

对炸药分子设计的一点看法

王乃兴

(中国科学院化学研究所)

摘要 本文论述了炸药合成设计的一些主要问题,结合当代含能材料发展的趋势,提出了炸药分子设计的一些观点。

关键词 炸药合成 密度 杂环化合物

1 氧平衡及炸药分子成分的问题

要得到一种性能优异的新型炸药,首先要考虑可燃基团(或还原基团)和氧化基团的比例问题,即氧平衡的问题。众所周知,爆炸产物的组成对做功能力也很有影响,如氮元素越多,往往爆炸产物的气体摩尔数越多,威力就越大。因此,一般优异炸药总是高氮炸药。又因,氢元素在爆炸产物中生成水,水汽化要吸收热量,水蒸汽的膨胀功远不如与其相同摩尔数的氮分子和二氧化碳分子,这是因为水蒸汽分子间仍存在着氢键等分子间力引起的低度缔合作用,远离理想气体状态,故爆炸产物中水的生成是不利于提高炸药威力的。另外,氮的原子量为氢原子量的14倍,高氮即可提高炸药分子的密度和能量。因而,当代炸药的发展是向着高氮少氢或无氢的方向发展^[1]。

2 密度、能量和感度等方面的综合因素

要提高密度,就应选择那些原子堆积密集,分子结构紧凑的母体来连接氧化基团。在不降低其它性能的前提下,氧化基团越多越好,这样一方面可以提高密度,另一方面可以提高氧平衡。炸药分子中氧原子过剩,在爆炸时会生成氧分子,吸收体系的一部分能量,另外氧平衡越大,一般感度和热安定性越差。

一般耐热炸药往往都是芳香族炸药,因为芳香族的共轭大 π 作用降低了炸药分子的位能,使炸药分子获得了额外的稳定性,如性能优异的耐热炸药PYX就是如此^[2]。

炸药分子的设计,还应考虑分子的对称性,对称分子在群论结构方面占有优势。对称的结构使分子中的电子云分布趋于平均化,因而整体效应较好。耐热炸药的氧化基团如硝基很少直接连接在氮原子或氧原子上,因为这些原子的给电子能力差,硝基与之连接后引起键张力的增大,键能减弱,较易从这些部位断裂。

我们知道,杂环分子特别是氮杂环分子,因其分子内氮杂原子的微扰作用带来的分子轨道组合的激变,其稳定性往往大于纯碳环,如吡啶环和三嗪环均比苯环稳定。杂环特别是氮杂环体系在炸药分子中的引入,给人们开拓了一个新领域,杂环体系一方面提高了分

子的稳定性,另一方面提高了氮元素在炸药分子中的含量,因而引起了含能材料工作者的极大兴趣。

实验证明,一个氧化呋咱代替一个硝基,可以使密度提高 $0.06 \sim 0.08 \text{g/cm}^3$ ^[3],用苯并氧化呋咱代替硝基,一方面使炸药晶体密度增大,另一方面增加了氮元素的组分,同时,苯并氧化呋咱本身是一个氮氧五员杂环,对炸药稳定性的影响不是很大。经过反复实验,笔者曾把苯并氧化呋咱的合成引入杂环和多环体系,合成了一些性能较好的苯并氧化呋咱类化合物^[4~6]。氧化呋咱基团可提供正的生成焓(ΔH_f),分子中引入胺基或亚胺基还可以降低感度。

3 炸药设计的新进展

为了进一步挖掘炸药的潜能,近年来,人们对炸药母体的设计作了大量工作。一些立方烷和笼形化合物用于炸药母体,为炸药合成开拓了一个崭新的领域,这些立方烷和笼形化合物一旦连接上硝基等氧化基团,在爆炸作用中,除了经典炸药爆炸产物所产生的膨胀功以外,还增添了因立方烷和笼形化合物的张力作用而释放出的张力功和爆炸后位能降低所释放的能量。笼形多环硝胺是当今高能量密度化合物的主攻方向,但也不排除合成多硝基多环氮杂环化合物。

参 考 文 献

- 1 王乃兴,陈博仁,欧育湘. 北京理工大学学报, 1992, 12 (4): 43~47
- 2 Hudson F M. EP, 104717, 1984.
- 3 鲁鸣久,刘鸿. 兵工学报火化工分册, 1982 (3): 12~14.
- 4 Wang Naixing, Chen Boren, Ou Yuxiang. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992 (17): 265 ~ 266
- 5 王乃兴, 陈博仁, 欧育湘. 中国科协首届青年学术年会论文集工科分册(下). 1992. 160
- 6 Wang Naixing, Chen Boren, Ou Yuxiang. J. Energetic Materials, 1993, 11(1): 47~50

VIEWPOINTS ON DESIGN OF EXPLOSIVE MOLECULES

Wang Naixing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT Some viewpoints on the design of explosive molecules are discussed based upon the relationship between their structures and properties, and the trend of energetic material development is referred as well.

KEY WORDS explosive synthesis, density, heterocyclic compounds.