

新型含能材料及其推进剂的研究进展*

王文俊

(内蒙古合成化工研究所, 内蒙古 呼和浩特 010010)

摘要: 根据2000年第31届ICT国际年会的报告及交流内容, 结合近年来国内外的有关文献报道, 对新型含能材料及其在推进剂中应用的研究, 按照高能氧化剂、含能粘合剂、高能燃料等分别进行了较详细的介绍和述评。

关键词: 高能材料; 高能量密度材料; 固体火箭推进剂; 高能推进剂; 低特征信号推进剂; 述评

中图分类号: V512.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2001) 04-0269-07

Advance on new energetic materials and its application to solid propellants

WANG Werrjun

(Inner Mongolia Synthetic Chemical Engineering Inst., Huhehot 010010, China)

Abstract: Based on the reports and exchanges of the 31st International Annual Conference of ICT in 2000 and combined with recent years' relevant papers and reports, the research of new energetic materials and its applications to solid propellants as high energy oxidizers, energy binders and high energy fuel etc. was described and reviewed respectively.

Key words: Energetic material; High energy density materials; Solid rocket propellant; High energy propellant, Low signature propellant; Review

1 引言

提高能量始终是固体推进剂研制发展的主要目标。美国从20世纪90年代以来, 在“国防部关键技术计划”中, 把含能材料(高能量密度材料——HEDM)的研究列入关键技术并历年投入巨额资金。近年来, 美、法、德、英、俄、日以及中国等在含能材料的研究方面已取得了较大进展^[1]。

2000年6月, 在德国卡尔斯鲁厄市召开了第31届ICT国际年会, 主题为含能材料。会议共计交流论文150篇, 其中关于新型含能材料及其推进剂研究的论文约为三分之一。本文根据此次会议报告及交流内容, 并结合近年来国内外有关这一领域的研究报道, 讨论了高能氧化剂、含能粘合剂及高能燃(填)料的研究进展。

2 高能氧化剂^[1~5]

2.1 CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷, $C_6H_6N_{12}O_{12}$,

HNIW/C-12)^[6~9]

(1) CL-20由美国海军武器研究中心Nielson A T于1987年最先合成出来, 是一种立体笼形、多硝基多环硝胺聚合物, 为白色或无色晶体。CL-20的合成成功是近年来高能量密度材料(HEDM)合成研制中最为突出的进展, 是硝胺类氧化剂的重大突破。美国已将CL-20列为“国防部关键技术计划”中HEDM重点开发的目标化合物, 从1991财年起, 进行了合成和扩大试验, 多晶形技术和与粘合剂的相容性试验, 验证其模压和浇注应用技术。计划2001~2006财年将进行发动机验证及其过渡到型号的应用。许多国家都先后开展了CL-20的合成及其在推进剂、炸药中的应用研究。

(2) 美国主要是聚硫公司、帕里什(Parish)化学公司及海军武器中心三家联合, 对CL-20的合成路线、合成规模、产品产量、产品热稳定性、安全性能、燃烧性能等进行了试验研究, 已建成年产100 t的中试生产线, 由聚硫

* 收稿日期: 2000-12-25; 修订日期: 2001-01-14。

作者简介: 王文俊(1940—), 男, 研究员, 研究领域为固体推进剂研制及其发展方向。

公司和航空喷气公司两家批量生产和出售 CL-20。法国火炸药公司(SNPE)于 1989 年首次合成 CL-20, 已进行了工业试生产, 批量为 50 kg~ 100 kg。目前 SNPE 对 CL-20 的研究主要集中在结晶形成上, 以生产不同粒度的 ϵ 多晶体, 为此还研究了不同溶剂的影响。CL-20 的粒度可掌握在 10 μm ~ 150 μm 之间。我国对 CL-20 多晶形物的性质、稳定性、晶型转变及对 α , β , γ 和 ϵ 四种晶型的定性、定量分析方法进行了研究。

在第 31 届德国 ICT 会议报告中, CL-20 的研究及应用是第一个热点。其中包括: CL-20 在增塑剂和聚合物中的溶解度和多晶型变, 杂质的识别和分析, 混合物的实验室检测, 制造工艺的改进, 工业化产品的特性等等, 用测压法、热解重量分析法、红外光谱及显微镜法等研究了 α , γ , ϵ 的热分解特性。其热分解动力学系数列于表 1 中。表 1 中: k 为反应速率常数, A 为指前因子, E 为活化能, R 为摩尔气体常数。

Table 1 Kinetic parameters of thermal decomposition of various HNIW modifications

Stage	Polymorph	Temperature range/ $^{\circ}\text{C}$	$E/$ (kJ/mol)	A/ s^{-1}	R	k^{180}/ s^{-1}
Nonr catalytic(k1)	α	166~ 194	149 \pm 11	$10^{11.9}$	0.992	5.3×10^{-6}
	γ	172~ 194	196 \pm 14	$10^{17.7}$	0.995	1.5×10^{-5}
	ϵ	192~ 211	222 \pm 5.9	$10^{20.3}$	0.998	4.8×10^{-6}
Catalytic(k2)	α	166~ 194	232 \pm 7.9	$10^{23.0}$	0.998	1.9×10^{-4}
	γ	172~ 194	207 \pm 7.1	$10^{19.6}$	0.998	5.8×10^{-5}
	ϵ	192~ 211	190 \pm 11	$10^{17.6}$	0.992	5.5×10^{-5}

随着 CL-20 工业化批量生产, 其价格也大幅度下降。1988 年, CL-20 价格为 7 710 美元/kg, 1991 年成本已降低到 2 200 美元/kg, 目前美国正努力进一步降低 CL-20 的成本价, 计划在 2000 年底降低到 220 美元/kg~ 440 美元/kg。价格的不断下降, 为 CL-20 在推进剂、炸药中的应用奠定了基础。

(3) CL-20 的应用前景十分诱人, 使用 CL-20 的固体火箭的助推力增加 17%, 冲压式巡航导弹的射程可增加 50%。美国对 CL-20 推进剂应用研究的目标是下一代对空、对地及战略导弹等型号, 在“1997 年国防技术领域计划”中, 明确提出了实现低特征信号推进剂的近、中、远期要求, 其内容为:

a. 近期(1998~ 1999 年), CL-20 推进剂($I_{sp} = 2 430 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$) 发动机性能演示论证, GAP 冲压火箭发动机地面试验;

b. 中期(2000~ 2002 年), CL-20 推进剂高压(27.5 MPa) 燃烧试验论证; 金属化 CL-20 推进剂($I_{sp} = 2 665 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$) 发动机性能论证;

c. 远期(2003 年以后), 洁净的 ADN 推进剂($I_{sp} = 2 469 \text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$) 发动机性能论证。

迄今, 美国的 CL-20 推进剂已成功地通过了战术导弹火箭发动机试验, 可能在近期内替代含 RDX 或 HMX 的固体推进剂, 在海尔法、陶、侧风等型号中使用。

德国为研究 CL-20 推进剂, 制定了一系列方案,

制备出了综合性能良好的推进剂。在第 31 届 ICT 年会上, Weiser V^[6] 的报告即披露了他们的最新研究成果, 在 ICT 所展出了他们制作的 CL-20/GAP 大方坯(方坯呈棕色, 手感与 HTPB 推进剂方坯相似)。报告比较了 CL-20/GAP 与 HMX/GAP 推进剂(固体含量为 70%) 的燃烧性能, 给出了火焰照片。CL-20/GAP 推进剂的燃速为 15 mm/s, 理论比冲为 2 462 $\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$, 比 HMX/GAP 推进剂的燃速高出一倍, 而理论比冲高约 98.07 $\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。

法国火炸药公司(SNPE)研究 CL-20 在推进剂中的应用已有数年历史。含 CL-20 的推进剂安全性能与 RDX(或 HMX) 推进剂大体相似, 但能量提高, 体积比冲提高 10%。CL-20/GAP 推进剂在实现高燃速的同时, 压强指数也在可接受范围内(WeiSer V. 报告中, 压强指数给出值为: HMX/GAP 为 0.74, 而 CL-20/GAP 为 0.57)。性能比较列于表 2。

Table 2 Performance of CL-20 propellants

Item	PGA/HMX	PGA/CL-20	GAP/CL-20
Standard $I_{sp}/ (\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg})$	2 377	2 460	2 526
$\rho/ (\text{g}/\text{cm}^3)$	1.66	1.72	1.73
Burning rate/ (mm/s)	4.5	11.5	13.4
Friction sensitivity/N	180	85~ 120	60~ 85
Impact sensitivity/J	8~ 20	10~ 19	8~ 19

2.2 ADN(二硝酰胺铵, $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$)^[5, 10-14]

(1) ADN 是一种稳定的白色离子物质, 分子结构式为: $\text{NH}_4^+ \cdot [\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$, 是一种能量高、不含卤素和化学热稳定性好的新型含能材料, 可作为氧化剂或炸药。取代推进剂中目前广泛使用的 AP, AN, 可大幅度提高推进剂的能量, 降低特征信号, 减少污染, 被认为是下一代低特征信号推进剂用氧化剂主要品种之一。

ADN 是由前苏联泽林斯基有机化学研究所于 20 世纪 70 年代初首先合成出来, 已有 20 多年的研制历史。90 年代初披露于世后, 引起西方极大兴趣, 美、法、德、英等国均投入研究。在第 31 届 ICT 会议上, 波兰作者发表了用不同胺制备二硝酰胺(DNA)的合成及性能报告^[10], 瑞典作者发表了 ADN 在无烟火推进剂中使用的研究报告^[11]。

(2) 在 20 世纪 70~80 年代, 前苏联曾投入很大力量开展 ADN 的应用研究, 并曾发生过四次重大的爆炸事故。随着 ADN 应用中安全问题的解决, 俄罗斯已掌握了 ADN 在固体推进剂中的应用技术。在 ADN 合成工艺改进、性能研究等方面近年来还在做着大量深入细致的研究, Tartakovsky V A, Fogelzang A E, Zenin A A 等近年不断发表研究报告^[12]。在 HTPB 推进剂体系中使用 40% 的 ADN, 可将比冲提高 100 $\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。ADN 用于低特征信号, 可将比冲提高 7%。用于含铝推进剂, 比冲可提高 10%。俄罗斯已将 ADN 推进剂用于部分空空导弹及 SS-24、SS-27(白杨-M)洲际导弹第三级等发动机。

美国在 20 世纪 80 年代末才开始 ADN 的合成并申请了美国专利。目前处于扩大生产工艺研究及推进剂应用研究阶段。近年来他们开展了 ADN/PBAN/AP 以及 ADN 在新型含能粘合剂中的应用研究。研究的含能粘合剂有 GAP, BAMO/AMMO, NMMO 以及 PGN 等。用 NASA-路易斯热力学法则对 Al 13%, ADN 59%, 固化剂+增塑剂为 3.6%, PGN 等含能粘合剂为 24.4% 的推进剂配方作了理论计算。

通过对含 ADN 推进剂配方所进行的安全等级试验, 表明 ADN 推进剂危险等级属 1.3 级, 摩擦感度略高于 1.3 级复合固体推进剂。

美国已将 ADN 推进剂作为下一代低特征信号推进剂列入 1997 年国防技术远期(6 年以上)发展计划之中。

法国 SNPE 公司也在致力于 ADN 的研制及应用

研究, 并已通过不同的合成途径在实验室研制成功。ADN 的熔点为 92.9 $^{\circ}\text{C}$, 冲击感度为 3.7 J, 摩擦感度为 353 N。ADN 推进剂的理论性能列于表 3。

Table 3 Theoretical performance of ADN propellants

Item	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$I_{sp}/(\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg})$	$\rho \cdot I_{sp}/(\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^3)$
HTPB/AP/Al 12/68/20	1.766	2594	4.581
GAP/ADN/Al 25/55/20	1.791	2689	4.816

2.3 HNF(硝仿肼, $\text{N}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_3$)^[14-17]

三硝基甲烷(硝仿)与肼生成的盐, 俗称硝仿肼。该化合物为橙黄色结晶。HNF 是一种高能氧化剂, 不含卤素, 因而具有无烟、无污染等优点。早在 20 世纪 60 年代, 欧洲就曾在 HNF 的研制及应用方面做过大量工作。影响 HNF 实用的原因主要有两个: 其一是制备三硝基甲烷的工艺危险性大, 曾发生过多起着火、爆炸事故; 其二是 HNF 易与不饱和的粘合剂系统(如 PU, HTPB 等)中的双键起化学反应而生成气体, 破坏推进剂性能。

为使 HNF 能在推进剂中得到应用, 荷兰、美国、俄罗斯等做了大量研究工作。美国洛克威尔公司近年来成功地找到三硝基甲烷的安全合成路线。荷兰航空和航天推进剂产品公司等经过大量研究, 掌握了安全的 HNF 合成工艺, 建立了 HNF 生产工厂。1993 年以来, 荷兰开始商业化生产, 产量每年约为 30 kg。荷兰航空和航天推进剂产品公司的一系列实验表明, 含杂质的 HNF 撞击感度 < 1 J, 纯化后可达到 ≥ 15 J, 摩擦感度为 25 N。纯化后性能明显改善。可见, 硝仿肼的纯度是使用安定性的关键。将生产的高纯度的 HNF 用于饱和含能粘合剂(如 GAP 等), 制成的固体推进剂, 不会引起安全、感度、毒性等严重问题。从而使 HNF 的实际应用出现了光明的前景。

欧洲航天局(ESA)和荷兰航空航天局(NIVR)在确认 HNF/GAP/Al 为具有高能固体推进剂配方之后, 做了大量推进剂配方研究, 实验结果表明, HNF/GAP/Al 推进剂能量高、感度低、对环境无污染。欧洲航天技术中心(ESTEC)和欧洲航天局(ESA)的报告披露了初步实验结果, 数据列于表 4。

Table 4 Composition and theoretical performance of HNF/ GAP/ Al propellants

Ingredient/ %	HGU-14	HGU-15	HGU-16
GAP-diols	19.219	19.219	20.665
Al	18.00	14.00	...
HNF(coarse/ fine)	41.3/ 17.7	41.3/ 17.7	51.9/ 19.0
Burn Rate/ (mm/s)	...	4	4.3
I_{sp} (N·s/kg)	3 322	3 296	2 922

2.4 其它几种新合成的高能氧化剂

第31届 ICT 国际年会进一步披露了近几年新合成的几种高能氧化剂(炸药): NTO、TNAZ 和 TATB 等, 现简单介绍如下。

(1) NTO^[18]: 5-硝基-1,2,4-三唑-3-酮(5-Nitro-1,2,4-Triazol-3-One), NTO 是为防止和消除有机污染, 抵制毒性和危险性而研制的一种高性能、低成本炸药,

与目前通用的 RDX、HMX、TNT 等比较, 具有更好的钝感及安定性。

(2) TNAZ^[19]: 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(1,3,3-Trinitroazetidine), 是一种新的极有威力的炸药, ICT 所从 1997 年开始研究。报告给出了 TNAZ 的密度: 1.84 g/cm³, 生成热: 280 kJ/kg, 爆热: 1900 kJ/kg, 氧平衡系数为-16.7%。

(3) TATB^[20]: 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(1,3,5-TriAmino-2,4,6-Trinitro Benzene), 是美国研制的一种新的钝感高能炸药, 在热稳定性及冲击感度等方面更有优势, 而且产率可高达 80%~90%。

2.5 高能氧化剂对推进剂能量的影响

新型高能氧化剂对推进剂能量特性的影响是国内研究报道较多的一个课题^[2,3,15,21]。但他们研究的对象和比较的基准不同, 数据和结论也不尽相同。笔者作了一些综合归纳比较, 列于表 5。

Table 5 Properties of new oxidizers

Oxidizer	AP	RDX	HMX	HNF	ADN	CL-20
Molecule formula	NH ₄ ClO ₄	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	C ₄ H ₈ O ₈ N ₈	N ₂ H ₅ C(NO ₂) ₃	H ₄ O ₄ N ₄	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂
M_r	117.54	222.12	296	183.08	124.05	438.19
ρ (g/cm ³)	1.95	1.82	1.85 (1.91)	1.86	1.82	2.01~2.04
Oxygen Balance/ %	34.04	-21.6	-21.6	+13.11	+25.8	-10.96
ΔH_f (kJ/mol)	-290.45	+61.53	+74.89	-71.96	-140.3	+415.84
I_{sp} (N·s/kg)	2 450		2 518	2 597	2 568	2 650

3 含能粘合剂及高能燃(填)料

3.1 含能粘合剂^[22~25]

含能粘合剂的合成研究可以追溯到 20 世纪 60 年代中期。从那时起, 各国的推进剂化学家都试图在已有的聚合物侧链上引入含能基团, 主要有硝基(-NO₂)、硝酸酯基(-ONO₂)、叠氮基(-N₃)、二氟胺基(-FN₂)和氟二硝基(-CF(NO₂)₂)等。

以 GAP(缩水甘油叠氮聚醚)、B-GAP(支化 GAP)、BAMO、AMMO 等为代表的叠氮粘合剂, 已成为世界各国研究、发展高性能、钝感并与环境相容的高能量密度材料的重要目标。美、法、德、俄、日等都开展了 GAP 类粘合剂的合成以及在推进剂中的应用研究, 第 31 届 ICT 国际年会上, 有关 GAP 的文章成为仅次于 CL-20 的热点。预计 GAP 类推进剂将是 21 世纪初期高能低特征信号推进剂研制使用的重点。鉴于 GAP 类粘合剂已作过较多报道。故本文不再赘述。

下面对 PGN 等几种新的含能粘合剂分别介绍如下:

(1) PGN: 聚缩水甘油硝酸酯(Poly Glycidyl Nitrate)。是对推进剂、炸药和烟火剂可能最为适用的含能粘合剂。从 20 世纪 90 年代以来, 美国、德国等在 PGN 的合成及推进剂应用研究方面做了大量工作, 并取得了较大突破。第 31 届 ICT 会议上, 美国 Cannizzo L F 等提出了 PGN 的一种新的低成本合成方法^[24]。报告中给出了四种新的工艺路线。

美国把 PGN 应用到高能、少烟洁净推进剂新品种方面做了不少研究。PGN 的官能度近于或大于 2, 羟基当量为 1200~1700, 环状低聚物小于 2%~5%, 推进剂中金属燃料为 Al, Mg 或 B 的混合物, 氧化剂是 AN 或 RDX、HMX 或 CL-20。固体组份为 60%~85%, 当固体含量在 65%~75% 时, 其能量水平与大型运载火箭用的 HTPB 推进剂大体相似。配方中加入少量 B 有利于提高燃速, 降低压强指数。

美国还把 PGN 用到 ADN/Al(59%, 13%)推进剂配方

中,和其它含能粘合剂作了性能比较。比较数据列于表 6。

Table 6 Performance of Propellants of ADN/Al/Energetic binders

Binder/ Plasticizer	NMMO	NMMO/ BuNENA	BAMO- AMMO/GAP-P	GAP/ GAP-P	PGN
ρ (g/cm ³)	1.667	1.665	1.659	1.667	1.737
I_{sp} (N·s/kg)	2 871	2 898	2 902	2 895	2 879
$\rho \cdot I_{sp}$ (N·s/m ³)	4.786	4.825	4.814	4.826	5.001
Flame $T/^\circ\text{C}$	3 034	3 084	3 062	3 086	3 262

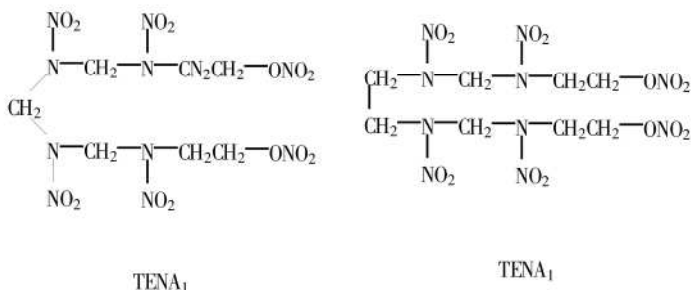
从表 6 可以看到,与 GAP 类含能粘合剂推进剂相比较,PGN 推进剂的比冲接近(略低),但由于其密度较高,所以 PGN 推进剂的密度比冲是最高的。

(2) PBBP: 聚双(1,3-氧杂丙基)-双(2,2-二硝酸酯基甲基)-1,3-丙二酸酯(Poly Bis(1,3-oxopropyl)-Bis(2,2-Bisnitratomethyl)-1,3-Propanedioate)。美国在报道拦截式导弹推进技术中,曾披露了这种被认为较具发展前景的含能粘合剂,其特点是氧含量高达 62%,基础配方比冲计算值为 2 518.6 N·s/kg,较 GAP 类推进剂高出约 98.07 N·s/kg。性能比较见表 7。

Table 7 Compared characteristics of some energetic binders

Binder	Oxygen I (%)	I_{sp} (N·s/kg)	
HTPB	HO-[CH ₂ -CH=CH-CH ₂] _n -OH	0	2 107
PEG	[-O-CH ₂ -CH ₂ -] _n	36	2 205
GAP	$\left[\begin{array}{c} \text{CH-CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-N}_3 \end{array} \right]_n$	16	2 421
PBBP	$\left[\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \\ \\ \text{O}_2\text{NO-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-ONO}_2 \\ \\ \text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \end{array} \right]_n$	62	2 519

(3) NENA: 硝乙基硝铵(Nitroto Ethyl NitrAmino),是一种钝感含能材料,由德国和法国协作研制,有 TENA₁ 和 TENA₂ 两种,其化学式分别为



(4) NF₂ 类含能粘合剂: 具有极高的密度比冲潜力。含能环氧丁烷聚合物是一个系列,在原来研究基础上又进一步设计出了二氟氨基取代的环氧丁烷作为含能粘合剂,是继 GAP, BAMO 等之后的又一个新的进展。其代表物是 3,3-双二氟胺氧杂环丁烷。

3.2 高能燃(填)料^[2,26]

(1) AlH₃: 俄罗斯对 AlH₃ 推进剂进行了研究。AlH₃ 的问题是自身不稳定。通过某种工艺,使 AlH₃ 自身聚合,形成链状或环状聚合物,稳定性可以大大改善,实现了在推进剂中的使用。在 AlH₃+ AP+ 粘合剂体系中,使用 10%~20% 左右的 AlH₃,做成推进剂,安全性能可以解决。比冲可以达到 2 549.7 N·s/kg 左右。

(2) Be 或 BeH₂: 一些国家进行过研究,后因毒性大而停止了。但 1998 年的美国专利披露,他们以 PGN 为粘合剂, HMDI 为固化剂, AP 或 HAP(羟基化 AP 即高氯酸羟铵)为氧化剂,以 Be 或 BeH₂ 为燃料,在宇航发动机中试验,当总固体含量在 80%~85%,理论 I_{sp} 可达 3 825 N·s/kg~3 922 N·s/kg。比 TP-H-3340 (HTPB/IPDI 为 11%, AP 71%, Al 18%)、TP-H-1202 (HTPB/IPDI 为 18%, AP 50%, Al 20%, HMX 12%) 等配方比冲高出 687 N·s/kg~785 N·s/kg。

(3) 近年来,美国、日本等对原子簇 C₆₀, N₆₀ 等进行了合成研究。据预测其性能将比液体氢氧推进剂的比冲提高 20%,可高达 5 390 N·s/kg。

4 其它有关研究

4.1 低温固体推进剂 CSP^[27]

CSP(Cryogenic Solid Propellants) 是一种全新的化学火箭推进剂。它兼备了固体推进剂的简单可靠和液体推进剂的高比冲性能,为改善推进剂体系提供了可能。德国 ICT 所从 1996 年开始对 CSP 理论及实验的可行性进行论证。报告介绍了 CSP 的基本原理、特点和实验室得到的初步结果。它克服了目前固体推进剂燃烧产物对大气的污染。使推进体系从 LH₂/LO_x(液氢/液氧)推进剂向 SH₂/SO_x(固氢/固氧)推进剂的方向发展。

4.2 环状糊精硝酸酯聚合物(Cyclodextrin Polymer Nitrate, CDN)^[28]

环状糊精(CD)又叫做环状淀粉。是由 6~8 个葡萄糖分子按照 α 1,4 键连接起来的环状化合物。 α 环状糊精、 β 环状糊精、 γ 环状糊精分别由 6, 7, 8 个葡萄糖分子构成。环状糊精具有圆筒构造,上部排列着-OH 基,下部排列着-CH₂-OH 基。所以整个分子是亲水的,

而分子内部是疏水的,形成疏水空洞。利用这一性质,进行识别异构体及位置有择反应。美国海军正在进行 CDN 的评估,有可能将 CDN 用于钝感、高能和少烟的推进剂。报告使用 CDN 来封装有机硝酸酯聚合物如 NG, BITN 和 RDX 等。RDX 的封装实验表明,使 RDX 的冲击感度明显降低,其性能详见表 8。表中: Bruceton 为方法名, ESD 为静电火花感度。

Table 8 Safety properties of RDX and Complex 1-RDX

Complex 1-RDX (weight ratio)	Impact/ cm Bruceton	Friction/ N	ESD/ J
RDX	19	94. 1	0. 059 5
Complex 1	47	282. 4	0. 128 8
1-RDX 1: 1	42	125. 5	0. 128 8
1-RDX 1: 5	27	105. 9	0. 128 8
1-RDX 1: 10	30	105. 9	0. 128 8

4.3 绿色含能材料^[29]

含能材料制造与废旧含能材料的销毁,产生的污染物毒性大、浓度高、处理难度大且费用昂贵。因此,自 20 世纪 90 年代以来,美、日、法、英、俄等国都投资开发绿色含能材料技术。美、日、法等国研究的无污染复合固体推进剂的关键是解决 AP 的替代品种和研制高效除氯剂等问题。美国宇航局在“21 世纪的关键技术”中建议推进剂中使用镁和硝酸钠。主要技术途径有:用无卤素材料(例如 CL-20、ADN、HNF)取代 AP,用硝酸钠/硝酸铵取代部分 AP,用硝酸钠作除氯剂,用镁粉取代铝粉既作燃料又作除氯剂等,预计 21 世纪初,绿色含能材料技术必将更加活跃、深入,取得新的进展。

4.4 主要新型含能材料综合比较^[30]

根据世界各国的文献报道,现将主要新型含能材料的性能、合成规模、应用领域及研制生产的主要国家等情况综合比较列于表 9。

Table 9 Main new energetic materials

Products	Energy	Burning	Signature	LOV.	Envir.	Scale(year)	Application	State
Oxidisers	CL-20 (HNIW. C- 12)	✓	✓	✓		100 t(USA)	Common (pro+ Exp+ Po)	USA. F. D
	ADN	✓	✓	✓	✓	Production	Propellants	Russia. USA. F
	HNF	✓		✓		30 kg(NI)		NL. USA
	NTO				✓	Continuous	Explosives	F.
	TNAZ					Lab		D.
	TATB				✓	Lab		USA.
Binders	GAP(B- GAP)	✓	✓	✓	✓	Production	Common (pro+ Exp+ Po)	USA. F. D. Jap
	PGN	✓		✓		Lab		USA. D.
	PBBP	✓				Lab		USA.
	NENA				✓	Lab		D. F.
Additives	AlH ₃	✓				Production		Russia
	Be/ BeH ₂	✓			×	Lab		USA
	C ₆₀ , N ₆₀	✓				Lab		USA. Jap
CSP	✓					Lab		D.
CDN	✓		✓	✓		Lab		USA

5 结论

(1) 新型含能材料(高能量密度材料 HEDM)的合成研究及应用,仍将是 21 世纪初固体推进剂研制发展的热点。

(2) 使用 CL-20, ADN 氧化剂和 GAP, PGN 粘合剂

的推进剂,将是 21 世纪初高能推进剂、低特征信号推进剂研制、使用的主要品种。

(3) 更新、更高能量的 NF₂ 类, C₆₀, N₆₀ 原子簇类,以及 CSP 和绿色含能材料等的研究动向,应引起我们进一步的关注。

参考文献:

- [1] 王文俊, 张占权. 21 世纪初固体推进剂技术展望[J]. 推进技术, 2000, 21(6).
- [2] 关大林, 单文刚, 冯 伟, 等. 含新型含能材料的 XLDB 推进剂能量及特征信号的预估[J]. 推进技术, 1998, 19(2).
- [3] 张海燕. 北约关于 CL-20 推进剂研究[J]. 飞航导弹, 1999, 7.
- [4] 张 炜, 方丁酉, 朱 慧. 硼镁高能贫氧推进剂的能量分析[J]. 推进技术, 1998, 19(3).
- [5] 孟祥荣. 国外低特征信号推进剂[J]. 飞航导弹, 1998, 8.
- [6] Weiser V, et al. Burning behaviour of CL-20/GAP and HMX/GAP propellants [C]. The proceeding of 31st ICT, 2000, P144.
- [7] 欧育湘. CL-20 的研究进展(3) —CL-20 晶型研究[J]. 含能材料, 1999, 7(2).
- [8] Nedelko V V, Volk F, et al. Comparative investigation of thermal decomposition of various modification of hexanitrohexaazaisowurtzitanes [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V9.
- [9] Surapaneni R, et al. Process improvements in CL-20 manufacture [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, P108.
- [10] Boniuk H, et al. Synthesis and properties of salts of dinitroamide (DNA) with various amines [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V39.
- [11] Lagerstam C, Sjoberg P. AND —A new oxidizer for smokeless rocket propellants [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000: P148.
- [12] Zenin A A, et al. Physics of ADN combustion [R]. AIAA 99-0595.
- [13] Hinshaw C J, et al. Propellant formulations based on dinitramide salts and energetic binders [R]. USP. 5. 741. 998, 1998.
- [14] 张海燕. 高能氧化剂硝仿肼及其推进剂研究的新进展 [J]. 火炸药学报, 1999, 22(1).
- [15] 洪伟良, 田德余. 含硝仿肼的固体推进剂能量特性研究 [J]. 火炸药学报, 2000, 23(3).
- [16] Schoger H F R, et al. First experimental results of an HNF/Al/GAP solid propellants [R]. AIAA 97-3131.
- [17] Van Zelst, et al. Properties of hydrazinium nitro formate [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V8.
- [18] Ouazzani J, et al. Strategy for managing and removing organic pollutants. The example of NTO [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V17.
- [19] Schmid K, et al. Synthesis and properties of TNAZ [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V10.
- [20] Schmidt R D, et al. New synthesis of TATB-scaleup and product characterization [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V37.
- [21] 刘剑洪, 田德余. 二硝酰胺铵 (ADN) 推进剂的能量特性 [J]. 火炸药学报, 2000, 23(2).
- [22] 泷冢道则等. GAP 系 $\cdot \cdot \cdot$ ツ ヌ 推进药の燃烧特性 (第3报) [J]. 火药学会志, 2000, 61(2).
- [23] Prokudin V G, et al. Side GAP thermal decomposition reaction [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, P56.
- [24] Cannizzo L F, et al. A new low-cost synthesis of PGN [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V36.
- [25] Ritter H, et al. Synthesis and explosive properties of insensitive NENA explosives [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V14.
- [26] Willer Rodney L, et al. High performance space motor solid propellants [R]. USP. 5. 798. 480, 1998.
- [27] Lo R, et al. Advances in cryogenic solid rocket propulsion [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V15.
- [28] Ruebner A, et al. Cyclodextrin polymer nitrate [C]. The proceeding of 31st ICT. 2000, V12.
- [29] 陈大清. 国外重视开发绿色含能材料技术 [J], 国外兵器动态, 2000, 19.
- [30] Golfier M, et al. New energetic molecules and there applications in energetic materials [C]. The proceeding of 29th ICT. 1998, V3.

(编辑: 王居信)