

文章编号: 1006-9941(2013)05-0609-03

## 硝基二唑炸药爆炸参数的经验计算(II)

王军<sup>1</sup>, 景梅<sup>2</sup>, 张晓玉<sup>1</sup>, 马卿<sup>1</sup>, 李金山<sup>1</sup>, 舒远杰<sup>1</sup>

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 选取 3, 4, 5-三硝基吡唑 (TNP) 为“母体”结构单元, 用爆炸基团如硝基、硝氨基、偶氮和氧化偶氮基等对其 1 位氮原子上的氢原子进行消除修饰, 构建一类新型多硝基吡唑类炸药分子。运用 Brinkley-Wilson (B-W) 法则, Rothstein's 和 Kamlet 等方法对该类炸药的爆炸参数进行了计算, 并与 RDX 和 HMX 等炸药进行了比较。结果表明, 该类炸药密度大, 爆速为  $7.9 \sim 9.3 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压为  $29.0 \sim 42.0 \text{ GPa}$ , 是一类新型高能量密度材料化合物, 该类炸药分子中含芳香吡唑环, 预测其分子稳定性良好。

**关键词:** 有机化学; 高能量密度材料化合物; 三硝基吡唑; 爆炸参数; 经验计算

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.010

## 1 引言

3, 4, 5-三硝基吡唑<sup>[1-2]</sup> (TNP) 是全碳硝化的氮杂环化合物 (1, 2, 3, 4-四硝基吡咯, 2, 4, 5-三硝基咪唑, 3, 5-二硝基-1, 2, 4-三唑, 3, 4-二硝基-1, 2, 5-三唑, 5-硝基-1-氢-四唑和呋咱等) 之一, 对热、化学和机械等刺激不敏感。作为含能材料, TNP 是至今唯一全碳硝化的可用于高威力弹药和推进剂中的芳香性炸药。TNP 撞击感度和静电火花感度低, 与 NTO 相当, 不吸潮, 实测密度  $1.867 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 计算生成热  $140.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算爆速  $9253 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 被认为是新一代钝感高能量密度材料。但是, 因 TNP 分子中三个硝基的存在使其具有较强酸性 ( $\text{pH} = 2.35$ ), 装药容易腐蚀弹壳, 实际应用严重受限<sup>[3]</sup>。因此, 本研究小组提出选用爆炸基团如苦基、硝基、硝氨基、偶氮和氧化偶氮基等取代其酸性氢原子, 消除三硝基吡唑的酸性, 进一步提升三硝基吡唑“母体”炸药的能量, 并可借助“母体”炸药的低感特性设计出一类新的高能低感炸药。本研究运用 Brinkley-Wilson (B-W) 法则, Rothstein's 和 Kamlet 方法等对设计炸药的爆炸特性参数如爆速、爆压、爆热和爆容等进行了计算和预估, 为实验室筛选合成提供了科学依据。

收稿日期: 2012-07-21; 修回日期: 2013-03-21

基金项目: 中国工程物理研究院国防预研课题 (kz-10; 2013B0302039)

作者简介: 王军 (1970-), 男, 副研究员, 主要从事新型含能材料的设计、合成及性能研究。e-mail: wj19701023@sina.com

通讯联系人: 舒远杰 (1969-), 男, 博士, 研究员。e-mail: syjfree@sohu.com

## 2 爆炸参数的计算

## 2.1 爆炸反应方程式

为了计算炸药的爆炸特性参数, 必须知道爆炸分解产物。为了预测分解产物, Brinkley 和 Wilson<sup>[4]</sup> 从能量优先角度出发制定了一套规则, 根据该规则, 可写出设计炸药分子的爆炸反应方程式, 见表 1。

## 2.2 爆速和爆压计算

Rothstein 和 Petersen<sup>[5]</sup> 认为, 对于理想的含 C、H、O、N 类元素的炸药来说, 假设理论最大密度时的爆速和仅决定于化学成分和结构的爆轰因子 ( $F$ ) 之间存在线性关系, 给出  $F$  和爆 ( $D$ ) 速计算公式如 (1) 和 (2)。

$$F = 100 \times (nO + nN - nH/2nO + A/3 - nB/1.75 - nC/2.5 - nD/4 - nE/5) / M - G \quad (1)$$

$$D = (F - 0.26) / 0.55 \quad (2)$$

式中,  $nH$ 、 $nN$ 、 $nO$  分别为分子中氢原子、氮原子和氧原子的数目;  $nB$  为满足生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  之后富裕的氧原子数;  $nC$  为氧原子以双键与碳原子结合形成双键的数目;  $nE$  为硝基脂或硝酸盐中硝基的数目, 如硝基联胺;  $nD$  为 C—O 单键数目;  $F$  为爆轰因子;  $D$  为爆速,  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $M$  为物质的相对分子质量; 芳香族化合物  $A = 1$ , 否则  $A = 0$ ; 液体炸药  $G = 0.4$ , 固体炸药  $G = 0$ 。

Kamlet 和 Abland<sup>[6]</sup> 将大量数据经过复杂的计算机处理后, 得到了爆速与 C-J 压力之间的关系, 见公式 (3):

$$p_{c_j} = \rho_0 D^2 (1 - 0.713 \rho_0^{0.07}) \quad (3)$$

式中,  $p_{c_j}$  为爆轰气体产物的 C-J 压力,  $\text{GPa}$ ;  $\rho_0$  为初始未反应炸药密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $D$  为爆速,  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。本研究计

算采用的密度和生成焓值为量子化学方法计算所得。

根据公式(1)~(3)计算设计炸药  $D$  及  $p_{c1}$ , 结果见表2。

### 2.3 爆热和爆温的计算

爆热是爆炸性物质能量的一种参量, 并且早已用来评估炸药对周围环境的潜在危险性。因此在新炸药合成或配制前, 需要对材料的爆热进行理论计算。由于炸药爆炸瞬间形成的温度很高, 温度变化极快, 而且爆炸时破坏性极大, 因此实验测定爆温比较困难, 其爆温的理论计算非常重要。

根据盖斯定律<sup>[4]</sup>可计算出物质的爆热(水为气态)。由参考文献[8]可查得 298 K 时,  $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  的定压生成热为 241.8, 110.5, 395.5  $kJ \cdot mol^{-1}$ , 又采用量子化学方法计算出了设计炸药的生成热(表2), 因此, 可利用爆轰产物的平均热容公式(4)计算爆温。

$$Q_v = \bar{C}_v(T_B - T_0) = \bar{C}_v \Delta T \quad (4)$$

式中,  $Q_v$  为炸药的定容爆热,  $kJ \cdot mol^{-1}$ ;  $T_0$  为炸药的初温, 取 298 K;  $T_B$  为炸药的爆温, K;  $\Delta T$  为爆炸产物从  $T_0$  到  $T_B$  的温度间隔;  $\bar{C}_v$  为爆轰产物在温度间隔  $\Delta T$  内的平均热容量,  $kJ \cdot K^{-1}$ 。即:

$$\bar{C}_v = \sum n_i \bar{C}_{vi} \quad (5)$$

式中,  $n_i$  为第  $i$  种爆炸产物的物质的量, mol;  $\bar{C}_{vi}$  为第  $i$  种爆炸产物的平均分子比热容,  $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

对于一般工程计算, 认为平均分子热容与温度间隔  $\Delta T$  为线性关系, 即  $\bar{C}_{vi} = a_i + b_i t$ , 则

$$\bar{C}_v = A + Bt, (A = \sum n_i a_i, B = \sum n_i b_i) \quad (6)$$

因而有公式(7):

$$T_B = \frac{-A + \sqrt{A^2 + 4BQ_v}}{2B} + 298 \quad (7)$$

对于常见炸药, 当  $\Delta T < 4000$  °C 时, 可近似采用 Kast 平均分子热容式, 由参考文献[9]查得, 爆轰产物  $a$ ,  $b$  值为: 三原子气体  $a_i = 37.665$ ,  $b_i = 2.427 \times 10^{-3}$ ; 双原子气体  $a_i = 20.08$ ,  $b_i = 1.88 \times 10^{-3}$ ; 水蒸气  $a_i = 16.74$ ,  $b_i = 8.996 \times 10^{-3}$ ; 碳  $a_i = 25.1$ ,  $b_i = 0$ 。计算设计炸药的爆热和爆温见表3。

### 2.4 爆容计算

若已知炸药的爆炸变化过程, 其爆容可按 Avogadro 定律<sup>[4]</sup>求得:

$$V_0 = \frac{22400n}{M} (L \cdot kg^{-1}) \quad (8)$$

式中,  $M$  为物质的相对分子质量;  $n$  为气态爆炸产物物质的量之和, mol。根据设计炸药的爆炸反应方程式及公式(8)可计算出设计炸药的爆容, 结果见表4。

表1 设计炸药的分子结构及爆炸反应方程式

Table 1 Molecular structures and explosion equations of the designed explosives

explosive	molecular structure	explosion equation
No.1		$C_9H_2N_8O_{12} = H_2O + 7CO + 2CO_2 + 4N_2$
No.2		$C_{15}N_{18}O_{24} = 6CO + 9CO_2 + 9N_2$
No.3		$C_3H_2N_6O_6 = H_2O + CO + 2CO_2 + 3N_2$
No.4		$C_3HN_7O_8 = 0.5H_2O + 3CO_2 + 0.75O_2 + 3.5N_2$
No.5		$C_3N_6O_8 = 3CO_2 + O_2 + 3N_2$
No.6		$C_6N_{12}O_{12} = 6CO_2 + 6N_2$
No.7		$C_6N_{12}O_{13} = 6CO_2 + 0.5O_2 + 6N_2$

表2 设计炸药的爆速和爆压

Table 2 Detonation velocity and pressure of the designed explosives

explosive	$\rho_0/g \cdot cm^{-3}$	$\Delta H_f/kJ \cdot mol^{-1}$	$F$	$D/km \cdot s^{-1}$	$p_{c1}/GPa$
No.1	1.851	298.5	4.6014	7.89	29.48
No.2	1.95	900.2	4.8938	8.43	35.00
No.3	1.917	281.8	5.3058	9.17	40.94
No.4	1.99	341.2	5.1763	8.94	40.04
No.5	2.008	57.7	5.2463	8.61	37.42
No.6	1.953	180.0	5.0901	9.26	42.37
No.7	1.979	187.6	5.1459	9.09	41.22
HMX <sup>[7]</sup>	1.910	75.00	-	9.11	39.50
RDX <sup>[7]</sup>	1.820	70.00	-	8.64	33.80
TATB <sup>[7]</sup>	1.937	-150.00	-	7.97	31.30

Note:  $\rho_0$  is density,  $\Delta H_f$  is  $F$  is detonation factor,  $D$  is detonation velocity,  $p_{c1}$  is detonation pressure

表3 设计炸药的爆热和爆温

Table 3 Detonation energy ( $Q_v$ ) and temperature ( $T_B$ ) of the designed explosives

explosive	$Q_v / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_B / \text{K}$
No. 1	1542.47	3840.63
No. 2	3381.80	4316.87
No. 3	878.87	3840.04
No. 4	985.38	3854.54
No. 5	962.27	4142.91
No. 6	1649.11	4022.41
No. 7	1618.53	3875.67
HMX <sup>[7]</sup>	1747.34	3800
RDX <sup>[7]</sup>	1266.08	3700
TATB <sup>[7]</sup>	856.03	-

表4 设计炸药的爆容

Table 4 Detonation volume ( $V_0$ ) of the designed explosives

explosive	$V_0 / \text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$
No. 1	757.488
No. 2	658.824
No. 3	719.266
No. 4	660.076
No. 5	632.258
No. 6	622.222
No. 7	625
HMX <sup>[7]</sup>	927.00
RDX <sup>[7]</sup>	890.00

由表2~表4可见,基于TNP设计的新炸药的爆速和爆压基本都接近RDX甚至HMX,其中No.6炸药密度、爆速和爆压都超过HMX。除No.1和No.2外,设计炸药能量都与RDX甚至HMX相当。由此说明,设计该类多硝基吡唑类炸药是一类新型高能量密度材料化合物,值得更深入的理论和实验合成研究。

### 3 结论

基于3,4,5-三硝基吡唑(TNP)的分子结构和物化特性用爆炸基团如硝基、硝氨基和偶氮及氧化偶氮基等取代其酸性氢原子设计出了一类新炸药分子。运用Brinkley-Wilson规则写出了设计炸药的爆炸反应方程式;采用Rothstein's和Kamlet方法计算出了设计炸药的爆速、爆压和爆热等爆炸特性参数。结果表明,该类炸药具有优良爆轰性能,是一类能量接近RDX甚至HMX新型高能量密度材料化合物,值得更深入的理论和实验研究。

#### 参考文献:

- [1] Latypov N, Jacob G, Goede P, et al. Synthesis of di- and trinitropyrazoles [C] // *New Trends in Research of Energetic Materials*, Czech Republic, 2009: 454-490.
- [2] Hervé G, Roussel C, Graindorge H. Selective preparation of 3, 4, 5-trinitro-1H-pyrazole: A Stable All Carbon-Nitrated Arene [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3177-3181.
- [3] Dalingier I, Shevelev S, Korolev V, et al. Chemistry and thermal decomposition of trinitropyrazoles [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2011, 105: 509-516.
- [4] 炸药理论编写组. 炸药理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982. Explosive Theory Edition Group. *Explosive theory* [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1982.
- [5] Rothstein L R, Petersen R. Prediction of velocity of detonation [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1979, (4): 56-62.
- [6] Cooper P W. Extending estimation of C-J pressure of explosives to the very low-density region [C] // *Proceedings of the 18th International Pyrotechnic Symposium*, Breckenridge, 1992.
- [7] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006. OU Yu-xiang. *Explosive* [M]. Beijing: Beijing University of Science & Technology Press, 2006.
- [8] 宋世谋, 王正烈, 李文斌. 物理化学(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. SONG Shi-mou, WANG Zheng-lie, LI Wen-bing. *Physico-chemistry (3rd edition)* [M]. Beijing: High-grade Education Press, 1995.
- [9] 欧育湘. 炸药分析[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1994. OU Yu-xiang. *Explosive analysis* [M]. Beijing: Armament Industry Press, 1994.

### Empirical Calculation of the Explosion Parameters of Nitro-diazole Explosives (II)

WANG Jun<sup>1</sup>, JING Mei<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-yu<sup>1</sup>, MA Qing<sup>1</sup>, LI Jin-shan<sup>1</sup>, SHU Yuan-jie<sup>1</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Materials Academy of Southwest Science & Technology University, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** New polynitropyrazole explosive molecules were designed with 3, 4, 5-trinitropyrazole (TNP) as "matrix" structural unit using energetic groups including nitro, nitramino, azo and azoxy, as substitute of the acidic hydrogen atom TNP. And the explosion parameters of designed explosives were calculated by Brinkley-Wilson (B-W) rule for explosion decomposition products, Rothstein's method for detonation velocity and Kamlet method for C-J pressure. And the calculated results were compared with those of RDX and HMX. It indicates show that the designed explosives are a new class of high energy density compounds (HEDMC) with high density, detonation velocity and detonation pressure which are close to RDX even HMX. The stability of designed explosive molecules are predicted favorable, due to pyrazole ring with aromaticity in the molecules, with aromaticity.

**Key words:** organic chemistry; high energy density compound; trinitropyrazole; explosion parameters; empirical calculation

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.010