

*Research and Practice on
Surface Modification of
Nitroamine Explosive Particles*

硝胺炸药表面改性技术 研究与实践

安崇伟 著



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

*Research and Practice on
Surface Modification of
Nitroamine Explosive Particles*

硝胺炸药表面改性技术 研究与实践

安崇伟 著

内 容 简 介

本书全面、系统地介绍了作者在炸药表面改性技术研究中取得的重要研究成果,包括降低含能混合物感度的方法、推进剂或混合炸药中固体填料的包覆方法、硝酸炸药颗粒表面包覆的研究现状,以及固体颗粒表面改性机理和炸药钝感机理。本书深入研究了多种包覆材料对硝酸炸药(RDX、HMX和CL-20)的包覆方法、包覆效果及包覆颗粒在推进剂或混合炸药中的应用效果。本书的研究成果为缓解武器能源能量性能与安全性能、工艺性能、力学性能之间的矛盾提供了可行的技术途径,对研发综合性能优良的推进剂或混合炸药配方具有一定的理论研究意义和实际参考价值。

本书可供火炸药相关专业的研发、生产技术人员和应用人员使用,也可供高等院校相关专业师生参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

硝酸炸药表面改性技术研究与实践 / 安崇伟著. —北京:北京理工大学出版社, 2016.12

ISBN 978-7-5682-3525-9

I. ①硝… II. ①安… III. ①硝酸类炸药-表面改性-研究 IV. ①TQ564.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第314950号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)
(010) 82562903 (教材售后服务热线)
(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市市中画美凯印刷有限公司

开 本 / 787毫米×1092毫米 1/16

印 张 / 10

字 数 / 165千字

版 次 / 2016年12月第1版 2016年12月第1次印刷

定 价 / 42.00元

责任编辑 / 王玲玲

文案编辑 / 王玲玲

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 王美丽

图书出现印装质量问题,请拨打售后服务热线,本社负责调换

前言

随着航天和兵器科学技术的发展,为实现远程精确打击和高效毁伤的目标,火箭、导弹、航弹和炮弹中使用的武器能源(弹药、推进剂等)朝着高能量、大威力的方向发展,因此,提高能量始终是武器能源的研制和发展的主要目标。增加固体高能组分(RDX、HMX和CL-20等)的含量是提高武器能源能量输出的一种重要方法,但会使高能组分的撞击、摩擦、静电和火焰等感度明显升高,也会使含能混合物的力学性能和工艺性能恶化,这些问题严重制约了新型高能硝胺类武器能源的制造和应用。对硝胺炸药进行表面包覆是实现武器能源高能钝感的关键技术途径之一,它对我国高性能武器能源的研制有一定的理论和应用意义。

本书内容兼顾理论和实践,注重理论联系实际,在理论研究方面着重介绍基本概念、表面润湿机理、包覆钝感机理,在实践方面着重介绍硝胺炸药的包覆方法、包覆工艺及包覆颗粒的性能测试方法。全书共分7章,第1章主要介绍了硝胺炸药表面包覆的意义、目的和研究现状,以及固体颗粒的包覆方法、包覆机理和钝感机理;第2~6章分别以NC/中定剂复合物、NC/TNT复合物、燃速催化剂、HTPB、GAP/NC复合物为包覆材料,利用不同的包覆方法对RDX、HMX和CL-20硝胺炸药进行了表面包覆,对包覆效果进行了表征,并论述了部分包覆样品在推进剂中的应用情况;第7章论述了喷雾干燥法制备NC/HMX纳米复合粒子的过程,对样品的机械感度、热安定性等性能进行了测试和分析,论证了其在高燃速推进剂中的可行性。

本书在完成过程中得到了许多老师、同事的指导和学生的帮助。在此,真诚地感谢南京理工大学李凤生教授和中北大学王晶禹教授在研究过程中给予的学术指导和帮助,感谢中北大学李小东、侯聪花、王毅、宋小兰、徐文峥、武碧栋老师在研究过程中给予的帮助,感谢博士生叶宝云、李鹤群、徐传豪和硕士生庾滨铄、温晓沐、徐帅、刘燕、宋长坤等人在实验研

究和文字排版方面的大力协助。此外，本书在撰写过程中引用了大量国内外一些专家、学者的理论与研究成果，在此一并表示衷心的感谢。

本书的编撰倾注了笔者大量的时间与精力，但由于本书涉及内容专业性较强，加之本人学识水平有限，书中疏漏之处在所难免，请各位读者批评指正。

安崇伟

2016年8月14日于中北大学

目 录

CONTENTS

1 绪论	001
1.1 降低含能混合物感度的途径和方法	002
1.1.1 改善固体填料颗粒的性质	002
1.1.2 采用低感度的含能黏结剂和增塑剂	006
1.1.3 采用高能钝感的填充剂	006
1.1.4 用低感度的炸药代替部分氧化剂	007
1.1.5 增加推进剂的韧性	007
1.1.6 优化含能混合物配方和装药工艺设计	008
1.1.7 其他降感措施	008
1.2 固体填料的包覆方法	008
1.2.1 相分离法	009
1.2.2 机械研磨法	009
1.2.3 超临界法	009
1.2.4 喷雾干燥法	010
1.2.5 乳液聚合法	010
1.2.6 分子自组装法	010
1.2.7 化学沉淀法	011
1.2.8 水悬浮法	011
1.3 硝胺炸药颗粒表面包覆的研究现状	011
1.3.1 表面改性剂	012
1.3.2 惰性钝感剂	012

1.3.3	高分子聚合物	013
1.3.4	增塑剂	016
1.3.5	含能钝感剂	017
1.3.6	有机盐类	018
1.3.7	复合包覆材料	018
1.4	表面包覆理论基础	019
1.4.1	润湿理论	019
1.4.2	酸碱配位理论	020
1.4.3	扩散理论	021
1.4.4	晶核生长理论	021
1.5	硝胺炸药的钝感机理	022
1.5.1	炸药在机械力作用下的起爆机理	022
1.5.2	钝感机理	028
2	NC 与中定剂复合包覆硝胺炸药样品的制备及其性能研究	029
2.1	引言	029
2.2	实验试剂及仪器	030
2.3	相分离法包覆硝胺炸药	031
2.3.1	实验部分	031
2.3.2	包覆样品的表征	032
2.3.3	NC 与 C-1 复合包覆硝胺炸药样品的机械感度	035
2.4	水悬浮-乳液-蒸馏法包覆硝胺炸药	036
2.4.1	实验部分	036
2.4.2	包覆工艺条件对包覆效果的影响	038
2.4.3	包覆样品的表征	041
2.4.4	NC 与 C-1 复合包覆硝胺炸药的可能机理	044
2.4.5	NC 与 C-1 复合包覆硝胺炸药样品的机械感度	046
2.4.6	NC 与 C-1 复合包覆 RDX 样品在 CMDDB 推进剂中的应用	046
2.5	本章小结	047

3 TNT 与含聚合物 HP-1 复合包覆硝胺炸药样品的制备及其性能研究	049
3.1 引言.....	049
3.2 TNT 与 HP-1 复合包覆 HMX 样品的制备及性能.....	050
3.2.1 实验部分.....	050
3.2.2 包覆工艺条件对包覆效果的影响.....	052
3.2.3 TNT 与 HP-1 复合包覆 HMX 样品的机械感度.....	056
3.2.4 TNT 与 HP-1 复合包覆 HMX 样品的能量性能.....	057
3.3 TNT 与 HP-1 复合包覆 RDX 样品的制备和性能.....	058
3.3.1 实验部分.....	058
3.3.2 包覆工艺条件对包覆效果的影响.....	059
3.3.3 TNT 与 HP-1 复合包覆 RDX 样品的表征.....	060
3.3.4 TNT 与 HP-1 复合包覆 RDX 的可能机理.....	062
3.3.5 TNT 与 HP-1 复合包覆 RDX 样品的机械感度.....	064
3.3.6 TNT 与 HP-1 复合包覆 RDX 样品的热安定性.....	066
3.3.7 TNT 与 HP-1 复合包覆 RDX 样品的能量性能.....	066
3.3.8 TNT 与 HP-1 复合包覆 RDX 样品在 CMDB 推进剂中的应用.....	067
3.4 本章小结.....	067
4 燃速催化剂包覆硝胺炸药样品的制备及其性能研究	069
4.1 引言.....	069
4.2 实验试剂与仪器.....	070
4.3 硬脂酸铅包覆 RDX 样品的制备及性能.....	071
4.3.1 实验部分.....	071
4.3.2 包覆样品的表征.....	073
4.3.3 硬脂酸铅包覆 RDX 样品的机械感度.....	074
4.3.4 硬脂酸铅包覆 RDX 样品在 CMDB 推进剂中的应用.....	075
4.4 硬脂酸铅包覆 HMX 样品的制备及性能.....	077
4.4.1 实验部分.....	077
4.4.2 包覆样品的表征.....	077

4.4.3	硬脂酸铅包覆 HMX 样品的机械感度	078
4.5	邻苯二甲酸铅包覆 HMX 样品的制备及性能	079
4.5.1	实验部分	079
4.5.2	包覆样品的表征	080
4.5.3	邻苯二甲酸铅包覆 HMX 样品的机械感度	082
4.5.4	邻苯二甲酸铅包覆 HMX 样品在推进剂中的应用	083
4.6	本章小节	084
5	HTPB 包覆硝胺炸药样品的制备及其性能研究	086
5.1	引言	086
5.2	实验试剂与仪器	087
5.3	相分离法包覆 RDX	089
5.3.1	实验部分	089
5.3.2	包覆样品的表征	091
5.3.3	包覆样品的机械感度	094
5.3.4	RDX 的表面包覆对推进剂安全性能的影响	095
5.4	相分离法包覆 HMX	096
5.4.1	实验部分	096
5.4.2	包覆样品的表征	097
5.4.3	表面包覆的可能机理	100
5.4.4	包覆样品的机械感度	100
5.5	无粘连 RDX 包覆样品的制备和性能	101
5.5.1	实验部分	101
5.5.2	包覆样品的表征	104
5.5.3	包覆样品的机械感度	108
5.5.4	包覆样品的热安定性	108
5.5.5	RDX 的表面包覆对推进剂机械感和力学性能的影响	111
5.6	本章小结	112

6 GAP/NC 复合物包覆硝胺炸药样品的制备与研究	113
6.1 引言.....	113
6.2 GAP/NC 包覆 RDX 样品的制备与性能研究.....	113
6.2.1 实验部分.....	113
6.2.2 包覆颗粒的形貌和晶型分析.....	116
6.2.3 包覆颗粒的热分解性能和热安定性研究.....	117
6.2.4 炸药颗粒的表面包覆对成型药柱力学性能的影响.....	120
6.2.5 撞击感度分析.....	121
6.3 GAP/NC 包覆 CL-20 样品的制备与性能研究.....	122
6.3.1 实验部分.....	122
6.3.2 包覆颗粒粒度、形貌与晶型分析.....	124
6.3.3 包覆颗粒热分解性能与热安定性分析.....	126
6.3.4 炸药颗粒表面包覆对成型药柱力学性能的影响.....	127
6.3.5 撞击感度分析.....	128
6.4 本章小结.....	129
7 喷雾干燥法制备纳米硝胺炸药复合物	130
7.1 引言.....	130
7.2 实验过程.....	131
7.3 NC/HMX 纳米复合粒子的形貌和晶型.....	132
7.3.1 复合粒子形貌.....	132
7.3.2 晶型测试.....	133
7.4 NC/HMX 纳米复合粒子的热分解性能.....	135
7.5 NC/HMX 纳米复合粒子的撞击感度.....	138
7.6 本章小结.....	139
参考文献	140

1 绪 论

硝胺炸药是在第二次世界大战期间才崛起的一类炸药，其主要代表为黑索金(RDX)、奥克托今(HMX)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)，其他的还有特屈儿、硝基胍、乙烯二硝胺、吉纳(二乙醇-N-硝胺二硝酸酯)等^[1,2]。这类炸药分子结构上的共同特点是都含有硝胺基团，即—N—NO₂。

与其他种类炸药相比，硝胺炸药能量性能更高(见表 1.1)，它是目前研究最广泛、应用最多的单质炸药品种之一。硝胺炸药为粉状炸药，一般不单独使用，而是和黏结剂或其他组分混合在一起，形成含能混合物配方，这些含能混合物广泛地应用于推进剂、发射药和弹药装药。当前研究的改性双基推进剂中，硝胺炸药的含量已提高到 60% 以上；有些复合推进剂(NEPE)配方中的硝胺炸药含量甚至高达 70%~80%^[3]；在混合炸药中，硝胺炸药的含量更是可以达到 95% 以上，如 PBXN-5 中 HMX 含量为 95%。大量高能硝胺炸药的加入在满足混合炸药和推进剂能量的同时，也带来了许多亟待解决的问题，如混合炸药和推进剂的机械感度升高、力学性能变差以及工艺性能恶化等^[4]。这些问题都限制了这些高能推进剂或混合炸药的制造和应用，因此必须研究出降低混合炸药和推进剂的机械感度、改善其力学性能的新方法与新措施，以达到高能钝感的目的。

表 1.1 几种常见单质炸药主要性能对比

单质炸药 种类	晶体密度/ (g · cm ⁻³)	熔点/ °C	爆速/ (km · s ⁻¹)	爆压/ GPa	临界直径/ mm	H ₅₀ /cm (2.5 kg)
CL-20	2.038	—	9.5	44.6 (2.038)	<0.3 (细化后)	13
HMX	1.900	275	9.1 (1.854)	38.7 (1.9)	<0.5 mm (细化后)	19
RDX	1.82	204	8.85 (1.82)	33.8 (1.82)	~1.7	26
HNS	1.74	315	6.80 (1.60)	20.0 (1.60)	~0.5	54

续表

单质炸药种类	晶体密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	爆速/ ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	爆压/ GPa	临界直径/ mm	H_{50}/cm (2.5 kg)
TATB	1.938	330	7.66 (1.847)	25.9 (1.847)	~9	>320
PETN	1.778	141	8.43 (1.778)	30.8	<0.3	12
TNT	1.654	82	7.24	20.7	~10	148

1.1 降低含能混合物感度的途径和方法

无论是推进剂还是混合炸药，钝感或不敏感是它们的重要发展方向之一。研制安全实用的钝感含能材料配方的关键是它们的感度问题。感度是衡量火炸药在受到一系列标准模拟作用力下能够分解、燃烧、爆炸等的难易程度，这些力包括撞击、振动、摩擦、火焰、静电效应、弹丸冲击、加热等^[5]。推进剂和混合炸药是一种多成分的混合物或复合物，影响其感度的因素是多方面的，如各组分的化学、物理结构与状态，相容性等。多年来，国内外科研工作者已开展了大量研究工作，以寻找行之有效的降低含能混合物感度的途径和方法。具体方法如下所述。

1.1.1 改善固体填料颗粒的性质

无论是推进剂还是混合炸药，从组分上讲，它们都是一种以高分子聚合物为母体的由固体颗粒填充的复合含能材料。固体颗粒填料的质量分数通常在 80%以上，因此它对含能材料的危险性大小的影响尤为重要。为了提高推进剂的能量，推进剂中一般加入了大量的高能炸药组分（RDX 和 HMX 等）^[6]，这使推进剂的冲击、摩擦、静电和火焰等感度明显升高。国内外的大量研究^[7-9]表明，固体填料的物理特性、颗粒粒径大小以及与黏合剂界面的黏结作用等，对含能混合物的性能均有重大影响。因此，可以通过改善固体填料的这些性质来降低含能混合物的感度。

1.1.1.1 改善固体填料的颗粒品质

通常情况下，炸药是一种粉体材料，它的颗粒品质和性能有密切联系。颗粒品质

包括外部品质（如炸药的颗粒形状）和内部品质（如炸药晶体内部的缺陷和裂纹）^[10]。

炸药的颗粒形状对炸药的感度有很大的影响。文献 [11] 采用柯兹洛夫Ⅲ型摩擦摆和现行的标准摩擦装置（滑柱与导向套）对几种不同晶形炸药的机械感度进行了测试研究（试验发数为 50~100），结果见表 1.2。由表 1.2 可知，炸药的晶体形状不同，其机械感度也不尽相同，其中针状或片状晶体的机械感度较高，棱柱状次之，球状感度最低。这是因为炸药颗粒的外形不同，受到机械作用时晶体之间的内摩擦情况也不同。粗针状和菱形片状颗粒的尖角多，内摩擦大，在尖角处还易出现应力集中，因此易形成“热点”；而球状颗粒没有尖角，内摩擦小，不易形成“热点”。另一个炸药颗粒形状对安全性能有重要影响的例子是 NTO 炸药，当 NTO 球形化后，由于表面光滑，炸药的晶体密度提高，粒子间尖锐的棱角减少，炸药粒子在受到撞击作用时感度明显降低^[12]。球形 HMX 的制备和性能也得到了研究，L.Svenson 等^[13]以 γ -丁内酯为溶剂对 HMX 进行了重结晶，得到了球形 HMX，其机械感和普通 HMX 相比得到明显的降低。因此，通过相关的技术改善炸药的晶体形状，从而使其成为球形或类球形，是降低炸药机械感度的一种有效措施。

表 1.2 晶形对炸药机械感度的影响

样品种类	晶体形态	撞击感度/cm	爆炸百分数/%	外摩擦系数
黑索金	菱形片状	19	79	0.17
	粗针状	20	72	0.18
	块状	27	60	0.16
	球状	31	49	0.15
工业黑索金	菱形块状和棱柱混杂	23	60	0.18
太安	细针状	13	100	—
	棱柱状	15	100	—
	六方体	23	100	—
工业太安	长杆状和棱柱混杂	13	100	—
特屈儿	粗针状	50	60	—
	棱柱状	50	24	0.12
苦味酸钾	细针状	22	38	—
	棱柱状	47	22	—
1, 3, 3, 5, 7, 7-六硝基-1, 5-二杂氮环辛烷	四方片状	16	—	—
	椭球状	42	—	—

此外,炸药颗粒的内部品质对炸药机械感度也有着很大的影响。炸药颗粒的内部品质包括炸药晶体内部的空洞、裂纹、位错、杂质等。在这方面,国内外学者进行了大量的研究,他们认为当炸药颗粒中存在晶体缺陷、孔洞、位错时更容易形成热点,机械感度更高。L. N. Erofeev^[14]和他的同事还研究了晶体缺陷对炸药热安定性的影响,他们分别采用不同的方法和结晶条件制备了RDX结晶样品,并运用NQR技术对RDX晶体结构的缺陷进行了表征。研究发现,RDX的晶体结构的缺陷与它的纯度、粒度以及结晶模式有着密切联系,样品的热分解初始速率同样和这些因素有关;通过改变这些因素,样品的起始反应速率可以提高1.5~2倍,并且与晶体缺陷率成一定的比例。J. G. Bennett^[15]和J. K. Dienes等^[16]发现,炸药颗粒内部的裂纹是导致炸药在机械力作用下产生“热点”的关键因素。

因此,改善炸药的晶体内部品质是一种重要的降低感度的方法。当前,国外学者^[17-21]一般采用重结晶的方法来减少炸药内部的缺陷、空洞和裂纹等。他们通过控制重结晶过程中的工艺参数,制备出了晶体缺陷少、晶体密度高的RDX、HMX颗粒,大幅度降低了炸药的冲击感度。国内的黄明等^[10]通过采用特殊的结晶工艺,并选用合适的溶剂体系改善了炸药的颗粒品质,得到了降感黑索金(D-RDX)。与普通RDX相比,D-RDX的低压冲击感度降低幅度同国际上其他几种钝化RDX的降低幅度相当。因此,通过合适的重结晶工艺改善炸药晶体的品质,进而改善炸药的安全性能是可能的,但是这种方法对炸药性能的改善幅度也是有限的。

1.1.1.2 采用超细化粒子及合适的粒度级配

通过改变固体氧化剂与炸药的粒度来改善火炸药的性能已成为发展火炸药技术的一个重要途径。许多研究已经表明炸药的某些性能和它的粒度有着密切的联系,而对于AP、RDX及HMX等一些含能材料的机械感度和其粒度之间的关系,国内外许多单位都进行了研究。中北大学传爆药检测中心^[22,23]就粒度和粒度级配对RDX、HMX机械感度的影响进行了系统的研究,结果表明,RDX、HMX的撞击感度、摩擦感度都有随粒度减小而减小的趋势,并且采取不同的粒度级配对炸药的机械感度也有较大的影响。西安近代化学研究所对不同粒度的AP分别进行了摩擦感和撞击感度的研究^[24],结果却是AP的机械感度随着粒度的减小而增加。本课题组^[25-27]也对上述三种炸药的机械感度与粒度以及粒度分布之间的关系进行了系统研究,结果表明,在同样的颗粒形状下,HMX与RDX的机械感度随粒度的减小而降低,而AP的机械感度却是随其

粒度的减小而升高。

目前,炸药的粒度对推进剂性能的影响也得到了广泛研究。冯增国^[28]等采用细粒度的 AP 及合适的粒度级配改善了 NEPE 推进剂的燃烧性能,达到了提高燃速、降低压力指数的目的。焦清介^[29]等研究了粒度对改性双基推进剂力学性能、燃烧性能以及安全性能的影响,结果表明,随着粒度的减小,这些性能都得到了明显改善。因此,通过改变炸药颗粒的粒度及粒度级配来改善固体推进剂的性能是可能的。此外,炸药的粒度和粒度级配与推进剂性能之间的关系不是一成不变的,其与炸药本身性质及推进剂的配方都有着很大的关系。因此,这些问题都要靠在实践中摸索和优化。

随着纳米材料科学技术的发展,近年来国内也掀起了超细炸药的研究热潮。理论上,将固体炸药细化到微米级(粒径小于 10 μm)及纳米级(粒径小于 100 nm),其总表面积将显著增大,表面活性原子及基团增多,更有利于起爆,主要表现在爆炸时释放能量更完全,并且爆速提高、爆炸威力增大、燃烧速率提高、机械感度发生变化、爆轰机理转变、爆轰波传播更快更稳定、爆轰临界直径降低、装药强度提高,这为提高武器装备性能找到了可能的突破口^[30]。国内已经有人通过不同的方法^[31,32]制备出亚微米级超细 HMX 和 RDX 颗粒,并对它们的撞击感度进行了研究,研究结果表明,亚微米级 HMX 和 RDX 的撞击感度较普通炸药有大幅度下降。硝胺炸药的纳米化在近年来也得到了广泛的研究,采用的制备方法包括超临界流体法^[33]、溶剂/非溶剂法^[34]、真空沉积法^[35]、射流对撞法^[36]和冻凝胶法^[37]等。有关炸药纳米化对其机械感度的影响,现在各个研究机构得出的结论不一。南京理工大学陈厚和教授^[38]已经通过喷雾法小批量生产纳米 RDX,这为纳米 RDX 的应用奠定了坚实的基础。纳米炸药的出现,为通过控制粒度和粒度级配的方法改善推进剂的性能提供了更大的空间。但是,在固体推进剂的研制过程中发现,采用超细的含能物质填料使药浆严重地缺乏流散性,黏度升高。这些超细填料在推进剂中的分散性很差,这不仅使它失去了纳米材料所具备的性质,而且对推进剂的力学性能也不利。因此,要使纳米炸药在推进剂中发挥出它应有的性质,必须要首先解决它的分散性问题,而这也是目前任何一种纳米材料都面临的问题。另外,通过控制炸药的粒度及粒度分布来降低炸药机械的感度的效果也是有限的。

1.1.1.3 对固体填料进行表面包覆

前面已经提到,含能混合物是一种以高分子聚合物为母体的由固体填料填充的复合材料。固体填料颗粒是通过表面与聚合物母体进行接触的,因此固体填料颗粒的表

面性质对混合物整体性能都有着至关重要的影响。经过表面包覆后, 固体填料综合了包覆材料和被包覆材料两种物质的性质, 因而可具有更加优异的性能。这种方法可以通过调节包覆材料和包覆方法的种类来改善固体填料的性能, 是改善综合性能的一种最有潜力的方法。有关硝胺炸药 (RDX、HMX) 的表面包覆的研究概况将在后面单独论述。

1.1.2 采用低感度的含能黏结剂和增塑剂

黏结剂的结构和特性对推进剂的安全性能有较大的影响。钝感推进剂通常希望黏结剂预聚体具有吸收能量的骨架结构, 在交联点间有长的柔韧性结构, 能够充分抵抗拉长和撞击的损坏, 并吸收外界的机械刺激能量, 以保持推进剂性能的稳定性。早期的钝感推进剂是将含能填充物加于非含能 (惰性) 黏结剂中, 但惰性黏结剂的使用导致体系能量的降低。为了提高推进剂的能量, 从 20 世纪 60 年代开始, 世界各国纷纷致力于含能黏结剂的研究。虽然研究的黏结剂品种很多, 但由于这些新品种稳定性差, 制备困难, 真正投入使用的很少。近年来, 合成化学家利用现代高分子化学的合成技术研究了新的含能黏结剂, 以替代历史性的标志物硝化棉。这些含能黏结剂主要为含硝基 ($C-NO_2$ 、 $O-NO_2$ 和 $N-NO_2$) 和叠氨基的高分子黏结剂, 如 GAP、Poly-NIMMO、Poly-NMMO、Poly-GLYN 和 PGN 等^[39,40]。有些含能黏结剂品种已经成为新型高性能 PBX (Plastic Bonded Explosive) 炸药、高能钝感推进剂和低敏感高能发射药配方中必不可少的关键材料。这些含能黏结剂可作为能量分配剂, 使含能组分在较低的固含量 (70%以下) 下能维持持久的能量水平, 也就是说, 在获得相同的比冲情况下, 相对于非含能黏结剂而言, 含能黏结剂可以使固体推进剂的固含量更低, 从而使推进剂的安全性能提高。

1.1.3 采用高能钝感的填充剂

高能填充剂^[41]一直都是混合配方能量的主要来源, 目前在固体推进剂和混合炸药中运用较多的高能填充剂是 RDX 和 HMX, 而很有前景的高能量密度物质还正处于研究阶段, 没有正式投入大规模的应用。这些高能量密度物质包括六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)、二硝酰胺铵 (ADN)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ)、呋咱系

硝基化合物 (DNTF)、硝氟肼 (HNF) 等。这些物质备受重视的原因在于其能够提高密度, 可显著改善混合配方的能量而不增加其感度。此外, 由于这些物质的密度和能量较 HMX 至少提高 5%, 所以, 在满足一定能量水平的情况下, 相对于 HMX 而言, 这些物质可以减少其固体成分含量, 从而使混合配方的整体机械感度下降。

1.1.4 用低感度的炸药代替部分氧化剂

三氨基三硝基苯 (TATB) 具有很好的耐热性和很低的机械感度, 它对硝胺炸药有很明显的钝感作用, 因此在配方中引入部分 TATB, 以取代感度较高的 RDX、HMX 和 AP 等固体颗粒, 不仅能保证含能混合物所需的能量, 而且有利于降低感度^[42]。TATB 对 HMX 的钝感作用主要表现在二者混合物的撞击感度和摩擦感度较纯 HMX 都明显降低, 冲击感度也随着 TATB 的增加而明显降低。另有研究^[43]表明, TATB 对 CL-20 也有明显的降感作用, 但降感的程度与 TATB 及 CL-20 的晶体粒度有关, CL-20 的粒径越大、TATB 的粒径越小, 降感越明显。当 TATB 小颗粒含量为 20% 时, 钝感作用比较明显。法国炸药公司 (SNPE) 已合成了低感度的硝基三唑 (NTO)、B2214 等炸药, 用这些低感度的炸药部分取代氧化剂也是降低推进剂感度的一条理想途径^[44]。

1.1.5 增加推进剂的韧性

影响固体推进剂安全性能的因素很多, 除了黏结剂、氧化剂、燃速催化剂、含能增塑剂等组分的结构和特性外, 还有药柱结构的性能, 尤其是药柱的结构完整性。以孔穴和裂纹的形式生成新表面而被破坏的固体推进剂, 具有更强的起爆敏感性; 在推进剂破坏之前能够吸收更多能量的通常更为钝感。因此, 美国海军的“先进钝感弹药发展计划” (IMAD) 中采用研制坚韧推进剂的方法来增加推进剂的耐损性, 以降低推进剂的危险性。这种推进剂具有优良的力学性能, 并且药柱的结构完整性较好, 在经受枪弹、碎片或其他机械刺激时, 能够吸收机械能、降低推进剂的危险性。Reed.R 等对坚韧、低危险性推进剂和一般的耐损推进剂的安全性质与热性质进行了对比试验, 研究表明, 坚韧低危险性推进剂的 H_{50} (撞击感度, 25 kg, 50%) 由一般耐损推进剂的 33 cm 降至 28 cm, 摩擦感度 (10/10 NF) 由 1 000 降至 803。所以增加推进剂的韧性可降低推进剂的感度^[5]。