

文章编号: 1006-9941(2004)06-0371-05

# 钝感固体推进剂的研制与进展

张琼方, 张教强

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 介绍了研制钝感推进剂的几种途径: 采用低感度的含能粘合剂和增塑剂、低感度的硝胺化合物、新型高能氧化剂、降低推进剂固体组分的粒度和缺陷及其他的钝感方法。并简要介绍了 HTPB、NEPE 及 HTPB 等钝感推进剂的性能。

**关键词:** 应用化学; 推进剂; 钝感; HTPB 推进剂; HTPB 推进剂; NEPE 推进剂; 综述

**中图分类号:** TJ763; V512

**文献标识码:** A

## 1 引言

现代武器要求进一步提高推进剂的能量, 然而随着推进剂能量的增加, 其在制造、贮存、运输和使用过程中的危险性亦相应增加。为此, 国内外近年来对钝感固体推进剂开展了广泛深入的研究, 并已取得了很大的进展。本文简要介绍了研制钝感推进剂的主要的技术途径及近年来开发的 HTPB、NEPE 及 HTPB 等低感度推进剂的性能。

## 2 开发和研制钝感推进剂的主要技术途径

### 2.1 采用低感度的含能粘合剂和增塑剂

(1) Murray<sup>[1]</sup>的研究指出, 叠氮聚合物对机械刺激的敏感度较低, 对热能也比硝酸酯系化合物稳定。含叠氮基的聚缩水甘油叠氮聚醚(GAP)<sup>[2]</sup>, 具有正的生成热( $+154.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 密度( $1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )比丁羟高40%以上, 它与硝酸酯(或硝基)增塑剂及硝酸铵、胍基三硝基甲烷(HNF)、硝酸铵(AN)等氧化剂具有良好的相容性, 能与其它含能材料和硝酸酯增塑剂相容, 并可降低硝酸酯增塑剂的感度, 如可降低三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)、丁三醇三硝酸酯(BTTN)的撞击感度, 对奥克托今(HMX)也有明显的钝感作用。因此, 以 GAP 为粘合剂的推进剂受到国内外的普遍重视, GAP 的钝感性能使其成为研制钝感推进剂的重要粘合剂之一。

(2) 选用较钝感的 TMETN 取代硝化甘油(NG)作为含能粘合剂的增塑剂, 是实现双基推进剂低感性能的重要途径。NG 被 TMETN 取代后, 推进剂的撞击感度和摩擦感度明显降低, 而完全取代后, 摩擦感度又有所增加。这说明 NG 和 TMETN 共用的体系有较低的摩擦感度。

### 2.2 采用低感度的硝胺化合物

硝酸铵氧化剂制备容易、价格低廉、撞击感度低, 在开发钝感无污染推进剂中具有潜在优势<sup>[3]</sup>。但以 AN 为氧化剂的钝感少烟推进剂, 其能量水平低、燃烧性能差, 特别是硝酸铵的相变和吸湿会使推进剂性能不稳定, 因此美国已开展了相关研究, 采取有效的防潮措施, 使推进剂的性能有了明显改善。

据文献[4]报道, 含 AN 推进剂的撞击感度较低, 用 20% AN 代替等量二硝酰胺盐(ADN)时, 虽然推进剂燃速有所降低, 但感度明显改善, 而且性能良好。

### 2.3 采用新型高能氧化剂

(1) 1987 年 Nielsen 首次合成的六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)<sup>[5]</sup>, 使硝胺类氧化剂获得重大突破。CL-20 的使用大大降低了推进剂的撞击敏感性。据文献[6]报道, CL-20 与 HMX 和黑索今(RDX)摩擦感度和撞击感度相当或略低。

(2) ADN 具有较高温稳定性, 可作为炸药, 预计今后 10~20 年内将主要用作固体推进剂的氧化剂, 用于航天飞机的助推火箭。国外学者研究了以 ADN 为基的复合推进剂, 其配方组成为: ADN 氧化剂 59%、聚缩水甘油硝酸酯(PGN)粘合剂 24.4%、铝粉 13% (粒径为  $30 \mu\text{m}$ )、固化剂/稳定剂 3.6%。安全实验表明, 该推进剂的静电感度为零, 冲击感度与危险级别为

收稿日期: 2003-12-20; 修回日期: 2004-06-29

作者简介: 张琼方(1977-), 女, 在读研究生, 研究方向硼粉的表面包覆。e-mail: sannyzhang@hotmail.com

1.3级的复合推进剂相当,摩擦感度比1.3级的复合推进剂略高,是一种低危险性的固体火箭推进剂。

## 2.4 降低推进剂中固体组分的粒度和缺陷、改变固体粒子的形状

在NOL(Naval Ordnance Laboratory)撞击感度实验<sup>[7]</sup>中,对三种不同粒度,且有晶体缺陷的CL-20推进剂进行了撞击感度试验,结果见表1<sup>[8]</sup>。

表1 CL-20推进剂撞击感度实验结果  
Table 1 Impact sensitivity of CL-20 propellant

granularity / $\mu\text{m}$	NOL card gap test 50% point, no card
200	> 170 cards
poor crystal quality, high levels of defects	( $< 3 \times 10^9$ Pa)
7.6	90 cards
FEM ground <sup>1)</sup>	( $6 \times 10^9$ Pa)
3	58 cards
SWECO ground <sup>2)</sup>	( $7 \times 10^9$ Pa)

note: 1) FEM-fluid energy milled; 2) SWECO-vibro energy milled.

由表1可以看出,CL-20的晶体缺陷度对其感度有重要影响<sup>[8,9]</sup>,未经研磨且有高度晶体缺陷的CL-20推进剂的感度很高,经过研磨后,其感度明显降低,推进剂中固体组分的颗粒形状对其感度也有很大影响<sup>[10]</sup>,若将CL-20粒径细化或药粒球形化<sup>[11]</sup>,其机械感度可望降低。

## 2.5 用低感度炸药取代氧化剂

被称为木头炸药的三氨基三硝基苯(TATB)具有很好的耐热性和很低的感度<sup>[12,13]</sup>,它对HMX有明显的钝感作用,因此在推进剂配方中引入部分TATB,以取代感度较高的HMX和AP等固体颗粒,不仅能保证推进剂所需的能量,而且利于降低固体推进剂的感度。

寇丽平也得出了类似的结论<sup>[14]</sup>,在推进剂配方中加入少量的TATB就会对HMX有较明显的钝感作用。TATB对HMX的钝感作用,主要表现为混合炸药的撞击感度和摩擦感度都明显降低,冲击波感度也随着TATB的增加而明显降低。

徐容等<sup>[15]</sup>研究认为:TATB对CL-20也有明显的降感作用,但降低的程度与TATB及CL-20的晶体粒度有关,CL-20的粒径越大,TATB的粒径越小,降感越明显。当TATB小颗粒含量为20%时,钝感作用较明显。

法国炸药公司(SNPE)已合成了低感度硝基三唑(NTO)、B2214等炸药<sup>[16]</sup>,用这些低感度炸药部分取代氧化剂也是一条降低固体推进剂感度的理想途径。

## 2.6 其他钝感方法

用包覆过的RDX或HMX为氧化剂制成的推进剂具有良好的韧性和较低的危险性<sup>[17]</sup>。因此,对固体氧化剂进行适当的包覆处理,也是降低推进剂感度的一个有效途径。

此外,在固体推进剂药柱表面上包覆无机钝感剂,可以提高推进剂起始分解温度和分解峰值温度,减少推进剂分解放热量,从而改变推进剂的分解特性,以达到降低其感度的目的<sup>[18]</sup>。

钝感剂RFM-1、RFM-2和RFM-3,对硝酸铵的热稳定作用非常好,在5%的低添加量下就可大大降低硝酸铵的热分解率<sup>[19]</sup>。硝酸铵的热分解是一个自催化反应,RFM系列钝感剂可能消除了自催化反应因子或者大大降低了自催化反应因子的浓度,从而显著提高了硝酸铵的热稳定性,因此也相应地降低了推进剂的感度。

草酸铵和草酰胺对GAP基推进剂有明显的钝化作用<sup>[20]</sup>,加入少量此种惰性或者低危险性物质,就可以显著降低GAP基推进剂的摩擦感度和撞击感度。

## 3 几种低感推进剂的性能

### 3.1 低感度的丁羟推进剂

与常规推进剂(HTPB/Al/AP)相比,丁羟推进剂<sup>[3]</sup>有较低的冲击感度和摩擦感度,但燃速较低,在 $1.7 \times 10^5$  Pa压力下,燃速为 $2.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,而常规推进剂燃速为 $2.8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。降低丁羟推进剂感度的方法是在推进剂配方中加入一种烃酯类的增塑剂,起稀释冲淡作用,降低粘结剂的反应能力,从而使丁羟推进剂点火温度高、安全性能好,常压条件下自动熄灭,燃烧速度低,对炽热,弹丸冲击等造成的点火敏感度低。丁羟推进剂的感度性能见表2<sup>[3]</sup>。

表2 I-HTPB与常规推进剂感度的比较  
Table 2 Comparison between I-HTPB and common propellant on sensitivity

	I-HTPB	common propellant
shock sensitivity <sup>1)</sup>	23	12
friction sensitivity <sup>2)</sup>	907	575
electrostatic effect	10/10NF	10/10NF

note: 1) 2.5 kg, 50% (cm); 2) ABL(LBS).

另外对上述推进剂进行子弹冲击、快速烤燃、慢速烤燃等一系列试验,I-HTPB推进剂在257℃时仍无爆炸扩展现象,而常规推进剂的烤燃温度低(210℃),并伴有扩展、爆燃现象发生。

### 3.2 低感度的 HTPE 推进剂

HTPE 粘合剂是一种端羟基聚醚粘合剂<sup>[21,22]</sup>,其力学性能和弹道性能与 HTPB 非常相似。该粘合剂的引入能为推进剂提供在加热、冲击波、机械撞击等危险条件下的不敏感性。

装填有 27.2 kg 少烟 HTPE 推进剂的 Ø254 mm 和 Ø127 mm 石墨纤维复合材料壳体演示发动机,通过了慢速烤燃、快速烤燃、碎片冲击和子弹冲击 4 种钝感弹药要求的试验。四项钝感试验均为 V 型燃烧。HTPE 推进剂全部通过这 4 种试验,而 HTPB 推进剂只通过了其中一个试验,见表 3<sup>[22]</sup>。

表 3 Ø254 mm 和 Ø127 mm 演示发动机中 IM 试验结果  
Table 3 HTPE propellants shows superior IM test responses in Ø254 mm and Ø127 mm diameter generic motors

IM test	HTPB propellant	HTPE propellant
slow cookoff	explosion (fail)	burning (pass)
fast cookoff	burning (pass)	burning (pass)
bullet impact	deflagration (fail)	burning (pass)
fragment impact	explosion (fail)	extinguished (pass)
overpressure/MPa	0.53	0

### 3.3 低感度的含 BAMO/AMMO (3,3-双叠氮甲基氧丁环/3-叠氮甲-3-甲基氧丁环) 粘合剂的推进剂

美国聚硫化学公司研制了一种含聚氧杂环丁烷粘合剂<sup>[23]</sup>的固体火箭推进剂配方,该推进剂配方含 BAMO/AMMO 粘合剂,并与增塑剂三乙二醇二硝酸酯 (TEGDN) 合用,还可与 TMETN、BTTN、N-丁基-2-硝氧基乙基硝胺 (BUNENA) 等其它的增塑剂合用。增塑剂与粘合剂质量之比约为 0~3.0,并含有约 70%~85% 的含能氧化剂粒子,另外还含有中定剂 N-甲基硝基苯 (MNA) 和固化剂异氰酸酯。对该配方进行冲击、摩擦、静态放电、自行点火等感度测试,结果表明,该推进剂对于一系列标准模拟作用力的撞击、摩擦、热实验等相对来说不敏感,相当钝感,而且具有高比冲、高密度,是一种性能优良的固体火箭推进剂。

### 3.4 低感度的改性 NEPE 推进剂

为改善 NEPE 推进剂的感度,美国聚硫橡胶公司研制出了改性 NEPE 推进剂配方<sup>[24]</sup>,该配方中加入了含有低能硝酸酯增塑剂的混合聚醚化合物和少量的硝胺,AP 用量高于 NEPE 推进剂中的常规用量,而固体含量仍低于具有类似性能的 HTPB 推进剂,获得了最好的综合性能,并保持了所期望的慢速烤燃响应。

该公司于 2000 年在美国海军水面武器中心进行了发动机点火试验,结果表明:改性 NEPE 推进剂不

仅保持了 NEPE 推进剂优异的力学性能、粘结性能,而且感度低。在装填有 24 kg 改性 NEPE 推进剂模拟发动机中进行了钝感试验,子弹冲击、碎片冲击和快速烤燃试验导致燃烧反应发生,慢速烤燃试验导致爆燃,与具有同样结构的 HTPB 推进剂发生爆炸的情况相比,该结果较为满意。

### 3.5 低感度的 GAP 推进剂

文献[25]采用多种方法(冲击碎片实验、枪击实验、撞击点火实验、卡片间隙实验)研究了叠氮复合推进剂的冲击感度,发现 GAP/AN 推进剂是不敏感的推进剂体系。典型的不敏感硝胺推进剂配方为 GAP 35%/AN 60%/RDX 5%,该配方临界爆轰直径为 35 mm,慢速烤燃和快速烤燃实验证明,该推进剂高速枪击试验的爆轰极限大于 1 000 mm,满足钝感弹药要求。

为了使 GAP 基推进剂既有高的能量又有低的易损性,文献[25]还提出了以 GAP 作为增塑剂/粘合剂,使推进剂系统的能量增加,而不影响其感度。对这些推进剂的配方评估发现,低分子量的 GAP 是一种非常有效的含能增塑剂和降感剂。

### 3.6 新型钝感双基推进剂

用 TMETN 取代敏感的 NG,是实现双基系固体推进剂钝感的重要途径。法国已利用该途径研制出了新型的无毒的钝感推进剂<sup>[26,27]</sup>。

#### 3.6.1 SD1175 推进剂

NG 很敏感且能量高,在加工处理时很危险,而 TMETN 的挥发性低、加工性能良好,感度比 NG 低得多,且有更好的热稳定性和比 NG 低的迁移性,因此选择 TMETN 取代 NG 作高能增塑剂以降低 SD1175 推进剂的感度。根据美国的 TB7002 标准,对 SD1175 进行了试验研究。在规定的试验中,SD1175 显示出了良好的性能,如对热稳定试验、点火、撞击感度试验结果为无反应,爆轰试验为不爆轰,隔板试验为 50 片(要求 <70 片)。因此,SD1175 的危险级别达到了美国国防部的 1.3 级标准。与常规双基推进剂相比,其易损性的改进情况见表 4<sup>[28]</sup>。

#### 3.6.2 SD1178 推进剂

SD1175 推进剂中含有铅化物,具有一定毒性,为加强环境保护,法国火炸药公司又对 SD1175 进行了改进,研制成非铅挤压成型双基推进剂,牌号为 SD1178。该推进剂用两种含能增塑剂的混合物 (TMETN、TEGDN) 代替了 NG,制得的推进剂满足了多方面需要。根据美国的 TB700-2 标准,对 SD1178 推进剂进行了试验,结果证明 SD1178 推进剂的危险级别

为1.3级,实验结果见表5<sup>[28]</sup>。SD1178推进剂可用于任何钝感推进剂和无毒添加剂的新方案,SD1178有望替代常规双基推进剂。

表4 双基推进剂的钝感试验

Table 4 IM test of double-base propellants

propellant composite	common double-base propellant	SD1175
primary composite	NC + NG	NC + TMETN
fast cookoff	burning	burning
slow cookoff	burning	burning
bullet impact	burning	fragment
sympathetic detonation	detonation propagation	non-propagation
violent reaction test	burning	non-burning
card gap test	62	50

表5 SD1178推进剂的TB700-2实验结果

Table 5 The TB700-2 experiment results of SD1178 popellants

experiment item	SD1175	SD1178
heat stability	stability	stability
ignition and burning test	burning	burning
shock sensitivity	no reactivity	no reactivity
explosion test	nonexplosive	nonexplosive
card gap test(cards)	50	53

#### 4 结束语

综上所述,高能、钝感推进剂是当今国际上固体推进剂研究和发展的方向之一。研制高能、钝感推进剂是现代战争对导弹系统提出的一种新概念和新要求。美国、法国、日本等国都相继对高能、钝感和低特征信号推进剂进行了研究并取得了很大进展。我国在钝感推进剂方面与国际同行相比还有相当的差距,对推进剂的钝感性能尚缺少系统全面的研究,在火箭发动机的低易损性研究方面,尚落后于发达国家。因此,认识钝感推进剂在未来战术火箭发动机中的应用,跟踪国外IM弹药研究的进展和发展策略,研制和开发钝感推进剂的新技术和新途径,并建立钝感弹药的检测方法(如慢速烤燃、快速烤燃、子弹撞击、碎片撞击、殉爆、爆轰试验等)势在必行。

#### 参考文献:

- [1] Murray J S, Politzer P. Structure-sensitivity relationship in energetic compounds [A]. The 21st ICT International Annual Conference [C], 1990.
- [2] Frankel M. Historical development of GAP [R]. AIAA Paper 89-2307, July 1989.
- [3] 李辰芳. 国外对钝感推进剂的研究[J]. 飞航导弹, 1997, (5): 39-41.
- [4] 张海燕, 陈红. 低特征信号推进剂的氧化剂-二硝酸铵铵盐[J]. 飞航导弹, 1996, (7): 35-38.
- [5] Nielsen A. Caged polynitramine compound [P]. USP 5693794, 1997.
- [6] 陈鲁英, 杨培进, 张林军, 等. CL-20炸药性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 65-67.  
CHEN Lu-ying, YANG Pei-jin, ZHANG Lin-jun, et al. Study of the performance of explosive CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 65-67.
- [7] 戴耀松. 战术导弹固体火箭发动机的低易损性[J]. 航天情报研究, HQ-93033: 456-474.
- [8] Van der steen A, De Jong E, Prinse W, et al. Crystal quality and shock sensitivity of RDX-based PBXs [A]. Proceedings of the Tenth International Detonation Symposium [C], 1993.
- [9] Baillou F, Dartyge J M, Spycckere Jle M, et al. Influence of crystal defects on sensitivity of explosives [A]. Proceedings of the Tenth International Detonation Symposium [C], 1993.
- [10] ADN的新合成方法和性质[J]. 工业炸药, 1996, 57(1): 160-165.
- [11] 欧育湘, 王才, 潘则林, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的感度[J]. 含能材料, 1999, 7(3): 100-102.  
OU Yu-xiang, WANG Cai, PAN Ze-lin, et al. Sensitivity of hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. *Hanneng Cailiao*, 1999, 7(3): 100-102.
- [12] 范允宋. 改变化学基团降低炸药感度的研究[J]. 火炸药, 1983, (2): 54-57.
- [13] Lyer S. [J]. *Propellants, Explosives & Pyrotechnics*, 1993, 18: 1-10.
- [14] 寇丽平. TATB对HMX的钝感作用研究[J]. 火炸药学报, 1999, (3): 25-28.  
KOU Li-ping. Study on the insensitivity action of TATB on HMX [J]. *Journal of Explosives & Propellants*, 1999, (3): 25-28.
- [15] 徐容, 田野, 刘春. TATB对CL-20降感研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 219-221.  
XU Rong, TIAN Ye, LIU Chun. Study on the desensitization of CL-20 with TATB [J]. *Hanneng Cailiao*, 2003, 11(4): 219-221.
- [16] 何耀东. 低易损性固体推进剂: 未来的重要发展方向 [A]. 1998年航天工业总公司四院固体专业组会议论文集 [C], 湖北襄樊, 1998.
- [17] Kincaid J F, Reed R. Bonding agent for HMX [P]. USP 4350542.
- [18] 应三久, 罗运军, 徐复铭. 无机钝感剂在深钝感发射药中的应用研究[J]. 兵工学报·火化工分册, 1995, (1): 10-14.

