

含能材料分子结构与感度的相关性

张炜 朱慧 田德余

(国防科技大学 503 教研室, 长沙 410073)

摘要 综述了国外近年来含能材料分子结构参数与感度相关关系的最新研究成果。研究表明: 某些芳香族硝基化合物的撞击感度与 C-NO₂ 键强度相关; 硝胺及脂肪族硝基化合物的冲击波感度与分子中 N-NO₂ 键的数目、长度和分子量相关。

关键词 分子结构 感度 含能材料 相关性

中图法分类号 TQ560.71

1 引言

随着含能材料的广泛应用, 广大研究人员^[1-12]对含能材料分子结构特性与其能量、感度之间的内在联系进行了探索, 目的在于认识含能材料的能量及其对外界能量刺激作用敏感程度的规律, 在不降低其能量特性的前提下尽可能地降低其感度, 寻求提高含能材料能量及安定性的化学和物理途径, 借助分子设计方法开发新型高能钝感炸药。

显然, 认识含能材料分子结构特性与感度之间的关系是完成上述工作的基础, 本文就此对国外的研究成果进行了简要综述。

2 含能材料结构及感度的研究方法

目前, 常见的含能材料有脂肪族氮杂环硝基化合物、硝胺、脂肪族和芳香族硝基化合物等, 其共同的特点是分子中含有 C-NO₂ 和 N-NO₂ 等含能基团, 生成焓为正或接近于正。含能基团的存在, 使其能量特性与安定性成为相互矛盾的两个因素, 而安定性差又限制了含能材料的应用。

含能材料在外界能量(如热、冲击波、机械撞击、摩擦、爆轰波、静电火花等)刺激作用下发生分解乃至爆轰的敏感程度通常称之为热安定性、冲击波感度、撞击感度、摩擦感度、起爆感度和静电火花感度。热安定性的测试方法分为布鲁屯压力计法、真空安定性试验、化学反应性实验、热失重法、差热分析法和量热法等; 撞击感度的测试方法可分为爆炸概率法、50%爆炸特性落高(h_{50})法; 摩擦感度是在摆锤式摩擦感度仪上进行的试验, 也以爆炸百分数表示; 冲击波感度则采用卡片式隔板法进行试验, 以爆炸概率为 50% 时的隔板厚度来表征。

显然, 含能材料的感度取决于其分子结构特性, 如取代基的种类及特性、分子中弱键的强度以及分子构型等, 因此关于含能材料分子结构与感度的关系研究显得非常重

要^[1-6]。

在早期研究中,人们只是依据官能团特性对分子的性能影响及其规律,对含能材料性能进行定性讨论。这种现象学的研究方法缺乏系统性,阻碍人们从深层次即分子层次上认识材料结构与性能的内在联系。要实现这个目标,必须通过实验或理论计算来了解含能材料的特性。

近年来,美、英等国家流行的分子结构参数及构型计算是通过 GAUSSIAN 程序^[1-3]进行的。该程序从量子力学的角度入手计算分子轨道参数,从而确定分子构型。在该程序中常用的算法有 abinitio 自洽场法(SCF)、半经验法和力场法等。其中 SCF 从求解 Hartree-Fock 方程出发,通过分子构型优化获得分子平衡构型。这种方法的优点是计算结果准确,但只能适用于简单分子,对复杂分子计算所用的时间与费用都过大。其它两种方法则适用较大分子体系的分子结构计算(可计算多至 200 个原子的分子体系),但计算精度较差。

分子轨道法可计算构成分子的原子间键长、键角及势能等参数,从而确定分子的几何构型以及各基团的特性。对含能材料研究人员来讲,除了了解含能材料上述参数的变化规律外,更关心的是分子结构参数与感度的关系。

在含能材料分子结构中,常用的参数静电势^[6]可由下式算出:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r^1) dr^1}{|r^1 - r|} \quad (1)$$

式中: Z_A 是 R_A 处的 A 原子核所具有的电荷数, $\rho(r)$ 是电子密度函数,由分子的波函数计算得出, $V(r)$ 可以看作是电子绕刚性原子核的电子云分布。该式中右边第一项为原子核的贡献,为正值;第二项为电子的作用,为负值。显然,亲电基团的进攻方向是 $V(r)$ 负值最大的位置。

3 含能材料分子结构与感度的相关关系

经过对含能材料分子轨道参数的分析、归纳,并与其感度对照,人们发现这类材料的某些分子轨道参数与其能量、热安定性、撞击感度和冲击波感度相关。

3.1 早期的研究成果

70 年代后期, Delpuech 和 Cherville 等人^[1-4]首先发现了仲硝基类炸药(硝酸酯、硝胺和芳香族硝基炸药)的冲击波感度和热感度与炸药分子中电子结构以及 C-NO₂ 或 N-NO₂ 键强度之间存在相关关系。

同时, Kamlet 和 Adolph^[10]研究了含能材料结构与撞击感度之间的关系。他们提出,具有相似分解机理的一类高能物质(包括三硝基甲基化合物、N-硝基化合物、偕二硝基化合物以及含或不含 α -CH 键的芳香族硝基化合物等)的 $\log h_{50}$ 随 OB_{100} 的减小而增加,其中 OB_{100} 是 CHNO 炸药的氧平衡^[5]:

$$OB_{100} = \frac{100(2n_O - n_H - 2n_C - 2n_{COO})}{M} \quad (2)$$

式中: n_O 、 n_H 和 n_C 分别表示分子中相应元素的原子数, n_{COO} 是羧基数, M 为分子量。

大量研究发现,硝基化合物分子中 C-NO₂ 和 N-NO₂ 的键特性对其感度具有重要影

响。所谓键特性主要是指静电势、键长、键强度和分子中骨架原子的平面度等。通常, C-NO₂ 和 N-NO₂ 键强度越大(键长越短), 分子越稳定; 氮原子上孤对电子负电性减小, 孤对电子离域作用增加, 分子就越稳定。

80年代末, 随着计算机技术的发展, 含能材料分子的理论计算研究逐步深入, 并取得了大量的研究成果^[5-7]。

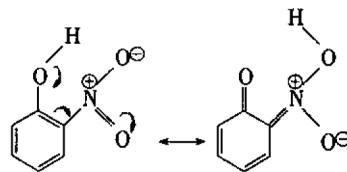
3.2 芳香族硝基化合物

Politzer 等人^[5]研究发现, 芳香族硝基化合物 C-NO₂ 键中点上的静电势 V_{mid} 与其撞击感度和冲击波感度相关, 其中 V_{mid} 由下式算出:

$$V_{\text{mid}} = \frac{1}{2R}(Q_A + Q_B) \quad (3)$$

式中: Q_A 和 Q_B 分别为 A、B 原子的电荷数, 由分子轨道波函数算出, R 是 A-B 键长, 通常用分子中 V_{mid} 最大者, 即用 $V_{\text{mid,max}}$ 来表征整个分子静电势。

以 1,3,5-三硝基苯为基准参照物, 若引入具有电子施主性质的官能团如 -NH₂、-OCH₃ 和 -OC₂H₅, 则减小了基准物分子中碳原子的正电性, 使 $V_{\text{mid,max}}$ 降低, C-NO₂ 键长缩短, 键强度增加, 分子稳定性升高。1,3,5-三硝基苯衍生物(除羟基衍生物外)的撞击感度与 $V_{\text{mid,max}}$ 相关(相关系数为 0.86), 即 $V_{\text{mid,max}}$ 越小, 其撞击感度也越小, 这说明芳香族硝基化合物中 C-NO₂ 键的不稳定性是该类物质由撞击引起爆轰的关键因素。这与 Nielson^[8]发现的芳香族硝基化合物撞击感度和冲击波感度与 C-NO₂(或 N-NO₂)键离解能之间的关系是一致的。在该类化合物中有两个例外, 一个是含羟基的芳香族硝基化合物, 其异常表现为: 尽管在基准物中引入羟基后, C-NO₂ 键变短, $V_{\text{mid,max}}$ 减小, 但该类化合物却表现出极高的撞击感度。分子轨道计算和分析表明, 含羟基的芳香族硝基化合物的高撞击感度是由于生成少量的不稳定氮酸所致; 另一个例外是烷基取代的芳香族硝基化合物, 其异常表现为: 在基准物中引入烷基后, 可降低分子的撞击感度, 但削弱其受热的安定性, 这说明两者的分子历程可能不同, 这方面最典型的例子是 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)的热安定性比三硝基苯差, 但其撞击感度则较低。



3.3 硝胺

经过大量研究, Murray 和 Politzer^[5,6]等发现在同时考虑分子中所有 N-NO₂ 键键长和分子量大小两个因素时, 可以找到硝胺分子结构性质与冲击波感度的关系(见表 1), 即


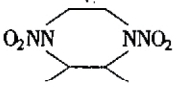
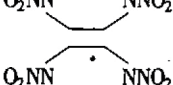
$$\text{冲击波感度} \sim \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n R_i = \frac{n}{M} R_{\text{ave}} \quad (4)$$

式中: n 是分子中 N-NO₂ 键数, R_i 为 N-N 键长, R_{ave} 为分子中 N-N 键长的平均值, M 为分子量。硝胺的冲击波感度与 nR_{ave}/M 的线性相关系数为 0.94。

他们进一步研究还发现, 脂肪族硝基化合物的冲击波感度与 nR_{ave}/M 也存在类似的线性关系。

表1 某些硝胺的性质

Table 1 Parameters of some nitramine

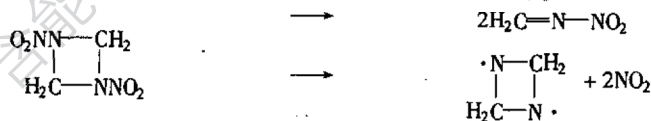
分子式	冲击波感度 ¹⁾ (隔板厚度/mm)	M	R _i ²⁾ /Å	R _{ave} /Å	(nR _{ave} /M) × 10 ²
C ₃ H ₆ O ₆ N ₆ (RDX)	63.5	222	1.393	1.379	1.86
C ₄ H ₈ O ₈ N ₈ (HMX)	56.64	296	1.373	1.362	1.84
	55.12	162	1.410	1.354	1.67
	51.31	322	1.417	1.414	1.76
	41.66	176	1.373	1.373	1.56
(NCCH ₂) ₂ NNO ₂	34.29	140	1.371	1.371	0.98
(NCCH ₂ CH ₂) ₂ NNO ₂	< 1.27	168	1.355	1.355	0.81

注: 1) 为给定强度冲击波作用下,导致 100%爆轰的最大隔板厚度;

2) 为分子中 N-NO₂ 键中最长键的长度。

硝胺的分子轨道计算表明^[6]:用氮原子取代脂肪烃或脂环烃中的碳时,其余的碳原子与氮原子上的孤对电子形成σ共轭,从而增加了分子的稳定性;当用具有强吸电子性质的硝基取代胺分子中与氮原子上的氢时,氮原子上孤对电子的离域程度加大,电负性进一步降低,使整个分子更加趋于稳定;与此同时,N-N键缩短,构成氮杂环的C-N键长也减小,导致原来立体的氮杂环趋于平面化,这些均有助于增加硝胺的稳定性。

对大量氮杂环类硝胺分解历程的研究表明,其分解存在N-NO₂键断裂和对称开环两个相互竞争的过程。以最简单的1,3-二硝基二氮杂环丁烷为例:



两个过程的差别是对称开环过程需要越过一个势垒,而N-NO₂键断裂则不需如此。研究发现,硝胺的热安定性、撞击感和冲击波感度取决于只需最小能量的分解过程,即N-NO₂键的断裂过程,而其能量的释放则取决于开环分解过程。

4 结论与建议

对含能材料分子结构与感度的相关性研究发现:芳香族硝基化合物的撞击感和冲击波感度与C-NO₂键的稳定性相关;含羟基的芳香族硝基化合物具有很高的撞击感度,这与该类分子生成少量不稳定的氮酸异构体有关;含烷基的芳香族硝基化合物撞击感和冲击波感度降低,但热安定性却变差;硝胺类化合物和脂肪族硝基化合物的冲击波感度

与 nR_{ave}/M 成正比。

从分子结构理论计算出发,研究含能材料的微观结构特性,进而预估其感度,对设计开发新型含能材料,是一种先进的研究方法,需要理论化学和含能材料研究人员的进一步探索。

参 考 文 献

- 1 Delpuech A, Cherville J. Proc. of the Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explos., 1976.
- 2 Delpuech A, Cherville J. Propellants, Explosives, 1978, 3(6): 169
- 3 Delpuech A, Cherville J. Propellants, Explosives, 1979, 4(6): 121
- 4 Delpuech A, Cherville J. Proc. of the Symp. Chem. Probl. Connected Stab. Explos., 1979.
- 5 Murray J S and Politzer P. Chem. Phys. Energ. Mater.. Netherland: Kluwer Academ. Publ., 1990. 157 ~ 173
- 6 Murray J S and Politzer P. Chem. Phys. Energ. Mater. Netherland: Kluwer Academ. Publ., 1990. 175 ~ 193
- 7 Conner J. Chem. Phys. Energ. Mater.. Netherland: Kluwer Academ. Publ., 1990. 525 ~ 543
- 8 Nielsen A T. Symp. Working Group Meeting on Sensitivity of Explosives, Army Research Office, Socorro, NM, 1987.
- 9 Cook M D, Haskins D J. Proc. of 9th Symp. (Inter.) on Detonation. Portland, USA, 1989.
- 10 Kamlet M J, Adolph H G. Prop., Explos., Pyrotech., 1979, 4(2): 30
- 11 Brill T B, Oyumi Y. J. Phys. Chem., 1986, 90(12): 2679
- 12 Oyumi Y, Brill T B. Prop., Explos., Pyrotech., 1988, 13: 69

CORRELATION BETWEEN MOLECULAR STRUCTURE AND SENSITIVITY OF ENERGETIC MATERIALS

Zhang Wei Zhu Hui Tian Deyu

(National University of Defense Technology, Changsha 410073)

ABSTRACT Research progress in correlation between molecular structure and sensitivity of energetic materials was reviewed. The results show that the impact sensitivity of nitroaromatics is related to the strength of C - NO₂ bond, the shock sensitivity of nitramine and nitroaliphatic compounds is related to the number, length of N - NO₂ bonds and molecular weight, which demonstrate that the structure characteristics of energetic materials do affect its sensitivities. These results are importance to study the characteristics and develop new energetic materials.

KEYWORDS correlation, energetic material, molecular structure, sensitivity.