

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.05.003

# 含 ADN 或 TKX-50 的叠氮高能固体推进剂 能量特性分析\*

范士锋<sup>①</sup>  李雅津<sup>②</sup>  李军强<sup>②</sup>  谢五喜<sup>②</sup>  杨洪涛<sup>②</sup>  
①海军装备部(陕西西安,710065)  
②西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘  要]  利用最小自由能法研究了叠氮类[如聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、3,3'-双叠氮甲基氧丁烷-四氢呋喃共聚醚(PBT)、聚3-甲基-3-叠氮甲基环氧丁烷(PAMMO)]高能固体推进剂的能量特性参数,重点研究了二硝酰胺铵(ADN)和5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)在不同固体填料配比下对推进剂能量特性的影响规律。结果表明:在高固含量的叠氮推进剂中,用 ADN 取代高氯酸铵(AP),由于燃烧产物平均相对分子量降低,推进剂比冲提高;叠氮类推进剂能量由大到小为 GAP、PBT、PAMMO;TKX-50 用于叠氮类高能固体推进剂中,由于体系内的负氧平衡问题,TKX-50 与奥克托今(HMX)、AP 或 ADN 间存在能量的最优配比。用 TKX-50 完全取代 HMX 时,ADN/TKX-50/Al 推进剂的理论比冲为 2 790.6 N·s/kg,比 ADN/HMX/Al 推进剂的理论比冲增加了 30.7 N·s/kg。  
[关键词]  叠氮含能黏合剂;高能推进剂;能量特性;高能量密度化合物  
[分类号]  TQ560.7;V512

## Analysis of Energy Characteristics of Azide-based Solid Propellants Containing ADN or TKX-50

FAN Shifeng<sup>①</sup>, LI Yajin<sup>②</sup>, LI Junqiang<sup>②</sup>, XIE Wuxi<sup>②</sup>, YANG Hongtao<sup>②</sup>  
①Naval Equipment Department (Shaanxi Xi'an, 710065)  
②Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT]  The minimum free energy method was used to study the effects of ammonium dinitramide (ADN) and dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50), when serve as solid fillers, on energy characteristics of glycidyl azide polymer (GAP), 3,3-bis(azidomethyl) oxybutylene-tetrahydrofuran (PBT), or 3-azidomethyl-3- methyloxetane homopolymer (PAMMO) based propellants. Calculated results indicate that the specific impulses are evidently enhanced due to the decreasing in average relative molecular mass of combustion products, in the case of the substitution of ADN for ammonium perchlorate (AP) in high solid content propellant. Energy characteristics order of azide-based propellants is GAP > PBT > PAMMO. Theoretical specific impulse for azide-based propellants containing TKX-50 present an optimal value of energy due to the negative oxygen balance in the formula. The impulse of ADN/TKX-50/Al formula propellant is 2 790.6 N·s/kg, 30.7 N·s/kg greater than that of the ADN/HMX/Al formula propellant.  
[KEYWORDS]  azide-based energetic binder; high energy propellant; energy characteristics; high energy density compound (HEDM)

引言

现代武器和航天运载领域的发展对固体推进剂提出了越来越高的要求,高能、钝感、低特征信号、无

污染或少污染等良好的综合性能是未来固体推进剂的发展方向。在推进剂中使用能量水平和释能效率更高的新型含能材料(如含能黏合剂、含能氧化剂、新型燃料添加剂等)迫在眉睫。其中,以含能黏合剂代替惰性黏合剂,是提高固体推进剂能量性能的

\* 收稿日期:2019-03-31  
第一作者:范士锋(1978 - ),男,高级工程师,主要从事海军装备质量与技术管理研究。E-mail:369287541@qq.com  
通信作者:李雅津(1987 - ),女,助理研究员,主要从事高能固体推进剂性能的研究。E-mail:liyajin0813@163.com

有效途径之一。基本研究思路是在高分子链上引入硝基(—NO<sub>2</sub>)、叠氮基(—N<sub>3</sub>)、硝酸酯基(—ONO<sub>2</sub>)、二氟胺基(—NF<sub>2</sub>)等含能基团,推进剂在燃烧时可改善氧化剂和金属燃料燃烧环境,并释放更多的能量<sup>[1-2]</sup>。目前,研究的含能黏合剂主要为叠氮类含能黏合剂,分子结构如图 1 所示。该类黏合剂具有较高的正生成焓,密度大,成气性好,热分解先于主链且独立进行,将其应用于推进剂中,不但能增加能量,还能加速推进剂分解,降低爆温,减少对身管武器的烧蚀<sup>[3]</sup>。此外,叠氮类黏合剂分解时不需要消耗氧气,分解产物分子量低,与贫氧的黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)组合时可以得到良好的燃烧性能,与硝酸酯类增塑剂也有很好的相容性<sup>[4]</sup>。

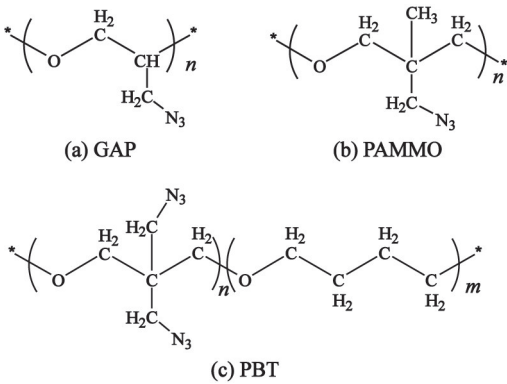


图 1 含能黏合剂分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of energetic binder

复合固体推进剂中通用的氧化剂为高氯酸铵(AP),其有效氧含量高,能够满足与金属燃料和黏合剂反应对氧的需求;但其生成焓较低,且燃烧产物中有大量高分子量的 HCl 气体,降低了推进剂的能量性能,还对环境造成了污染<sup>[5]</sup>。为此,科研工作者开发出一种新型高能氧化剂——二硝酰胺铵(ADN)。ADN 具有高能、无氯、溶解度高等优良特性,故其在高能钝感且低特征信号推进剂、凝胶推进剂及液体单组元推进剂等新型推进剂中都有良好应用前景<sup>[6-8]</sup>。目前,俄罗斯、美国、加拿大、德国和挪威等国均致力于含 ADN 高能钝感、低特征信号固体推进剂的研究。

另外,5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵(TKX-50)是一种新型的笼形高能不敏感含能材料,其密度为 1.879 g/cm<sup>3</sup>,热分解温度为 249.1 ℃,热稳定性优于 RDX,真空安定性较好,特性落高为 100 cm,撞击和摩擦爆炸概率分别为 16% 和 24%。且其在水中的溶解度仅为 0.27 g,将其在空气中放置一个月,未见明显的吸湿现象<sup>[9-12]</sup>。

设计了以叠氮类聚合物 GAP、PBT 和 PAMMO 为黏合剂,丁基硝氧乙基硝酸胺(Bu-NENA)为增塑剂,铝粉、AP、HMX、ADN 和 TKX-50 为固体填料的高能固体推进剂配方。研究了叠氮黏合剂种类、ADN 和 TKX-50 含量对高能固体推进剂能量性能的影响,对比分析了 ADN、TKX-50 对高能推进剂配方能量性能的影响规律,为新型含能材料未来在固体推进剂中的应用提供理论基础。

1 配方组成

高能固体推进剂配方组成:含能黏合剂为 GAP、PBT、PAMMO;增塑剂为 Bu-NENA;固体填料为 AP、HMX、Al、ADN、TKX-50。各组分的物理性能参数如表 1 所示。

采用 White 最小自由能法,运用美国 NASA-CEA 热力计算程序得到高能固体推进剂的理论比冲  $I_{sp}$ 、特征速度  $C$ 、燃烧室温度  $T_c$ 、燃气平均分子量  $\overline{M}$  及氧平衡(OB) $\theta$ 。给定初始条件为:燃烧室压强为 6.68 MPa,环境压强为  $1.013 \times 10^5$  Pa,喷管面积膨胀比为最佳,即膨胀到喷管出口燃气压强与环境压强相等,喷管出口扩张半角  $\alpha$  为 0°,喷管排出物组成达到平衡状态。

2 结果与分析

2.1 ADN 基叠氮高能固体推进剂

为使推进剂具有较高的密度、较好的力学性能以及良好的工艺性能,含能黏合剂组分质量分数固定为 8%,增塑剂 Bu-NENA 质量分数为 12%。在不

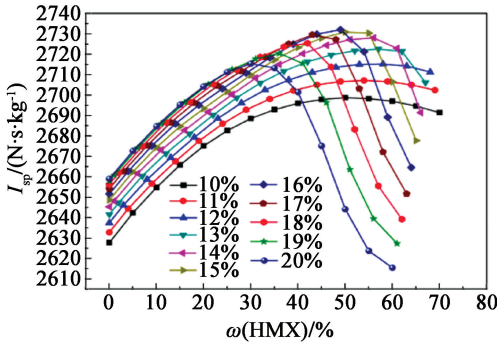
表 1 推进剂各组分的物理性能参数

Tab. 1 Physical properties of propellant component									
参数	GAP	PBT	PAMMO	TKX-50	Bu-NENA	AP	HMX	Al	ADN
分子量 $M_n$	~3 000	~5 500	~3 860	236. 2	207. 2	117. 5	296. 0	27. 0	124. 0
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1. 30 <sup>[13]</sup>	1. 27 <sup>[13]</sup>	1. 06 <sup>[13]</sup>	1. 88 <sup>[14]</sup>	1. 22 <sup>[15]</sup>	1. 95 <sup>[16]</sup>	1. 91 <sup>[14]</sup>	2. 70 <sup>[16]</sup>	1. 82 <sup>[17]</sup>
$\Delta H_f/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	141. 0 <sup>[13]</sup>	153. 7 <sup>[13]</sup>	58. 4 <sup>[13]</sup>	446. 6 <sup>[14]</sup>	459. 4 <sup>[15]</sup>	-296. 0 <sup>[16]</sup>	75. 0 <sup>[14]</sup>	1 658. 0 <sup>[16]</sup> *	-133. 0 <sup>[17]</sup>

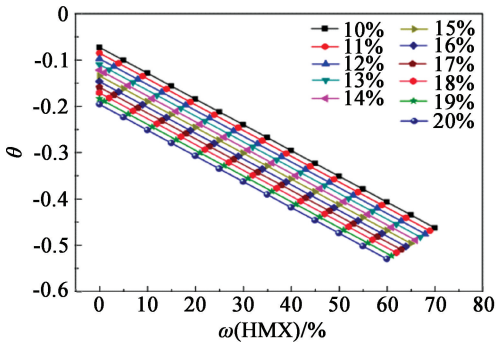
注: \* 该数值表示 Al 的燃烧热。

同 ADN 含量下,分别考察叠氮类黏合剂 GAP、PBT、PAMMO 推进剂的能量性能变化规律。

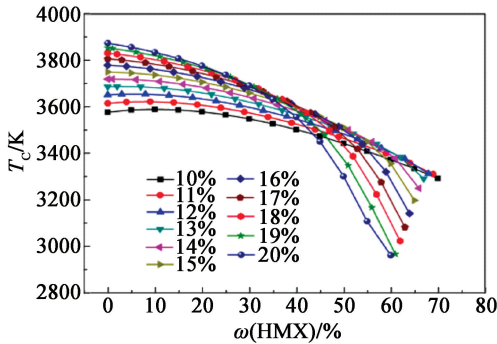
首先,考察了固体推进剂中无 ADN 时,GAP/Bu-NENA/AP/Al/HMX 推进剂在不同 Al 质量分数下,HMX 与 AP 的质量比对推进剂能量性能的影响规律,如图 2 所示。



(a) 理论比冲



(b) 氧平衡



(c) 燃烧室温度

图 2 不同 Al 含量下,HMX 质量分数对推进剂能量特性的影响

Fig. 2 Effect of HMX mass fraction on energy performance under different Al content

由图 2 可知,推进剂体系 Al 含量一定时,随着 HMX 含量的增加,推进剂的  $I_{sp}$  出现先增加后降低的趋势,体系的 OB 逐渐降低。其中,Al 的 OB 为  $-89.00\%$ ,HMX 的 OB 为  $-21.61\%$ ,AP 的 OB 为  $34.04\%$ ,当 Al 含量较高时,随着 HMX 含量的增加,

体系的 OB 会迅速下降至较低的水平,导致体系不能充分燃烧,故 Al 含量增加时,推进剂  $I_{sp}$  达到最大时,HMX 含量降低。Al 质量分数为  $14\% \sim 16\%$ 、HMX 质量分数为  $40\% \sim 55\%$  时, $I_{sp}$  最大。由表 1 可知,HMX 的生成焓高于 AP,但 HMX 的 OB ( $-21.61\%$ ) 低于 AP ( $+34.04\%$ ),随着 HMX 含量的增加,整个体系的 OB 下降,导致体系燃烧室温度下降。在较高的 HMX 含量下,随着 Al 含量的增加,推进剂的 OB 越来越低,体系不能完全燃烧,故其  $I_{sp}$  随着 Al 含量的增加呈现先增大后减小的趋势。

固定 Al 质量分数为  $16\%$ ,HMX 质量分数为  $39\%$ ,AP 质量分数为  $25\%$ ,此时,GAP 高能推进剂的  $I_{sp}$  为  $2\,724.9\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。用 ADN 部分或全部取代 AP,推进剂的能量性能变化如表 2 所示。

推进剂的  $I_{sp}$  与  $T_c$  正相关、与  $\bar{M}$  负相关, $T_c$  的增加和  $\bar{M}$  的减小都会使推进剂体系的  $I_{sp}$  上升,特征速度  $C$  增加<sup>[18]</sup>。ADN 的 OB ( $+26.00\%$ ) 比 AP 的 ( $+34.04\%$ ) 要略低,随着 ADN 含量的增加,整个体系内 OB 下降,导致  $T_c$  从  $3613.76\text{ K}$  下降到  $3590.93\text{ K}$ ,但下降幅度不大;同时,ADN 分子  $[\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2]$  中不含大分子量的氯元素,燃烧产物平均分子量降低,两个因素作用的结果使高能推进剂体系随着 ADN 含量的增加, $I_{sp}$  上升。

PBT 是 3,3-双叠氮甲基丁氢环(BAMO)与四氢呋喃(THF)的无规共聚醚,BAMO 的每个单体中有两个  $-\text{N}_3$  基团,是目前能量最高的合成叠氮单体,而 THF 链段改善了主链柔顺性,可有效改善推进剂的低温热力学性能,并实现燃速可控。但 PBT 的含氮质量分数 ( $35\%$ ) 比 GAP ( $42\%$ ) 低,同样以 PBT 为黏合剂的高能推进剂配方,固定固体质量分数为  $80\%$ ,增速比为  $1.5$ 。Al 质量分数为  $16\%$ 、HMX 质量分数为  $39\%$ 、AP 质量分数为  $25\%$  时,PBT 高能固体推进剂的  $I_{sp}$  为  $2\,724.2\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ,与 GAP 推进剂相当。用 ADN 部分或全部取代 AP,PBT/Bu/NENA/AP/Al/HMX 推进剂的能量性能变化见表 3。PBT 的生成焓高、燃烧反应的放热量大,且燃烧产物均为  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$  等低分子量气体。但在相同配方情况下,PBT 基推进剂的  $T_c$  比 GAP 基推进剂的要低,导致 PBT 基推进剂的  $I_{sp}$  低。

PAMMO 的含氮质量分数为  $33\%$ ,与 PBT 相当。PAMMO/Bu-NENA/AP/Al/HMX 推进剂在 Al 质量分数为  $16\%$ 、HMX 质量分数为  $39\%$ 、AP 质量分数为  $25\%$  时,PAMMO 高能固体推进剂的  $I_{sp}$  为  $2\,722.7\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 。用 ADN 部分或全部取代 AP,表 4 为推进剂的能量性能变化。

表 2 含 ADN 的 GAP 基高能固体推进剂能量性能

Tab. 2 Energy performance of GAP-based solid propellant containing ADN

配方	$w(\text{AP})/\%$	$w(\text{ADN})/\%$	$I_{\text{sp}}/(\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1})$	$C/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$T_{\text{c}}/\text{K}$	$\overline{M}$	$\theta$
1 <sup>#</sup>	25	0	2 724.9	1 670.2	3 613.76	24.95	-0.363 5
2 <sup>#</sup>	20	5	2 731.8	1 675.3	3 608.81	24.75	-0.367 6
3 <sup>#</sup>	15	10	2 738.7	1 680.3	3 604.02	24.56	-0.371 7
4 <sup>#</sup>	10	15	2 745.5	1 685.4	3 599.42	24.37	-0.375 9
5 <sup>#</sup>	5	20	2 752.1	1 690.4	3 595.04	24.18	-0.380 0
6 <sup>#</sup>	0	25	2 758.8	1 695.6	3 590.93	24.00	-0.384 1

表 3 含 ADN 的 PBT 基高能固体推进剂能量性能

Tab. 3 Energy performance of PBT-based solid propellant containing ADN

配方	$w(\text{AP})/\%$	$w(\text{ADN})/\%$	$I_{\text{sp}}/(\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1})$	$C/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$T_{\text{c}}/\text{K}$	$\overline{M}$	$\theta$
7 <sup>#</sup>	25	0	2 724.2	1 670.7	3 505.3	24.20	-0.409 3
8 <sup>#</sup>	20	5	2 730.5	1 675.5	3 499.5	24.01	-0.413 4
9 <sup>#</sup>	15	10	2 736.8	1 680.3	3 493.8	23.83	-0.417 5
10 <sup>#</sup>	10	15	2 743.0	1 685.4	3 488.3	23.65	-0.421 6
11 <sup>#</sup>	5	20	2 749.3	1 690.4	3 482.9	23.47	-0.425 8
12 <sup>#</sup>	0	25	2 755.5	1 695.6	3 477.3	23.29	-0.429 9

表 4 含 ADN 的 PAMMO 基高能固体推进剂能量性能

Tab. 4 Energy performance of PAMMO-based solid propellant containing ADN

配方	$w(\text{AP})/\%$	$w(\text{ADN})/\%$	$I_{\text{sp}}/(\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1})$	$C/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$T_{\text{c}}/\text{K}$	$\overline{M}$	$\theta$
13 <sup>#</sup>	25	0	2 722.7	1 670.0	3 520.2	24.31	-0.402 5
14 <sup>#</sup>	20	5	2 729.1	1 674.8	3 514.6	24.12	-0.406 6
15 <sup>#</sup>	15	10	2 735.5	1 679.6	3 509.3	23.93	-0.410 7
16 <sup>#</sup>	10	15	2 741.7	1 684.5	3 504.2	23.75	-0.414 9
17 <sup>#</sup>	5	20	2 748.0	1 689.5	3 499.2	23.57	-0.419 0
18 <sup>#</sup>	0	25	2 754.2	1 694.5	3 494.4	23.39	-0.423 1

2.2 TKX-50 基叠氮高能固体推进剂

TKX-50 的标准生成焓和含氢质量分数分别为 446.6 kJ/mol 和 3.39%, 远高于 HMX。但 TKX-50 氧含量低, 与 HMX、CL-20、AP 等高能添加剂相比 OB 最小, 若要在高能固体推进剂中使用 TKX-50, 面临的的就是推进剂的负氧平衡问题, 有效氧含量的降低会影响 Al 的正常氧化反应。为得到高能量的推进剂配方, 充分发挥 TKX-50 的能量优势, 需综合考虑各高能添加剂的配比。

图3给出了不同AP质量分数时, TKX-50 逐渐取代HMX对推进剂体系 $I_{\text{sp}}$ 的影响。TKX-50 的生成焓远高于HMX, 因此随着TKX-50用量的增加, 推进剂 $I_{\text{sp}}$ 增加; 但AP质量分数在低于22%后, 随着TKX-50含量的增加, 体系的负氧平衡严重, 会出现

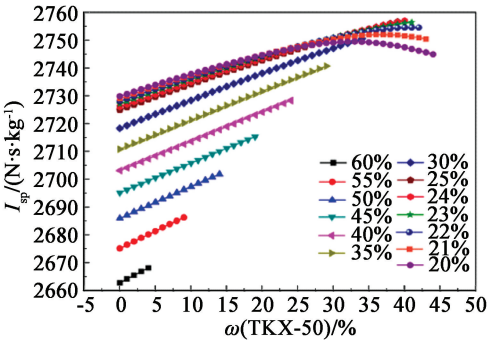


图3 不同 AP 质量分数时, TKX-50 对 GAP 推进剂  $I_{\text{sp}}$  的影响

Fig. 3 Effect of TKX-50 on theoretical specific of GAP-based propellant under different AP mass fraction



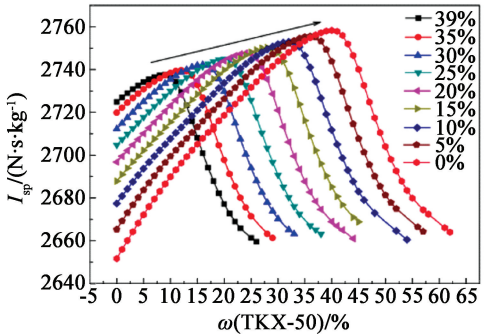
推进剂标准  $I_{sp}$  降低的现象。显然,TKX-50 与 HMX、AP 之间存在能量的最优值。

图4给出了氧化剂分别为AP、ADN时,GAP基高能推进剂的  $I_{sp}$  随TKX-50质量分数增加的变化规律。由计算结果知,HMX用量一定时,TKX-50逐步取代 AP,推进剂的  $I_{sp}$  先大幅度增加后又降低。虽然TKX-50的生成焓(446.6 kJ/mol)比AP(−296.0 kJ/mol)、HMX(75.0 kJ/mol)的要高很多,但TKX-50的 OB (−27.10%) 要比 AP (34.04%) 和 HMX

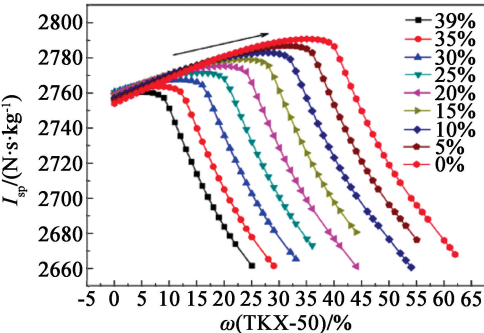
(−21.61%) 的都低,体系中 TKX-50 质量分数增加,体系的 OB 降低,不完全燃烧现象严重,导致  $T_c$  下降;同时,TKX-50 分子中氮含量高,氧元素摩尔质量大,使得其燃烧产物物质的量小,推进剂体系的燃烧产物  $\overline{M}$  小(如表 5), $T_c$  的下降和  $\overline{M}$  的减小共同作用导致推进剂的  $I_{sp}$  变化出现拐点。HMX 质量分数为 0、AP 质量分数为 24%、TKX-50 质量分数为 40% 时,推进剂体系  $I_{sp}$  达到最大,为 2 758.3 N · s/kg,但从推进剂的低特征信号考虑(AP 质量分数不大于 15%<sup>[19]</sup>),该配方体系下 AP 含量过高。表 5 中,固定 Al 质量分数为 16%,HMX 质量分数为 35%,AP 质量分数为 15%时,TKX-50 质量分数为 14%,此时推进剂的标准  $I_{sp}$  为 2 737.3 N · s/kg。

为保证推进剂的能量最大化和低特征信号,考察了 ADN 单元推进剂中 TKX-50 的加入对高能推进剂能量性能的影响,如图 4(b) 和表 6。表 6 中,Al 和 HMX 的质量分数分别为 16% 和 35%。由计算结果可知,随 TKX-50 含量增加,推进剂体系  $T_c$ 、燃烧产物  $\overline{M}$  均下降,体系中 TKX-50 增加到一定量时, $T_c$  降低对比冲造成的负效应高于燃烧产物  $\overline{M}$  下降对比冲造成的正效应,使体系的  $I_{sp}$  开始下降。

同时,由于 AP 的燃气中含有 HCl 和 Cl<sub>2</sub>,使得燃气平均相对分子量大大增加,加上 AP 相对高的负生成焓,使得 AP 单元高能推进剂  $I_{sp}$  明显低于 ADN 推进剂体系。在相同配方体系下(如质量分数:Al 为 16%、HMX 为 0、TKX-50 为 35%),ADN 单元推进剂的  $I_{sp}$  为 2 790.6 N · s/kg,AP 单元推进剂的  $I_{sp}$  为 2 753.4 N · s/kg, $I_{sp}$  提高了 37.2 N · s/kg,近 4 s。此外,若以 ADN 完全取代 AP 和 HMX 后,ADN 与 TKX-50 间也存在最优比例,如图 4(b) 中 HMX 质量分数为 0 的曲线。ADN/HMX/Al 配方(质量分数:ADN 为 29%、HMX 为 35%、Al 为 16%)的  $I_{sp}$  为 2 759.9 N · s/kg,ADN/TKX-50/Al 配方(质量



(a) GAP/HMX/AP/TKX-50



(b) GAP/HMX/ADN/TKX-50

图 4 不同 HMX 含量下,TKX-50 质量分数对 GAP/AP、GAP/ADN 推进剂能量性能的影响  
Fig. 4 Effect of TKX-50 mass fraction on energetic performance of GAP/AP propellant and GAP/ADN propellant under different HMX content

表 5 含 TKX-50 的 GAP/AP 基推进剂能量性能  
Tab. 5 Energetic performance of GAP/AP propellant containing TKX-50

配方	$w(\text{AP})/\%$	$w(\text{TKX-50})/\%$	$I_{sp}/(\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$	$C/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$T_c/\text{K}$	$\overline{M}$	$\theta$
19 <sup>#</sup>	29	0	2 719.8	1 666.1	3 643.5	25.27	−0.341 2
20 <sup>#</sup>	25	4	2 728.8	1 672.7	3 603.2	24.82	−0.365 7
21 <sup>#</sup>	20	9	2 737.2	1 678.5	3 542.3	24.27	−0.396 2
22 <sup>#</sup>	15	14	2 737.3	1 678.6	3 460.6	23.76	−0.426 8
23 <sup>#</sup>	10	19	2 704.6	1 664.5	3 334.7	23.28	−0.457 4
24 <sup>#</sup>	5	24	2 675.5	1 624.2	3 133.2	22.86	−0.488 0
25 <sup>#</sup>	0	29	2 661.3	1 611.1	2 931.6	22.52	−0.518 5

表6 含TKX-50的GAP/ADN基推进剂能量性能  
Tab.6 Energetic performance of GAP/ADN propellant containing TKX-50

配方	$w(\text{ADN})/\%$	$w(\text{TKX-50})/\%$	$I_{\text{sp}}/(\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})$	$C/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$T_c/\text{K}$	$\overline{M}$	$\theta(\text{OB})$
26 <sup>#</sup>	29	0	2 759.9	1 695.6	3 617.6	24.15	-0.365 1
27 <sup>#</sup>	25	4	2 762.4	1 698.0	3 579.9	23.87	-0.386 3
28 <sup>#</sup>	20	9	2 763.4	1 698.2	3 518.1	23.54	-0.412 7
29 <sup>#</sup>	15	14	2 747.4	1 687.5	3 422.3	23.23	-0.439 2
30 <sup>#</sup>	10	19	2 711.1	1 657.3	3 274.7	22.95	-0.465 6
31 <sup>#</sup>	5	24	2 682.5	1 616.7	3 087.3	22.72	-0.492 1
32 <sup>#</sup>	0	29	2 661.3	1 611.1	2 931.6	22.52	-0.518 5

分数:ADN为29%、TKX-50为35%、Al为16%)的  $I_{\text{sp}}$  为 2 790.6 N·s/kg,提高了 30.7 N·s/kg

对于PBT、PAMMO基高能固体推进剂,重点考察了氧化剂为ADN时TKX-50的含量对推进剂能量性能的影响,见图5。3种含能黏合剂(GAP、PBT、PAMMO)的含氮量不同,但化学结构相近,因此随着TKX-50质量分数的变化,PBT基和PAMMO基推进剂的  $I_{\text{sp}}$  变化趋势与GAP基推进剂的一致,但相对于GAP、PBT推进剂体系,PAMMO基推进剂在HMX质量分数一定,  $I_{\text{sp}}$  达到最大时,ADN的含量增

加。这是由于PAMMO的OB比GAP、PBT的要低,因此,达到最大  $I_{\text{sp}}$  所需的ADN含量高。PBT基推进剂(质量分数:ADN为29%、TKX-50为35%、Al为16%)的最大  $I_{\text{sp}}$  为 2 784.4 N·s/kg,PAMMO基推进剂(质量分数:ADN为33%、TKX-50为31%、Al为16%)的最大  $I_{\text{sp}}$  为 2 783 N·s/kg,均比GAP基推进剂的  $I_{\text{sp}}$  小。

3 结论

1)将ADN用于叠氮类高能推进剂中,虽然其OB比AP的低,易导致推进剂的  $T_c$  下降,但由于ADN的燃烧产物  $\overline{M}$  减小而提高了叠氮类高能推进剂的比冲。ADN完全取代AP时,GAP基推进剂的  $I_{\text{sp}}$  为 2 758.8 N·s/kg、PBT基推进剂的  $I_{\text{sp}}$  为 2 755.5 N·s/kg、PAMMO基推进剂的  $I_{\text{sp}}$  为 2 754.2 N·s/kg。

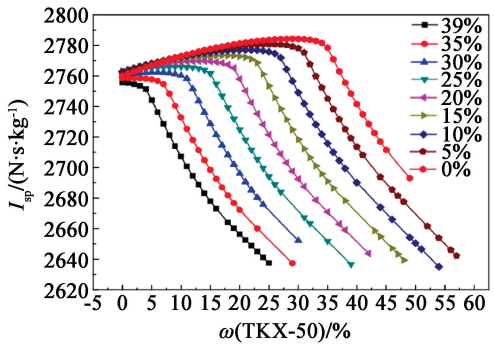
2)高性能添加剂TKX-50的使用,使叠氮类推进剂体系的  $I_{\text{sp}}$  大幅度提高。GAP/ADN/TKX-50/Al配方比GAP/ADN/HMX/Al配方的  $I_{\text{sp}}$  提高了 30.7 N·s/kg。由于TKX-50本身负氧平衡的缺陷,使其与AP或ADN间存在最优配比。

3)从能量特性上考虑,3种叠氮类推进剂中,GAP与PBT基推进剂的  $I_{\text{sp}}$  相当,PAMMO基推进剂略低,但对推进剂的比冲均有贡献;叠氮类黏合剂在推进剂中的应用需进一步结合其推进剂制备工艺、力学性能等条件。

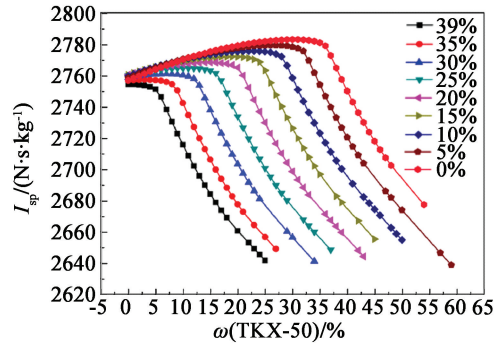
参 考 文 献

[1] 庞爱民,郑剑. 高能固体推进剂技术未来发展展望[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(4): 289-293.  
PANG A M, ZHENG J. Prospect of the research and development of high energy solid propellant technology[J].

图5 不同HMX含量下,含TKX-50的PBT、PAMMO基高能固体推进剂的  $I_{\text{sp}}$   
Fig.5 Theoretical specific impulse of PBT or PAMMO based solid propellants containing TKX-50 under different HMX coneat



(a)PBT 基推进剂



(b)PAMMO 基推进剂

- Journal of Solid Rocket Technology, 2004, 27(4): 289-293.
- [2] 罗运军, 刘晶如. 高能固体推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 407-410.  
LUO Y J, LIU J R. Research progress of high energy solid propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(4): 407-410.
- [3] 孙运兰. 新型含能材料的燃烧机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.  
SUN Y L. Combustion mechanism of new promising energetic materials[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2007.
- [4] DIAZ E, BROUSSEAU P, AMPLEMAN G, et al. Heats of combustion and formation of new energetic thermoplastic elastomers based on GAP, polyNIMMO and polyGLYN[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(3): 101-106.
- [5] 周晓杨, 唐根, 庞爱民. ADN 推进剂国外研究进展[J]. 飞航导弹, 2017(2): 87-92.  
ZHOU X Y, TANG G, PANG A M. Research progress of ADN propellant[J]. Aerodynamic Missile Journal, 2017(2): 87-92.
- [6] HEINTZ T, PONTIUS H, ANIOL J, et al. Ammonium dinitramide (ADN): prilling, coating, and characterization[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2009, 34(3): 231-238.
- [7] MENKE K, HEINTZ T, SCHWEIKERT W, et al. Approaches to ADN propellants based on two different binder systems[C]//Proceedings of the 39th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 2008.
- [8] 潘永飞, 汪营磊, 陈斌, 等. 二硝酰胺铵(ADN)球形化技术研究进展[J]. 爆破器材, 2018, 47(5): 1-8.  
PAN Y F, WANG Y L, CHEN B, et al. Research status of spheroidization of ammonium dinitramide (ADN)[J]. Explosive Materials, 2018, 47(5): 1-8.
- [9] 居平文. 双环四唑类含能化合物的合成研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015.  
JU P W. Synthesis of bicyco-tetrazolium energetic compounds[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [10] 宗和厚, 张伟斌, 李华荣, 等. TKX-50 高压下结构、力学性质及电子特性的第一性原理研究[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 59-65.  
ZONG H H, ZHANG W B, LI H R, et al. Structural, mechanical and electronic properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50) under high pressures: a first-principles study[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(1): 59-65.
- [11] 余一, 张蕾, 姜胜利. TKX-50 热分解氮气形成机理的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 75-79.
- YU Y, ZHANG L, JIANG S L. Molecular simulation on the nitrogen generation in thermal decomposition of TKX-50[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(1): 75-79.
- [12] FISCHER N, FISCHER D, KLAPÖTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials: the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(38): 20418-20422.
- [13] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014.  
PANG A M. Solid rocket propellant theory and engineering[M]. Beijing: China Aerospace Publishing Press, 2014.
- [14] 李猛, 赵凤起, 罗阳. 含 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵推进剂的能量特性计算[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 286-290.  
LI M, ZHAO F Q, LUO Y. Energetic characteristics computation of propellants containing dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(3): 286-290.
- [15] 曹一林, 刘剑平. 氧化高氮杂环羟胺盐在固体推进剂中的能量性能分析[J]. 含能材料, 2015, 23(10): 919-923.  
CAO Y L, LIU J P. Analysis of energy performance of oxidation high nitrogen heterocycle hydroxylammonium salts in the solid propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(10): 919-923.
- [16] 郑剑, 侯林法, 杨仲雄. 高能固体推进剂技术回顾与展望[J]. 固体火箭技术, 2001(1): 28-34.  
ZHENG J, HOU L F, YANG Z X. The progress and prospects of high energy propellants[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001(1): 28-34.
- [17] MATSUNAGA H, KATOH K, HABU H, et al. Thermal behavior of ammonium dinitramide and amine nitrate mixtures[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 135(5): 2677-2685.
- [18] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. 新一代高能固体推进剂的能量特性计算研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 94-99.  
LIU J R, LUO Y J, YANG Y. Energetic characteristics calculation of a new generation of high energy solid propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(1): 94-99.
- [19] 李谨卫, 庞爱民, 吴京汉. GAP 高能低特征信号推进剂的研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(3): 42-46.  
LI J W, PANG A M, WU J H. Study on GAP based high energy, low signature propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001, 24(3): 42-46.