

文章编号: 1006-9941(2012)02-0240-08

离子液体在含能材料领域的应用进展

张光全

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 近年来离子液体由于其独特的性质而受到广泛关注。本研究从离子液体应用于芳香环硝化、含氢键炸药回收提纯及在推进剂和熔铸炸药的方面进行了综述, 认为离子液体在这些方面的绿色环保优势得到了充分体现。一些含能离子液体可应用于自然推进剂燃料和替代 TNT 作熔融介质用于熔铸炸药, 认为它们表现出很好的应用前景。

关键词: 有机化学; 离子液体; 含能材料; 推进剂; 熔铸炸药; 硝化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.022

1 引言

离子液体(ionic liquids)是一类由有机阳离子与无机阴离子或有机阴离子组成在水的沸点下呈液态的盐类化合物^[1]。离子液体与常见的有机溶剂相比蒸气压低, 极性高, 溶解性好, 稳定性佳, 且性能可调^[2]。基于这些独特的性质, 离子液体被认为是新一代“绿色”溶剂, 成为了当今科技的前沿与热点, 在 CO₂ 的捕集分离、化工、生物质能源、电解、电池及储能等领域展示了广阔的应用潜力和前景^[3]。

离子液体在作为绿色溶剂或催化剂已经广泛地应用于有机合成中, 在含能材料的合成中, 离子液体同样体现出它的应用价值, 比如硝化反应和胺化反应。硝化反应本身是工业生产中重要的单元反应, 而且在含能材料合成领域芳香环的硝化反应尤其重要。为了进一步拓展离子液体在含能材料领域的应用, 本文主要从芳香环硝化、氢键炸药回收提纯及推进剂和熔铸炸药应用方面, 概述了离子液体在含能材料领域应用研究的进展。

2 芳香环硝化方面的应用

2.1 咪唑型和四氢吡咯型离子液体

咪唑型和四氢吡咯型离子液体是应用最为广泛的离子液体, Laali 等^[4]在 2001 年就报道了利用 1-乙基-

3-甲基咪唑三氟甲磺酸([EMIm][OTf])、三氟乙酸([EMIm][CF₃COO])、硝酸盐([EMIm][NO₃])的离子液体作为溶剂在芳香烃亲电硝化反应中的应用。通常可用于芳香环硝化的这两类离子液体的阳离子都具有图 1 的结构, 其中 R = Bu 的 [BMIm]⁺、[BM₂Im]⁺ 和 [BMPy]⁺ 应用最多; 阴离子可以从 BF₄⁻、PF₆⁻、CH₃COO⁻、CF₃COO⁻、CF₃SO₃⁻ (OTf⁻)、(CF₃SO₂)₂N⁻ (N(Tf)₂⁻)、(CF₃SO₂)₃C⁻、Al_xCl_y⁻ (x = 1, 2; y = 4, 7)、HSO₄⁻、NO₃⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻ 等中选择^[4-14]。

对于不同的硝化试剂, 需要选择不同的离子液体与之配伍, 这可能与反应物和反应产物在离子液体的溶解性能相关, 特别是其中阴离子的选择。Laali 等^[4]的研究结果表明 NH₄NO₃/TFAA 与 [EMIm][CF₃COO] 或 [EMIm][NO₃] 配伍、硝酸异戊酯/BF₃·Et₂O 和硝酸异戊酯/TfOH 与 [EMIm][OTf] 配伍组成的硝化体系无论是催化活性还是循环使用性都不错, 产物的分离也较方便。

Lancaster 等^[5]研究了 HNO₃/Ac₂O 硝化体系在 [BMIm]⁺、[BM₂Im]⁺ 和 [BMPy]⁺ 型三种离子液体中对甲苯的硝化, 发现产率依次增高; 当采用 HNO₃/Ac₂O 与 [BMPy][N(Tf)₂] 配伍分别对甲苯、苯甲醚、溴苯、氯苯和硝基苯进行硝化时, 得到的单硝基产物的得率依次为 91%、89%、63%、50% 和 <1%, 这表明在离子液体中的硝化与芳香烃的亲电性相关, 钝化的芳香环不易被硝化。

Smith 等^[6]选用离子液体 [BMIm][BF₄] 和 [BMIm][PF₆], 在 HNO₃/Ac₂O 混合体系中对氟苯

收稿日期: 2011-01-07; 修回日期: 2011-07-18

作者简介: 张光全(1970-), 男, 工程师, 主要从事含能材料及情报研究。e-mail: zgq677@126.com

进行硝化反应,得率分别为 17% 和 33%,并且对邻位均达到 13。虽然产率较低但其对位选择性明显比在 CCl_4 中反应高。

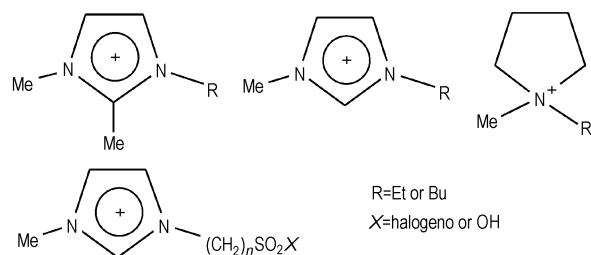


图 1 咪唑型和四氢吡咯型离子液体的结构式

Fig. 1 Formula of ionic liquid based on imidazolium and pyrrolidinium

Yokoyama 等^[8-9]在他的专利中首次介绍了带有烷基磺酸基团或烷基磺酰卤基团的甲基咪唑阳离子的离子液体(图 1 中最右边的结构),它们是酸性离子液体,对空气和水是稳定的,相对于前面提到的 $[\text{BmIm}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{BmIm}][\text{PF}_6]$ 一般认为是中性的,而氯铝酸(Al_xCl_y^-)的咪唑和四氢吡咯型虽是酸性离子液体,但对空气和水都不稳定。我国的方东等^[10]研究了 1-甲基-3-丙磺酸基咪唑硫酸氢盐 $[\text{MIMPS}][\text{HSO}_4]$ 功能化室温离子液体作为催化剂,68% 的稀硝酸可与甲苯进行清洁硝化反应,一硝化产率最高达 70.4%,并通过简单的倾析就可实现硝化产物与催化体系的分离,很容易实现循环使用。

2.2 己内酰胺离子液体

二烷基咪唑的结构和化学性质特别适合作为离子液体的阳离子,但是其前体甲基咪唑无大规模工业生产,价格相当昂贵;再者,甲基咪唑化合物有一定的毒性,其环境相容性也受到人们的质疑。因此寻找价格低廉、环境友好的替代物具有重要意义。己内酰胺(CP)是尼龙 6 纤维、塑料和薄膜的重要单体,又能形成季铵盐,从而得到一类己内酰胺为阳离子的离子液体,邓友全等^[15]在他们的专利中报道了其制备过程,其化学结构通式如图 2 所示。其中 R 代表含有 1~18 个碳原子的烷基, X^- 为烷基磺酸阴离子,可以从 CF_3SO_3^- 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 、 CH_3SO_3^- 等中选择。

张丽等^[16]利用己内酰胺对甲基苯磺酸离子液体 $([\text{CP}][\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3])$ 作溶剂和催化剂,发烟硝酸作硝化剂对氯苯进行硝化,在最佳反应条件下,氯苯的最高转化率达 62.04%,硝化产物的邻对比达

0.5641。赵鑫等^[17]利用己内酰胺三氟甲磺酸 $([\text{CP}][\text{OTf}])$ 为催化剂和溶剂,用于催化甲苯的硝化,在反应温度 55°C 。反应 6 h,甲苯与 95% HNO_3 的摩尔比为 1:1,离子液体用量为甲苯摩尔数的 15%,硝基甲苯的产率达到 78.4%,产物中邻对位硝基甲苯的摩尔比为 1.12。

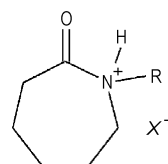


图 2 己内酰胺离子液体的结构式

Fig. 2 Formula of ionic liquid based on caprolactamium

2.3 其他离子液体

Ramani 等^[18-19]在他们的专利中报道了磷盐离子液体用于芳香化合物的硝化,这些离子液体具有图 3 结构的通式,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 为烃基或氢原子(基团中最多只能有一个氢原子);阴离子可以是除氢氧离子以外的阴离子,合适的阴离子包括卤素、磷酸类阴离子、磺酸类阴离子、铝酸阴离子、硼酸阴离子等。这类离子液体可以与苯、甲苯、三种二甲苯、萘等在 80°C 反应 2~6 h 不等,得到它们的单硝基化合物。离子液体可以回收重复使用,其活性和选择性没有丧失。

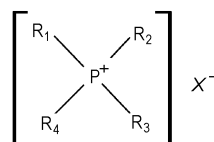


图 3 磷盐离子液体的结构式

Fig. 3 Formula of ionic liquid based on phosphonium salt

乔昆等^[20]用改性硅胶作载体,将酸性离子液体固载化后作催化剂进行硝化,获得较强的催化能力,甚至体现了比单纯离子液体更高的活性,而且异构体的对位选择性较传统的硝/硫混酸工艺明显提高。Rajagopal 等^[21]采用超声促进离子液体体系,以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为硝化剂对苯酚进行了对位选择性硝化,在较短的时间内达到了高达 85% 的对位选择性;此方法对反应产率具有明显的促进作用,同时相较于无超声的离子液体体系,它体现了对位的高选择性。齐秀芳等^[22-23]研究了 *N*-丁磺酸吡啶阳离子的 Brønsted 酸性功能离子液体在甲苯的 HNO_3 硝化中的作用,一硝基甲苯最高得率为 39.6%。董芳等^[24]研究了烷基

磺酸季铵盐离子液体对各种取代苯的硝化作用,得到的相应取代苯的单硝基化合物具有很高的选择性,相应的离子液体也很方便回收和再利用。

综上所述,各种离子液体对芳香环的硝化反应速度快,硝化所需时间更短,且反应条件更为温和,这可能是由于硝化试剂在离子液体中具有更好的溶解能力,同时离子液体对芳香烃也有一定溶解能力。在有些反应中有比较好的邻对位选择性。但是其硝化能力不够,只能对亲电性高的芳香环进行硝化,得到了单硝基芳香环后其亲电性下降,因此很难得到二硝基化合物。

3 用于含氢键炸药的回收提纯

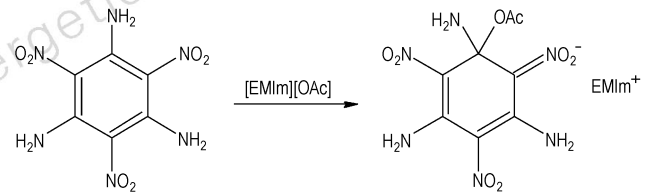
1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)和2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)都是很稳定的钝感炸药,它们都具有非常强的氢键,网络状氢键结构使得它们在常规有机溶剂中的溶解度非常小,只有在极性的疏质子溶剂如二甲基亚砜(DMSO)中高温下有一些溶解性,或在浓硫酸和三氟甲磺酸中在常温下有超过10%的溶解性,但它们都有很强的腐蚀性。因此,寻找一种能够溶解TATB和LLM-105的理想溶剂便于回收提纯是很重要的,进而也便于控制TATB和LLM-105的粒度和结晶形态。

有研究发现^[3,25],离子液体能够溶解具有强氢键作用的固体,比如3-丁基-1-甲基咪唑氯化物([BMIm][Cl])已经被证明可以溶解具有氢键网络的纤维素、丝绸光纤、羊毛角蛋白纤维。孟子晖等^[25]测定过100℃下TATB在[BMIm][Cl]中的溶解度为 5×10^{-3} g,而在145℃下溶解度为 8.5×10^{-3} g。可见TATB在[BMIm][Cl]中有一定的溶解性,但是溶解度太低,用于重结晶TATB的实用性不够。

Pagoria等^[26-27]的研究发现含氟化物的离子液体对TATB和LLM-105有很好的溶解性,其中效果最好的离子液体有3-乙基-1-甲基咪唑氟化物([EMIm][F])、1,3-二甲咪唑氟化物([DMIm][F])、3-乙基-1,2-二甲咪唑氟化物([EDMIm][F])、3-丁基-1,2-二甲咪唑氟化物([BDMIm][F])。比如[EMIm][F]在90℃能溶解9.3%(W/V)的TATB,而在90℃DMSO只能溶解0.9%(W/V)的TATB,溶解性提高了10倍。

Pagoria等^[26-27]的研究还显示含有乙酸根阴离子的离子液体对有强氢键的TATB和LLM-105有很好的溶解性,其中效果最好的是3-乙基-1-甲基咪唑乙酸盐([EMIm][OAc]),它还是一种商用品,可与TATB形成一种Meisenheimer复合物(Scheme 1),这种复合物通常

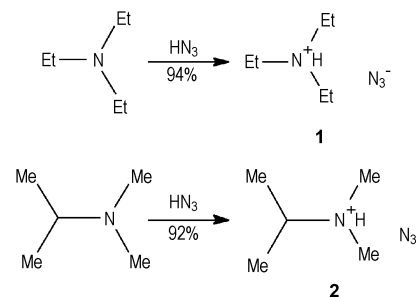
是红色的。[EMIm][OAc]在70℃能溶解约3.2%(W/V)的TATB,在90℃能溶解约6.0%(W/V)的TATB。[EMIm][OAc]还能与DMSO形成共溶剂,能降低离子液体的粘度,还能降低成本;质量比为80:20(W/W)的DMSO/[EMIm][OAc]混合溶剂在常温下(如22℃)能溶解约1.5%(W/V)的TATB,而纯DMSO在常温下只能溶解约0.2%(W/V)的TATB。



Scheme 1

4 作自燃推进剂的燃料

自燃推进剂是指在火箭发动机使用条件下液体氧化剂和液体燃料相互接触后能自燃的双基推进剂。不需要第二点火源,只要喷入发动机燃烧室就立即进入额定工作状态,燃烧室内几乎无推进剂聚集。常用于火箭,导弹。目前在双组分自燃推进剂中普遍采用的是胍或它的衍生物如单甲基胍和不对称二甲基胍,但是这些物质具有高挥发性、毒性和致癌性,对环境和人的健康有害,因此人们希望用从低挥发性的离子液体中寻找其替代物。叠氮基含能量高,每个叠氮基能为一个分子增加大约 $280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量,因此含叠氮阴离子的离子液体倍受关注,Schneifer等^[28-29]就制备出了一系列烷基取代的咪唑阳离子和叠氮阴离子组成的离子液体以及烷基取代的4-氨基-1,2,4-三唑阳离子和1-氨基-1,2,3-三唑阳离子和叠氮阴离子组成的离子液体(图4)。虽然它们在性能上表现出了一定的吸引力,与硝酸和 N_2O_4 氧化剂显示了高的反应活性,但是不会形成自燃^[30]。仅有Joo等^[31]通过Scheme 2制备出了三种含叠氮阴离子的离子液体1和2能与 N_2O_4 形成自燃,其性能如表1所示。



Scheme 2

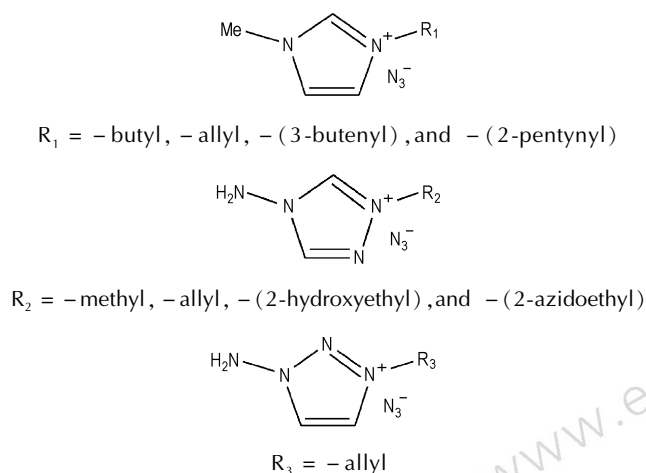


图 4 1-甲基-咪唑、4-氨基-1,2,4-t 三唑和 1-氨基-1,2,3-三唑类叠氮盐的离子液体

Fig. 4 1-Methyl-imidazolium-based, 4-amino-1,2,4-triazolium-based and 1-amino-1,2,3-triazolium-based ionic liquid azides

离子液体是一个无机盐体系,带正电荷的阳离子难以氧化,因此选择富燃料阴离子作为被氧化的对象。Steven等^[30]的计算和研究显示二氰氨基阴离子($N(CN)_2^-$)能与发烟硝酸发生自发反应,在预燃过程

表 1 离子液体 1、2、6 和 7 的性能

Table 1 Properties of salts 1, 2, 6 and 7^[31]

salts	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$T_m^1 / ^\circ C$	$T_d^2 / ^\circ C$	N_2O_4 ID ³⁾	WFNA ⁴⁾ ID/ms	$\Delta H_f / kJ \cdot mol^{-1}$	I_{sp}^5 / s
1	1.24	28	245	not hypergolic	8	380	218
2	1.15	9	235	not hypergolic	20	518	202
6	1.01	80	sublimation	hypergolic	explodes	457	245
7	0.99	75	sublimation	hypergolic	not hypergolic	430	249

Note: 1) Melting point. 2) Decomposition onset. 3) Ignition delay time. 4) WFNA = white fuming nitric acid. 5) Specific impulse.

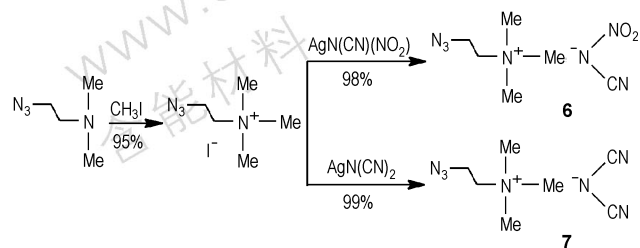
表 2 离子液体 3、4 和 5 的性能

Table 2 Properties of salts 3, 4, and 5^[32]

salts	$T_g^1 / ^\circ C$	$T_d^2 / ^\circ C$	$\eta^3 / cp(25 ^\circ C)$	IRFNA ⁴⁾ ID/ms	WFNA ⁵⁾ ID/ms
3	-85	207	42	625	43
4	-90	210	27	670	not measured
5	-61	144	110	170	15
[BmIm][N(CN) ₂]			-	not measured	47

Note: 1) Glass transition temperature. 2) Decomposition onset. 3) Viscosity. 4) IRFNA = inhibited, red-fuming nitric acid.

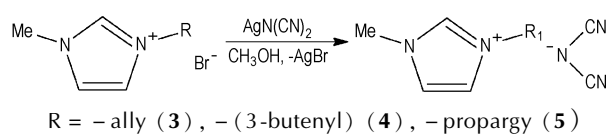
5) WFNA = white fuming nitric acid.



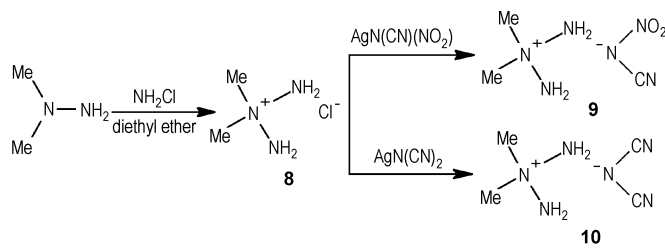
Scheme 4

中放出 CO_2 、 N_2O 和 $HNCO$,该反应能足够引燃点火自燃,并提出了该反应机理。他们的进一步研究显示二氰氨基与发烟硝酸反应剧烈,通过硝基取代氰基能降低其反应活性, $N(CN)_2^-$ 、 $NNO_2(CN)^-$ 和 $N(NO_2)_2^-$ 的活性依次降低,因此得以控制其氧化速度。由于咪唑阳离子为基的离子液体比三唑和四唑阳离子离子液体有更好的稳定性,基于这些理论,Schneifer等^[32]等通过 Scheme 3 所示的反应制备了一系列咪唑类二氰氨基阴离子离子液体。这些离子液体都具有低粘度,这正是双基推进剂所需要的,它们的性能列于表 2。

由于叠氮基含能高,Joo等^[31]通过 Scheme 4 制备出了含有叠氮基、阴离子分别为 $NNO_2(CN)^-$ 和 $N(CN)_2^-$ 两种可自燃的离子液体 6 和 7,它们的性能列于表 1。Gao等^[33]也通过 Scheme 5 得到了阴离子分别为 $NNO_2(CN)^-$ 和 $N(CN)_2^-$ 两种可自燃的离子液体 9 和 10。



Scheme 3



Scheme 5

5 替代 TNT 作熔融介质

由于离子液体的“零蒸汽压”特性,因此用离子液体取代 TNT 作熔铸炸药的熔融介质更安全更环保,作为 TNT 替代物的离子液体应该考虑的是含能离子液体,含能离子液体也是一个大家族,哪种类型的离子液体可以看作含能离子液体,这是很难定义的一个概念,上面介绍的用作自燃推进剂的离子液体就归属于含能离子液体。Nicolich 等^[34]总结了含能离子液体的阳离子可以从如图 5 的阳离子及其共阳离子中选择,阴离子可以从如图 6 的阴离子及其共阴离子中选择。这种总结不一定完全,但是已经涵括绝大部分。总之阳离子和阴离子中其中之一含有含能基团的离子液体就可以归属于含能离子液体。

从已有的文献来看,在这些众多的离子液体中,只有三氟乙酸氨基胍和三唑类两种类型的离子液体作为 TNT 替代物研究过,下面分别给予介绍。

5.1 三氟乙酸氨基胍 (AG · TFA)

在美国陆军碧加汀尼 (Picatinny) 兵工厂的离子液体替代 TNT 作熔融介质的早期工作中,其研究者们^[34-35]首先研究了三氟乙酸 (TFA)、乙醇酸、草酸、丙二酸 5-氨基四唑的胍盐和氨基胍盐离子液体与炸药 RDX、HMX、TNT、CL-20 和 NTO 的相容性,发现只有三氟乙酸氨基胍 (AG · TFA) 与所有的炸药相容,因此选用了三氟乙酸氨基胍 (AG · TFA) 来替代 TNT 作熔融介质配制熔铸炸药。含有 AG · TFA 和含能材料如 RDX、HMX 或 CL-20 的炸药配方是通过把 AG · TFA 加热到高于其熔点 (约 55 ~ 60 °C) 的温度,制成 AG · TFA 熔体来制备的。含有 AG · TFA 的配方列于表 3,测试的每个配方的爆速和板痕深度也列于表 3。

由表 3 可见,含有纯 AG · TFA 的配方不发生爆轰,在见证板上无板痕深度数据;然而它们会燃烧,有爆速数据。随着配方中含能材料的增加,爆速和板痕深度明显增加。配方 12 和 13 的板痕深度和爆速接近于 B 炸药^[34-35]。

配方 7 (50% AG · TFA 和 50% RDX) 灌注到 81 mm 迫击炮中,通过了子弹撞击、慢速烤燃、快速烤燃和榴弹聚能装药射流 (SCJ) 试验。这些试验是按常用技术进行的,结果列于表 4^[34-35]。

上述结果说明,离子液体可以用作炸药配方,同时还对炸药有降感作用。

5.2 三唑类离子液体

美国空军研究实验室 (AFRL) 的 Drake 等^[36-39]对 1,2,4-三唑、1,2,3-三唑以及它们的氨基衍生物等一系列硝酸盐和高氯酸盐组成的离子液体研究中,发现 4-氨基-1,2,4-三唑高氯酸盐 (4-ATP)、4-氨基-1,2,4-三唑硝酸盐 (4-ATN)、1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐 (AMTN) 和 1-甲基-4-氨基-1,2,4-三唑的高氯酸盐 (MATP) 这些含能离子液体可以用于 TNT 的替代物。它们和 TNT 的性能对比列于表 5^[40-41]。

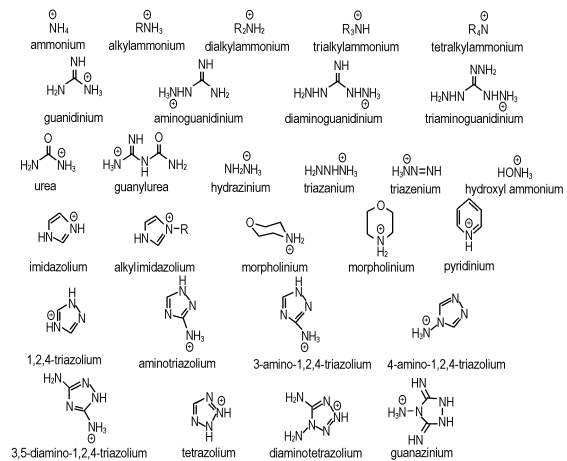


图 5 含能离子液体一些阳离子的化学结构式

Fig. 5 Chemical structures of some cations for energetic ionic liquids

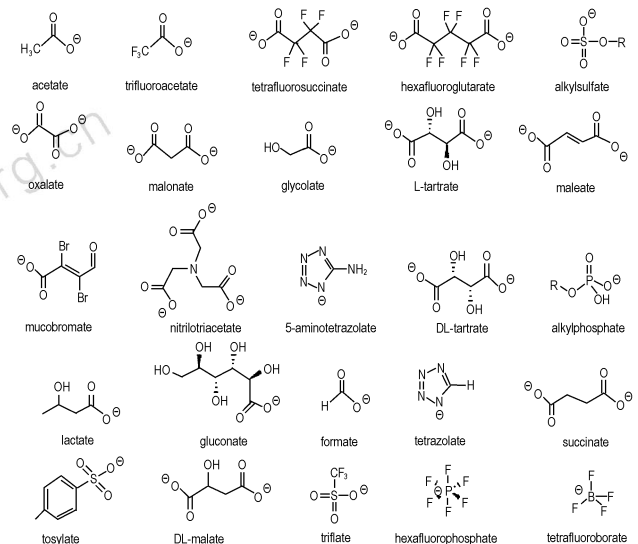


图 6 含能离子液体一些阴离子的化学结构式

Fig. 6 Chemical structures of some anions for energetic ionic liquids

表 3 含 AG · TFA 配方的爆轰性能数据

Table 3 Detonation performance data for AG · TFA-containing formulations

formation	AG · TFA /%	energetic materials	unground /%	ground /%	total nitramine /%	detonation velocity / $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	dent depth /in
1	100	—	—	—	—	3.23	0
2	100	—	—	—	—	1.5	0
3	100	—	0	0	0	2.53	0
4	80	RDX	0	20	20	2.94	0
5	60	RDX	0	40	40	6.09	0.240
6	60	RDX	20	20	40	6.25	0.259
7	50	RDX	25	25	50	6.75	0.363
8	40	RDX	30	30	60	7.22	0.368
9	30	RDX	35	35	70	7.31	0.337
10	60	HMX	0	40	40	6.6	0.255
11	60	HMX	20	20	40	6.56	0.263
12	34	HMX	66	0	66	8.04	0.375
13	25	CL-20	45	30	75	8.38	0.404
14	0	Comp. B			63	7.56	0.430

表 5 4-ATN、4-ATP、AMTN 和 MATP 的性能

Table 5 Properties of 4-ATN, 4-ATP, AMTN and MATP

compound	ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_{\text{m. p.}}$ / $^{\circ}\text{C}$	T_{d} / $^{\circ}\text{C}$	thermal stability (75 $^{\circ}\text{C}$) /%	impact sensitivity /cm	D / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$P_{\text{C-J}}$ /GPa
4-ATN	1.62	69	180	0.58	>200	unknown	unknown
4-ATP	1.82	84	242	0.02	30	8516	31.39
AMTN	1.63	87	257	<0.01	>200	8115	23.58
MATP	1.63	85	245	<0.01	80	7546	21.54
TNT	1.65	81			>200	6900	17.90

Note: ρ is density. $T_{\text{m. p.}}$ is melting point. T_{d} is decomposition onset. D is detonation velocity. $P_{\text{C-J}}$ is C-J pressure.

表 4 子弹撞击、慢速烤燃、快速烤燃和榴弹聚能装药射流 (SCJ) 试验结果

Table 4 Result bullet impact, slow cook off, fast cook off, and grenade SCJ testing

insensitive munition test	specifics	result
slow cook off	~15 $^{\circ}\text{F}$ /hour	no detonation reaction at 306 $^{\circ}\text{F}$
fast cook off		no detonation
50 cal bullet impact		passed (no detonation)
25 mm SCJ		passed (no detonation)

从表 5 中能够看出,4-ATP 的爆轰性能不错,明显高于 TNT,但是撞击感度比 TNT 差。为了在感度上达到与 TNT 相同的要求,美国空军研究实验室的研究者们发现 4-ATN 对 4-ATP 有降感作用,可以把 4-ATP 和 4-ATN 结合使用,当二者质量比例为 30 : 70 时,撞击感度 >200 cm,摩擦感度超过了 371 N,计算的爆速达到了 $8462 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,计算的爆压达到了 24.74 GPa,

都超过了 TNT,美中不足的是熔点只有 66 $^{\circ}\text{C}$,没有超过 70 $^{\circ}\text{C}$ 的要求^[40-41]。他们对 AMTN 的各种性能评测后,发现 AMTN 感度性能与 TNT 相当,爆轰性能超过了 TNT,只是密度略低于 TNT,但是其生成热为 $20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (TNT 的生成热为 $-15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1 \text{ kcal} = 4.1868 \text{ kJ}$),能弥补这点细小的差别^[40-41]。MATP 的撞击感度优于 4-ATP,但是密度偏低,对其的评测还在研究之中^[41]。

6 结论

被称为绿色溶剂的离子液体在有机化学的合成方面有广泛的应用,硝化反应本身是工业生产中重要的单元反应,芳香环的硝化又是含能材料合成中最重要的一环。离子液体在芳香环化合物硝化反应应用方面,其反应速度更快,反应条件更为温和,邻对位选择性高。但是其硝化能力不够,只能对亲电性高的芳香环进行硝化,得到了单硝基芳香环后其亲电性下降,因

此很难得到二硝基化物。含强氢键的炸药 TATB 和 LLM-105 对许多普通溶剂不溶,回收提纯一直是个难题,采用离子液体来回收提纯它们,正好发挥了离子液体强溶解性和绿色环保的优势。

含能离子液体近些年一直是含能材料领域研究的新课题。在推进剂方面,绿色环保的自然推进剂燃料是该领域多年追求的目标,含二氰氨基阴离子的含能离子液体在这方面体现出很好的应用前景。在熔铸炸药方面,离子液体在液态时无毒,蒸汽压低,同 TNT 相比,操作安全性更高,因此在众多的含能离子液体中,寻找可替代 TNT 的含能离子液体具有重要的意义;美国相关的研究者们已经采用了含氟有机酸阴离子和含三唑阳离子构成的含能离子液体,取得了不错的结果,开始了这方面的探索。除了这些应用,含能离子液体还可用于推进剂的燃速调节剂和弹道调节剂^[42]以及炸药配方的降感添加剂^[31]等。

离子液体除了具有蒸气压低、极性高、溶解性好、稳定性佳等优点外,它具有多样性、可调节性、可设计性,因此应该深入探索其在含能材料方面的应用。

参考文献:

- [1] Plechkova N V, Seddon K R. Application of ionic liquids in the chemical industry[J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(1): 123 - 150.
- [2] Dyson P J, Geldbach T J. Application of ionic liquids in synthesis and catalysis[J]. *Electrochem Soc Interface*, 2007, 16(1): 50 - 53.
- [3] 张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 等. 离子液体的前沿、进展及应用[J]. 中国科学, B 辑: 化学, 2009, 39(10): 1134 - 1144.
ZHANG Suo-jiang, LIU Xiao-min, YAO Xiao-qian, et al. Frontiers, progresses and applications of ionic liquids[J]. *Science in China Chemistry*, 2009, 39(10): 1134 - 1144.
- [4] Laali K K, Gettewert V J. Electrophilic nitration of aromatics in ionic liquid solvents[J]. *J Org Chem*, 2001, 66: 35 - 40.
- [5] Lancaster N L, Verónica Llopis-Mestre. Aromatic nitrations in ionic liquids: The importance of cation choice[J]. *Chem Commun*, 2003, 22: 2812 - 2813.
- [6] Smith K, Liu S, EL-Hiti G A. Regioselective mononitration of simple aromatic compounds under mild conditions in ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 8611 - 8615.
- [7] Dal Emilie, Lancaster Llewellyn N. Acetyl nitrate nitrations in [bmpy][N(Tf)₂] and [bmpy][OTf], and the recycling of ionic liquid[J]. *Org Biomol Chem*, 2005, 3: 682 - 686.
- [8] Yokoyama, Chiaki. Ionic liquid and method of reaction using the same: WO2005/028446[P]. 2005.
- [9] 横山千昭, 乔焜. 离子液体及离子液体的反应方法: CN1852898[P]. 2006.
- [10] 方东, 施群荣, 巩凯, 等. 离子液体催化甲苯绿色硝化反应研究[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 122 - 124.
FANG Dong, SHI Qun-rong, GONG Kai, et al. Green nitration of toluene in ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 122 - 124.
- [11] 方东, 施群荣, 巩凯, 等. 芳香族化合物绿色硝化反应研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 103 - 120.
FANG Dong, SHI Qun-rong, GONG Kai, et al. Research progress of clean nitration of aromatic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 103 - 120.
- [12] 岳彩波, 魏运洋, 吕敏杰. Brønsted 酸性离子液体中芳烃硝化反应的研究[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 118 - 121.
YUE Cai-bo, WEI Yun-yang, Lü Min-jie. Nitration of aromatic compounds in brønsted acidic ionic liquid[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 118 - 121.
- [13] Tajik H, Niknam K, Parsa F. Using acidic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate selective nitration of phenols under mild conditions[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2009, 6(1): 159 - 164.
- [14] Khazaei A, Zolfirol M A, Moosavi-Zare A R, et al. An efficient method for the nitration of phenols with NaNO₂ in the presence of 3-methyl-1-sulfonic acid imidazolium chloride[J]. *Scientia Iranica Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering*, 2010, 17(1): 31 - 36.
- [15] 邓友全, 杨静, 张庆华, 等. 以季铵化己内酰胺为阳离子的离子液体及其制备方法: CN1978431A[P]. 2007.
- [16] 张丽, 郭艳, 王素莉, 等. Brønsted 酸离子液体制备及其在氯苯选择性硝化中的应用研究[J]. 化工中间体, 2009(3): 19 - 24.
ZHANG Li, GUO Yan, WANG Su-li, et al. Regioselective nitration of chlorobenzene in brønsted acid ionic liquid[J]. *Chemical Intermediate*, 2009(3): 19 - 24.
- [17] 赵鑫, 俞慧丽, 葛继云. 己内酰胺三氟甲磺酸离子液体中甲苯的区域选择性硝化[J]. 应用化学, 2009, 26(8): 905 - 908.
ZHAO Xin, YU Hui-Li, GE Ji-Yun. Regioselective nitration of toluene in ionic liquid caprolactam-trifluoromethanesulfonic acid[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2009, 26(8): 905 - 908.
- [18] Ramani Alwar, Earle Martyn John, Robbertson Allan James. Nitration of aromatic compounds: WO03/020683[P]. 2003.
- [19] A·拉马尼, M·J·厄尔, A·J·罗伯特森. 芳族化合物的硝化: CN101426759[P]. 2006.
- [20] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 246: 65 - 69.
- [21] Rajagopal R, Srinivasan K V. Ultrasound promoted para-selective nitration of phenols in ionic liquid[J]. *Ultrasonics Sonochem*, 2003, 10: 41 - 43.
- [22] Xiufang Qi, Guangbin Cheng, Chunxu Lu, et al. Nitration of simple aromatics with NO₂ under air atmosphere in the presence of novel brønsted acidic ionic liquids[J]. *Synthetic Communications*, 2008, 38: 537 - 545
- [23] 齐秀芳, 程广斌, 段雪蕾, 等. Brønsted 酸性功能离子液体存在下甲苯的硝化反应[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 12 - 14.
QI Xiu-fang, CHENG Guang-bin, DUAN Xue-lei, et al. Study on nitration of toluene in the presence of brønsted acidic functional ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(5): 12 - 14.
- [24] Dong Fang, Qun-Rong Shi, Jian Cheng, et al. Regioselective mononitration of aromatic compounds using brønsted acidic ionic liquids as recoverable catalysts[J]. *Appl Catal A: General*, 2008, 345: 158 - 163.
- [25] 孟子晖, 杨风敏, 李清霞, 等. 利用离子液体精制 TATB 的研究[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 753 - 754.
MENG Zi-hui, YANG Feng-min, LI Qing-xia, et al. Recrystallization of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene in ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009,

- 17(6): 753–754.
- [26] Philip F Pagoria, Amitesh Maiti, Alexander Gash, et al. Ionic liquid as solvents: US2009/0012297 [P].
- [27] A Maiti, P F Pagoria, A E Gash, et al. Solvent screening for a hard-to-dissolve molecular crystal [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 5050–5056.
- [28] Stefan Schneider, Tommy Hawkins, Michael Rosander, et al. Liquid azide salts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47: 3616–3624.
- [29] Stefan Schneider, Tommy Hawkins, Michael Rosander, et al. Liquid azide salts and their reactions with oxidizers IRFNA [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47: 6082–6089.
- [30] Steven D Chambreau, Stefan Schneider, Michael Rosander, et al. Hypergolic ignition of ionic liquids (preprint). A485984 [R]. AFRL-RZ-ED-JA-2008-090.
- [31] Young-Hyuk Joo, Haixiang Gao, Yanqiang Zhang, et al. Inorganic or organic azide-containing hypergolic ionic liquids [J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49: 3282–3288.
- [32] Stefan Schneider, Tommy Hawkins, Michael Rosander, et al. Ionic liquid as hypergolic fuels [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22: 2871–2872.
- [33] Haixiang Gao, Young-Hyuk Joo, Brendan Twamley, et al. Hypergolic ionic liquids with the 2,2-dialkyltriazanium cation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2792–2795.
- [34] Steven M Nicolich, Alexander J Paraskos, Daniel W Doll, et al. Ionic liquid, a method of synthesizing an ionic liquid, a precursor of an explosive composition including at least one ionic liquid, and a method of desensitizing an explosive composition: US2008/0251169 A1 [P]. 2008.
- [35] Alexander Paraskos, Dan Doll, Gary Laud. Early development of melt-pour explosives: desensitizing ionic liquid formulations [C] // IMEM Conference, Miami, October 16, 2007.
- [36] Greg W Drake. Energetic triazolium salts: US6509473 [P].
- [37] Greg Drake, Tommy Hawkins, Adam Brand, et al. Energetic, low-melt salts of simple heterocycles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 174–180.
- [38] Kaplan, Greg Drake, Kerri Tollison, et al. Synthesis, characterization, and structural investigation of 1-amino-3-substituted-1,2,3-triazolium salts, and a new route to 1-substituted-1,2,3-triazoles [J]. *J Heterocyclic Chem*, 2005, 42(1): 19–27.
- [39] Greg Drake, Kerri Tollison, Tom Hawkins, et al. The synthesis and characterization of new energetic salts. ADA409798 [R]. 2002.
- [40] Adam Brand, Tommy Hawkins, Greg Drake, et al. Energetic ionic liquids as TNT replacements. ADA446256 [R]. AFRL-PR-ED-TP-2006-008. 2006.
- [41] Tommy Hawkins. Energetic ionic liquids as TNT replacements. ADA440120 [R]. 2005.
- [42] 黄海丰, 孟子晖, 周智明. 含能盐和含能离子液体 [J]. *化学进展*, 2009, 21(1): 152–163.
HUANG Hai-feng, MENG Zi-hui, ZHOU Zhi-ming. Energetic salts and energetic ionic liquids [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(1): 152–163.

Application Progress of Ionic Liquid in Energetic Materials

ZHANG Guang-quan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Ionic liquids have been investigated widely in recent years for their unique properties, including near zero vapor pressures and solubility controlled by choice of cation and anion. Application of ionic liquid in nitration of aromatic compound for syntheses of energetic material is reviewed. Strongly hydrogen bonded explosives such as TATB purified by re-precipitation of the ionic liquids are introduced here. Application progress of energetic ionic liquids in hypergolic fuels of bipropellants and as TNT replacement for melt-castable explosives are also reviewed.

Key words: organic chemistry; ionic liquid; energetic materials; propellant; melt cast explosive; nitration

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.022