

文章编号: 1006-9941(2008)03-0349-04

## HTPE 推进剂研究进展

宋晓庆<sup>1</sup>, 周集义<sup>2</sup>, 王文浩<sup>2</sup>, 李新豪<sup>2</sup>

(1. 河南科技大学化工与制药学院, 河南 洛阳 471003;

2. 黎明化工研究院, 河南 洛阳 471001)

**摘要:** 综述了端羟基聚醚 (HTPE) 推进剂近年来的研究进展。介绍了 HTPE 黏合剂的研制与生产, 对比了 HTPE 推进剂与 HTPB 推进剂, 并对 HTPE 推进剂的老化性能以及对其钝感性能的改进进行了说明。由于其显著的钝感性能和优异的力学性能, HTPE 推进剂将替代 HTPB 推进剂。

**关键词:** 材料科学; HTPE 推进剂; HTPB 推进剂; 钝感; 力学性能; 老化

**中图分类号:** TJ55; V512

**文献标识码:** A

### 1 引 言

HTPE 推进剂是以聚四氢呋喃和聚乙二醇的一种嵌段共聚物为黏合剂、以改善 HTPB 复合推进剂钝感弹药特性为目的的战术导弹用固体推进剂<sup>[1-4]</sup>。HTPE 推进剂的基础配方最初由美国 ATK 公司根据美国海军空战中心 (NAWC) 武器分部的合同研制开发, 包括少烟型和含铝型, 其目的是取代 HTPB/AP 类推进剂, 提高发动机的快速和慢速烤燃响应特性。为此, 综述了 HTPE 黏合剂的研制与生产、HTPE 推进剂的老化性能以及对其钝感性能的改进, 并将 HTPE 推进剂与 HTPB 推进剂进行了对比。

### 2 HTPE 推进剂黏合剂的制备

HTPE 聚合物是聚四氢呋喃和聚乙二醇的一种嵌段共聚物<sup>[4]</sup>。其生产工艺是由 ATK 公司和 Du Pont 公司开发。Du Pont 公司持有 HTPE 生产工艺的专利权, 但由于预计生产量低而未进行生产, 特许 ATK 公司在弹药中使用该专利权。美国海军海上系统局 (NAVSEA) 在 Allegany 弹道实验室 (ABL) 投资建立了一条生产线, 以批量为 2500~3000 磅的规模进行生产 HTPE 聚合物。

在 HTPE 聚合物合成过程中, 其相对分子量随反应时间的增加而增加, 反应 12~14 h 时, 可达到要求的分子量。HTPE 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 值随分子量增加而降低, 随 THF/EO (摩尔比) 增加而降低 ( $T_g$ : 聚四氢呋喃 (PTMEG) - 82.5 °C; 聚乙二醇 (PEG) - 58.3 °C)。HTPE 聚合物的粘度随温度增加而急剧下降, 随分子量增加而变大, 但比相同分子量的 HTPB 低。其首批 HTPE 的技术标准和测定值见表 1<sup>[4]</sup>。

表 1 首批 HTPE 的技术标准和测定值

Table 1 The technique standard and determination value of first batch of HTPE

production	PEG /%	THF /%	M	OH equivalent weight	viscosity at 49 °C/Pa · s <sup>-1</sup>	BHT /%	water /%
specification (max)	55	55	3400	1700	1.5	0.20	0.05
specification (min)	45	45	2700	1300	-	0.05	-
toll manufacture (avg)	51	49	2956	1581	1.2	0.07	0.03
toll manufacture	3	3	94	97	2	0.02	0.01
standard deviation	47	53	2903	1535	1.2	0.07	0.03
ABL lot 1							

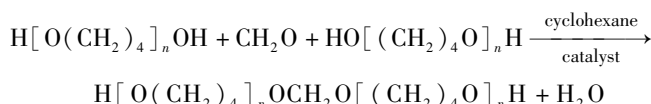
Note: BHT is 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol.

经检验, ATK 公司生产的各批 HTPE 聚合物的分子量、羟值、粘度、水含量等技术参数均在技术标准规定范围之内, 可以使用在 HTPE 推进剂中。

在 HTPE 黏合剂使用过程中, Goleniewski 等<sup>[2]</sup>首先在 HTPE 推进剂中使用 Du Pont 公司和 BASF 公司生产的环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚, 其中, Du Pont 公司的共聚醚相对数均分子质量为 2000, 环氧乙烷含量 38%, 四氢呋喃含量 62%; BASF 公司的共聚醚相对数均分子质量为 1250, 环氧乙烷含量 25%, 四氢呋喃含量 75%。为改变聚四氢呋喃的低温力学性能, Gerfried 等<sup>[5]</sup>以酸作催化剂, 制得聚四氢呋喃和聚乙二醇嵌段共聚物。Neumer 等<sup>[6]</sup>以酸性蒙脱土作催化剂, 将 PTMEG 与甲醛在环己胺溶液中进行缩合反应, 制得 PTMEG 和甲醛的嵌段共聚物, 反应式见 Scheme 1。借助该思路, 制得 PTMEG 与聚乙二醇或聚环氧丁烷等聚合物的嵌段共聚物。该共聚物较原来的两种聚合物有更优异的性质: 在相同的温度下, 共聚醚的粘度仅为 PTMEG 的二分之一, 制得的聚氨酯较相同相对分子质量的 PTMEG 所制得的聚氨酯具有更优异的力学性能。

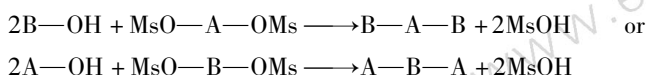
收稿日期: 2007-09-10; 修回日期: 2008-01-18

作者简介: 宋晓庆, e-mail: xiaoqing668920@163.com



Scheme 1

文献[7]介绍了另一种合成 PTMEG 和 PEG 嵌段共聚物的方法。首先将其中一种聚合物与甲基磺酰氯反应,制得端甲基磺酰基的聚合物,然后与另外一种聚合物反应,制得 A-B-A 或 B-A-B 型的嵌段聚合物。其化学反应式见 Scheme 2。



Ms: methanesulphonyl; A: PTMEG; B: PEG

Scheme 2

另外,Wallace<sup>[8]</sup>和 Chan<sup>[9]</sup>分别使用两官能度用环氧乙烷封端的聚环氧丙烷和聚己内酯预聚物作为黏合剂用于含 BuNENA 增塑剂的高能钝感推进剂中。

在 HTPE 推进剂制备方面<sup>[4]</sup>,目前,世界已有 5 个工厂具有大规模加工 HTPE 推进剂的技术。1993 年,在美国 ABL 生产了第一批批量为 227 L 的 HTPE 推进剂之后,该实验室加工了很多批批量为 227 L 和 1340 L 的 HTPE 推进剂。1995 年 NAWC 生产了第一批批量为 134 L 和 670 L 的 HTPE 推进剂。1995 年,ATK 将 HTPE 推进剂技术转让给挪威 NAMMO 公司。1996 年,NAMMO 公司生产了第一批批量为 1340 L 的 HTPE 推进剂,并加工了多批批量为 1340 L 的推进剂。2003 年,ATK 公司又将该技术转让给日本 IHI 航空航天公司(IA),2003 年该公司生产了第一批批量为 1200 L 的 HTPE 推进剂。

### 3 HTPE 推进剂的钝感性能

HTPE 推进剂具有良好的钝感特性,尤其采用石墨复合发动机壳体时,使用该推进剂的发动机完全满足 MIL-STD-2105C 的技术要求。HTPE 推进剂对静电刺激的危险性远低于 HTPB 推进剂<sup>[10]</sup>,因为其电导率要比 HTPB 推进剂高好几个数量级。HTPE 推进剂钝感弹药响应特性的改善,可通过使用与 HTPE 相容的含能增塑剂,在保持 HTPE 推进剂能量水平的同时降低其固含量。HTPE 推进剂固含量为 77% 时与 HTPB 推进剂固含量 89% 的理论比冲相当<sup>[11]</sup>,约为  $2597 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,即当 HTPE 推进剂的理论比冲与 HTPB 的相等时,HTPE 推进剂的固含量低。另外还可采用低感度氧化剂 AN 部分取代 AP 的方法来降低 HTPE 推进剂的感度。表 2 为 HTPB 推进剂与 HTPE 推进剂感度对比试验结果<sup>[12]</sup>。

表 2 HTPB 推进剂与 HTPE 推进剂感度试验对比

Table 2 Sensitivity comparison between HTPB and HTPE propellants

IM test	configuration (10-inch analog motors W/graphite composite cases)	
	HTPB	HTPE
slow cook-off	explosion	burn
fast cook-off	burn	burn
bullet impact	deflagration	burn
fragment impact	explosion	extinguish

从表 2 可看出,HTPE 推进剂比 HTPB 推进剂钝感。目前,采用 HTPE 推进剂的改进型“海麻雀”导弹用的含铝和少烟两种配方已进入生产阶段,而 HTPE 推进剂的其它应用仍在研制和试验鉴定阶段。该推进剂满足典型战术导弹的所有要求,并具有 IM 响应温和的特点。

近年来,研究者通过其它途径改进了 HTPE 推进剂钝感性能<sup>[13-15]</sup>。其中 ATK 公司研制了含 10% ~ 21% 氧化剂——三氧化二铋的高密度 HTPE 推进剂,在应用于体积受限的战术发动机中时,推进剂更加钝感,贮存期更长。Pratt & Whitney Space Propulsion 的 CAD 和 NAWC 使用廉价的(聚四氢呋喃与聚己内酯的嵌段共聚物)HTCE 代替 HTPE 对几种含铝和微烟推进剂进行了试验。发现,HTCE 可减少 AP 在黏合剂的溶解度(减少推进剂的敏感性)。

NAWC 研制的 IMAD-116 微烟推进剂,含 10% AN 作为第二种氧化剂,因配方的低温延伸率差,所以用 HTCE 与聚醚复配。该推进剂的加工性能、力学性能好,可满足安全性能的要求,其殉爆试验值为零,其它钝感试验尚未进行。Atlantic Research Corporation (ARC)开发了以 PEG 为黏合剂的 5% Al、65% 硝胺的少铝高能低烟推进剂。试验说明能量在固体和液体之间得到了合适分配,产生了相对不敏感的推进剂配方。EIDS 物质试验子弹冲击未产生反应,碎片冲击和快速烤燃熄灭,慢速烤燃试管破裂并且随后熄灭。法国火炸药公司(SNPE)和塞莱尔公司(CELERG)开发了一类被名为“nitramites”的高能低特征信号交联改性双基推进剂(XLDB)。该类推进剂以硝化甘油(NG)增塑的端羟基聚脂或聚醚为黏合剂,以硝胺为填料,不含 AP。该类推进剂对冲击波非常敏感特别是采用中心开孔装药时,易出现“燃烧转爆轰”和“孔效应”反应。CELERG 选择了一种新型钝感改性“nitramites”推进剂,按 STANAG 标准进行了  $\Phi 140$  发动机试验,快速烘烤试验结果为燃烧反应,子弹撞击试验未发生反应,冲

击试验也未产生爆炸反应。

#### 4 HTPE 推进剂的力学性能

文献[3]考察了 ABL 生产的各批 HTPE 制得的推进剂的模量-室温延伸率的关系,发现使用 ABL 生产的各批 HTPE 均能制得质量很好的推进剂。

某些推进剂由于增塑剂或聚合物的结晶会发生低温脆变。文献[5]研究发现,HTPE 是一种无规的嵌段共聚物,可防止配方中 BuNENA 的结晶。纯 BuNENA 增塑剂在  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  下会结晶,但未发现添加了 BuNENA 增塑剂的 HTPE 推进剂发生任何低温脆变。

对 HTPE 推进剂和 HTPB 推进剂进行了冷燃应变性能比较,发现 HTPE 推进剂比 HTPB 推进剂具有更好的低温力学性能。

#### 5 HTPE 推进剂的寿命

近年来,研究者们对 HTPE 推进剂的使用和贮存稳定性进行了深入研究。Fletcher 等<sup>[16]</sup>以已使用的通常微烟推进剂(含 NG/BTTN)为基准,对 HTPE 推进剂使用寿命进行了研究。他们发现含铝的 HTPE 推进剂的使用寿命为推进剂中 MNA(*N*-甲基对硝基苯胺)的浓度降为 0.1% 的时间,MNA 的含量低于此值时产气加速并且药柱裂缝或变软。

通过推进剂在不同温度下贮存时间的 MNA 消耗量,利用阿伦尼乌斯方程可计算出推进剂的活化能。研究者发现<sup>[17]</sup>,含铝的 HTPE 推进剂、少烟的 HTPE 推进剂与已有的微烟推进剂具有相同的活化能,由微烟推进剂 MNA 随老化时间的消耗量可以计算出含铝 HTPE 推进剂在不同老化时间的 MNA 消耗量。在  $68.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $73.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  分别对含铝的 HTPE 推进剂中稳定剂的消耗速率进行了测定,发现含铝的 HTPE 推进剂中稳定剂 MNA 的消耗速率是已有的微烟的 TOW (tube-launched optically-tracked wire-guided) 和 Hellfire 推进剂的一半;HTPE 推进剂中 MNA 的浓度达到 0.1% 的时间与微烟推进剂相同或稍长。含铝的 HTPE 推进剂和作为对比的微烟推进剂在  $48.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  下两者稳定剂的消耗至 0.1% 约为 6 年;按稳定剂的消耗量看,二者有相同的使用寿命。微烟推进剂在各种战术武器的贮存条件下有可接受的使用寿命。

在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  老化条件下,对少烟的 HTPE 推进剂中稳定剂 MNA 和 2-NDPA 消耗量进行了试验,发现在 MNA 消耗期间,2-NDPA 的浓度几乎保持不变;这样在推进剂达到使用寿命后,2-NDPA 的存在有利于推

进剂的安全处理。

十年常温贮存期间少烟 HTPE 推进剂常温( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和低温( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ )延伸率均缓慢增加,而常温的抗张强度和模量没有变化。在  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  进行的冷点火模拟发现少烟 HTPE 推进剂在较高的温度( $48.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $68.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下老化一定时间后,推进剂冷点火模拟的延伸率缓慢增加,而冷点火模拟的抗张强度则缓慢减少。含铝的 HTPE 推进剂和微烟推进剂在  $48.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  下老化期间抗拉强度均缓慢降低;含铝的 HTPE 推进剂的模量初期变化趋势相对平坦,并且不能外推到后期;微烟推进剂在  $48.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  下老化期间模量缓慢降低;在  $48.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  下老化三年后,含铝的 HTPE 推进剂仍然可以使用。

在十年期间,将 HTPE 推进剂分别在  $68.3, 48.9, 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下进行了老化,老化后的药条的燃速没有变化。其十五年老化试验目前正在进行中。

#### 6 结 论

(1) 钝感的 HTPE 推进剂综合性能优于 HTPB 推进剂,具有良好的推广应用前景。含铝的和少烟的两种 HTPE 推进剂配方已用于改进的“海麻雀”导弹的生产,其他的几种应用目前正在研制或试验鉴定。

(2) 研究者对 HTPE 的研究主要集中在两个方面,即各类 HTPE 嵌段聚合物的研究以及对 HTPE 推进剂钝感性能的进一步改进。

#### 参考文献:

- [1] 张琼方,张教强. 钝感固体推进剂的研制与进展[J]. 含能材料, 2004, 12(6): 371-377.
- [2] ZHANG Qiong-fang, ZHANG Jiao-qiang. Research and development of insensitive solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 371-377.
- [3] Goleniewski John R, Roberts James A. Solid propellant with non-crystalline polyether/inert plasticizer binder [P]. USP5348596, 1994.
- [4] Hartman K O, Comfort T F. Presented on insensitive HTPE propellants [C] // *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*. Bristol, 1996.
- [5] Comfort T, Shanholtz C, Fletcher G. Process in HTPE propellants [C] // *NDIA 39th annual gun & ammunition/missiles & rocket conference*, Baltimore, USA, 2004.
- [6] Gerfried Pruckmayr, Media Pa, Robert B Osborne, et al. Block copolyethers via oxonium coupling of poly (tetramethylene ether) glycols [P]. USP 5284980, 1994.
- [7] Neumer John F, Hockessin Del. Preparation and purification of poly (tetramethylene ether) formal glycols and poly (oxybutylene formal) glycols [P]. USP 5254744, 1993.
- [8] Richard A Barcock, Rachel J Hobson. Photographic emulsion [P]. USP 5773207, 1998.

- [8] Ingvar A Wallace, Jeffery oylar. Nitrate ester plasticized energetic compositions, method of making and rocket motor assemblies containing the same[P]. USP 6632378 B1,2003.
- [9] Chan May L, Turner Alan D. Insensitive high energy booster propellant[P]. USP 6682614 B1,2004.
- [10] Golenlewski John R, Rroberts James A. Solid propellant with non-crystalline polyether/energetic plasticizer binder[P]. USP5783769,1998.
- [11] Caror R I, Bellerby J M, Kronfli E. Solid rochet propellants for improved IM response[R]. NIMIC newsletter, 2003(1): 1-3.
- [12] Comfort T F, Hartman K O. High density HTPE propellants[C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Bristol, 2000.
- [13] Theodore F. Comfort, solid rocket propellant [P]. USP 6066214, 2000.
- [14] Braun J D, Jacks T J. Increasing density-impulse through use of bismuth trioxide[J]. CPIA publication515,1989(5): 101.
- [15] Fisher Michael J. HTPE propellants mature over last decade[J]. *The Johns Hopkins University Chemical Propulsion Information Agency*, 2004 (2): 4-5.
- [16] George Fletcher, Ted Comfort. Updates on HTPE propellant service life updates on HTPE propellant service life[C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. Bristol, 2006.
- [17] Comfort T F. HTPE propellant aging[C]// CPIA publication 675, 1998(3).

## Review on HTPE Propellants

SONG Xiao-qing<sup>1</sup>, ZHOU Ji-yi<sup>2</sup>, WANG Wen-hao<sup>2</sup>, LI Xin-hao<sup>2</sup>

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Li Ming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471001, China)

**Abstract:** The research process of hydroxyl-terminated polyether (HTPE) propellants, including the development and production of HTPE binders, comparison between HTPE and hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), aging of HTPE propellants and improving on insensitive property of HTPE propellants were reviewed. It is indicated that HTPE propellants can be used as alternative to HTPB propellants due to its remarkable insensitive property and perfect mechanics performance.

**Key words:** materials science; hydroxyl-terminated polyether (HTPE) propellant; hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) propellant; insensitive property; mechanics performance; aging

(上接 340 页)

## Fluorous Biphasic System and Nitration of Toluene

LI Rui-jun<sup>1</sup>, SHI Hong-xin<sup>2</sup>, ZHU Jian-ping<sup>2</sup>, LIU Qiu-ping<sup>2</sup>, XU Jian-guo<sup>2</sup>

(1. China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China;

2. Zhejiang University of Technology, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis-Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** Fluorous biphasic system (FBS) formed by organic solvents and perfluorous nonene (PFN) or perfluorous hexane (PFH) and toluene nitration were investigated. The effects of nitration system, reaction time and temperature, perfluorous solvent on yield and ratio of *p*-nitrotoluene to *o*-nitrotoluene ( $R_{p/o}$ ) were studied. PFN or PFH forms binary FBS with ethyl ether, tetrachloromethane, *n*-heptane and toluene respectively. The critical mutual soluble temperature depends on the contents of FBS. The yield is 93.8% and  $R_{p/o}$  is 0.66 in toluene nitration or  $n_{\text{toluene}} : n_{\text{HNO}_3} : n_{\text{H}_2\text{SO}_4} : n_{\text{PFH}} = 1 : 1 : 0.2 : 2.0$  at 50 °C for 4 h. The perfluorous solvents can be recovered by simple phase separation and reused.

**Key words:** organic chemistry; fluorous biphasic system (FBS); perfluorous hexane (PFH); perfluorous nonene (PFN); toluene; nitration