

文章编号: 1006-9941(2011)02-0170-06

NH₃、ClO₃ 对 β -HMX 初始热解的影响

丁黎^{1,2,3}, 衡淑云³, 翟高红^{1,2}, 张皋³, 姜富灵^{1,2}, 索兵兵^{1,2}, 文振翼^{1,2}

(1. 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710069; 2. 西北大学化学与材料科学学院/陕西省物理无机化学重点实验室, 陕西 西安 710069; 3. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 在密度泛函理论(DFT)的 B3LYP/6-31g(d) 水平上, 优化得到了环四甲撑四硝胺(β -HMX)及其与高氯酸铵(AP)裂解产物 NH₃、ClO₃ 分别形成复合物的稳定构型, 计算了常压、4 MPa 及 6 MPa 高压下 β -HMX 及各复合物的 N—NO₂ 键解离能。结果发现, 复合物中 β -HMX 构型变化不是很大。 β -HMX 与 NH₃、ClO₃ 结合后其 N—NO₂ 键解离能与 HMX 相比均变化不大, NH₃ 和 ClO₃ 的存在不影响 β -HMX 的 N—NO₂ 键裂解 E 位优先于 A 位的顺序; 但一旦复合物裂解, 生成的 NO₂ 极易与 NH₃ 发生反应, 放出大量热, 从而可引发 HMX 的后续裂解反应。高压环境不改变 NH₃ 和 ClO₃ 对 HMX 初始裂解机理的影响。

关键词: 物理化学; 密度泛函理论; β -HMX; 高氯酸铵; 热裂解; 解离能**中图分类号:** TJ55; O64**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.011

1 引言

硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新型高能推进剂^[1], 具有燃速高、密度比重大、低温力学性能好等许多优良特性, 高能密度材料奥克托今(HMX)和高能氧化剂高氯酸铵(AP)是 NEPE 推进剂的主要组成部分^[2]。在 NEPE 推进剂燃烧释能过程中, HMX 和 AP 的自身热分解特性及其相互作用对推进剂能量特性和燃烧特性产生至关重要影响。HMX/AP 二元体系及 NEPE 推进剂的热分解实验研究表明^[3], HMX 的分解温度因 AP 的存在而大幅降低。因此, 开展 AP 与 HMX 之间相互作用的机理研究对了解推进剂的燃烧机理具有重要意义。

AP 自身的分解是一个复杂的过程^[4-7], Tanaka 等人^[8]提出的 AP 分解凝相机理指出, 在 AP 裂解的可能通道中, 生成 NH₃ 和 ClO₃ 的活化能仅为 92 kJ·mol⁻¹, 小于 HMX 气化的活化能 192.6 kJ·mol⁻¹, 所以在推进剂升温过程中应是 AP 先于 HMX 分解, 其分解产物再对 HMX 的初始裂解产生作用^[9]。而 HMX 的裂解, 目前实验和理论

研究均表明^[10-13], N—NO₂ 键的均裂是气相 HMX 裂解最主要的起始步骤, 且该初始过程不存在过渡态。

李疏芬等^[9]从分子层面和化学反应的角度, 指出 NH₃ 没有参与 HMX 的初始引发。刘子如等^[7]用高压差示扫描量热仪测定了 HMX/AP 混合体系在 4 MPa 和 6 MPa 高压热分解 DSC 曲线, 发现混合体系中相应的 HMX 分解峰随压力的增大向高温方向移动。但这两个实验对 HMX 与 AP 的具体作用原理没有作出解释, 而且这方面的理论化学计算研究尚无文献报道。

前文^[14]中, 我们采用密度泛函理论研究了 NO₂、OH、OH⁻ 对 HMX 热裂解的影响, 计算表明, NO₂ 易与 HMX 骨架环上亚甲基(—CH₂—)中的 H 作用, “置换”出 H 而引发 HMX 的热解, 从而改变了 HMX 的初始分解通道; OH 对 HMX 的 N—NO₂ 键解离影响不大, 而 OH⁻ 对其裂解有明显的促进作用。本文继续采用密度泛函理论, 对气相 HMX 分子裂解的优先过程 N—NO₂ 键均裂能量进行比较, 研究 AP 的另外两个小分子产物 NH₃ 和 ClO₃ 对 β -HMX 初始热解的作用, 并计算 4, 6 MPa 等高压条件对其的影响, 从理论上探索 HMX 与 AP 的相互作用, 为 NEPE 推进剂的燃烧机理提供理论依据。

2 计算方法

结合 HMX 的初始裂解机理, 对 HMX 分子中的 N—NO₂ 键均裂能量进行计算。综合考虑时间和计

收稿日期: 2010-06-07; 修回日期: 2010-07-21

基金项目: 陕西省教育厅专项科研项目(09JK789); 国家自然科学基金科学部主任基金(10747006)

作者简介: 丁黎(1970-), 女, 硕士, 主要从事含能材料热分析研究。e-mail: dingli166@sina.com

通讯联系人: 翟高红(1976-), 男, 副教授, 主要从事理论与计算化学研究。e-mail: zgh@nwu.edu.cn

算结果精度的问题,采用密度泛函理论(DFT)中的B3LYP方法,在6-31g(d)基组水平上,对所有反应进行热力学和动力学研究。所有反应物、产物、中间体、过渡态均进行几何优化并做频率计算,得到零点能校正后的能量(E_0)、焓值(H)以及吉布斯自由能(G),进而求得各反应能变及活化能。此外,改变压力还计算了4,6 MPa高压下NH₃与HMX的反应能变。所有计算均采用Gaussian 03程序^[15],在西北大学化学与材料科学学院联想深腾1800高性能计算机集群上完成。

3 结果与讨论

3.1 HMX 分子优化几何构型及自身的裂解

优化得到了HMX的两种几何构型(α 、 β),如图1所示。 α -HMX具有C_{2v}对称性, β -HMX具有C_i对称性,这与文献[16]报道一致。硝基根据位置可以分为两类:平伏型的记为E(equatorial),直立型的记为A(axial)。计算发现, α -HMX的能量高于 β -HMX,说明后者更为稳定。实验使用最广泛的也是 β -HMX,所以主要对 β -HMX进行研究。

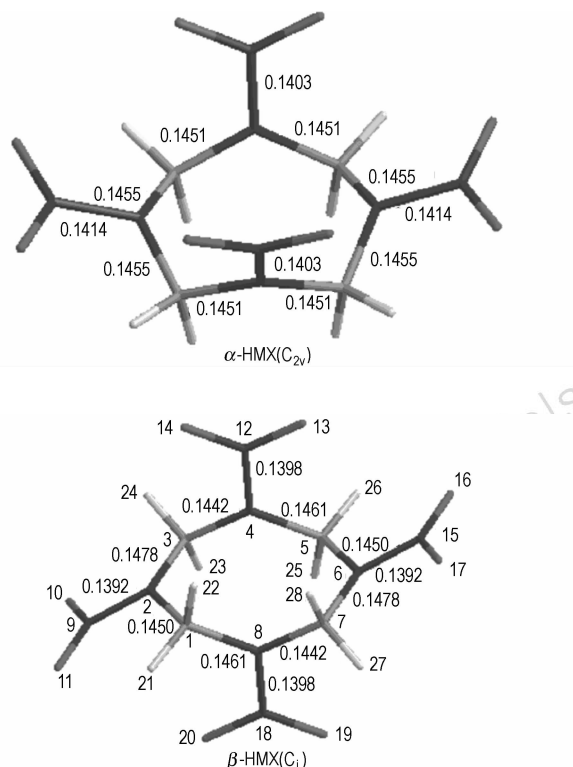


图1 B3LYP/6-31g(d)水平下 α -HMX和 β -HMX的优化几何结构(nm)

Fig. 1 Geometries of α -HMX and β -HMX optimized at B3LYP/6-31g(d) level (nm)

β -HMX裂解两种硝基的反应均为吸热反应,由表1可知,裂解E位硝基比A位硝基的焓小12.55 kJ·mol⁻¹,自由能小14.91 kJ·mol⁻¹,说明E位硝基比A位硝基更容易裂解,这与王新峰等^[17]的研究一致。

表1 B3LYP/6-31g(d)水平下 β -HMX两种N—NO₂键的解离能
Table 1 Two kinds of dissociation energies of N—NO₂ bond for β -HMX at B3LYP/6-31g(d) level

reactions	ΔE_0 /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔG /kJ·mol ⁻¹
HMX→HMX_E+NO ₂	152.92	156.74	97.41
HMX→HMX_A+NO ₂	166.09	169.29	112.32

Note: ΔE_0 , ΔH , ΔG is changes of electronic energies with zero-point energy correction, enthalpy and Gibbs Free energy, respectively. HMX_E and HMX_A are products of HMX eliminated equatorial NO₂ and axial NO₂, respectively.

3.2 NH₃ 的影响

β -HMX存在A、E两种类型的4个N—NO₂键,但由于 β -HMX具有C_i对称,所以A位、E位N—NO₂键各自等同,故在考虑HMX与NH₃的作用方式时只考虑HMX的两类CH₂(5号位和7号位)和两种NO₂(12号位和15号位)即可。

对NH₃以多种方式接近 β -HMX的可能结构进行了优化,最终只得到如图2所示的五种复合物。部分关键键长已在图2中标出,其中前四种构型的原子编号与V相同。

可以看出,NH₃与 β -HMX的结合产物均以氢键结合而成。I、II分别是NH₃进攻HMX的7号位、5号位CH₂所得的稳定构型,I主要是NH₃中的N与HMX的27号H,NH₃中的H与HMX的17号O结合,II主要是NH₃中的N与HMX的26号H,NH₃中的H与HMX的13号O结合。III主要是NH₃中的N与HMX的23、25号H,NH₃中的H与HMX的19、20号O结合;优化NH₃与HMX的A位NO₂作用后的构型,但两者不论以多大键长结合,都得到构型III,说明NH₃单独与HMX的A位NO₂不能形成稳定复合物,而是在与A位NO₂结合的同时,NH₃中的N与CH₂中的H也存在氢键作用,这样才能使得复合物更稳定。IV主要是NH₃中的N与HMX的23号H,NH₃中的H与HMX的10、20号O结合;我们也尝试优化NH₃中的H与HMX环上的C作用后的复合物,结果得到构型IV,说明两者不能以C—H键结

表 3 β-HMX 与 NH₃ 结合后各 N—NO₂ 键的解离能Table 3 N—NO₂ bond dissociation energies for β-HMX combined with NH₃

reactions	ΔE_0 /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔG /kJ·mol ⁻¹
I → I_A + NO ₂	176.70	180.25	122.43
I → I_E + NO ₂	157.57	161.53	101.34
II → II_A + NO ₂	171.61	170.72	127.68
II → II_E + NO ₂	153.60	156.50	104.13
III → III_A + NO ₂	176.07	180.07	116.55
III → III_E + NO ₂	153.43	156.79	99.48
IV → IV_A + NO ₂	166.49	169.42	113.49
IV → IV_E + NO ₂	153.67	157.61	97.45
V → V_A + NO ₂	166.10	169.31	111.49
V → V_E + NO ₂	152.10	155.85	97.91

Note: ΔE_0 , ΔH , ΔG : changes of electronic energies with zero-point energy correction, enthalpy and Gibbs free energy, respectively. I (II...V)_A and I (II...V)_E are intermediates of X eliminated axial NO₂ and equatorial NO₂.

由表 3 还可看出,五种构型 E 位 N—NO₂ 解离能

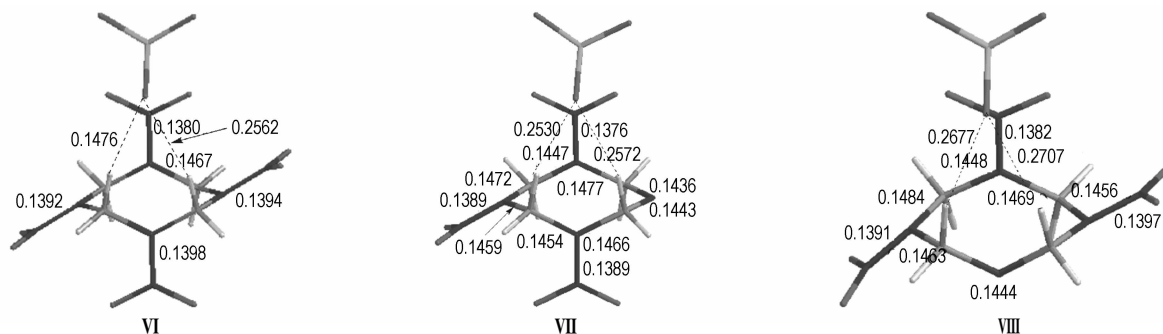
图 3 HMX 与 ClO₃ 形成的复合物 (VI) 及其脱去 E、A 位硝基后的产物 (VII、VIII) (nm)Fig. 3 Equilibrium geometries of complex of HMX combined with ClO₃ optimized at B3LYP/6-31g(d) level (nm)

表 4 列出了各中间体零点能校正后的能量 E_0 、焓 H 、吉布斯自由能 G 和反应能变。

无论 ClO₃ 以怎样的取向与 HMX 靠近,最后都只优化得到一种构型,即 ClO₃ 中的 O 与 HMX 中 CH₂ 上的 H 接近。由图 3 可以看出,ClO₃ 中的 O 原子同时与 HMX 的 22 号 H 和 28 号 H 存在氢键作用,从而形成较稳定的复合物 VI,VI 中 HMX 骨架与 HMX 单体比较变化不是很大。计算 HMX 与 ClO₃ 作用后的结合能为 $-22.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明 ClO₃ 与 HMX 的结合在能量上也是有利的。VI 发生 N—NO₂ 键均裂,消去键长较大成键布居较小的 E 位硝基生成 VII 和 NO₂,消去 A 位硝基生成 VIII 和 NO₂。

由表 4 可以看出,复合物 VI 消去 E 位硝基的解离能比消去 A 位硝基低 $17.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明 E 位硝

与 β-HMX 单独裂解的解离能相差很小,表明 NH₃ 对 β-HMX 的 N—NO₂ 解离影响甚微。但复合物裂解有 NO₂ 生成,NO₂ 极易与 NH₃ 发生氧化还原反应 ($2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$)^[9],这是一很强的放热过程,放热量高达 $619.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[18],它能够为 HMX 的后续反应提供大量的热,从而有利于 HMX 的裂解。也就是说,NH₃ 没有直接诱发 HMX 的热解,而是通过与 HMX-NH₃ 复合物裂解后的产物 NO₂ 进行二次作用而加快 HMX 热解反应的进行。所以在 NEPE 推进剂配方中,若能使 AP 的量充足到可以产生较多的 NH₃,则有助于 HMX 的分解,可使推进剂整体的初始分解温度降低,放热时间缩短。

3.3 ClO₃ 的影响

图 3 给出了 HMX 与 ClO₃ 结合后形成的复合物 (VI) 及其脱去 E、A 位硝基形成的中间体 (VII、VIII) 构型,消去硝基的过程不存在过渡态,因而我们仍选取解离能来讨论。

基比 A 位硝基更容易裂解,ClO₃ 的存在不影响 HMX 裂解硝基的优先顺序。复合物的 E 位硝基解离能与表 1 中 HMX 单体的 E 位硝基解离能差别不大,表明 ClO₃ 对 HMX 的 N—NO₂ 键初始裂解影响不明显。

3.4 高压的影响

结合文献[7]的实验,在 4 MPa 和 6 MPa 高压下对本文的体系又进行了计算,发现高压下各反应焓变与常压下非常相近,而吉布斯自由能变有较大变化,如表 5 所示。可以看出,高压下吉布斯自由能变相比常压下增加 $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右,说明 HMX 分解峰随压力的增大将向高温方向移动,这与文献[7]的实验结果相吻合;但各裂解通道的难易顺序仍与常压下一致,说明高压环境不改变 NH₃ 和 ClO₃ 对 HMX 初始裂解机理的影响。

表 4 B3LYP/6-31g(d) 计算的 HMX 与 ClO_3 作用后各中间体的能量及反应能变

Table 4 Energies of complex for HMX combined with ClO_3 and N— NO_2 bond dissociation energies calculated at B3LYP/6-31g(d) level

intermediates	E_0 /a. u.	H /a. u.	G /a. u.
HMX	-1196.353549	-1196.335265	-1196.400958
ClO_3	-685.503798	-685.499079	-685.531116
VI	-1881.866075	-1881.841923	-1881.924908
VII	-1676.744953	-1676.723316	-1676.800343
VIII	-1676.738306	-1676.716812	-1676.793870
NO_2	-205.063381	-205.059500	-205.087421
reactions	ΔE_0 /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔG /kJ·mol ⁻¹
VI→VII + NO_2	151.60	155.19	97.52
VI→VIII + NO_2	169.05	172.26	114.52

Note: E_0, H, G is electronic energies with zero-point energy correction, enthalpy and Gibbs Free energy, respectively. VI is the complex of HMX combined with ClO_3 ; VII, VIII is intermediates of 16 eliminated equatorial NO_2 and axial NO_2 , respectively.

表 5 常压及高压下各反应的吉布斯自由能变

Table 5 Changes of Gibbs free energy for all reactions at normal and high pressure

reactions	kJ·mol ⁻¹		
	0.1 MPa	4 MPa	6 MPa
HMX→HMX_A + NO_2	112.32	121.46	122.47
HMX→HMX_E + NO_2	97.41	106.56	107.57
I → I_A + NO_2	122.43	131.57	132.58
I → I_E + NO_2	101.34	110.48	111.49
II → II_A + NO_2	127.68	136.83	137.83
II → II_E + NO_2	104.13	113.28	114.28
III → III_A + NO_2	116.55	125.70	126.70
III → III_E + NO_2	99.48	108.62	109.63
IV → IV_A + NO_2	113.49	122.64	123.64
IV → IV_E + NO_2	97.45	106.60	107.61
V → V_A + NO_2	111.49	120.63	121.63
V → V_E + NO_2	97.91	107.05	108.06
VI → VII + NO_2	97.52	106.67	107.67
VI → VIII + NO_2	114.52	123.66	124.67

4 结论

研究了 AP 分解生成的小分子产物 NH_3 、 ClO_3 对 HMX 裂解的影响,发现 HMX 与 NH_3 、 ClO_3 结合后,复合物中 HMX 的结构均变化不大。

(1) ClO_3 对 HMX 的 N— NO_2 键初始裂解影响不大。

(2) NH_3 和 ClO_3 的存在不影响 HMX 的 N— NO_2 键裂解 E 位优先于 A 位的顺序。

(3) 4, 6 MPa 的高压环境不改变 NH_3 和 ClO_3 对 HMX 初始裂解机理的影响。

(4) NH_3 的存在对 HMX 的 N— NO_2 解离影响甚微,然而一旦初始裂解有 NO_2 生成,就会与 NH_3 发生氧化还原反应放出大量的热,为 HMX 的后续裂解反应提供热源。所以 NH_3 没有直接诱发 HMX 的热解,而是通过与 HMX— NH_3 复合物裂解后的产物 NO_2 进行二次作用而加快 HMX 热解反应的进行。

参考文献:

- [1] 陈煜,刘云飞,谭惠民. NEPE 推进剂的细观力学性能研究[J]. 火炸药学报,2008,31(1): 56-59.
CHEN Yu, LIU Yun-fei, TAN Hui-min. Study on the micromechanics of the NEPE solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(1): 56-59.
- [2] 肖继军,张冀,肖鹤鸣,等. 环四甲撑四硝胺(HMX)结构和性质的 DFT 研究[J]. 化学物理学报,2002,15(1): 41-45.
XIAO Ji-jun, ZHANG Ji, XIAO He-ming, et al. The DFT studies on structure and property of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine[J]. *Chinese J Chem Phys*, 2002, 15(1): 41-45.
- [3] 刘子如,施震灏,阴翠梅. 热红联用研究 AP 与 RDX 和 HMX 混合体系的热分解[J]. 火炸药学报,2007,30(5): 57-61.
LIU Zi-ru, SHI Zhen-hao, YIN Cui-mei, et al. Investigation on thermal decomposition of mixed systems of AP with RDX and HMX by DSC-TG-FTI[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(5): 57-61.
- [4] Zhu R S, Lin M C. A computational study on the decomposition of NH_4ClO_4 : Comparison of the gas-phase and condensed-phase results[J]. *Chem Phys Lett*, 2006, 431: 272-277.
- [5] 刘子如,阴翠梅,孔扬辉,等. 高氯酸铵的热分解[J]. 含能材料, 2000, 8(2): 75-79.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. The thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(2): 75-79.
- [6] Boldyrev V V. Thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 443: 1-36.
- [7] 刘子如,阴翠梅,孔扬辉,等. 高氯酸铵与 HMX 和 RDX 的相互作用[J]. 推进技术, 2000, 21(6): 70-73.
LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. Interaction of ammonium perchlorate with HMX and RDX during decomposition[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(6): 70-73.
- [8] Tanaka M, Beckstead M W. A three-phase combustion model of ammonium perchlorate. AIAA, 96-2888[R].
- [9] 李疏芬,方翀. AP 与 HMX 作用的“连锁互动”机制[J]. 推进技术, 2002, 23(1): 79-83.
LI Shu-fen, FANG Chong. “Linkage-mutualism” mechanism for interactions between AP and HMX[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002, 23(1): 79-83.
- [10] Cobos C J. DFT study of the thermochemistry of gas-phase of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (β -HMX)[J]. *J Mol Struct (Theochem)*, 2005, 714: 147-152.
- [11] Lewis J P. Energetics of intermolecular HONO formation in condensed-phase octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX)[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 371: 588-593.

- [12] ZHANG Shao-wen, Thanh N T. Thermal rate constants of the NO₂ fission reaction of gas phase α -HMX: A direct ab initio dynamics study[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 7304–7307.
- [13] Chakraborty D, Muller R P, Dasgupta, et al. A detailed model for the decomposition of nitramines: RDX and HMX[J]. *J Comput Aided Mater Des*, 2001 (8): 203.
- [14] 姜富灵, 翟高红, 丁黎, 等. NO₂、OH 和 OH⁻ 对环四甲撑四硝胺初始热解的影响[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(2): 409–414. JIANG Fu-ling, ZHAI Gao-hong, DING Li, et al. Effects of NO₂, OH and OH⁻ on the initial pyrolysis of β -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, 26(2): 409–414.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [16] Lewis J P, Sewell T D, Evans R B, et al. Electronic structure calculation of the structures and energies of the three pure polymorphic forms of crystalline HMX[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 1009–1013.
- [17] 王新峰. 气相 RDX 热分解及溶剂影响的理论研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院研究生部, 2005. WANG Xin-feng. Theoretical study on RDX thermal decomposition in gas phase and effect of solvents on RDX decomposition [D]. China Academy of Engineering Physics Graduate Faculty, 2005.
- [18] Brill T B, Brush P J, Patil D G. Thermal decomposition of energetic material 58: Chemistry of ammonium nitrate and ammonium dinitramide near the burning surface temperature[J]. *Combust Flame*, 1993, 92: 178–186.

Effects of NH₃ and ClO₃ on Initial Pyrolysis of β -HMX

DING Li^{1,2,3}, HENG Shu-yun³, ZHAI Gao-hong^{1,2}, ZHANG Gao³, JIANG Fu-ling^{1,2}, SUO Bing-bing^{1,2}, WEN Zhen-yi^{1,2}

(1. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecular Chemistry of Ministry of Education, Xi'an 710069, China; 2. College of Chemistry & Materials Science/Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China; 3. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The geometries of β -octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (β -HMX) and its complexes with the pyrolysis products (NH₃, ClO₃) of ammonium perchlorate (AP) were optimized using density function theory (DFT) at the B3LYP/6-31g(d) level. The bond dissociation energies for N—NO₂ in β -HMX and its complexes at normal, 4 MPa and 6 MPa pressures were obtained. Results show that the geometrical configuration of HMX complexes with NH₃ and ClO₃ are similar to β -HMX structure. It indicates that, the equatorial nitryls of NH₃—, ClO₃— complexes are also prior to the axial nitryls in its pyrolysis process and there are trivial changes on the N—NO₂ bond dissociation energies when β -HMX combines with NH₃ or ClO₃. However, once the complexes decompose, the product NO₂ can react with NH₃ more easily. This exothermic reaction may induce the subsequent pyrolysis process of HMX. The high pressure has no influence on the effects of NH₃ and ClO₃ on the initial pyrolysis mechanism of β -HMX.

Key words: physical chemistry; density functional theory(DFT); β -HMX; AP; pyrolysis; bond dissociation energy

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.011