

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.06.002

# 1,3-二叠氮乙酰氧基-2,2-二叠氮甲基丙烷(PEAA)的结构、性能与热分解机理的理论研究\*

杨俊清<sup>①</sup> 王桂香<sup>①</sup> 高 贫<sup>②</sup> 贡雪东<sup>①</sup>

① 南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

② 国家民用爆破器材质量监督检验中心(江苏南京,210094)

[摘 要] 1,3-二叠氮乙酰氧基-2,2-二叠氮甲基丙烷(PEAA)是一种玻璃态转化温度低而含氮量高的叠氮化物,具有作为含能增塑剂的潜在应用价值。文中采用密度泛函理论研究了其分子结构和红外光谱,预测了热力学函数、生成焓、爆轰性能和比冲;采用分子力学方法预测了其晶体结构和晶体密度;计算了多种可能的热解引发键的键解离能。结果表明,PEAA 的热分解始于乙酰氧基上叠氮基的  $N=N$  键断裂,该过程经氢转移过渡态完成并放出氮气和热量,所需活化能约 162 kJ/mol。与已有实际应用的叠氮增塑剂 DATH(1,7-二叠氮基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷)相比,PEAA 的热稳定性更好。还考察了 PEAA 对硝胺改性双基推进剂能量性能的影响,发现无论用 PEAA 替代其中的 NG 还是 RDX 均使体系的能量输出和比冲增大,但体系的爆速和爆压略有降低。

[关键词] PEAA 晶体结构 爆轰性能 热分解机理 密度泛函理论

[分类号] O641.12<sup>+1</sup>

## 引言

低特征信号推进剂有助于提高导弹武器的生存能力和作战效能以及火箭和空间飞行器的动力,是当今固体推进剂的发展方向之一<sup>[1-2]</sup>。叠氮推进剂具有高能、高氮、少烟等优点,是很有发展前途的低特征信号推进剂<sup>[2-5]</sup>。作为叠氮推进剂的重要组分,叠氮增塑剂与叠氮黏合剂有很好的相容性,并可改善叠氮推进剂的物理性能<sup>[6-8]</sup>。叠氮酯类增塑剂是受到较多关注的一类叠氮增塑剂,研究发现它们具有低玻璃态转化温度、低蒸汽压、低黏度、高沸点和良好的加工性能等优点<sup>[9-12]</sup>。文献报道<sup>[9]</sup>,双叠氮乙二醇二己酸酯、双叠氮二乙二醇二己酸酯、四叠氮季戊四醇四乙酸酯和叠氮乙酸-3-(2-叠氮乙酰)-2-(2-叠氮乙酰甲基)-2-硝基丙醇的玻璃态转化温度只有  $-70.8 \sim -35.4^{\circ}\text{C}$ ,且热稳定性良好,但氮含量较低,对推进剂体系的能量贡献小。

2006 年,Pant 等<sup>[13]</sup>和 Qiu 等<sup>[14]</sup>合成了一种新的叠氮酯类增塑剂 1,3-二叠氮乙酰氧基-2,2-二叠氮甲基丙烷(PEAA,分子结构参见图 1),其含氮量高达 47.7%,热稳定性好,玻璃态转化温度也很低

( $-51.9^{\circ}\text{C}$ <sup>[13]</sup>和  $-40.27^{\circ}\text{C}$ <sup>[14]</sup>)。Qiu 等<sup>[14]</sup>采用 DSC、DTG 和 FT-IR 手段研究了其热稳定性,其分解温度高于  $215^{\circ}\text{C}$ ,密度为  $1.39 \text{ g/cm}^3$ ,但其它有关 PEAA 的信息很少。

本文运用密度泛函理论方法和分子力学方法,预测了其分子结构、晶体结构、红外光谱,估算了其气态和固态生成焓、爆轰性能和比冲,研究了其热分解机理。通过改变硝胺改性双基推进剂 RDX-CMDB 的配方(以 PEAA 替代其组分 RDX 或 NG),考察了 PEAA 对 RDX 双基推进剂能量输出性能的影响。本文系统的理论研究和丰富的信息有助于人们进一步了解 PEAA 的性能,对其形成更客观深入的认识。

## 1 计算方法

运用 Gaussian03<sup>[15]</sup>程序包中的 B3LYP<sup>[16-17]</sup>方法和 6-31G++G<sup>\*</sup>基组进行几何构型优化和振动分析。采用分子力学方法和 Dreiding 力场<sup>[18]</sup>预测晶体结构和晶体密度( $\rho$ )。

采用等键反应(1)和式(2)计算气态生成焓  $\Delta H_f(g)$ :

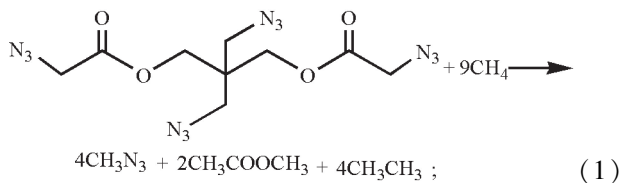
\* 收稿日期:2013-06-18

基金项目:高等学校博士点新教师基金项目(20103219120014),江苏省自然科学基金(BK20130755),南京理工大学“卓越计划、紫金之星”基金项目

作者简介:杨俊清(1988~),女,硕士研究生,主要从事有机含能化合物的理论研究。E-mail:yjq881223@163.com

通信作者:高贫(1969~),女,副研究员,主要从事含能物质理化分析和理论研究。E-mail:gaop1969@tom.com

贡雪东(1967~),男,教授,主要从事含能材料的理论计算研究。E-mail:gongxd325@mail.njust.edu.cn



$$\Delta H_f(\text{g})(\text{PEAA}) = \sum \Delta H_f(\text{g})(\text{P}) - 9\Delta H_f(\text{g})(\text{CH}_4) - \Delta H_r. \quad (2)$$

式中:  $\sum \Delta H_f(\text{g})(\text{P})$  为产物  $\text{CH}_3\text{N}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  的气态生成焓之和,  $\text{kJ/mol}$ ;  $\Delta H_r$  为反应焓变,  $\text{kJ/mol}$ , 由计算所得的反应式(1)中各物质的焓求出。

固态生成焓  $\Delta H_f(\text{s})$  通过式(3)<sup>[19]</sup> 计算:

$$\Delta H_f(\text{s}) = \Delta H_f(\text{g}) - \Delta H_{\text{sub}}. \quad (3)$$

式中: 升华焓  $\Delta H_{\text{sub}}$  由式(4)<sup>[20-21]</sup> 计算得到:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \alpha A_s^2 + \beta (v \sigma_{\text{tot}}^2)^{0.5} + \gamma. \quad (4)$$

式中:  $A_s$  是电子密度为  $0.001 \text{ e/Bohr}^3$  的等值面的面积,  $\text{\AA}^2$ ;  $v$  和  $\sigma_{\text{tot}}^2$  是与静电势有关的量。这些量通过自编程序求得<sup>[22]</sup>, 对 PEAA, 求得的值分别为  $286.855 \text{ \AA}^2$ 、 $100.377$  和  $0.238$ 。参数  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  取自文献[23], 分别为  $11.1788 \times 10^{-4} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{\AA}^4)$ 、 $6.9082 \text{ kJ/mol}$  和  $12.4180 \text{ kJ/mol}$ 。

在计算得到  $\rho$  和  $\Delta H_f(\text{s})$  的基础上, 运用 Kamlet-Jacobs (K-J) 公式<sup>[24]</sup> 预测了爆速和爆压:

$$D = 1.01 (N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.30 \rho); \quad (5)$$

$$p = 1.558 \rho^2 N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2}. \quad (6)$$

式中:  $D$  为爆速,  $\text{km/s}$ ;  $p$  为爆压,  $\text{GPa}$ ;  $\rho$  为炸药的密度,  $\text{g/cm}^3$ ;  $N$  为每克炸药爆轰生成气体产物的摩尔数,  $\text{mol/g}$ ;  $\bar{M}$  为气体产物的平均分子量,  $\text{g/mol}$ ;  $Q$  是单位质量炸药的最大爆热,  $\text{J/g}$ 。  $N$ 、 $\bar{M}$  和  $Q$  按最大放热原则确定, PEAA 爆炸生成的产物为  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$  和碳。

PEAA 的稳定性由 Wiberg 键级、键解离能 ( $E_{\text{BD}}$ ) 及氢转移反应的活化能 ( $E_a$ ) 来评估。  $E_{\text{BD}}$  采用以往研究所用的方法<sup>[25-28]</sup> 计算, 公式如下:

$$E_{\text{BD}}(\text{A-B}) = E(\text{A} \cdot) + E(\text{B} \cdot) - E(\text{A-B}), \quad (7)$$

式中:  $E(\text{A-B})$ 、 $E(\text{A} \cdot)$  和  $E(\text{B} \cdot)$  分别为经零点能校正的分子 A-B 和产物 A· 和 B· 的能量。

比冲  $I_s$  由 Politzer 等<sup>[29]</sup> 提出的方法求得, 该方法已被很多研究者采用<sup>[28, 30-31]</sup>, 公式如下:

$$I_s = T_C^{1/2} N^{1/2}; \quad (8)$$

$$\Delta H_C = C_p (T_C - T_0); \quad (9)$$

$$\Delta H_C = \sum \Delta H_{f,R} - \sum \Delta H_{f,P}. \quad (10)$$

式中:  $T_0$  为初始温度,  $\text{K}$ ;  $T_C$  为燃烧温度,  $\text{K}$ ;  $N$  是单位质量炸药燃烧所生成的气体产物的总物质的量;  $\Delta H_C$  为炸药的摩尔燃烧焓,  $\text{kJ/mol}$ ;  $C_p$  为每摩尔炸药燃烧产物的总热容,  $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;  $\Delta H_{f,R}$  和  $\Delta H_{f,P}$  分别为炸药及其燃烧产物的摩尔生成焓,  $\text{kJ/mol}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何构型和红外光谱

PEAA 分子大致具有对称结构, 故图 1 只给出了 PEAA 优化所得几何构型中部分键的键长(上, 单位  $\text{\AA}$ ) 和 Wiberg 键级(下)。根据键长和键级数据可知, PEAA 分子中  $\text{N}(1)-\text{N}(2)$  和  $\text{N}(4)-\text{N}(5)$  具有双键特征, 键长约为  $1.24 \text{ \AA}$ ;  $\text{N}(2)-\text{N}(3)$  和  $\text{N}(5)-\text{N}(6)$  具有三键特征, 键长约为  $1.14 \text{ \AA}$ ;  $\angle \text{N}-\text{N}-\text{N}$  均约为  $173^\circ$ , 与其它叠氮化合物相近, 表明叠氮基的 3 个氮原子几乎在同一直线上。  $\text{C}(1)-\text{N}(1)$ 、 $\text{C}(4)-\text{N}(4)$ 、 $\text{C}(1)-\text{C}(2)$  和  $\text{O}(1)-\text{C}(2)$  键的键级均接近于 1, 故均为单键。

计算所得红外光谱见图 2。 PEAA 有 3 个主要的特征峰:  $2160 \text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{N}_3$  的对称伸缩振动,  $1730 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动,  $1280 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C}-\text{O}$  的伸

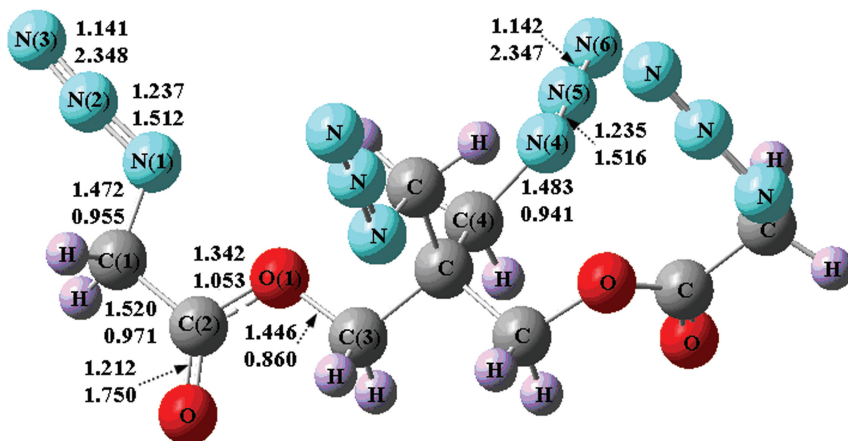


图 1 PEAA 的分子结构

Fig. 1 Optimized geometry of PEAA.

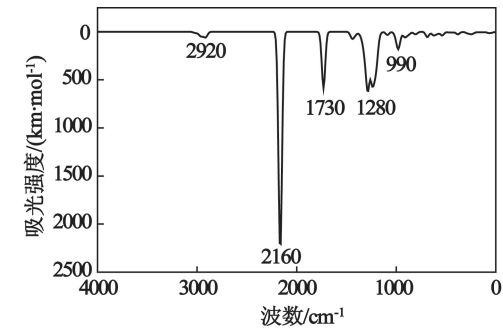


图 2 计算所得 PEAA 的红外光谱

Fig. 2 Calculated infrared spectrum of PEAA

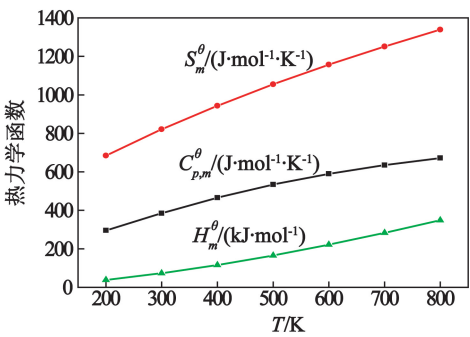


图 3 热力学函数与温度的关系

Fig. 3 Relationships between thermodynamic functions and temperature

缩振动,其中—N<sub>3</sub> 的对称伸缩振动很强;另有两个弱的吸收;2920 cm<sup>-1</sup>处—CH<sub>2</sub> 的对称伸缩振动以及 990 cm<sup>-1</sup>处分子骨架的振动。实验报道<sup>[13]</sup>,PEAA 中—N<sub>3</sub> 的对称伸缩振动、C=O 伸缩振动和—CH<sub>2</sub> 对称伸缩振动的频率分别为 2109 cm<sup>-1</sup>、1752 cm<sup>-1</sup> 和 2932 cm<sup>-1</sup>。本文的计算结果与实测结果基本吻合。

2.2 热力学性能

根据统计热力学原理<sup>[32]</sup>,由优化所得结构和采用因子 0.96 校正后的频率<sup>[33-34]</sup>,计算了 PEAA 在 200~800K 温度范围的热力学函数,热力学函数与温度的关系见式(11)~式(13)和图 3。

$$C_{p,m}^{\theta} = 82.4607 + 1.1755T - 5.4951 \times 10^{-4}T^2,$$
$$R^2 = 1.0000,$$
$$S = 1.2005;$$

$$S_m^{\theta} = 392.4171 + 1.5653T - 4.8049 \times 10^{-4}T^2,$$
$$R^2 = 1.0000,$$
$$S = 2.1295;$$

$$H_m^{\theta} = -16.3607 + 0.2073T + 3.1266 \times 10^{-4}T^2,$$
$$R^2 = 0.9999,$$
$$S = 1.4131.$$

标准摩尔热容( $C_{p,m}^{\theta}$ )、标准摩尔熵( $S_m^{\theta}$ )和标准摩尔焓( $H_m^{\theta}$ )均随温度升高而增大。这主要是因为当温度升高时,振动运动增强,振动对热力学函数的贡献增大的缘故。另外,随着温度升高, $C_{p,m}^{\theta}$ 和  $S_m^{\theta}$  的变化幅度(即热力学函数对温度的一阶导数)均减小,而  $H_m^{\theta}$  的变化幅度增大。

式(11)~式(13)的相关系数( $R^2$ )在 0.9999~1.0000 之间,标准偏差( $S$ )均较小,表明热力学函数与温度之间存在一定的定量关系。这些关系可用于研究不同温度下 PEAA 的物理、化学及爆炸性能等。

2.3 晶体结构

分子力学方法被广泛应用于预测高能化合物的晶体结构<sup>[35-36]</sup>。本文采用 Dreiding 力场预测了 PEAA 在 7 种最可能出现的晶型下的晶胞参数,表 1 列出了不同晶型下能量最低结构的晶胞参数。从表 1 可见,Dreiding 力场预测得到 7 种晶型的晶胞能量  $E$  在 -10.46~-0.88 kJ/(mol·cell)之间,其中 C 2/c 对称的晶体结构(图 4)的能量最低为 -10.46 kJ/(mol·cell),即 PEAA 最可能以 C 2/c

表 1 由 Dreiding 力场计算所得的 7 种可能晶型的晶胞参数

Tab. 1 Cell parameters in seven most possible space groups predicted with the Dreiding force field

参数	C2/c	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /C	P-1	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Pbac	Pna2 <sub>1</sub>
Z	8	2	4	4	2	8	4
ρ/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.37	1.37	1.36	1.35	1.38	1.37	1.35
E/(kJ·mol <sup>-1</sup> ·cell <sup>-1</sup> )	-10.46	-0.88	-4.44	-2.85	-4.90	-4.56	-1.55
a/Å	13.55	11.53	19.93	10.85	5.93	8.519	11.18
b/Å	10.04	10.30	5.93	8.83	18.59	11.11	12.18
c/Å	26.09	8.84	15.96	18.11	10.26	36.28	12.68
α/°	90.00	90.00	90.00	90.00	48.57	90.00	90.00
β/°	105.28	54.74	114.35	90.00	89.36	90.00	90.00
γ/°	90.00	90.00	90.00	90.00	87.39	90.00	90.00

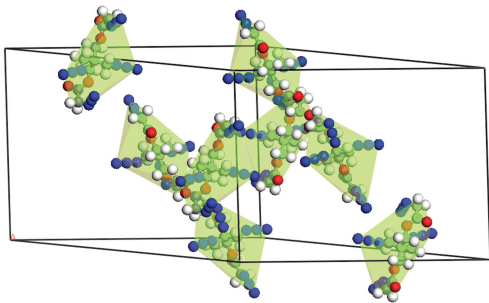


图 4 PEAA 最可能的晶体结构  
Fig. 4 Most possible packing for PEAA

晶型存在,因为最稳定的结构通常具有最低的能量。其晶体密度  $\rho$  为  $1.37\text{g}/\text{cm}^3$ ,与实测密度( $1.39\text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[14]</sup>)接近,晶胞参数(即晶轴长  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ;晶角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  以及晶胞内的分子数  $Z$ )分别为  $a = 13.55\text{\AA}$ ,  $b = 10.04\text{\AA}$ ,  $c = 26.09\text{\AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 105.28^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $Z = 8$ 。计算密度与实测结果一致,反映了计算结果的可靠性。事实上,许多研究已证实 Dreiding 力场是预测高能化合物晶体结构的较可靠的方法<sup>[25, 37-38]</sup>。

2.4 PEAA 及其配方的生成焓和爆轰性能

为了考察 PEAA 及其应用于配方后的能量输出性能和比冲,选取以 NC + NG + RDX 为基础组分的推进剂(配方 1),用 PEAA 替代配方 1 中的 RDX 或 NG 得到配方 2~6,其组成及预测所得相关性能见表 2。单组分 PEAA 的  $\Delta H_f(s)$ 、 $Q$ 、 $D$ 、 $p$  以及  $I_s$  也列于其中。

本文通过等键反应计算 PEAA 的气态生成焓,所得结果为  $612.28\text{ kJ/mol}$ ,与基团加和法求得的结果( $605.60\text{ kJ/mol}$ <sup>[13]</sup>)接近。已有大量研究证实,由等键反应求得的生成焓很可靠。由式(4)求得  $\Delta H_{\text{sub}}$  为  $46.46\text{ kJ/mol}$ ,故 PEAA 的固态生成焓  $\Delta H_f(s)$  为  $565.82\text{ kJ/mol}$ 。由预测所得密度和固态生成焓求得 PEAA 的爆速( $6.25\text{ km/s}$ )和爆压( $14.49$

GPa)不大,但爆热和比冲较大,故以 PEAA 替代配方 1 中的 RDX(配方 2~4)或 NG(配方 5~6)后的爆速和爆压均减小,而爆热和比冲均增大。由于比冲是衡量推进剂性能的更重要的参数,故 PEAA 作为推进剂组分能提高推进剂的能量输出性能。

为了验证结果的可靠性,还对 RDX/TNT 混合体系(RDX 和 TNT 的质量分数  $W$  分别为 78% 和 22%)做了测试,所得计算结果( $\rho = 1.760\text{ g}/\text{cm}^3$ ,  $D = 8.47\text{ km/s}$ ,  $p = 31.43\text{ GPa}$ )与实验结果<sup>[39]</sup>( $\rho = 1.755\text{ g}/\text{cm}^3$ ,  $D = 8.31\text{ km/s}$ ,  $p = 31.70\text{ GPa}$ )基本吻合,表明计算结果应该是可信的。

2.5 热解机理与稳定性

键解离能常被用来研究高能化合物的热稳定性以及热解机理。本文考虑了 PEAA 多种可能的热解引发键,包括 C(1)—N(1)、C(4)—N(4)、C(1)—C(2)、O(1)—C(3)、N(1)—N(2) 和 N(4)—N(5)。其中 N(1)—N(2) 和 N(4)—N(5) 的断裂通过氢转移协同反应完成,此过程中与叠氮甲基上的 H 转移到—N<sub>3</sub> 上,分别经过渡态 TS1 和 TS2 得到分解产物,放出 N<sub>2</sub>,见图 5 和图 6,所需活化能分别为  $E_a(1)$  和  $E_a(2)$ ;其它几个键的断裂都是均裂生成相应的自由基。

表 3 列出了计算所得键解离需要的能量。一般来说,键解离所需能量越小,表明该键越容易断裂。显然, $E_a(1)$  最小( $161.90\text{ kJ/mol}$ ),其次是  $E_a(2)$ ,说明 PEAA 的热分解最可能从乙酰氧基上的氢转移导致相连的叠氮基断裂开始的,即首先发生图 5 的反应,由于图 6 的反应活化能与图 5 相差不大,因此基本上同时发生,这与 Qiu 等<sup>[14]</sup>根据 DSC、DTG 和 FT-IR 实测结果推断得到的结论一致。

计算得到该过程放热  $201.09\text{ kJ/mol}$ 。作为比较,还研究了 DATH 的热解机理,发现 DATH 的热分解同样始于氢转移导致的 N=N 键断裂,但活化能

表 2 配方组成及其能量性能

Tab.2 Formula compositions and corresponding performance

	W(NC)/ %	W(NG)/ %	W(RDX)/ %	W(PEAA)/ %	$\rho$ / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$\Delta H_f(s)$ / ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$D$ / ( $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$p$ / GPa	$Q$ / ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$I_s$ / s
PEAA	0	0	0	100	1.37	565.82	6.25	14.49	1533.14	227.22
1	33	34	33	0	1.82	-382.17	8.78	34.45	1884.54	238.83
2	33	34	22	11	1.76	-372.29	8.41	30.95	1924.81	240.06
3	33	34	11	22	1.70	-361.14	8.05	27.83	1970.13	241.56
4	33	34	0	33	1.65	-348.50	7.72	25.08	2021.63	243.40
5	33	23	33	11	1.76	-287.93	8.39	30.86	1916.47	239.59
6	33	12	33	22	1.70	-182.59	8.03	27.65	1952.27	240.59



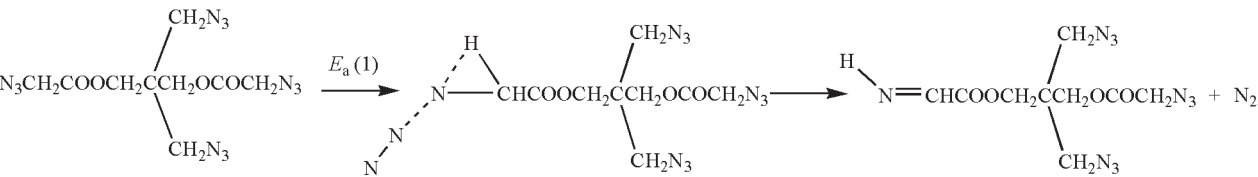


图5 氢转移经 TS1 致 N=N 键断裂放出 N<sub>2</sub> 的反应  
Fig. 5 N<sub>2</sub> elimination reaction through H-transfer (via TS1)

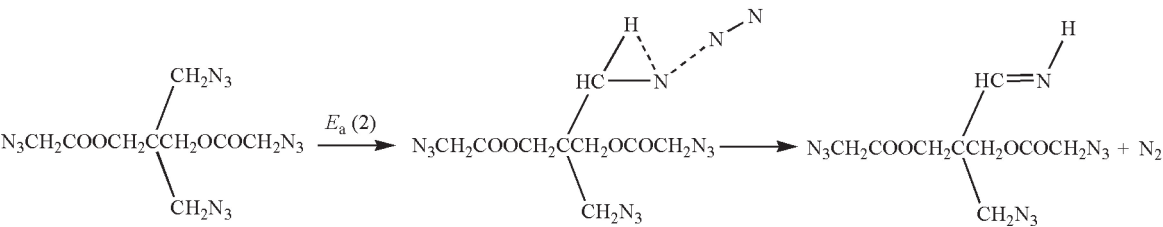


图6 氢转移经 TS2 致 N=N 键断裂放出 N<sub>2</sub> 的反应  
Fig. 6 N<sub>2</sub> elimination reaction through H-transfer (via TS2)

表 3 键解离能和氢转移反应活化能

Tab. 3 Bond dissociation energies (*E*<sub>BD</sub>) and the activation energies (*E*<sub>a</sub>) of H-transfer reactions

kJ · mol <sup>-1</sup>					
<i>E</i> <sub>BD</sub> (C(1)—N(1))	<i>E</i> <sub>BD</sub> (C(4)—N(4))	<i>E</i> <sub>BD</sub> (C(1)—C(2))	<i>E</i> <sub>BD</sub> (O(1)—C(3))	<i>E</i> <sub>a</sub> (1)	<i>E</i> <sub>a</sub> (2)
228.00	268.76	296.51	322.31	161.90	167.13

(146.32 kJ/mol) 小于 PEAA,说明 PEAA 的热稳定性优于 DATH。

3 结论

采用密度泛函理论和分子力学方法研究了叠氮化物 PEAA 的结构和性质,得到如下结论:

- 1)PEAA 最可能以 C 2/c 晶型存在;
- 2)PEAA 的爆速和爆压不太高,但生成焓、爆热和比冲较大,用其取代硝胺改性双基推进剂中的 NG 或 RDX 均使体系的爆热和比冲增大;
- 3)PEAA 的热分解始于氢转移导致的乙酰氧基上的叠氮基断裂放出 N<sub>2</sub>;
- 4)PEAA 的热稳定性优于已实际应用的叠氮增塑剂 DATH。

本文的研究结果将有助于更客观深入地了解 and 评价该叠氮化合物。

参 考 文 献

[1] 庞爱民, 吴京汉. 先进的低特征信号推进剂研制 [J]. 现代防御技术, 2000, 28(5): 24-28.  
Pang Aimin, Wu Jinghan. Development of advanced low signature propellants [J]. Modern Defense Technology, 2000, 28(5): 24-28.

[2] 李上文, 赵凤起, 袁潮, 等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势 [J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 36-

42.  
Li Shangwen, Zhao Fengqi, Yuan Chao, et al. Tendency of research and development for overseas solid propellants [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(2): 36-42.

[3] 李谨卫, 庞爱民, 吴京汉. GAP 高能低特征信号推进剂的研究 [J]. 固体火箭技术, 2001, 24(3): 42-46.  
Li Jinwei, Pang Aimin, Wu Jinghan. Study on GAP based high energy, low signature propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(3): 42-46.

[4] 杨可喜. 叠氮复合固体推进剂技术研究 [J]. 上海航天, 1998(5): 44-50.  
Yang Kexi. Study on azido composite solid propellant techniques [J]. Aerospace Shanghai, 1998(5): 44-50.

[5] 戴仙雅, 杨可喜. 高能高密度材料组成的低信号特征固体推进剂 [J]. 上海航天, 1996(5): 9-14.  
Dai Xianya, Yang Kexi. Minimum signature composite solid propellants containing high energy-density materials [J]. Aerospace Shanghai, 1996(5): 9-14.

[6] 杨可喜, 丁法祥, 戴仙雅, 等. 叠氮增塑剂与黏合剂的相容性 [J]. 固体火箭技术, 1993(1): 25-29.  
Yang Kexi, Ding Faxiang, Dai Xianya, et al. The compatibility of azido-plasticizers with binders [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1993(1): 25-29.

[7] Singh H, Khire V. Studies on low vulnerability gun pro-

- pellents based on conventional binders and energetic plasticizers [J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2008, 7(3): 187-192.
- [8] 王娟, 刘大斌, 周新利. 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的合成 [J]. *爆破器材*, 2012, 41(4): 1-4, 8.
- Wang Juan, Liu Dabin, Zhou Xinli. Synthesis of 1,4-diazido-2,3-bis-azidomethyl-2,3-dinitro-butane [J]. *Explosive Materials*, 2012, 41(4): 1-4, 8.
- [9] Drees D, Löffel D, Messmer A, et al. Synthesis and characterization of azido plasticizer [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(3): 159-162.
- [10] Kawaguchi S, Kusumoto K, Hisada T, et al. Synthesis of new azido plasticizer [J]. *Journal of the Japan Explosives Society*, 2000, 61(5): 242-247.
- [11] Unkelbach G, Keicher T, Krause H. Synthesis and characterization of new triazido-plasticizers [C]//*Proceedings of the 36th International Annual Conference of ICT & 32nd International Pyrotechnics Seminar. Karlsruhe Pfintal*, 2005.
- [12] 王娟, 刘大斌, 周新利. 1,4-二(叠氮乙酰氧基)-2,3-二(叠氮乙酰氧甲基)-2,3-二硝基丁烷的合成 [J]. *爆破器材*, 2013, 42(1): 1-4.
- Wang Juan, Liu Dabin, Zhou Xinli. Synthesis of 1,4-di (azidoacetoxyl)-2, 3-di (azidoacetoxymethyl)-2, 3-dinitro-butane [J]. *Explosive Materials*, 2013, 42(1): 1-4.
- [13] Pant C S, Wagh R M, Nair J K, et al. Synthesis and characterization of two potential energetic azido esters [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(6): 477-481.
- [14] Qiu Shaojun, Fan Huiqing, Gao Chao, et al. An azido ester plasticizer, 1,3-di (azidoacetoxyl)-2,2-di (azidomethyl) propane (PEAA): synthesis, characterization and thermal properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(3): 205-208.
- [15] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, et al. Gaussian 03 [CP]. Revision B. 03. Pittsburgh: Gaussian Inc., 2003.
- [16] Lee C, Yang Weitao, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [17] Becke A D. Density-functional thermochemistry. II. the effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(12): 9173-9177.
- [18] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. Dreiding: a generic force field for molecular simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(26): 8897-8909.
- [19] Atkins P P W, Clugston M J. Principles of physical chemistry [M]. Oxford: Oxford University Press, 1982.
- [20] Rice B M, Pai S V, Hare J. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations [J]. *Combustion and Flame*, 1999, 118(3): 445-458.
- [21] Politzer P, Ma Yuguang, Lane P, et al. Computational prediction of standard gas, liquid, and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2005, 105(4): 341-347.
- [22] Byrd E F C, Rice B M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(3): 1005-1013.
- [23] Gong X D. Potden v.2.0[CP]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [24] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. a simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explosives [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-35.
- [25] Wang Fang, Du Hongchen, Zhang Jianying, et al. Computational studies on the crystal structure, thermodynamic properties, detonation performance, and pyrolysis mechanism of 2,4,6,8-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacubane as a novel high energy density material [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(42): 11788-11795.
- [26] Wang Guixiang, Gong Xuedong, Xiao Heming. Theoretical investigation on density, detonation properties, and pyrolysis mechanism of nitro derivatives of benzene and aminobenzenes [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2009, 109(7): 1522-1530.
- [27] Zhang Jianying, Du Hongchen, Wang Fang, et al. DFT studies on a high energy density cage compound 4-trinitroethyl-2, 6, 8, 10, 12-pentanitroheptaisowurtzitane [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(24): 6617-6621.
- [28] Liu Yan, Wang Lianjun, Wang Guixiang, et al. Theoretical studies on 2-diazo-4,6-dinitrophenol derivatives aimed at finding superior propellants [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18(4): 1561-1572.
- [29] Politzer P, Murray J, Grice M, et al. Chemistry of energetic materials [M]. New York: Academic Press, 1991.
- [30] Wang Guixiang, Gong Xuedong, Liu Yan, et al.

- Looking for high energy density compounds applicable for propellant among the derivatives of DPO with  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{ONO}_2$ , and  $-\text{NNO}_2$  groups [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(5): 943-952.
- [31] Wang Guixiang, Gong Xuedong, Du Hongchen, et al. Theoretical prediction of properties of aliphatic polynitrates [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(5): 795-804.
- [32] Hill T L. An introduction to statistical thermodynamics [M]. New York: Dover Publications, 1960.
- [33] Scott A P, Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(41): 16502-16513.
- [34] Wong M W. Vibrational frequency prediction using density functional theory [J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 256(4-5): 391-399.
- [35] Talawar M B, Sivabalan R, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2-3): 589-607.
- [36] Wang Guixiang, Shi Chunhong, Gong Xuedong, et al. Packing structures and periodic band calculations on DPO (2,5-dipicryl-1,3,4-oxadiazole) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1-3): 813-818.
- [37] Xu Xiaojuan, Zhu Weihua, Xiao Heming. Molecular packing prediction and periodic calculations on three polynitroadamantanes as potential high energy density compounds [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(4): 602-606.
- [38] Ghule V D, Jadhav P M, Patil R S, et al. Quantum-chemical studies on hexaazaisowurtzitanes [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 114(1): 498-503.
- [39] 张熙和, 云主惠. 爆炸化学[M]. 北京:国防工业出版社, 1989.

## Theoretical Study on the Structure, Properties, and Thermal Decomposition Mechanism of the Azido Compound 1,3-di(azidoacetoxy)-2,2-di(azidomethyl)Propane (PEAA)

YANG Junqing<sup>①</sup>, WANG Guixiang<sup>①</sup>, GAO Pin<sup>②</sup>, GONG Xuedong<sup>①</sup>

① School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

② National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] 1,3-di(azidoacetoxy)-2,2-di(azidomethyl)propane (PEAA) is an azido compound with a low glass transition temperature and a high nitrogen content. It has a great potential as the candidate of energetic plasticizers. In this paper, the molecular structure, infrared spectrum, thermodynamic functions, enthalpy of formation, detonation performance, and specific impulse of PEAA were studied using the density functional theory. The crystal structure and crystal density were predicted using the molecular mechanics method. The bond dissociation energies of several possible thermal trigger bonds were calculated. Results show that the thermal decomposition of PEAA starts from the rupture of the  $\text{N}=\text{N}$  bond in the azidoacetoxy group. The process is completed synergistically via the transfer of H to the  $-\text{N}_3$  group to eliminate  $\text{N}_2$ . The required activation energy is about 162 kJ/mol. PEAA has a better thermal stability than DATH (1,7-diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane), an azido plasticizer with practical applications. The influence of PEAA on the performance of the nitramine modified double-base propellants has been studied. Results show that replacing NG or RDX with PEAA slightly decreases the detonation velocity and detonation pressure, while increases the output energy and specific impulse of the propellants.

[KEY WORDS] PEAA, crystal structure, detonation performance, thermal decomposition mechanism, density functional theory