



含能离子液体——新型离子炸药和绿色推进剂燃料

离子液体 (ionic liquids) 是近年来化学和材料科学领域兴起的一类环境友好的介质和功能材料,它主要是指一类完全由有机阴阳离子构成的盐类材料,通常熔点低于 100 °C。由于离子液体几乎没有蒸汽压,同时具有低熔点、高热稳定性、高导电性、结构易于设计等优点,在化学化工和材料领域均得到了广泛的应用。自 2000 年以来,美国军方科研人员尝试将离子液体的阴阳离子进行含能化设计,探索离子液体在含能材料领域应用的可行性。从分子结构角度,利用离子液体结构的可设计性,通过对阴阳离子进行"含能化"(如引入叠氮、硝基等含能基团)和"可燃化"(如引入较强还原性单元)设计并进行合理搭配,理论上可获得成千上万种新型的含能离子液体材料,这就为针对某一特定的配方、型号、武器等工程应用找到最适宜的含能材料提供了可能。

根据用途不同,含能离子液体大致可分为两大类:离子炸药和绿色推进剂燃料。与传统共价型炸药分子相比,含能离子液体具有不挥发、液态操作区间宽、环境友好、无腐蚀、对外界刺激如撞击、摩擦、静电等敏感度更低等特点,因此在新型炸药配方和绿色双组元推进剂中都展现出一定的研究价值和实际应用潜力 (Zhang, Q. H. Chem. Rev. 2014, DOI:10.1021/cr500364t)。

高能低感炸药:当前发展新型高能低感单质炸药的难点主要是如何确保分子在高能量的同时相对安全。与传统共价型炸药分子不同,含能离子液体通过阴阳离子间的强静电作用和离子间"空穴"缓冲力,增加了化合物内部的作用力,大幅度降低材料的感度;另一方面,大量含能阴阳离子的组合和搭配,有望使得材料在能量与安全性能之间达到更好的平衡,从而大大增加了获得新一代高能低感炸药分子的可能。目前大量咪唑、三唑、四唑类含能离子液体已经被报道,其中部分含能离子液体的计算能量甚至超过奥克托今(HMX),而感度仅与 TNT 相当,但由于材料的其它性能如吸湿性、力学性能、相容性等,以及材料成本本身方面仍存在缺陷或不足,至今仍然未有离子液体炸药被用于工业应用中。考虑到很多含能离子液体的熔点与 TNT 相近,通过分子含能化设计并结合高通量组合化学筛选,发展可用作熔铸炸药的熔融介质替代传统 TNT 的新型含能离子液体材料研究将具有一定的学术价值和现实意义 (Nicolich, S. M. US Patent, No. 8425702.)。

绿色推进剂燃料:与传统的肼类衍生物燃料(剧毒、强致癌、高挥发性)相比,含能离子液体作为推进剂燃料更加绿色环保(常温常压下几乎无蒸汽压)。离子液体本身具有的不挥发性和低毒性特点使其作为推进剂燃料非常安全,便于运输、存储和实际操作,部分含能离子液体,特别是

最近研究十分活跃的含硼氢键的自燃型离子液体,在熔点、热稳定性、点火延迟等方面基本达到人们的期望(Shreeve, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 9554.)。然而,由于大多数离子液体阳离子源自咪唑、吡啶、季铵等有机骨架,烷基比重大、碳含量较高,在能量和比冲方面距离实际工程应用要求仍有差距。此外,理想的液体推进剂燃料除了满足上述特性外,较低的粘度、较高的安全性、以及对水和空气稳定等也是重要的因素,需要通过对离子液体材料进行整体功能化设计、结构优化和组成搭配,有效提升推进体系的性能,进而推动和实现航空航天系统液体推进剂燃料的"无毒化"进程。

总之,含能材料发展至今天已面临学科发展的诸多瓶颈,例如炸药科学领域如何突破传统CHNO 硝基类炸药储能的极限及解决能量与安全的本质矛盾问题,航天航空领域如何实现液体推进剂的"绿色化革命"等。无疑含能离子液体的出现为解决上述两个瓶颈提供了新的思路,也典型地体现了多学科的交叉与融合在科学技术发展中的巨大推动作用。含能离子液体的研究正处于初级阶段,尽管大量新的含能离子液体被不断发现,但总体上人们对含能离子液体这种新材料的认识还比较初步,许多深层次的基本科学问题如结构与性能、安全性等的关系仍需进一步去探索、发现和解决。

田均均,张庆华

中国工程物理研究院化工材料研究所

国家自然科学基金(11472251)

中物院化材所高层次人才启动基金(ST2014006)

中物院化材所青年人才基金(QNRC201301)

e-mail: qzhang@uidaho.edu