

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.03.003

# 含有5-氨基四唑的GAP/AN基推进剂的研究\*

郑启龙<sup>①</sup>  刘海涛<sup>②</sup>  殷成忠<sup>②</sup>  肖乐勤<sup>①</sup>  周伟良<sup>①</sup>

①南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

②上海航天化工应用研究所(浙江湖州,313000)

**[摘  要]**  为探索5-氨基四唑(5-AT)对推进剂性能的影响,采用浇铸工艺制备了含5-AT的聚叠氮基缩水甘油醚/硝酸铵(GAP/AN)基推进剂试样,通过最小自由能法计算了其能量性能,通过静态力学拉伸试验测试其力学性能,通过靶线法表征其燃烧性能,并测试了其机械感度。结果表明,5-AT的加入可以显著提高燃气中N<sub>2</sub>的生成量,但当GAP/增塑剂(A3)的含量较大时,理论比冲及爆温均随着5-AT含量的增加逐渐减小;与GAP/AN推进剂相比,添加质量分数为10%的5-AT后,推进剂的燃速压力指数显著降低0.2,9 MPa下燃速提高了15.3%;推进剂断裂伸长率增加,但拉伸强度下降了57.7%,且机械感度升高。

**[关键词]**  5-氨基四唑;GAP/AN推进剂;能量性能;力学性能;燃烧性能

**[分类号]**  TJ55;V512

## Study on GAP/AN Based Propellant Containing 5-Aminotetrazole

ZHENG Qilong<sup>①</sup>, LIU Haitao<sup>②</sup>, YIN Chengzhong<sup>②</sup>, XIAO Leqin<sup>①</sup>, ZHOU Weiliang<sup>①</sup>

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology(Jiangsu Nanjing, 210094)

②Shanghai Aerospace Institute of Applied Chemical Engineering (Zhejiang Huzhou, 313000)

**[ABSTRACT]**  Glycidyl azide/ammonium nitrate (GAP/AN) based propellant containing 5-aminotetrazole(5-AT) was prepared by flow casting technology to investigate the effect of 5-AT on propellants. Energy characteristics of the propellant containing 5-AT were calculated by the least free energy method, mechanical properties were tested by tensile test, burning rates were measured by the method of target lines, and sensitivities were also studied. Results show that, production of N<sub>2</sub> is significantly increased by adding 5-AT, but both of the theoretical specific and combustion temperature decrease with the increase of 5-AT at high content of matrix composition. Compared with GAP/AN based propellant, the burning pressure exponent for propellant significantly decreases by 0.2 when the content of 5-AT is 10%, while burning rate increases by 15.3% at the pressure of 9 MPa. The elongation of the propellant containing 5-AT increases, but the tensile strength decreases by 57.7%. Moreover, GAP/AN based propellant containing 5-AT becomes more sensitive to impact or friction stimulation.

**[KEYWORDS]**  5-aminotetrazole; GAP/AN based propellant; energy characteristic; mechanical property; combustion performance

### 引言

由于现代战争和局部防御对战术导弹技术提出了更高的要求,固体推进剂的低特征信号特性受到越来越多的关注<sup>[1]</sup>。低特征信号推进剂要求其燃气羽流的烟、焰等特征信号较低,使导弹不易被探

测、识别和截击,即所谓的“无烟无焰”<sup>[2]</sup>。5-氨基四唑(5-Aminotetrazole,简称5-AT)作为一种典型的四唑类高氮化合物,具有很高的正生成焓和良好的热力学稳定性,分解产物大多为对环境友好的氮气,作为添加剂加入推进剂时有利于降低其特征信号<sup>[3]</sup>。5-AT用于烟火型气体发生剂<sup>[4-5]</sup>的研究较多,也有作为新的可选组分应用于双基推进剂的相关报

\* 收稿日期:2017-01-12  
基金项目:国家重点基础研究规划(973)项目(613275)  
作者简介:郑启龙(1989-),男,博士,主要从事推进剂相关研究。E-mail:zhenglong2577@163.com  
通信作者:周伟良(1964-),男,博导,研究员,主要从事含能材料的研究。E-mail:wzhou331@163.com

道<sup>[6]</sup>。而将5-AT与洁净型氧化剂如硝酸铵(AN)、二硝酰胺铵(ADN)等配合使用,可以获得新型的低特征信号推进剂。

因此,本研究中,以聚叠氮基缩水甘油醚/硝酸铵(GAP/AN)基推进剂为基础配方,通过理论计算,获得了含5-AT推进剂的等能量性能三角图,采用浇铸工艺,制备了含5-AT的推进剂试样,表征了其力学性能、燃烧性能和机械感度,并与基础配方相比较,探索添加了5-AT对推进剂性能的影响,希望为5-AT在推进剂中的应用提供一定参考。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料及推进剂制备

GAP,分子量3 430,羟值为 33.58 mg/g,航天科技集团第 42 研究所;增塑剂为 2, 2-二硝基丙醇缩甲醛和 2, 2-二硝基丙醇缩乙醛混合物(A3),航天科技集团八院 806 研究所;AN, 60 ~ 80 目,航天科技集团八院 806 研究所;5-AT,150 ~ 200 目,航天科技集团八院 806 研究所。

采用配浆浇铸工艺,制备了 GAP/AN 基推进剂 GAT-0(基础配方)和添加质量分数 10% 5-AT 的推进剂 GAT-10,具体配方如表 1 所示。首先,将各组分按照一定顺序加入立式捏合机中进行捏合,然后,浇铸成方坯,在 50 ℃ 下固化 7 d 成型,得到推进剂样品。

表 1 表 1 两种推进剂配方(质量分数)

| 配方     | (mass fraction) |      |      |      |     | % |
|--------|-----------------|------|------|------|-----|---|
|        | GAP             | A3   | AN   | 5-AT | 其他  |   |
| GAT-0  | 13.4            | 20.1 | 65.0 | 0    | 1.5 |   |
| GAT-10 | 13.4            | 20.1 | 55.0 | 10.0 | 1.5 |   |

### 1.2 仪器及测试条件

1) 力学性能试验。按照 GJB770B—2005 方法 413.1 抗拉强度、断裂强度、伸长率和断裂伸长率单向拉伸法的规定,将固化后方坯切成标准哑铃型样条,在室温(20 ℃)下测试样品的静态力学拉伸性能,拉伸速度为 100 mm/min;按照 QJ 1360—1988

复合固体推进剂硬度的测定方法,测试试样的硬度;按照 QJ A 917—1997 复合固体推进剂及衬层、绝热材料的密度测定方法,测试试样的密度。

2) 燃速测试。根据 GJB770B—2005 方法 706.1,采用靶线法将试样切成 5 mm × 5 mm × 150 mm 的样条,侧面阻燃包覆,凉干后测试,测试压力为 3 ~ 9 MPa。

3) 机械感度试验。撞击感度仪为 HG 乙型 19Z0991,按照 GJB770B—2005 方法 601.2,以特性落高( $H_{50}$ )表征推进剂试样的撞击感度,落锤质量为 10 kg,药品质量为 50 mg;摩擦感度仪为 BM-B 型 20Z126,按照 GJB772A—1997 方法 602.1,以爆炸百分率( $P$ )表征推进剂试样的摩擦感度,落锤质量为 1.5 kg,药品质量为 30 mg,压力为 4.9 MPa,摆角为 96°。

## 2 结果分析

### 2.1 5-AT 的理化性能和能量特性

5-AT 为白色颗粒状或片状晶体,1892 年由 Thiele 首次合成<sup>[7]</sup>,结构式如图 1 所示。5-AT 是一种五元氮杂环化合物,分子式为  $\text{CH}_3\text{N}_5$ ,含氮量很高(质量分数 82.4%),由于分子中含有多个高能 N—N 键、C—N 键和更大的环张力,因而标准摩尔生成焓很高(208.7 kJ/mol),氧平衡为 -65.83%,熔点为 202.4 ℃。作为一种性能优良的富氮含能材料,用作单质炸药的爆轰参数<sup>[8]</sup>及用作单元推进剂时的能量性能的理论计算值如表 2 所示。

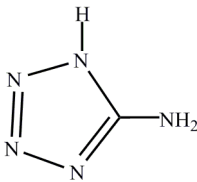


图 1 5-AT 分子结构式

Fig. 1 Molecular structural formula of 5-AT

通过表 2 可以看出,5-AT 作为单质炸药时表现出优良的爆轰性能,其理论爆速和爆压与 RDX 接近;用作单元推进剂时,5-AT 的理论比冲较低,但燃温也相对较低。此外,5-AT 的产气量很大,由于不

表 2 5-AT 的能量特性

Tab. 2 Energy performance of 5-AT

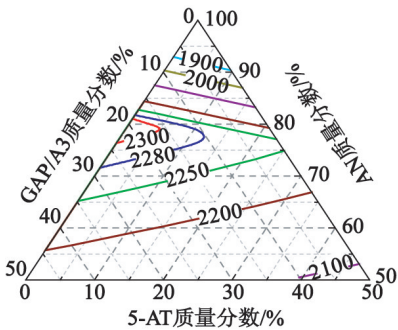
| 项目  | 单质炸药                                  |        | 单元推进剂   |       |   |   |
|-----|---------------------------------------|--------|---|-------|---|---|
|     | 爆速/( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | 爆压/GPa | 比冲/( $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 燃温/K  | 特征速度/( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | 产气量/( $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |
| 计算值 | 8 900                                 | 35.7   | 1 961.6   | 1 729 | 1 248.8                                 | 2 954                                   |

含氧元素,其气体产物主要为低分子量的  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$ ,当然,也会生成一定量的碳颗粒。

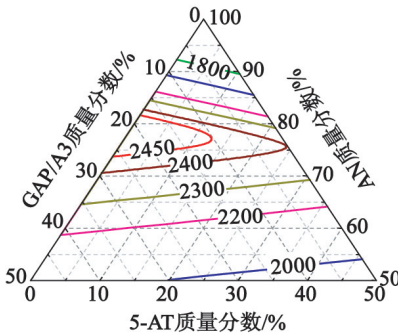
2.2 含 5-AT 的 GAP/AN 基推进剂的相关性能

2.2.1 能量性能分析

为研究 5-AT 对 GAP/AN 基推进剂能量特性的影响,以 GAP/A3(增塑比为 1.5)作为黏结剂体系,根据相关热化学数据,采用最小自由能法对该推进剂的能量性能进行了理论计算。通过改变 5-AT、AN 和 GAP/A3 的质量分数,计算了各个配方在燃烧室工作压力为 7.0 MPa 时的能量性能参数,绘制了推进剂的等比冲( $I_{sp}$ )和等燃温( $T_c$ )三角图,如图 2 所示。



(a) 等比冲  $I_{sp}/(\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$



(b) 等燃温  $T_c/\text{K}$

图 2 含 5-AT 的 GAP/AN 推进剂等性能三角图

Fig. 2 Iso-property trigonal figures of GAP/AN based propellants containing 5-AT

由图 2(a)可知,高比冲配方( $I_{sp}$ 不低于  $2\,280\text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ )主要集中于 5-AT 为  $0 \sim 12\%$  的范围内,因而,从能量的角度考虑,5-AT 在该体系中的添加量不宜过多。基体组分 GAP/A3 含量较低时(质量分数约  $<20\%$ ),保持基体组分不变,此时推进剂比冲随着 5-AT 含量的增加先增大后减小;基体组分 GAP/A3 含量较高时,保持其含量不变,推进剂比冲随着 5-AT 含量的增加逐渐减小。这是因为,5-AT 虽生成焓高,但自身氧平衡很低,当基体组分含量较低时,体系中 AN 含量相对较高,少量 5-AT 的加入

可以发挥其高生成焓的优势来提高推进剂能量,但 5-AT 添加量或基体组分含量进一步增加则会显著降低体系氧平衡,从而使推进剂比冲下降。图 2(b)中,添加了 5-AT 的推进剂燃温分布与比冲类似,但等燃温曲线与等 AN 含量线走势更为接近,因为燃温对体系氧平衡更为敏感,受 AN 含量的影响最大,因此,当 AN 含量一定时,可以通过改变 5-AT 与基体组分的含量来调节推进剂燃烧、特征信号等性能,而燃温不会受到较大的影响。

此外,由于分子组成中氮元素含量很高,5-AT 的加入必然会改变推进剂的燃气组成。以 GAP/A3 质量分数 30% 时为例,不同 5-AT 添加量下推进剂燃气中  $\text{N}_2$  生成量如图 3 所示。

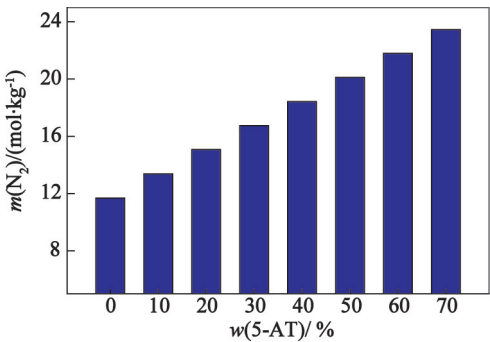


图 3 不同 5-AT 质量分数下燃气中  $\text{N}_2$  的生成量 [ $w(\text{GAP}/\text{A3}) = 30\%$ ]

Fig. 3 Productions of  $\text{N}_2$  at different contents of 5-AT when  $w(\text{GAP}/\text{A3}) = 30\%$

图 3 中可以看出,5-AT 可以显著提高燃气中  $\text{N}_2$  的生成量,当 5-AT 质量分数为 10% 时, $\text{N}_2$  的生成量为  $13.38\text{ mol}/\text{kg}$ ,较之未添加 5-AT 的配方提高了  $14.5\%$ 。众所周知,燃气中  $\text{N}_2$  对环境十分友好,不发生二次燃烧,而且不会像三原子( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ )产物一样产生强红外信号<sup>[9]</sup>, $\text{N}_2$  生成量的增加有利于降低推进剂的特征信号。不过需要说明的是,5-AT 含量过高时,氧平衡会大幅降低,燃气中会产生固体碳颗粒,这对降低推进剂特征信号不利,因此,需要控制 5-AT 添加量在合理范围内。

本研究中,由于原材料 AN 存在较为明显的吸湿性,且 5-AT 颗粒形貌规整性较差,填料量较大时可能存在工艺性能及安全性问题,因而综合推进剂能量性能、工艺可行性和安全性等方面考虑,设计基础配方 GAT-0 中 AN 质量分数为 65%,此时,其理论比冲为  $2\,249\text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ ,燃温为  $2\,307\text{ K}$ ;设计 GAT-10 配方中 AN 质量分数为 55%,5-AT 质量分数为 10%,理论比冲为  $2\,179\text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ ,燃温为  $2\,110\text{ K}$ 。

2.2.2 力学性能分析

为探索添加 5-AT 后 GAP/AN 基推进剂的力学性能,采用万能材料试验机测试了 GAT-10 和 GAT-0 的拉伸强度、断裂伸长率和最大伸长率,结果如表 3 所示。表 3 中还列出了二者的密度和硬度的实测值。

表 3 推进剂的力学性能

| Tab. 3 Mechanical properties of propellants |              |                 |                 |                              |    |
|---|--------------|-----------------|-----------------|------------------------------|----|
| 配方  | 拉伸强度/<br>MPa | 最大伸<br>长率/<br>% | 断裂伸<br>长率/<br>% | 密度/<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | 硬度 |
| GAT-0                                       | 1.24         | 40.6            | 47.6            | 1.547                        | 57 |
| GAT-10                                      | 0.53         | 56.1            | 69.1            | 1.535                        | 35 |

由表 3 可知,与基础配方 GAT-0 相比, GAT-10 的最大伸长率和断裂伸长率增加,但拉伸强度显著下降,降低了 57.7%,推进剂硬度也降低了 22。

推进剂拉伸强度的下降可能是黏结剂三维网络结构不完整造成的,因为 5-AT 分子中含有活性较强的一NH<sub>2</sub>,可能会参与黏结剂体系固化反应,消耗部分固化剂,造成黏结剂固化不完全,从而导致力学强度的下降。因此,再次制备 GAT-10 时,在原固化剂用量基础上,另外补加了质量分数 5% 的固化剂,测得此时推进剂的拉伸强度为 0.59 MPa,最大伸长率和断裂伸长率分别为 50.2% 和 61.6%,硬度为 38,可以看出,补加固化剂可以部分提高推进剂强度和硬度,这在一定程度上印证了上述推测。

此外,推进剂 GAT-10 实测密度略低,一方面是因为 5-AT 的密度(1.71 g/cm<sup>3</sup>) 低于 AN(1.72 g/cm<sup>3</sup>),另一方面可能是因为 5-AT 颗粒形貌不佳,且无粒度级配,在推进剂中堆积密度较低。

2.2.3 燃烧性能分析

采用靶线法测试了 GAT-0 和 GAT-10 在 3~9 MPa 下的燃速,以燃速对燃烧时的压力在对数坐标系下作曲线,燃速方程

$$u = u_0 \times p^n.$$
 (1)

式中: $u$  为燃速,mm/s; $u_0$  为燃速系数,mm/(s·MPa <sup>$n$</sup> ); $p$  为燃烧压力,MPa; $n$  为燃速压力指数。

根据燃速方程进行拟合,可以得到各自的燃速压力指数  $n$ ,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,GAT-0 燃速较低,在 9 MPa 下燃速也仅为 3.66 mm/s,但燃速压力指数很高,达到了 0.85,显然无法满足发动机稳定工作的可靠性需求。引入 5-AT 后,推进剂不同压力下的燃速均得到提高,GAT-10 在 9 MPa 下燃速为 4.22 mm/s,提高了 15.3%。5-AT 燃烧过程的主导反应发生于固相

状态,受外界压力影响较小<sup>[10]</sup>,因而可以显著降低 GAP/AN 推进剂的燃速压力指数,GAT-10 的燃速压力指数为 0.65,比 GAT-0 降低了 0.20。

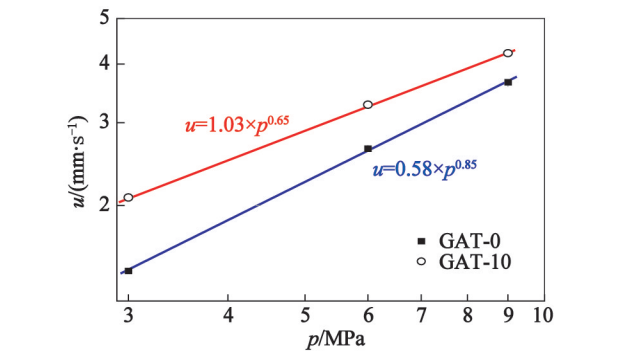


图 4 两种推进剂的  $u$ - $p$  曲线  
Fig. 4  $u$ - $p$  curves of two kinds of propellants

2.2.4 机械感度分析

添加 5-AT 后,需要对推进剂安全性进行评估,表 4 即为 GAT-0 和 GAT-10 的机械感度测试结果。由表 4 可知,5-AT 的加入使 GAP/AN 推进剂机械感度升高,特性落高  $H_{50}$  降低了 28.1%,摩擦爆炸概率  $P$  增加了 11.1%,推测其自身感度高和颗粒形貌不佳是导致推进剂易损性变差的原因。

表 4 推进剂的机械感度

| Tab. 4 Mechanical sensitivity of propellants |                   |          |
|--|-------------------|----------|
| 配方   | 特性落高 $H_{50}$ /cm | 爆炸概率 $P$ |
| GAT-0  | 45.5              | 0.36     |
| GAT-10                                       | 32.7              | 0.40     |

3 结论

1)通过能量计算,添加 5-AT 以后,GAP/AN 推进剂的理论比冲大于 2 280 N·s/kg 的配方主要集中于 5-AT 的质量分数为 0~12% 的范围内,当基体组分含量大于 20% 时,比冲及爆温均随着 5-AT 含量的增加逐渐减小;5-AT 的加入可以显著提高燃气中 N<sub>2</sub> 生成量,有利于环保和降低推进剂的特征信号。

2)与 GAP/AN 推进剂相比,添加质量分数 10% 的 5-AT 后推进剂的燃速压力指数由 0.85 显著降低至 0.65,燃速增加,在 9 MPa 下燃速为 4.22 mm/s,提高了 15.3%;其最大伸长率和断裂伸长率增加,但拉伸强度显著下降,降低了 57.7%,密度和硬度也有所下降。此外,5-AT 的加入使 GAP/AN 推进剂机械感度升高。



## 参 考 文 献

- [1] 李上文,赵凤起,徐司雨. 低特征信号固体推进剂技术[M]. 北京:国防工业出版社,2013.  
LI S W, ZHAO F Q, XU S Y. Low signature solid rocket propellant technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2013.
- [2] EVANS G. Minimum smoke solid propellant rocket motors[C]//8th Joint Propulsion Specialist Conference. New Orleans, LA, USA. [http://dx. doi. org/10. 2514/6. 1972-1192](http://dx.doi.org/10.2514/6.1972-1192).
- [3] 胡免,杨红伟,程广斌,等. 新法合成 5-氨基四唑[J]. 含能材料,2011,19(3):269-271.  
HU H, YANG H W, CHENG G B, et al. New synthetic route of 5-aminotetrazole[J]. Chinese Journal of Energetic Material, 2011, 19(3): 269-271.
- [4] Ramaswamy C P, Grzelczyk C. Gasgenerating composition:US 661261[P]. 2000.
- [5] 葛亚庆,许田田,杨君龙,等. 5-氨基四唑/氧化铜气体发生剂燃烧性质的研究[J]. 爆破器材,2014,43(6):35-38,42.  
GE Y Q, XU T T, YANG J L, et al. Study on combustion performance of 5-aminotetrazole/copper oxide gas-generating agent [J]. Explosive Materials, 2014, 43(6):35-38,42.
- [6] NEIDERT J B, SCHEFFEE R S, BOWMAN G T, et al. Double base propellant containing 5-aminotetrazole: US 6228192[P]. 1999-04-20.
- [7] 张苏杭,韩琳,王新德. 5-氨基四唑及其衍生物的合成和应用综述[J]. 洛阳师范学院学报,2006,25(5):74-78.  
ZHANG S H, HAN L, WANG X D. Review of synthesis and application of 5-aminotetrazole and 5-ATZ derivatives [J]. Journal of Luoyang Normal University, 2006, 25(5): 74-78.
- [8] 李芳,杜志明. 氨基四唑含能化合物研究进展[J]. 化工进展,2011,30(11):2481-2485.  
LI F, DU Z M. Progress in energetic aminotetrazole compounds[J]. Chemical Industry and Engineering Progress. 2011,30(11): 2481-2485.
- [9] 鲁国林. 低特征信号复合固体推进剂研究概述[C]//中国宇航学会固体火箭推进专业委员会. 中国宇航学会固体火箭推进第 22 届年会论文集(推进剂分册). 成都,2005:199-205.
- [10] CHAVEZ D E, HISKEY M A, HUYNH M H, et al. The combustion properties of novel high-nitrogen energetic materials [J]. Journal of Pyrotechnics, 2006(23):70-80.