计算结果的可靠性提供了直接帮助。表 1 所示是 1,3,5,7-四硝基金刚烷(TNA)采用改进 R-P 方法爆轰参数预估结果与实验数据^[8]、R-P 方法和 K-J 方法预估结果的比较。

表 1 1,3,5,7-四硝基金刚烷(TNA)的性质

Table 1 Detonation properties of 1,3,5,7-tetranitro adamantane (TNA)

性质	理论值 ^[4]	实验值 ^[8]	R-P 公式	K-J 公式	改进 R-P 公式
$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.59	1.61	—	—	—
$\Delta H_f/(\text{kJ}/\text{mol})$	-321.5	—	—	—	—
$D/(\text{km}/\text{s})$	—	6.50	6.00	6.73 ¹⁾	6.58
$P/(\text{GPa})$	—	—	10.4	18.8 ¹⁾	15.8

注: 1) 按 $\rho=1.61 \text{ g}/\text{cm}^3$ 计算。

在表 2 中,列出了目前文献中发表的有关多硝基笼状化合物的理论密度、生成热数据^[3,6]和根据 K-J 方法预估的爆轰参数。在表 3 中分别采用 R-P 方法和改进 R-P 方法计算了它们的爆速和爆压。表 2 中的密度和生成热数据在预估时,已经充分考虑到来自笼状体系晶体密度和分子内部张力能的贡献,因此在目前多硝基笼状化合物缺乏实验测试数据的情况下,本文把采用 K-J 方法计算得到的爆轰能量结果作为基础数据,以供比较 R-P 方法和改进 R-P 方法计算结果的可信度。

在表 2 和表 3 中,1~2, 10~14 和 23~25 分别为零氧或接近零氧平衡的多硝基笼状化合物。在硝基立方烷 3~9 中随着硝基数目的不断增加,氧平衡逐渐改善,爆轰能量不断增加。而在硝基金刚烷 15~22 中,母体分子中除含有四个 CH 外,还含有六个 CH₂,增加硝基基团对爆速和爆压的影响不同于通式为(CH)_n的笼状化合物。当接近零氧平衡时,硝基金刚烷的爆速和爆压出现极大值,随着氧平衡的继续提高,爆轰能量反而下降。无论是 K-J 方法,还是 R-P 方法和本文提出的改进 R-P 方法都能够描述这一变化规律。

与 K-J 方法预估值对比,采用改进 R-P 方法的计算结果除在极低氧平衡的条件下误差较大(如二硝基立方烷, $\Delta D/D$ 和 $\Delta P/P$ 分别为 -9.1% 和 -34.3%)外,爆速和爆压全部预估结果的相对误差分别为 $\pm 1.9\%$ 和 $\pm 5.2\%$ 。而未经改进的原 R-P 方法只有在多硝基金刚烷体系和在零氧或接近零氧平衡的条件下才能得到比较好的预测结果。R-P 方法对 25 种多面体含能材料爆速和爆压的计算结果与 K-J 方法计算值的相对误差分别为 $\pm 14.0\%$ 和 $\pm 21.4\%$ 。这说明本文对 R-P 方法在预估多硝基笼状化合物爆速和爆压时所出现的较大偏差分析是正确的,引入能够反映笼状分子高晶体密度和分子内部高张力能对爆轰能量贡献项是合理的。改进 R-P 方法仍然保持了原方法的优点,即不需要预先知道或者估算密度、生成热等物理和化学热力学数据,只须了解和预测所要合成的新含能材料是液体还是固体,便可迅速地预估出爆速和爆压。

表2 多硝基笼状化合物预估密度、生成热^[3,8]和爆轰参数Table 2 Predicted density, heat of formation^[3,8] and detonation parameters of polynitro cage compounds

No	硝基笼状化合物	分子式	ρ (g/cm ³)	ΔH_f (kJ/mol)	L	A/3	K-J 方法	
							D (km/s)	P (GPa)
1	四硝基四面体烷	C ₄ H ₆ N ₄ O ₈	2.138	368.5	2	2.00	10.24	51.2
2	六硝基三棱烷	C ₆ H ₆ N ₆ O ₁₂	2.138	335.0	2	2.58	10.04	49.3
3	二硝基立方烷	C ₈ H ₈ N ₂ O ₄	1.66 ¹⁾	552.6	2	2.00	6.95	20.4
4	三硝基立方烷	C ₈ H ₈ N ₃ O ₆	1.74 ¹⁾	519.1	2	2.00	7.70	25.8
5	四硝基立方烷	C ₈ H ₈ N ₄ O ₈	1.81 ¹⁾	481.4	2	2.00	8.24	30.2
6	五硝基立方烷	C ₈ H ₈ N ₅ O ₁₀	1.94	447.9	2	2.00	8.89	36.6
7	六硝基立方烷	C ₈ H ₈ N ₆ O ₁₂	2.00	410.2	2	2.00	9.26	40.4
8	七硝基立方烷	C ₈ H ₈ N ₇ O ₁₄	2.06	376.7	2	2.00	9.59	44.1
9	八硝基立方烷	C ₈ H ₈ N ₈ O ₁₆	2.098	339.2	2	2.00	9.83	46.7
10	九硝基同立方烷	C ₈ H ₈ N ₉ O ₁₈	2.094	125.9	2	2.30	9.69	45.3
11	十一硝基二同立方烷	C ₁₀ H ₁₀ N ₁₁ O ₂₂	2.092	-141.6	2	2.20	9.44	43.0
12	十二硝基二同五棱烷	C ₁₂ H ₁₂ N ₁₁ O ₂₄	2.057	-237.6	2	2.35	9.37	42.1
13	十二硝基三同立方烷	C ₁₁ H ₁₂ N ₁₂ O ₂₄	2.063	-315.2	2	1.60	9.35	41.9
14	十五硝基二金刚烷	C ₁₁ H ₈ N ₁₅ O ₃₀	2.048	-713.6	2	1.17	9.32	41.5
15	四硝基金刚烷	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₈	1.61 ¹⁾	-321.5	2	1.00	6.73	18.8
16	六硝基金刚烷	C ₁₀ H ₁₀ N ₆ O ₁₂	1.729	-393.1	2	1.00	7.65	25.3
17	八硝基金刚烷	C ₁₀ H ₈ N ₈ O ₁₆	1.838	-464.7	2	1.00	8.34	31.2
18	十硝基金刚烷	C ₁₀ H ₆ N ₁₀ O ₂₀	1.923	-536.4	2	1.00	8.85	36.1
19	十一硝基金刚烷	C ₁₀ H ₅ N ₁₁ O ₂₂	1.959	-572.2	2	1.00	9.06	38.3
20	十二硝基金刚烷	C ₁₀ H ₄ N ₁₂ O ₂₄	1.992	-608.0	2	1.00	9.00	38.0
21	十三硝基金刚烷	C ₁₀ H ₃ N ₁₃ O ₂₆	2.022	-643.8	2	1.00	8.85	37.1
22	十六硝基金刚烷	C ₁₀ H ₀ N ₁₆ O ₃₂	2.096	-751.3	2	1.00	8.40	34.2
23	二氮杂二硝基四面体烷	C ₂ H ₆ N ₄ O ₄	2.19	558.8	0	1.33	10.90	58.8
24	四氮杂四硝基立方烷	C ₄ H ₆ N ₈ O ₈	2.19	661.4	0	1.50	10.41	53.6
25	六硝基六氮杂异伍兹烷	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	2.10 ²⁾	415.7 ²⁾	0	0.85	9.86	47.1

注:1) 实测值^[8]。2) $\rho=2.10 \text{ g/cm}^3$, $\Delta H_f=415.7 \text{ kJ/mol}$ ^[10]。

表 3 R-P 方法和改进 R-P 方法预估爆速和爆压结果
 Table 3 Predicted detonation velocity and detonation pressure
 using R-P method and modified R-P method

No	R-P 方法				改进 R-P 方法			
	D (km/s)	$\Delta D/D^{(1)}$ (%)	P (GPa)	$\Delta P/P^{(1)}$ (%)	D (km/s)	$\Delta D/D^{(1)}$ (%)	P (GPa)	$\Delta P/P^{(1)}$ (%)
1	8.93	-12.8	37.7	-26.4	10.50	2.5	52.4	2.3
2	8.93	-11.1	37.7	-23.5	10.28	2.4	50.3	2.0
3	4.48	-35.5	-3.8	-118.6	6.32	-9.1	13.4	-34.3
4	6.05	-21.3	10.9	-57.8	7.58	-1.6	25.1	-2.7
5	7.05	-14.4	20.2	-33.1	8.33	1.1	32.1	6.3
6	7.73	-13.0	26.6	-27.3	8.84	-0.6	36.9	0.8
7	8.24	-11.0	31.2	-27.8	9.21	-0.5	40.3	-0.2
8	8.62	-10.1	34.9	-20.9	9.49	-1.0	43.0	-2.5
9	8.93	-9.2	37.7	-19.3	9.72	-1.1	45.0	-3.6
10	8.90	-8.2	37.5	-17.2	9.70	0.1	44.9	-0.9
11	8.84	-6.4	36.9	-14.2	9.48	0.4	42.8	-0.5
12	8.89	-5.1	37.4	-11.2	9.51	1.5	43.1	2.4
13	8.91	-4.7	37.5	-10.5	9.33	-0.2	41.5	-1.0
14	8.99	-3.5	38.3	-7.7	9.24	-0.9	40.6	-2.2
15	6.00	-10.8	10.4	-44.7	6.58	-2.2	15.8	-16.0
16	7.40	-3.3	23.5	-7.1	7.85	2.6	27.6	9.1
17	7.48	-10.3	24.2	-22.4	8.60	3.1	34.6	10.9
18	8.79	-0.8	36.4	0.8	9.10	2.8	39.3	8.9
19	9.00	-0.7	38.4	0.3	9.29	2.5	41.1	7.3
20	9.00	0.0	38.4	1.1	9.15	-1.7	39.8	4.7
21	8.70	-3.3	35.6	-4.0	8.95	1.1	37.9	2.2
22	8.27	-1.5	31.5	-7.9	8.48	1.0	33.5	-2.0
23	9.63	-11.7	44.2	-24.8	11.31	3.8	59.9	1.9
24	9.63	-7.5	44.2	-17.5	10.58	1.6	53.1	-0.9
25	9.39	-5.1	42.0	-10.8	9.74	-1.2	45.3	-3.8
相对误差		±14.0		±21.4		±1.9		±5.2

注: 1) D 和 P 均为 K-J 方法预估值。

参 考 文 献

- 1 Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of Detonations 1. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of C-H-N-O Explosives. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48:23
- 2 Rothstein L R, Petersen R. Predicting High Explosive Detonation Velocities from their Composition and Structure. *Prop. Expl.*, 1979, 4:56
- 3 Sollott G P et al. Research towards Novel Energetic Materials. *J. Energ. Materials.* 1986, 4:5
- 4 Marchand A P. Synthesis of Novel, Substituted Polycyclic Cage Systems. AD-A239325. 1991
- 5 Pasman H J. The Future of Energetic Materials. *Explosion*, 1992, 2:94
- 6 Benson S W. Thermochemical Kinetics. New York: John Wiley & Sons. 1976. 26~60
- 7 Gilardi G, Karle J. The Structural Investigation of Energetic Materials. In: Chemistry of Energetic Materials edited by Olah G A and Squire D R. San Diego: Academic Press. 1991. 1
- 8 Alster J, Iyer S, Sandus O. Molecular Architecture versus Chemistry and Physics of Energetic Materials. In: Chemistry and Physics of Energetic Materials edited by Bulusu S N. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1990. 641
- 9 Nielsen A T. Polycyclic Amine Chemistry. In: Chemistry of Energetic Materials edited by Olah G A and Squire D R. San Diego: Academic Press. 1991. 95
- 10 Bourasseau S. A Systematic Procedure for Estimating the Standard Heats of Formation in the Condensed State of Non Aromatic Polynitro-compounds. *J. Energ. Materials*, 1990, 8:378

PREDICTING DETONATION VELOCITY AND PRESSURE OF POLYHEDRON ENERGETIC MATERIALS

Feng Zengguo

(College of Chemical Engineering and Material Science, Beijing Institute of Technology)

ABSTRACT For predicting detonation velocity (D) and pressure (P) of a polynitro cage compound at its theoretical maximum density with R-P empirical method, it is necessary to modify the term $A/3$ dealt with the molecular structure in the F factor and to consider the contribution of high crystal density and high strain energy embedded in the

molecule stemming from the cage systems to the F factor. Compared with R-P method, the modified R-P one not only preserves original advantages, but also markedly improves the predicting results. With the predicting results of the K-J method taken as the basic data, the relative error of detonation velocities and pressures for all 25 polynitro cage compounds evaluated by using modified R-P method is $\pm 1.9\%$ and $\pm 5.2\%$, respectively. However, the relative error for the same compounds predicted by R-P method is $\pm 14.0\%$ for D and $\pm 21.4\%$ for P .

KEY WORDS polynitro cage compound, detonation velocity, detonation pressure, detonation parameters.

简 讯

四川省第四届热分析学术讨论会

四川省分析测试学会热分析专业委员会定于一九九三年九月下旬在科学城——中国工程物理研究院召开第四届热分析学术讨论会。会议由四川省分析测试学会热分析专业委员会和中国工程物理研究院化工材料研究所联合承办。这是四川省第一次军民结合,也是第一次邀请省外热分析同行共同研讨和交流热分析技术的学术盛会。

会议内容:

- ◇有关热分析理论及技术的新发展、新动态、新趋势、新领域的评论及综述;
 - ◇热分析在各个领域的应用及研究成果;
 - ◇热分析方法、数据处理、规范化等方面的新概念、新方法、新见解;
 - ◇热分析仪器的研制、改进和维修的新思路、新设计和新经验;
 - ◇对国内外热分析仪器特点、功能及应用的介绍等。
- 欢迎有关方面的专家、学者前来参加。

(四川省成都市 513 信箱 129 分箱 高学芳 供稿)