

DOI: 10.11943/CJEM2024272

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-04



发展高氢多氮高焓含能材料

含能材料是一类能独立进行化学反应并瞬间释放出大量能量的化合物或混合物,是战略和战术武器系统中不可或缺的功能源。含能材料性能的提升会对武器系统产生极大的影响。例如,含能材料比冲的提升可有效增加武器的射程,进而大幅提高武器系统的远程打击能力;含能材料能量水平的提升,可大幅提高武器系统的作战效率等。在含能材料的众多应用中,作为火箭、导弹、空间飞行器的固体发动机的动力源,固体推进剂的应用要求较为严格,发展也较为缓慢。高氯酸铵具有很好的性价比,但受限于其本身较低的能量性能,以其为基础配方形成的推进剂的做功效率很难获得进一步突破。因此,研究可应用于固体推进剂的高氢多氮高焓含能材料具有重要的科学意义和应用价值。

1. 推进剂含能组分研究现状

作为火箭、导弹、空间飞行器的固体发动机的动力源,固体推进剂不仅要求具有高能量,即高比冲、高密度,而且要具有低特征信号、钝感和低污染等特性(辛振东,刘亚青,付一政,等. 几种高能固体推进剂的研究进展[J]. 现代制造技术与装备, 2008, 2: 74-76)。CL-20是典型的笼状高密度含能材料,具有优异的能量性能和热稳定性,但多晶型、高机械感度和昂贵的造价限制了其广泛应用。因此,目前国内外常用的推进剂含能组分仍以RDX、HMX为主。主体结构由多氢的亚甲基和高能的硝胺交替结合而成,使得它们具有出色的能量性能,但较多的亚甲基也导致它们的生成焓偏低。如RDX的生成焓仅为 $70.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这为进一步提高推进剂的比冲带来了一定的困难。RDX、HMX及CL-20等含能组分的基本性能如表1所示(黄辉,王泽山,黄亨建,等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9-13)。

表1 常用的固体推进剂含能组分的基本性能表

含能组分	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	氧平衡 / % CO_2 , CO	生成焓 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1})$	氢含量 / %	起始分解温度 / $^{\circ}\text{C}$
RDX	1.82	-21.6, 0	70.3(0.32)	2.70	204
HMX	1.90	-21.6, 0	74.8(0.25)	2.70	287
CL-20	2.04	-10.9, 10.9	365.4(0.83)	1.37	215
AP	1.95	27.2, 27.2	-298.0(-2.54)	3.40	300
ADN	1.81	25.8, 25.8	-151.0(-1.22)	3.23	120

为了克服如RDX和HMX等传统含能组分焓值低的缺陷,结构中富有N—N、N=N、C—N和C=N等高能键的氮杂环得到了人们的重视(ZHANG Wen-quan, ZHANG Jia-heng, ZHANG Qing-hua, et al. A promising high-energy-density material[J]. Nature Communications, 2017, 8: 181)。与传统的CHON含能材料相比,这些氮杂环含能材料,特别是多氮唑类,通常具有释能形式多样化、生成焓高、爆炸(或燃烧)产物相对绿色等优点。但这种高焓值的富氮杂环结构中氢原子数和可取代的位点数较少,致使以它们为骨架的多硝基含能材料尽管能表现出优异的爆轰性能,但比冲性能仍然很难超越HMX等传统含能组分,因此很难替代HMX和CL-20用于作为固体推进剂的含能组分(如图1)。

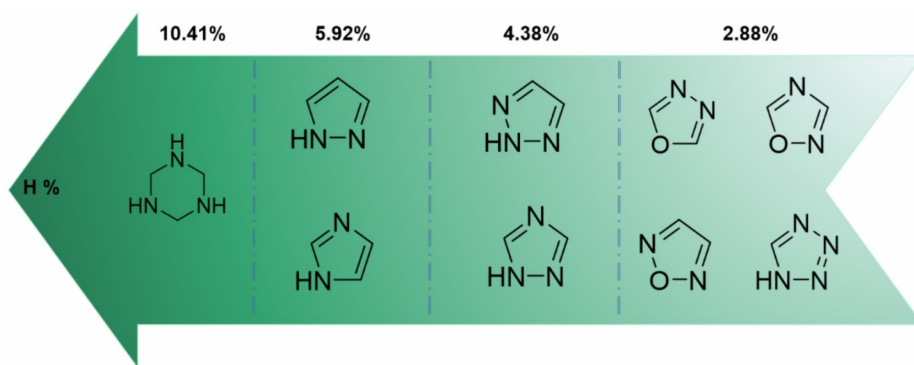


图1 常用的高氮骨架及其对应的氢含量

2. 高氢多氮高焓含能材料的研究内涵

由于氢的原子质量最小,增加含能材料的氢含量可使燃烧产物平均分子量下降,单位质量下能够释放更多的气体,从而有效提高热-功转换效率,同时确保了固体推进剂的低特征信号和低污染的特性。计算研究表明,每增加1%的氢含量,含铝固体推进剂的比冲增益为6.5 s,因此具有高氢含量的含能材料,能更有效的提高固体推进剂的能量比冲(何金选,王业腾,曹一林,等.固体推进剂高能氧化剂的发展方向[J].含能材料,2018,26(4):286-289)。另一方面,含能材料氮含量的提升意味着高能键的增加,从而使得生成焓得到有效提高。含能材料生成焓的高低直接影响着其所能产生的热量,进而影响含能材料的能量性能。因为化学反应的定压热效应等于体系的焓降。在绝热条件下燃烧时,推进剂的定压爆热即等于推进剂的定压热效应。通常来说,组成成分确定的含能材料的生成焓值越高其能产生的爆热和比冲越高,做功效率也越高(由K-J方程可知生成焓是计算爆热的关键数据,而爆热是计算爆速和爆压的关键点)。因此氢含量和生成焓的提高均有利于推进剂比冲的提升。

在含能材料的设计中,甲基、氨基、胍阳离子和羟胺阳离子等(见图2)是高效的供氢结构或基团。高焓值氮杂环与这些多氢结构或基团相结合,能够确保含能材料的高氢含量;另一方面,富氢结构形成的多维的氢键网络以及富氮杂环所具备的共轭作用使得所形成的含能材料具备出色的稳定性,但与此同时也带来了密度和焓值偏低等问题。因此,含能材料在氢含量、焓值和密度三者之间存在相互矛盾,在固体推进剂用含能材料的设计与研发中需要综合考虑。

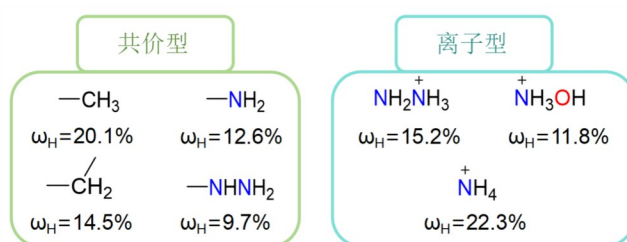


图2 常用的富氢结构及其对应的氢含量

3. 研究高氢多氮高焓含能材料的关键科学问题

影响固体推进剂比冲性能的因素主要包括:含能材料的氢含量、生成焓、密度和氧平衡。因此,针对推进剂组分的燃烧特征,设计合成一类新型含能材料,其分子结构兼顾氢含量和焓值的同时考虑密度、氧平衡、热稳定性、机械感度等综合性能。获得相应的设计合成路径与基本特性基础规律,并创制兼具高氢含量、高生成焓、高密度

和高氧平衡等特性的含能材料,将有利于固体推进剂的能量水平的提高。

研究需要解决三个关键科学问题:如何平衡高氢含量与高焓值之间的矛盾、如何平衡高氢含量与高密度之间的矛盾以及如何平衡高氢含量与高氧平衡之间的矛盾。

(1)如何平衡高氢含量与高焓值之间的矛盾

氢含量和生成焓的提高均有利于推进剂比冲的提升,但两者对于比冲提升的方式却大相径庭。提升含能材料的氢含量主要是通过提升单位质量的产气量来提高比冲;而焓值是通过影响爆热爆压进而提升总体的比冲。两者存在一定的矛盾,也是需要解决的主要矛盾。H含量提升的同时将导致含能材料的焓值降低,同时使推进剂燃烧反应放热量降低,对提升推进剂的比冲又具有负面影响。这表明通过提升含能材料的氢含量来提升比冲的方式有一定的阈值,在这一阈值范围内提升氢含量对于比冲提升可有效抵消对于焓值降低带来的负面作用。通过对已合成的含能材料进行大量的总结和分析是找到这一阈值的关键,也是未来设计和研究高氢多氮高焓含能材料需要关注的重点。在达到氢含量阈值的基础上,尽可能提升含能材料的焓值将是平衡这一主要矛盾的关键突破点。

(2)如何平衡高氢含量与高密度之间的矛盾

为了达到同一飞行速度,增大推进剂密度就相当于提高比冲。而在提高含能材料的氢含量的同时往往会导致密度的降低,氢的原子质量远低于其他元素,当含能材料中氢含量增加时,整体材料的质量增加较少。但由于氢原子占据的体积并不会显著减少,从而导致高氢含能材料的密度降低,这也是发展高氢多氮高焓含能材料需要解决的又一矛盾。含能材料的密度与其晶体堆积方式密切相关,分子的紧密堆积是含能材料高密度的基础。而晶体堆积又由含能材料的结构所决定,良好的对称性、平面性以及较强的分子间相互作用是晶体堆积的有利因素。因此,保证氢含量的同时尽可能提高分子的对称性、平面性和氮氧含量,使高氢含量与高密度之间达到平衡是解决这一矛盾的有效策略。

(3)如何平衡高氢含量与高氧平衡之间的矛盾。

高氢多氮高焓含能材料以作为可应用于固体推进剂的含能组分为目标,适量的硝基或配位氧的引入以保证一定的正氧平衡是必要的。氧平衡的高低是衡量含能材料能量密度的重要指标之一,有效氧含量高的含能组分能提供更多的氧,这将提高燃烧的完全程度,因而提高推进剂的总能量。含能材料中氢含量与氧平衡是此消彼长的关系。随着氢含量的增加,为使这些氢完全氧化,则需要消耗一定氧原子从而降低了含能材料的氧平衡。另一方面,氧原子的引入通常需要消耗反应位点上的氢原子,同时也增加了总体的相对分子质量,两者对氢含量有着直接或间接的影响。因此,尽可能降低分子中碳对于氧原子的消耗以及充分利用有效的反应位点,选择性的引入富氢或富氧结构可有效解决这一矛盾。

三种矛盾既具有其相对独立的部分,又不可避免的相互之间产生错综复杂的影响。因此,持续深入研究含能材料的构效关系至关重要。通过综合考量高氢含量、高焓值和氧平衡这三个关键因素,从整体层面提升固体推进剂的比冲性能。这要求在设计合成含能材料时,不仅要追求单一性能的最大化,还要寻求这些因素之间的最佳协同效应,以实现比冲的最大化。此外,还需要关注材料的热稳定性和安全性,确保在提高能量输出的同时,不会牺牲推进剂的可靠性和使用安全性。通过这种多维度的优化策略,才能为固体推进剂的发展提供强有力的科学支撑,推动相关技术的进步。

4. 结束语

(1) 为了提升固体推进剂的能量性能, 创制一类以氮杂环为骨架, 氨基、甲基、羟胺离子等为富氢结构, 以硝基、偕二硝基、硝仿基等为富氧结构的高氢多氮高焓含能材料势在必行。研究可通过分子力学和量子化学相结合的方法, 对所设计的化合物进行结构、能量性能和稳定性的理论研究, 获得结构-晶型-稳定性-能量性能之间的内在关联。甲基化、氮化、硝化和成环等反应是制备高氢多氮高焓含能材料的有效途径, 对其进行分子结构、晶型、稳定性和能量等特性的表征将为后续应用研究提供技术基础支撑。

(2) 未来战争不仅要求固体推进剂具有高能量, 即高比冲、高密度, 而且要具有低特征信号、钝感和低污染等特性。作为高能固体推进剂的重要组成, 高氢多氮高焓含能材料的研制成为新型高能量密度材料研究的热点之一。探索高氢多氮高焓含能材料的分子结构、稳定性和能量特性之间的相互关系, 是化学、材料科学和能源科学等多学科交叉领域的前沿研究方向。氮杂环高氢含能材料因其较高的氢含量和生成焓, 不仅确保了燃烧后能释放大量低分子量气体以增强固体推进剂的比冲, 而且由于结构中丰富的氢原子形成的氢键网络, 显著提升了含能材料及其推进剂配方的稳定性。设计和制备用于固体推进剂的高氢多氮高焓含能材料, 将进一步促进推进技术的进步和发展。

陆明, 杨峰, 王显锋

南京理工大学化学与化工学院

e-mail: luming@njust.edu.cn

Developing Energetic Materials with High Hydrogen Content, Nitrogen Rich and High Enthalpy of Formation
LU Ming, YANG Feng, WANG Xian-feng