

文章编号: 1006-9941(2007)04-0407-04

高能固体推进剂研究进展

罗运军, 刘晶如

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 综述了高能固体推进剂的研究进展, 提出了新型含能粘合剂、高能量密度材料、含能增塑剂以及新型燃料添加剂的研究应用是提高固体推进剂能量水平的最重要的技术途径。

关键词: 高能固体推进剂; 含能材料; 新型燃料添加剂

中图分类号: TJ7; O62; V51

文献标识码: A

1 引言

固体推进剂是火箭和导弹发动机的动力源, 固体推进剂的性能直接影响导弹武器的作战效能和生存能力, 高能固体推进剂是高性能导弹武器系统研制技术基础。

固体推进剂技术的发展始终以能量为主线, 所有有利于提高推进剂能量的技术途径的成功应用, 都可以推动固体推进剂技术的进步。要提高推进剂的比冲, 就要求推进剂的原材料生成热高、燃气产物平均分子量低或燃烧时释放的热量高。

国外近年来对新型高能固体推进剂的研究主要集中在含能粘合剂/高能氧化剂/Al 体系。在 NEPE 推进剂的基础上, 为了进一步提高能量, 替代 AP、HMX 的候选氧化剂或含能添加剂主要有 ADN、HNF、TNAZ、CL-20、HANF(硝仿羟胺)、HADN(二硝基胺羟胺)和 HNFx(3,3,7,7-四(二氟胺基)-1,5-二硝基-1,5-二氮杂环辛烷)等, 其中 ADN、HNF、CL-20 推进剂研究已取得实质性进展; 从生成热、力学性能和工艺性能等方面考虑, 用硝酸酯增塑的叠氮类粘合剂、氟氮粘合剂和氟氧粘合剂等取代常见的 HTPB 和 PEG(或 PET)/硝酸酯粘合剂, 可使推进剂的能量性能得到显著提高, 目前叠氮粘合剂已经成功合成, 并已突破应用中的难题; 用 AlH_3 、 BeH_2 等取代 Al, 也可以显著提高推进剂的能量, 其中 AlH_3 在俄罗斯已经得到应用, 但 BeH_2 的毒性问题尚未研究清楚。若将上述氧化剂、含能粘合剂和金属燃料组合可得到能量水平很高的新一代高能固体推进剂, 推进剂的理论比冲可达 $2800 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ (285 s) 以上。

国内在 NEPE 高能推进剂技术取得突破之后, 不断完善其性能, 扩大其应用范围; 在高能量密度材料探

索方面, 较广泛地开展了高能量密度材料目标化合物设计、理论计算与合成研究。20 世纪 80 年代合成出一系列叠氮粘合剂(GAP、BAMO、BAMO/THF 等)和增塑剂, 90 年代合成出了 CL-20、ADN 和 KDN、DNTF 等具有代表性的高能量密度化合物, 呈现良好势头。

2 高能固体推进剂研究进展

2.1 含能粘合剂

新型含能粘合剂体系研究的基本思路是在高分子链中引入硝基、硝酸酯基、氟二硝基甲基、叠氮基等含能基团。其中叠氮基不仅能量高, 而且其热分解先于主链且独立进行, 提高推进剂的能量时还可加速推进剂的分解。叠氮粘合剂的典型代表为 GAP(聚叠氮缩水甘油醚), 目前 GAP 主要用于高能低特征信号推进剂^[1-2]。

硝酸酯类的含能粘合剂主要以 PGN(聚缩水甘油醚硝酸酯)和 PolyNIMMO(聚(3-硝基甲基-3-甲基氧丁烷))为代表。PGN 是一种高能钝感的含能粘合剂, 它与硝酸酯有很好的相容性, 含氧量高, 可大大改善推进剂燃烧过程的氧平衡, 燃气也较为洁净。以 PGN 为粘合剂的推进剂可少用或不用感度较高的硝酸酯增塑剂, 从而降低推进剂的感度。PolyNIMMO 是一种美国科学家重点研究的含能粘合剂, 主要是认为硝酸酯取代对能量和氧平衡都有贡献。PGN 和 PolyNIMMO 是近几年国外重点研究的高能固体推进剂含能粘合剂。

另外, 由于非极性的 HTPB 与含能增塑剂的相容性较差, 因此对 HTPB 粘合剂的改性也成为高能固体推进剂粘合剂研究的一个重要方向。印度炸药研究与发展研究所采用 HTPB 和己内酯(CL)合成了新型嵌段聚合物(HTBCP), CL 的聚合反应是用 HTPB 作为开环引发剂。该聚合物固体填充量高, 与硝酸酯有良好的相容性, 有望成为 EMCDB 推进剂的高性能粘合剂。美国人 Gill 采用端羟基聚丁二烯与含有甲醛基或氧乙

收稿日期: 2007-03-26; 修回日期: 2007-05-14

作者简介: 罗运军(1964-), 男, 教授, 主要从事固体火箭推进剂的研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

烯基的二元羧酸反应在丁羟主链上引入极性基团,达到改性目的。1999年印度人 Subramanian 提出了制备嵌段共聚物 GAP-PBD-GAP 的思路。他以 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 作催化剂,使 ECH 通过阳离子开环聚合与丁羟 (HTPB) 反应生成 PECH-PBD-PECH,而后由 NaN_3 叠氮化制得 GAP-PBD-GAP。与 GAP 相比改善了力学性能,与 HTPB 相比提高了能量和燃速。

2.2 高能量密度材料 (HEDM)

2.2.1 HNIW (CL-20)

HNIW 是第四代高能量密度材料的代表,笼形结构的张力增加了它的生成焓和密度。在危险级别为 1.1 的金属化的推进剂中,它能够比冲增至 272s。根据目前的试验,它最有可能应用于危险级别为 1.3 的低信号特征推进剂。其不足之处是机械感度过高和价格过于昂贵,所以近年来对 HNIW 的研究集中在降低机械感度^[3-6](通过改进结晶质量和包覆两个途径)和降低成本(通过改进制备路线和工艺)两个方面。

2.2.2 ADN

二硝酰胺铵 (ADN) 是一种强氧比剂。它的突出优点是在固体推进剂中含量较低时也可获得高性能;它不含卤素,所以不会在燃气中产生氯化氢。一种以 ADN 为基础成分的金属化推进剂,在标准压力下其理论比冲最高可达 271.8 s。目前 ADN 面临的最大问题是与固体推进剂中一些常用的粘合剂不相容,使其应用受到限制。以 ADN 为氧化剂的推进剂可采用聚己酸内酯 (PCP) 为粘合剂。另外,以 ADN 为基础的推进剂需要确定其危险敏感性。

2.2.3 多硝基立方烷

多硝基立方烷是 20 世纪 80 年代初才开始合成的一类新含能物质。这类物质具有紧密封闭的立方体笼状骨架,立方体骨架的各个面由碳原子环组成。它们密度高,分子张力大,生成热大,爆速、爆压值高,而且感度低。目前,美国的研究者们已先后合成出二-八多硝基立方烷^[7],其中八硝基立方烷的成功合成代表了高安定性、高能量炸药合成研究的最新进展,也是继 CL-20 之后的又一种最新最好的合成炸药。

2.2.4 HANF 和 HADN

美国空军菲利普斯实验室正在发展一种含有硝仿羟胺 (HANF) 和二硝基胺羟胺 (HADN) 氧化剂的固体推进剂。含 HADN 的推进剂有高的威力和高燃烧速率,预计其比冲为 273 s。含 HANF 的推进剂预计其比冲为 272 s。其中氧化剂包括 TAZDN、HADN 和立方烷类,金属燃料有三氯化铝 (AlH_3)。TAZDN/GAP/Al 的有烟固体推

进剂理论比冲约为 292 s, HADN/Cubane/ AlH_3 的有烟混合推进剂估计的理论比冲为 296 s,而 HADN/Cubane/PBD 的低特征信号推进剂的理论比冲约为 278 s^[8]。

2.2.5 富氮化合物

所谓富氮化合物主要是指含氮量达到 20% 以上的氮杂环类化合物,主要包括含能五元氮杂环 (三唑、四唑、咪唑) 和六元氮杂环 (四嗪、三嗪) 及其衍生物。其高的生成焓不是来源于骨架碳原子的燃烧或者笼形结构的张力,而是直接由其本身所有的 N—N 键和 C—N 键给予^[9]。

目前研究的富氮化合物其密度和生成热均比 HMX 和 CL-20 高,有非常好的氧化能力。表 1 列出了可能的选择物。表 2 为含有富氮化合物的金属化推进剂和低特征信号推进剂标准条件下的理论比冲计算值^[8]。

表 1 富氮化合物的基本性能

Table 1 Properties of some high-nitrogen compounds

name	chemical formula	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	formation enthalpy / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
tetranitro-bi-pyrazole	$\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_8$	2.15	119
dinitro-bi-triazole	$\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_8$	2.24	173.07
mono-nitro-di-N-oxide-triazole-terazole	$\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_8$	2.25	206.12

表 2 含富氮化合物的固体推进剂的标准理论比冲

Table 2 Standard theoretical specific impulse of solid propellants containing high-nitrogen compounds

compound	metallized propellant	
	I_{sp} / s	low signature propellant I_{sp} / s
tetranitro-bi-pyrazole	272.6	269.4
dinitro-bi-triazole	283.1	279.6
mono-nitro-di-N-oxide-triazole-terazole	289.1	286.7

2.3 含能增塑剂

应用于高能推进剂的增塑剂主要有叠氮增塑剂和硝酸酯增塑剂^[10]。叠氮增塑剂共同特点是密度大,生成热高(几乎都是正值),含氮量高。其中聚醚型低温性能较好。

美国近年来致力于研究名为硝酸酯基乙基硝胺 (NENA) 的新型含能增塑剂。其突出特点是比通常增塑剂能量更高,化学安定性更好,感度和 T_g 较低。尽管其挥发性比 NG 大,但较之于 NG, NENA 对 NC 有更大的溶解能力,分子间结合力强,因此在 NENA 中加入 NC 后挥发性可以得到很大改善。1998 年的美国专利报道 BuNENA 可用于 NEPE 固体推进剂; 2000 年美国 NAWCWD 研制的 ADN 基推进剂也使用了 BuNENA。

2.4 新型燃料添加剂

2.4.1 三氯化铝

在固体推进剂中,如用三氯化铝代替 Al 粉,可使

推进剂比冲显著提高。美国对含三氯化铝推进剂配方进行了大量研究,研究表明,三氯化铝一般占推进剂配方总重的5%~40%。他们以硝化纤维为粘合剂,分别对三氯化铝和硝仿肼、高氯酸硝酰、高氯酸铵等氧化剂进行了研究,硝仿肼比冲最高,其实测比冲为277s,比冲效率为94.4%。

2.4.2 贮氢合金

贮氢合金是一种能在晶体的空隙中大量贮存氢原子的功能材料。这种合金具有可逆吸放氢的神奇性质。它可以贮存相当于合金自身体积上千倍的氢气,其吸氢密度超过液态氢和固态氢密度^[11-13]。将贮氢合金在氧化环境中加热到氢释放温度(一般期望控制在200℃以上)时,贮氢合金中的氢释放并燃烧,产生热量和水蒸气,并进而引燃合金粉发生剧烈的金属燃烧反应,释放出更多的热量,起到类似金属氢化物的作用。因此,贮氢合金可以成为一种特殊的金属燃烧剂——贮氢合金燃烧剂作为固体推进剂的重要组分来加以使用。

2.5 其他材料与技术

2.5.1 纳米含能材料

纳米含能材料是指氧化剂和燃料等组分具有纳米级分散水平,并且可通过调节这种分散水平的尺度变化来调控其性能的含能材料^[14]。研究^[15-18]表明,纳米含能材料具有极高的能量释放速率、超常的燃烧(能量转化)效率、能量释放高度可调性和敏感降低性。纳米含能材料还可以增强火炸药的力学性能。目前的研究主要集中在以下几个方面:

1) 纳米金属燃料

1996年,美国ARGONIDE公司采用电爆法(EWW)制得了一种纳米级铝粉Alex(50~100nm),这是一种具有明显晶体缺陷的亚稳态晶体。在HTPB复合推进剂中,加入20%的Alex,与同样含量的普通铝粉比较,燃烧速率可以提高70%^[19]。利用Alex这种具有特殊燃烧特性的铝粉可以显著提高燃速,大幅度提高推进剂的能量。纳米镍粉的加入可大幅度提高推进剂的燃烧效率。

2) 纳米氧化剂

高氯酸铵是复合和改性双基推进剂常用的氧化剂。AP颗粒愈细,推进剂燃速愈高,因而研制超细及纳米级的高氯酸铵是提高推进剂燃烧性能的一个可行途径。

3) 纳米复合材料

纳米结构复合含能材料的制备基于氧化剂与还原剂的纳米级组装,目前主要采用sol-gel、骨架合成、溶液结晶、凝胶修复等方法,并结合一些其它的技术措施

(如超声分散等)。目前尚没有能实际应用的纳米结构复合含能材料,主要是对由氧化剂和燃料组成的纳米结构复合物进行了很多研究和探索,制备了MIC(各种金属氧化物与纳米铝的复合物)、RF(间苯二酚-甲醛缩聚物)/AP纳米级复合物^[20]、纳米Fe₂O₃/AP复合物和碳纳米管基含能复合物。

4) 纳米催化剂

由于纳米材料粒径小,比表面积大,晶粒的微观结构复杂且存在各种点阵缺陷,表面活性位置多,因此纳米材料的催化活性和选择性大大高于传统催化剂,有人将其称作第四代催化剂。用在推进剂中,可以显著提高推进剂的燃烧速率。现在研究较多的纳米燃烧催化剂有纳米金属氧化物、纳米金属及纳米碳。

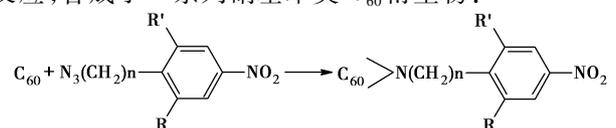
但是纳米材料在应用过程中也存在一些问题:纳米材料粒径小,表面能高,颗粒易团聚,在推进剂中的分散均匀性决定了其使用效能,因此纳米材料在推进剂中分散方法的研究是其应用的基础;纳米材料有较大的比表面积和较高的表面能,表面活性位多,且单位活性部位的反应速度快,易于通过发生化学反应和物理的聚结反应降低位能,因而对纳米材料必须妥善保存和应用,否则将会导致纳米材料的性质发生变化。

2.5.2 富勒烯及其衍生物

美国高能量密度材料技术的研究计划中包括含有化学束缚受激态化合物、亚稳态固态物质、超价态物质及应力态物质的研究,这些化合物在化学上多是原子簇、离子簇、分子簇类化合物,如C₆₀和N₆₀等,它们贮存着很高的能量密度,有可能作为燃料应用于推进剂中。

富勒烯(fullerene)是碳的第三种同素异形体,包括巴基球、巴基管、巴基葱三大类碳原子团簇。将富勒烯及其含能衍生物添加到固体推进剂中,能够显著提高推进剂的能量。含C₆₀的固体推进剂与液体氢氧推进剂相比,理论比冲提高了20%,可高达5390N·s·kg⁻¹;如果将一些含能原子或基团(如H、Al、-NO₂等)引入到C₆₀分子上,其能量还会提高;如果将H、Al等原子包在C₆₀笼里,除提高其能量外,还可提高其密度,如将5个Al原子包在在C₆₀笼里(理论计算其可以稳定存在),C₆₀的理论密度将由1.62g·cm⁻³增加到1.92g·cm⁻³。

王乃兴^[21]等人已经成功地把二硝基苯基和三硝基苯基接到C₆₀球面上。通过硝基苯类叠氮化与C₆₀的反应,合成了一系列硝基苯类C₆₀衍生物:



由于 C_{60} 结构稳定、坚固, 孔穴多, 可设想在高压下将含能材料压入孔穴中, 可提高密度, 使其在燃烧或爆炸过程中, 释放出更大的能量。

彭汝芳^[22]认为目前引入硝基的含能富勒烯衍生物均为三元环结构, 经初步计算其热稳定性不是很好。采用间接的方法, 利用 *N*-甲基甘氨酸、邻-硝基苯甲醛和 C_{60} 反应, 合成并分离出含有硝基的新型富勒烯吡咯烷衍生物。

3 结束语

综上所述, 高能固体推进剂是未来战略和战术武器用发动机的关键技术, 高能固体推进剂可显著提高导弹和火箭的射程。当然, 在追求固体推进剂高能化的同时, 钝感、低特征信号、低成本和安全销毁与再利用技术等也是重要的发展方向。

参考文献:

- [1] Frankel M B, et al. Historical development of GAP[R]. AIAA 89 - 2307.
- [2] Kubota N, et al. Burning rate characteristics of GAP propellants[R]. AIAA 88 - 3251.
- [3] Bircher H R, Mader P, Mathiee J. Properties of CL-20 based high explosives[A]. Proceedings of 29th International Conference of ICT [C], Karlsruhe, 1998, 49.
- [4] Braithwaite P C, Hatch R L, Lee K, et al. Development of high performance CL-20 explosives formulation[A]. Proceedings of 29th International Conference of ICT [C], Karlsruhe, 1998, V4.
- [5] Mark J Mezger, Stever M Nicolich, Donald A Jr Geiss, et al. Performance and hazard characterization of CL-20 of formulations[A]. Proceedings of 29th International Conference of ICT [C], Karlsruhe, 1999, V4.
- [6] 金韶华, 于昭兴, 刘进全, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的机械撞击感度[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 17 - 19.
JIN Shao-hua, YU Zhao-xing, LIU Jin-quan, et al. Impact sensitivity hexanitrohexaazaisowurtzitanes [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(2): 17 - 19.
- [7] Philip E Eaton, MAO Xi-zhang. Octanitrocubane: A new nitrocarbon [J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 1 - 6.
- [8] Technology for the United States Navy and Marine Corps. 2000 - 2035, Becoming a 21st-Century Force[R]. Weapons, National Academy, 1997, 5.
- [9] Hiskey M, Chavez D. Insensitive High-Nitrogen Compounds[R]. DE 2001776133.
- [10] Helmy A M. Investigation of new energetic ingredients for minimum signature propellants[R]. AIAA - 84 - 1434.
- [11] 蓝亭. 贮氢合金的种类及制取方法[J]. 现代机械, 2004, 4: 63.
LAN Ting. Types and preparation of hydrogen storage alloys [J]. *Modern Machine*, 2004, 4: 63.
- [12] Kuochih Hong. The development of hydrogen storage electrode alloys for nickel hydride batteries[J]. *Journal of power sources*, 2001(96): 85 - 89.
- [13] S E Hsu, et al. Preparation of hydrogen storage alloys for applications of hydrogen storage and transportation[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2002(330 - 332): 82 - 88.
- [14] 莫红军, 赵凤起. 纳米含能材料的概念与实践[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 79 - 82.
MO Hong-jun, ZHAO Feng-qi. The concept and practice of energetic nanomaterials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 79 - 82.
- [15] Ramaswamy A L Kaste, P. Nanoscale studies for environmentally benign explosive & propellant [A]. Proceedings of the Meeting on Advances in Rocket Propellant Performance [C], Denmark, 2002. 176.
- [16] Pamela J, Kaste B. Novel energetic materials for the future force; The army pursues the next generation of propellants and explosives [J]. *The Amptiac Newsletter*, 2004, 8(4): 85 - 89.
- [17] Miziolek A W. Defense applications of nanomaterials (ACS Symposium Series Book) [M]. Oxford: Oxford University Press, 2003: 1 - 5.
- [18] Miziolek A W. Nanoenergetics: an emerging technology area of national importance [J]. *The Amptica Newsletter*, 2002: 167 - 168.
- [19] Baschung B, Grune D, Licht H H. Combustion of Energetic Materials [M]. New York: Begell House Inc, 2002: 219 - 225.
- [20] Simpson R L, Tillotson T M, Satcher J H, et al. Nanostructures energetic materials derived from sol-gel chemistry [A]. 31st Int. Annu. Conf. ICT [C] (Energetic Materials), Karlsruhe, 2000.
- [21] 王乃兴, 李纪生. 三硝基苯基氮杂 C_{60} 衍生物的合成研究 [J]. 兵工学报, 1996, 17(2): 116 - 118.
WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. Synthesis of trinitrophenyl azafulleroid [J]. *Acta Armamentarii*, 1996, 17(2): 116 - 118.
- [22] 彭汝芳, 金波, 舒远杰, 等. 新型硝基富勒烯衍生物的合成研究 [J]. 现代化工, 2006, 26(2): 41.
PENG Ru-fang, JIN Bo, SHU Yuan-jie, et al. Study on synthesis of a new nitrofullerene derivative [J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(2): 41.

Research Progress of High Energy Solid Propellant

LUO Yun-jun, LIU Jing-ru

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The research progress of high energy solid propellants was reviewed. Several methods of developing high energy solid propellants were put forward, such as by using energetic binders or high energy density materials, or energetic plasticizers, or new-concept fuel additives, etc.

Key words: high energy solid propellant; energetic materials; new-concept fuel additives