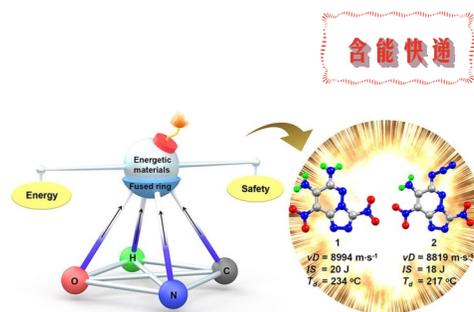


1,2,4-三唑并[4,3-b]吡嗪作为构建基元合成高能钝感材料

新型高性能含能材料的研发一直是含能材料研究领域中的热点方向。该领域的主要挑战就在于设计新的高能分子的化学结构时,如何平衡高能量密度和感度之间的关系。近日,中国工程物理研究院化学材料研究所张庆华课题组报道了利用稠合双环1,2,4-三唑并[4,3-b]吡嗪构建新型低灵敏度高能材料的相关研究。他们合成了两种典型化合物6,7-二氨基-3,8-二硝基-1,2,4-三唑并[4,3-b]吡嗪(1)和7-氨基-6-叠氮并-3,8-二硝基-1,2,4-三唑并[4,3-b]吡嗪(2),并对其结构和性能进行表征。此外,基于材料的密度和生成热,作者对两种高能分子材料的使用性能,包括其爆轰速度和爆轰压力等进行评估。研究表明,化合物1和2两种材料的撞击和摩擦感度分别为IS: 20 J, 18 J; FS: > 360 N, 360 N,化合物1和2的起始分解温度分别为234 °C和217 °C。实验和模拟计算结果均表明,这两种化合物都是具有低敏感性和良好热稳定性的高能材料。

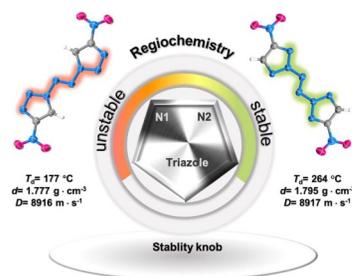
源自: Chen S, Zhang W, Wang Y, Zhang Q. [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine as a building block towards low-sensitivity high-energy materials. *Chemical Engineering Journal*. 2021;421. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129635>.



具有异构化氮链的1,2,3-三唑构筑新型含能材料

北京理工大学材料学院尹平教授和美国爱达荷大学化学系 Jean'ne M. Shreeve 教授合作,利用 N-氨基三唑的氧化偶联反应,合成了两种包含1,2,3-三唑偶氮结构且具有线性和支链形长氮链分子(N8L和N8B)结构的高能分子。虽然这两种化合物的化学式和偶氮官能团相同,但这两种具有区域异构化结构的高能分子分解温度相差超过了80 °C。作者根据单晶X射线衍射数据,通过键长和堆积模式的比较研究,深入探讨了密度和分子稳定性不同的原因。此外,作者还对两种高能分子进行了电荷分布和Hirshfeld表面等理论分析,以进一步探究了氮原子链的异构化对于分子性能的影响。研究结果表明,两种高能分子稳定性不同的主要原因是异构化导致该两种分子的电荷分布的差异。该研究表明,以不同形式重组含能分子的内在结构(异构化)是保持含能材料高性能,同时提升含能材料热稳定性的一种有效策略。同时,该研究为设计热稳定性好的绿色原炸药提供了新的思路。

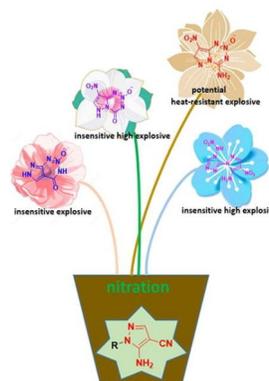
源自: Lai Q, Fei T, Yin P, Shreeve J M. 1,2,3-Triazole with linear and branched catenated nitrogen chains-The role of regiochemistry in energetic materials. *Chemical Engineering Journal*. 2021;410. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128148>.



一种合成有发展潜力的稠合双环吡唑高能化合物的简易策略

南京理工大学化工学院杨红伟课题组采用一种新的联氮功能化策略合成吡唑基含能材料,并制备得到了一系列性能优良的吡唑稠合双环化合物以及N-硝胺化合物。通过红外光谱、核磁氢谱、碳谱和元素分析对这些新含能材料进行了充分的表征,并通过单晶X射线衍射技术进一步证实了其结构。所合成的高能分子化合物表现出高密度(1.816~1.882 g·cm⁻³),良好的爆轰性能(8323~8935 m·s⁻¹)和低敏感性(IS>15 J)。其中一种稠合双环吡唑化合物相比于RDX具有更高的热分解温度(302 °C)和较好的能量性能($D=8935$ m·s⁻¹, IS>20 J, FS=360 N)。此外,爆轰试验结果表明该化合物可以作为一种耐热炸药使用。该研究结果表明,此类新型吡唑类化合物的合成方法有望为今后新型高能量密度材料的设计、合成与表征提供有效的指导。

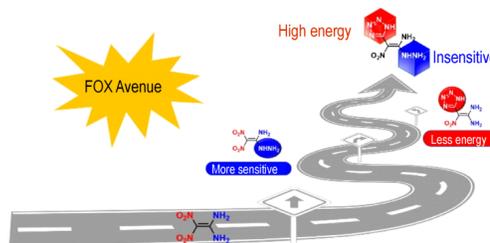
源自: Lei C, Cheng G, Yi Z, Zhang Q, Yang H. A facile strategy for synthesizing promising pyrazole-fused energetic compounds. *Chemical Engineering Journal*. 2021;416. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129190>.



具有优异性能的两侧改性FOX-7高能化合物

研发高能量和稳定的新型含能材料是提高含能分子性能的主要目标之一,而提高含能分子性能最有效的策略便是对其分子结构进行改性。南京理工大学化工学院汤永兴和美国爱达荷大学化学系 Jean'ne M. Shreeve 课题组合作,对1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)进行结构改性。该研究提出了两侧结构修饰改性策略,即将FOX-7中的氨基和硝基同时替换为联氮和四唑基。利用该方法合成了一种先进的含能化合物HTz-FOX,并对其结构和性能进行了全面表征。该化合物HTz-FOX($D_v=8883$ m·s⁻¹, $P=28.3$ GPa, $T_d=237$ °C, IS=10 J, FS=240 N)具有比RDX更优异的性能。此外,其具有优异燃烧性能,最大压力为20.13 GPa,燃烧延迟时间为0.09 ms,这表明该材料是一种很好的燃气发生器。因此,这种两侧结构改性策略将有助于在未来探索性能更优的含能材料。

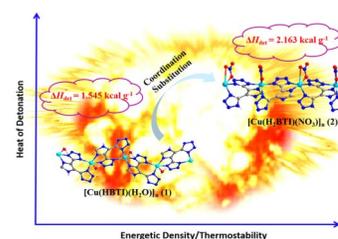
源自: Yin Z, Huang W, Chinnam AK, Shreeve JnM, Tang Y. Bilateral modification of FOX-7 towards an enhanced energetic compound with promising performances. *Chemical Engineering Journal*. 2021;415. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128990>.



通过配位取代改进爆轰性能:两种新型绿色含能配位聚合物的合成与表征

由高能配体和金属离子组成的含能配位聚合物(energy coordination polymers, ECPs)已成为制备高性能高能量密度材料有效策略。同时,ECPs可研究它们的结构-能量-感度的关系,协调其结构与性能的冲突。因此,ECPs在炸药和推进剂领域的作用越来越重要。中国西北大学化学与材料科学学院和美国休斯敦大学克里尔湖分校化学系的Jack Y. Lu课题组采用水热法合成了一种新型含能配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{HBTI})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**1**)($\text{H}_2\text{BTI}=4,5$ -双四唑-咪唑)。由于**1**中存在配位水分子,导致其能量密度有限和爆轰性能不足。为进一步提高其爆轰性能,通过配位取代反应将**1**中的配位水分子取代为硝酸根,得到 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BTI})(\text{NO}_3)]_n$ (**2**)。采用单晶X射线衍射技术对两种化合物进行表征。化合物**2**的理论密度($2.227 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)大于化合物**1**($1.851 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。热重分析表明化合物**2**为一步快速热分解过程,而化合物**1**为两步缓慢的热分解过程。理论计算表明化合物**2**的爆轰性能优于化合物**1**。此外,DSC研究发现,两种ECPs均对高氯酸铵(AP)燃烧分解具有促进作用,且化合物**2**的效果优于化合物**1**。两种ECPs化合物可能成为在炸药和推进剂领域的候选材料。

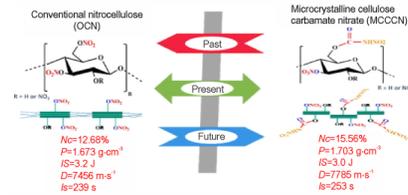
源自:Yang G, Li X, Wang M, Xia Z, Yang Q, Wei Q, Xie G, Chen S, Gao S, Lu JY. Improved Detonation Performance Via Coordination Substitution: Synthesis and Characterization of Two New Green Energetic Coordination Polymers. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021; 13(1): 563-569. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c18271>.



新型不敏感和高能量密度的纤维素基生物聚合物合成与表征

法国巴黎综合理工学院 Ahmed Fouzi Tarchoun 和路德维希·马克西米利安大学 Thomas M. Klapötke 课题组提出了一种基于功能化天然纤维素和纤维素微晶的新型不敏感高能量密度聚合物设计策略。为提高纤维素基聚合物含能材料的物理化学性能和含能性能,首次成功合成了一类新型的不敏感高能量密度聚合物,微晶纤维素氨基甲酸酯(MCCCN)和普通纤维素氨基甲酸酯硝酸酯(OCCN)。作者以氯磺酰异氰酸酯(CSI)为氨基甲酸酯剂,制备了氨基甲酸酯功能化纤维素和纤维素微晶(OCC和MCCC),用浓缩的磺胺盐混合物硝化功能化和非功能化的纤维素前体。同时表征了产物的理化特性、分子结构、热稳定性和机械敏感性,并与普通硝化纤维素和硝酸微晶纤维素(OCN和MCCN)进行了比较。利用计算软件对开发的含能聚合物的爆轰性能进行评价。果证实所进行的表面改性方法的有效性,改性的不敏感的MCCCN和OCCN具有优异的性能,比如密度分别为 $1.687, 1.703 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆轰能量为 $5040, 5334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,和爆轰速度 $7613, 7785 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这项工作为从可再生纤维素中制备具有优异物理化学性质和能量性能的新型不敏感高能聚合物提供了一种新颖和可持续的途径。

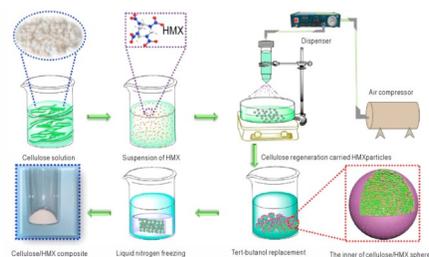
源自:Tarchoun AF, Trache D, Klapötke TM, Krumm B, Kofen M. Synthesis and characterization of new insensitive and high-energy dense cellulosic biopolymers. *Fuel*. 2021; 292. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120347>.



高稳定性高负载HMX-多孔纤维素复合材料

由于奥克托今(HMX)优越的稳定性和高能量密度,其复合材料广泛应用于防御战斗部。然而,制备高负载能力和低撞击感度的HMX复合材料仍然十分困难。在已报道的各种环境友好材料中,因其丰富的自然资源、低成本、物理化学稳定性、轻质性和可回收性,纤维素被认为是一种很有应用前景的HMX载体。北京理工大学材料学院邵自强课题组采用一种简单且生态友好的悬浮雾化再生工艺制备纤维素气凝胶微球(CAMs),将HMX均匀地嵌入多孔CAMs中,得到HMX复合材料(HCMs),最终得到了高负载HMX粒子(93.8%)且具有感度较低的三维网状结构。结果表明撞击感度降低了137.13%,摩擦感度降低到0,且该复合含能材料的热稳定性也大幅提升。HMX复合材料的爆轰速度为 $8136 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,与计算值基本一致。综上所述,在不影响HMX其他性能的情况下加入纤维素,不仅可以提高HMX的稳定性,同时可以降低其机械感度。本研究对纤维素在含能炸药中的进一步应用具有重要意义,纤维素气凝胶与HMX的复合拓宽了纤维素在含能材料中的应用,对制备超高负载能力的含能气凝胶材料具有一定的指导作用。

源自:Bian H, Li L, Shao Z, Liu J, Li Z, Zhang X. Sensitive explosive loaded in porous cellulose for improved stability. *Materials Chemistry and Physics*. 2021; 257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123700>.



具有优异键合性能的BAMO-THF共聚物基热塑性聚氨酯弹性体

粘合剂是复合固体推进剂的重要组成部分,它可将各个组分紧密结合在一起,使推进剂成型,降低推进剂的敏感性,改善机械性能。聚(3,3-双叠氮甲基)氧杂环丁烷(PBAMO)的生成焓高,但由于其链柔性低,机械性能差,不适合作为推进剂的聚合物粘合剂。北京理工大学材料学院罗运军课题组采用(3,3-双叠氮甲基)氧杂环丁烷(BAMO)与四氢呋喃(THF)共聚物(PBT)为软段、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯为固化剂,二元醇的混合物:二羟甲基丙二酸二乙酯(DBM),*N*-(2-氰乙基)二乙醇胺(CBA)和1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂,制备了一系列具有键合性能的热塑性含能聚氨酯弹性体。通过系统改变扩链剂的组分含量,改善了聚合物PBAMO聚合物链的柔性和力学性能。结果表明,在硬链段含量固定的情况下,以CBA/BDO为扩链剂的含能热塑性聚氨酯弹性体具有优异的键合性能,较低的玻璃化转变温度,优异的力学性能($\sigma_m=7.60 \text{ MPa}$, $\varepsilon_b=570.0\%$)和较高的生成焓($4015 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。当CBA与BDO的质量比为1:1时,粘合剂与填料制得的模拟推进剂力学性能最好: $\sigma_m=5.92 \text{ MPa}$, $\varepsilon_b=16.5\%$ 。

源自:Tang G, Zhang Z, Li X, Luo Y. BAMO-THF copolymer-based energetic thermoplastic polyurethanes with a decent bonding property. *Energetic Materials Frontiers*. 2021, 2: 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.007>.

(北京理工大学材料学院 李霄羽 教授编译)

