

含能粘合剂研究的新进展

徐 武, 王煊军, 刘祥莹, 李正莉
(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

摘 要: 新型含能粘合剂的研发对提高固体火箭推进剂的能量及性能有着重要的作用。本文根据国内外近年来在新型含能粘合剂研究方面取得的新进展, 按照聚合物侧链所含取代基的不同, 分别介绍了叠氮基聚醚粘合剂、硝酸酯粘合剂及其他几种含能粘合剂, 对这些粘合剂的应用及性能进行了综合比较与讨论, 最后展望了含能粘合剂技术的发展趋势, 认为 GAP、PGN 等粘合剂将是 21 世纪初高能推进剂、低特征信号推进剂使用的主要品种。

关键词: 含能材料; 粘合剂; 进展

中图分类号: V514

文献标识码: A

文章编号: (2007) 02-0044-04

Research progress in energetic binders

Xu Wu, Wang Xuanjun, Liu Xiangxuan, Li Zhengli
(College of the Second Artillery Engineering of PLA, Xi'an 710025)

Abstract: In order to promote energy and other properties of solid rocket propellant, a lot of studies have been conducted on energetic binders worldwide. The types of energetic binders were presented for different substituents of polymer in this paper. The properties and characteristics of each type of binders were introduced and some expectations about future research and progresses of energetic binders were mentioned.

Key words: energetic material; binder; progress

1 引言

提高能量始终是固体推进剂研制发展的主要目标, 为了提高固体火箭推进剂的能量及其他性能, 探索新型含能粘合剂有着重要的意义。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 ($-\text{NO}_2$)、硝酸酯基 ($-\text{ONO}_2$)、叠氮基 ($-\text{N}_3$)、二氟胺基 ($-\text{FN}_2$) 和氟二硝基 ($-\text{CF}(\text{NO}_2)_2$) 等。在进行了大量探索研究之后, 目前研究工作的重点逐渐集中

收稿日期: 2006-02-21; 修回日期: 2006-05-15。

作者简介: 徐武 (1982—), 男, 硕士研究生, 研究领域为特种燃料检测与防护技术。

到叠氮基聚醚粘合剂和硝酸酯粘合剂两个方面,其中叠氮基聚醚粘合剂 GAP (缩水甘油叠氮化合物聚合) 及其推进剂的研究已成为当前新推进剂研究的热点^[1,2,4]。

2 叠氮基聚醚粘合剂

N_2 是氮化合物中能级最低的状态,叠氮化合物 (N_3) 是能级较高状态。以 GAP、B-GAP、BAMO、AMMO 等为代表的叠氮化合物将是 21 世纪初实现高能特征信号推进剂使用的主要品种。美国探索把 NON_3 、 NO_2N_3 、 $N(N_3)_3$ 等作为氧化剂在 GAP 无烟推进剂体系中使用,与 AND 推进剂体系相比, I_{sp} 值可提高 294~392 N·s/kg, 密度比冲也得到相应提高。在 PEG (13%)、HMX (60%)、NG (25%)、N-3200 (2%) 配方中,使用三叠氮铵 $N(N_3)_3$ (TTA) 取代 HMX, 制成单元推进剂, 则 I_{sp} 可提高 520 N·s/kg^[3]。

叠氮基取代的环醚粘合剂含有生成热为 +378J/g 的叠氮基, 是一类很好的含能粘合剂。关于粘合剂的稳定性问题, 早在 1978 年, 国际洛克威尔火箭动力部的研究计划中就探索了含叠氮基 ($-N_3$) 化合物分子结构与冲击感度的关系。试验结果表明, 所有含单个叠氮基的烷烃冲击感度都很低 (大于 250), 含单个叠氮基单体制成的聚合物也能耐冲击, 大多数含两个叠氮基的化合物的冲击感度急剧增加, 但 2,2-双 (叠氮甲基) 丙烷与单个叠氮基烷烃相似, 冲击感度也较低^[9]。以 GAP (缩水甘油叠氮聚醚)、BGAP (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。

2.1 聚叠氮缩水甘油醚 [GAP]

当前, 各国正在广泛地探索各种含能粘合剂, 其中最引人注目的是 GAP 及 GAP 推进剂, 美、法、日、德和中国台湾都在对其进行研究。

GAP: 化学分子式 $C_3H_5ON_3$, 生成热为 +142.8J/g, 密度为 1.3g/cm³, 玻璃化温度为 -20℃。

它的能量高、热稳定性好、机械感度较低, 能与硝酸酯增塑剂 (TMETN 和 BTTN) 混合并降低硝酸酯的冲击感度, 提高含高氯酸铵和 HMX 推进剂的燃速。在推进剂中它作为含能粘合剂或含能增塑剂, 可以制成高能推进剂, 不敏感的低特征信号的推进剂, 高燃速推进剂, 高能燃气发生器剂和冲压式火箭发动机的固体燃料^[5-9]。

2.2 3,3-双 (叠氮甲基) 氧丁环 [BAMO]

BAMO: 化学分子式 $C_5H_8ON_6$, 生成热 +428.4J/g, 密度为 1.3g/cm³, 是无色液体。聚合后生成端羟基聚合物, 熔点为 (75~78℃), 密度 1.3g/cm³, 平均分子量 2000, 分子量分布窄, 官能度大于 2, 可用异氰酸酯固化, 很有希望作为海军炮药用的热塑性弹性体, 另外还研究了 BAMO 和四氢呋喃 (THF) 的共聚物, 以作为推进剂的粘合剂。

2.3 3-叠氮基氧丁环 [AZOX]

AZOX: 化学分子式为 $C_3H_5ON_3$, 生成热为 +168J/g, 密度为 1.34g/cm³, 羟基官能度为 2.0。AZOX 可与 BAMO, AMMO 或四氢呋喃共聚, 得到性能更好的共聚物。

2.4 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环 [AMMO]

AMMO: 化学分子式为 $C_5H_9ON_3$, 生成热为 +99.6J/g, AMMO 可与 BAMO, AZOX 或 THF 共聚, 制造出性能更好的共聚物。

3 硝酸酯基聚醚粘合剂

已经合成的硝酸酯基氧丁环如双 (硝酸酯基甲基) 氧丁环 (BNMO)、硝酸酯基甲基氧丁环 (NMMO)。BNMO 的均聚物是高熔点固体, 不能满足加工要求, 而 NMMO 的均聚物在室温下是液态, 所以制造了 BNMO/NMMO 以及 BNMO/BAMO 的共聚物。它们虽是蜡状固体, 但组成的推进剂配方是可以加工的。它们的热稳定性很好, 冲击感度和摩擦感度都低于一般含能粘合剂。已经用 NMMO 配制成 DL-N190 型推进剂, 结果表明, NMMO 粘合剂能提高推进剂的比冲, 对燃速影响不大, NMMO 与推进剂其它成分相容性好, 可以制成低易损性推进剂, 所以它是性能

较好的粘合剂，应该扩大生产，用最佳配方作大发动机试验^[2]。

4 其他新型含能粘合剂^[2-5]

4.1 聚缩水甘油硝酸酯 [PGN]

PGN 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^[10]，报告中给出了四种新的工艺路线。在第 32 届 ICT 会议上，Cannizzo L F

和他的同事报道了 PGN 研究的最新进展^[11]。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工作。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 AND/Al (59%,13%) 推进剂配方中，和其它含能粘合剂作了性能比较，比较数据见表 1。

表 1 含能粘合剂对 AND/Al 推进剂性能的影响比较

Tab.1 Performance comparison of several energetic binders in AND/Al propellant

粘合剂/增塑剂	NMMO	NMMO/BuNENA	BAMO-AMMO/GAPP	GAP/GAPP	PGN
密度/(g/cm ³)	1.667	1.665	1.659	1.667	1.737
比冲/(N·s/kg)	2.871	2.898	2.902	2.895	2.879
密度比冲/(N·s/m ³)	4.786	4.825	4.814	4.826	5.001
火焰温度/℃	3.034	3.084	3.062	3.086	3.262

从表 1 可以看到，与 GAP 类含能粘合剂推进剂相比较，PGN 推进剂的比冲与之接近（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。

4.2 聚双 (1,3-氧杂丙基) -双 (2,2-二硝酸酯基甲基) -1,3-丙二酸酯 [PBBP]

表 2 一些含能粘合剂性能比较

Tab.2 Performance comparison of several energetic binders

粘合剂	有效氧含量/(%)	比冲/(N·s/kg)
HTPB	0	2107
PEG	36	2205
GAP	16	2421
PBBP	62	2519

美国在报道拦截式导弹推进技术中，曾披露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 2518.6N·s/kg，较 GAP 类推进剂高出约 98.07 N·s/kg，其与 HTPB、PEG、GAP 等粘合剂的性能比较见表 2。

4.3 硝胺取代的聚醚粘合剂

选择硝胺基团作为含能基团链到聚醚粘合剂中，是因为硝胺基团的热稳定性好，利用甲撑基团嵌入重覆链单元中，使醚键和硝胺基团分离或把硝胺基团附着在聚合物侧链上，减少硝胺对醚键的影响，形成稳定的化合物，已经合成和估价了两种化合物，如聚 (乙二醇-4,7-二硝基氮杂癸二酸酯) [DNDE]和聚 (1,2-环氧-4-硝基氮杂戊烷) [PP4]，准备在交联改性双基推进剂中取代聚己二酸乙二醇酯。DNDE 是一种热稳定性好的粘合剂，分解起始温度为 230℃，生成热为-353.2J/g，密度为 1.46g/cm³，它与硝基增塑剂相容，感度小。由 DNDE 和 HMX 制得的推进剂的物理性能和力学性能比聚己二酸乙二醇酯组成的推进剂要好，PP4 生成热为-306.6J/g，密度 1.36g/cm³，起始分

解温度为 23.5℃, 感度小, 与硝基增塑剂相容性好。但 PP4 的官能度小, 它与 HMX 制成的推进剂交联度低, 抗张强度差。

4.4 硝基与氟硝基取代的环醚粘合剂

研究了硝基的氟硝基取代的二元醇和环氧丙烷衍生物生成的聚醚聚合物, 如 3-甲基-3 (2-氟 2,2-二硝基乙氧甲基) 氧丁环 (FOE), 3-氟-3-硝基氧丁环 (FNOX), 3-(2-氟-2,2-二硝基乙氧基) 氧丁环 (FNEO) 及 3,3-二硝基氧丁环 (DNOX) 等。NF₂ 类含能粘合剂有极高的密度比冲潜力。含能环氧丁烷聚合物是一个系列, 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。

4.5 含能热塑性弹性体

近年来, 美国海军低易损性 (LOVA) 计划研究了新的热塑性弹性体和含能热塑性弹性体粘合剂。它们的分子结构是由硬的玻璃段和软的橡胶段组成的嵌段共聚物。已经研究的单体有 PEG (聚乙二醇), BAMO [聚-双 (叠氮基甲基) 氧丁环], BMMO [聚-3 (甲氧基甲基) -3-甲基氧丁环], BEMO [聚双 (乙氧基甲基) 氧丁环] 等, 由它们制成均聚物或共聚物, 如 PEG, BMMO/THF, BAMO/THF (THF 为四氢呋喃), 以形成 AnBmAn 型嵌段共聚物, 推进剂中采用含能热塑性弹性体, 可减少固体氧化剂含量, 同时热塑性弹性体能吸收外界冲击能, 降低推进剂的冲击感度, 而且又适应压伸成型工艺要求, 所以含能热塑性弹性体是一类很有发展前途的粘合剂。

5 结束语

不断研究发展各种新概念、新技术, 合成新型含能粘合剂并投入使用是今后含能粘合剂技术发展的重点。GAP、PGN 等粘合剂将是 21 世纪初高能推进剂、低特征信号推进剂使用的主要品种, 其中 GAP 应用较为普遍, 其能量高、燃烧性能好并具有低易损性, 在美、法、德、日等国

家都已实现工业化生产。PGN、PBBP 具有能量高, NENA 具有低易损性等特性, 但目前还只限于实验室合成。今后应加速 GAP、PGN 等的研制生产, 为保证固体推进剂的研制发展创造必要条件^[3]。

预测到 2010 年, 研制的含能粘合剂密度比冲能达到 5.001MN·s/m³, 无可见凝结尾迹, 对环境的污染和加工危险性均减少 50%, 能实现 GAP/AND、GAP/CL-20、GAP/HNF、PGN 等合成规模的扩大; 到 2020 年其密度比冲能达到 5.198 MN·s/m³, 红外信号、对环境的污染和加工危险性均减少 90%, 能实现 GAP/CL-20、PGN/CL-20、B/NF₂ 等粘合剂的研制与应用。

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] 杜磊, 姜志荣. 国外固体推进剂含能粘合剂的新发展 [J]. 推进技术, 1994, (4).
- [3] 王文俊. 含能材料技术的进展与展望 [J]. 固体火箭技术, 2003, 26(3).
- [4] 王文俊. 新型含能材料及其推进剂的研究进展[J]. 推进技术, 2001, 22(4).
- [5] 沙恒, 杨红梅, 李一苇. 含能材料研究的新进展[J]. 华北工学院学报, 1997, 18(3).
- [6] Daikey W Petal. Synthesis of potential high-energy fuels [R]. AD-A267508, 1993.
- [7] Nakashita G, et al. Energetics of Nitro/Azide propellants [J]. Propellant, Explosive, Pyrotechnics. 1991, 16.
- [8] Frankel M B, et al. Historical development of GAP[R]. AIAA 89-2307.
- [9] Kubota Netal. Burning rate characteristics of GAP propellants [R]. AIAA 88-3251.
- [10] Cannizzo L F, et al. A new low-cost synthesis of PGN [C]. The proceeding of 31st ICT, 2000, 36.
- [11] 王文俊. 国外高能推进剂研究的最新进展 [J]. 火箭推进, 2004, 29(2).

(编辑: 陈红霞)