



装备科技译著出版基金

含能材料译丛

Green Energetic Materials

绿色含能材料

[瑞典] Tore Brinck 著

罗运军 李国平 李霄羽 译

LEY



国防工业出版社
National Defense Industry Press



含能材料译丛

装备科技译著出版基金

绿色含能材料

Green Energetic Materials

[瑞典] Tore Brinck 著

罗运军 李国平 李霄羽 译

国防工业出版社

·北京·

著作权合同登记 图字:军-2015-160号

图书在版编目(CIP)数据

绿色含能材料/(瑞典)托·布林克(Tore Brinck)著;罗运军,李国平,李霄羽译.—北京:国防工业出版社,2017.2

书名原文:Green Energetic Materials

ISBN 978-7-118-11107-1

I. ①绿… II. ①托… ②罗… ③李… ④李… III. ①化工材料 IV. ①TQ04

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第288336号

Translation from the English language edition:

Green Energetic Materials by Tore Brinck

Copyright © 2014 by Wiley & Sons Limited

All rights reserved.

All Rights Reserved. Authorised translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with National Defense Industry Press and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

本书简译中文版由 Wiley & Sons Limited 授权国防工业出版社独家发行。
版权所有,侵权必究。

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

三河市众誉天成印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 16¼ 字数 312 千字

2017年2月第1版第1次印刷 印数 1—3000册 定价 85.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

译者序

随着人类社会工业化进程的不断推进,以健康、节能、环保及生态安全为核心的“绿色”发展理念日益受到重视。作为武器装备运载和毁伤能源的火炸药,近年来国内外军工领域不仅重视其功效性,而且强调其非功效性,越来越关注其在全寿命周期内生产和使用各环节的洁净、环保、安全等问题。火炸药产品在战争中使用消耗量大,其生产及使用过程属于对人员健康及环境有重要影响的特种化工领域,容易对环境和人员健康产生重大的影响。因此,20世纪90年代以来,美、日、法、英以及俄罗斯等国依据绿色化学的12项原则,积极开展了绿色火炸药技术的研究,并将不敏感且对环境友好的绿色高性能火炸药的研究置于含能材料优先发展的地位。为使含能材料达到环境友好的要求,我国也开始将绿色含能材料列为重点发展的方向,研究人员积极开展新型绿色含能材料的合成、制备与应用,降低其对环境的污染和人员健康的损害。

本书是Wiley出版公司2014年出版的一本关于绿色含能材料的最新学术专著,主编Tore Brinck是瑞典皇家理工学院的著名教授,化学系主任,主要从事的研究领域是用计算化学特别是量子化学去分析和预测分子的结构和性能,其中开发新型高能量密度材料(HEDM)作为绿色推进剂的组分是他从事的主要研究课题之一,同时为了确保该专著的权威性,他邀请了在该领域具有较高学术造诣的学者分别撰写各个章节。译者相信,本书将会成为含能材料科技工作者很有价值的参考书。

本书共10章。第1章主要介绍了绿色含能材料的概念及其与绿色化学的关系;第2章论述了包括三硝基胺、富氧和氮元素的含能阴离子、五唑阴离子及其氧化衍生物和四面体的 N_4 等的绿色含能材料的理论设计及性能预测;第3章讨论了绿色含能材料的感度以及相关机理;第4章主要阐述了绿色烟火药剂的研究进展;第5章阐述了绿色起爆炸药;第6章主要介绍了含能四唑氮氧化物的概念、合成方法和性能;第7章主要论述了含二硝酰胺盐的绿色推进剂,包括二硝酰胺盐的分解性能、ADN和KDN的化学性能、稳定性及推进剂中的应用情况等,并阐述了二硝酰胺盐目前存在的问题及发展趋势;第8章主要介绍了绿色推进剂用的黏合剂、含能增塑剂的种类和性能以及新型绿色黏合剂体系的设计与展望等;第9章为含能材料的环境友好生产技术;第10章主要论述了用电化学方法在合成含能材料和废水处理的现状和发展趋势。

本书第1章,第10章由罗运军译,第2章~第4章由李国平译,第5章~第9章由李霄羽译,全书由罗运军校对。

值此书中文译本出版之际,我们在此首先要感谢“装备科技译著出版基金”评审委员会的专家们,感谢他们热心的指导和中肯的建议;其次要感谢国防工业出版社的编辑们,感谢他们为出版此书所付出的辛勤努力及与译者和谐的沟通与合作;最后,要感谢博士研究生马松、孙启利、吴刚、尹洵、李雅津、金碧鑫等,感谢他们在译文和整理过程给与的帮助。

由于译者、校者水平有限,加上绿色含能材料作为一个新的领域所涉及的概念新、知识面广,译文中不妥甚至错误之处在所难免,恳请读者不吝指正。

译者

2016年12月

原书前言

众所周知,普通含能材料在生产和使用过程中会释放出大量物质,这些物质在自然界中缓慢积累,会对人类健康和自然环境产生很大的影响。因此,一些重要的化合物已被限制或禁止使用,并且在不久的将来会有更多的物质被限制使用。可持续利用的环境友好型材料也因此成为研究工作的重点。本书致力于阐述绿色含能材料领域的研究现状,同时介绍了新型含能材料开发的整个过程,包括从最初的理论设计到最优的合成工艺。此外,本书概括了所有不同类型的绿色含能材料,如推进剂、炸药和烟火剂等,在民用和军事领域的应用。为确保编写的质量及关联性,我邀请了相关领域的权威专家和学者来共同完成本书的撰写。

本书可以为学校、工厂和研究所中从事含能材料研究的科研人员提供参考,也可以作为含能材料领域的研究生教材。

本书的第1章主要介绍了绿色含能材料的概念及其在绿色化学中的定义。重点讨论了含能材料在生产和使用方面与其他化学物质之间的差异。论述了应用于民用太空旅游方面的绿色推进剂的发展情况,并将其作为例子来探讨含能材料从设计到应用所遇到的各种问题。

在第2章中,Martin Rahm 和我讨论了用量子化学方法来设计具有特定性能的绿色含能材料。我们发现虽然这些方法对设计具有某种特性的化合物很有效,但真正的挑战在于确定新型含能材料的合成路线并实现规模化生产。第3章主要讨论了绿色含能材料的爆轰感度。Peter Politzer 和 Jane Murray 描述了绿色含能材料爆轰感度的分子理论,并结合分子和晶体特征来设计具有低意外爆炸风险的化合物。

烟火剂的应用范围很广,为了满足某些特殊用途,传统的烟火剂中含有较多的有毒物质,绿色烟火剂在这方面有明显优势,故其发展备受关注。在第4章中,Jesse Sabatini 综述了不含高氯酸盐、有毒重金属及有害有机物的烟火剂的相关研究成果。在第5章中,Karl Oyler 综述了起爆药在类似方面的进展,其中最主要的挑战是寻找叠氮化铅和斯蒂芬酸铅的替代品。在第6章中,Thomas Klapötke 和 Jörg Stierstorfer 阐述了当前在开发更环保更绿色的第二代炸药方面的进展,主要描述了四唑 N-氧化物的合成和性能,这种绿色物质在替代军用炸药如 RDX 等方面展示出了诱人的前景。

接下来的两章主要阐述了绿色推进剂的发展情况。在第7章中,Martin Rahm

和我讨论了 ADN 的最新研究进展。ADN 是由苏联在 20 世纪 70 年代首次合成,被认为是复合固体推进剂中替代 AP 的一种最具有前景的绿色氧化剂。然而将其应用于推进剂中也面临着一些困难,主要表现为稳定性和相容性。理论与光谱分析等最新研究表明,这些困难背后的化学原理性问题已经得到解决,设计稳定的 ADN 推进剂的技术也取得了突破性的进展。在第 8 章中,Carina Eldsater 和 Eva Malmstrom 讨论了绿色固体推进剂和均相固体推进剂中粘合剂材料的发展情况,他们认为绿色推进剂中除了可以用 ADN 外,还可以用其他绿色氧化剂。这一章主要强调要设计出一个实用的推进剂配方,需要考虑和优化多种因素。

第 9 章中,David Chavez 综述了近年来合成含能材料过程采用的连续生产技术的改进情况。根据绿色化学准则,仅最终产品是环境友好或绿色的是远远不够的,还需要整个加工过程是环境友好的并且能够充分利用自然资源。然而,目前在降低废物、减少有机溶剂的使用、引入节能材料的合成技术等方面仍面临许多挑战。电化学合成法正是这样一类合成方法,在第 10 章中进行了详细的讨论。在第 10 章中,Lynne Wallace 描述了采用电化学方法对含能材料使用和生产过程中产生的废水进行处理等情况。

在此,我非常感谢为本书付出了辛勤劳动的作者们。我希望读者能像我一样怀着感激之情读完每一章,希望能从本书中找到有用的资料,有助于你在绿色含能材料领域取得重要成就。

Tore Brinck
于瑞典

目 录

第1章 绿色含能材料简介	1
1.1 引言	1
1.2 绿色化学和含能材料	2
1.3 民用太空旅游用绿色推进剂	4
1.3.1 替代高氯酸铵的绿色氧化剂	4
1.3.2 替代肼的绿色液体推进剂	6
1.3.3 电推进剂	7
1.4 结论	8
参考文献	9
第2章 绿色含能材料的理论设计:稳定性预估,检测,合成与性能	11
2.1 引言	11
2.2 计算方法	13
2.3 绿色推进剂的组分	15
2.3.1 三硝酰胺	15
2.3.2 富氧和富氮的含能阴离子	19
2.3.3 五唑离子及其氧衍生物	22
2.3.4 N_4 四面体	28
2.4 结论	32
参考文献	33
第3章 关于起爆感度的几点看法	38
3.1 含能材料与绿色化学	38
3.2 感度:背景知识	39
3.3 感度的相关性	40
3.4 感度:一些关联因子	41
3.4.1 氨基取代基	41

3.4.2	层状(石墨状)晶格	42
3.4.3	晶格中的自由体积	42
3.4.4	弱引发键	43
3.4.5	分子静电势	43
3.5	结论	48
	致谢	48
	参考文献	49
第4章	“绿色”烟火剂研究进展	55
4.1	引言	55
4.2	“绿色”烟火剂的基础	56
4.3	无高氯酸盐烟火剂的研究进展	58
4.3.1	无高氯酸盐烟火照明剂	58
4.3.2	无高氯酸盐模拟器	63
4.4	烟火剂配方中重金属的去除	67
4.4.1	无钡绿照明剂	67
4.4.2	无钡燃烧弹的组成	69
4.4.3	无铅烟火剂	70
4.4.4	无铬烟火剂	72
4.5	烟火剂配方中有机氯化物的去除	73
4.5.1	无氯照明剂	73
4.6	环境友好型有烟烟火剂	74
4.6.1	环境友好型有色烟烟火剂	74
4.6.2	环境友好型白色烟烟火剂	77
4.7	结论	82
	致谢	83
	参考文献	85
第5章	绿色起爆药	90
5.1	引言	90
5.1.1	什么是起爆药?	90
5.1.2	绿色起爆药的类型	93
5.1.3	传统起爆药	94
5.2	候选绿色起爆药	96
5.2.1	无机化合物	97

5.2.2 有机金属化合物	101
5.3 结论	108
致谢	109
参考文献	109
第6章 含能四唑氮氧化物	115
6.1 引言	115
6.2 推动四唑 N-氧化物研究的动力	115
6.3 四唑 N-氧化物的合成路线	118
6.3.1 HOF · CH ₃ CN	118
6.3.2 过氧化硫酸氢钾 (Oxone [®])	119
6.3.3 三氟乙酸/双氧水	119
6.3.4 叠氮基肟的环化	120
6.4 含能四唑 N-氧化物的最新研究进展	121
6.4.1 四唑 N-氧化物	121
6.4.2 联(四唑-N-氧化物)	131
6.4.3 5,5'-氧化偶氮四唑	142
6.4.4 双(四唑)二氢四嗪及双(四唑)四嗪 N-氧化物	148
6.5 结论	151
致谢	151
参考文献	152
第7章 基于二硝酰胺盐的绿色推进剂的稳定性和化学相容性研究	155
7.1 二硝酰胺盐的优势和不足	155
7.2 二硝酰胺盐的异常分解	157
7.2.1 二硝酰胺阴离子	159
7.2.2 二硝酰胺酸	159
7.2.3 二硝酰胺盐	160
7.3 ADN 和 KDN 的和频振动光谱	164
7.4 异常的固态分解	167
7.5 二硝酰胺盐的化学性质	169
7.5.1 ADN 的相容性和反应活性	169
7.5.2 二硝酰胺在合成中的应用	170
7.6 二硝酰胺的稳定性	173
7.7 结论	175

参考文献	175
第 8 章 绿色推进剂用粘合剂	180
8.1 粘合剂性能	183
8.2 惰性聚合物粘合剂	185
8.2.1 聚丁二烯	185
8.2.2 聚醚	186
8.2.3 聚酯和聚碳酸酯	187
8.3 含能聚合物	189
8.3.1 硝化纤维素	189
8.3.2 聚叠氮缩水甘油醚	191
8.3.3 聚 3-羟甲基-3 甲基氧杂环丁烷	195
8.3.4 聚缩水甘油硝酸酯	196
8.3.5 聚 3,3-二叠氮甲基氧丁环	197
8.4 含能增塑剂	198
8.5 新型绿色粘合剂体系设计展望	198
8.5.1 粘合剂聚合物的构筑	199
8.5.2 化学组成和交联化学	200
参考文献	201
第 9 章 含能材料环境可持续制造技术的研究进展	209
9.1 概述	209
9.2 炸药	210
9.2.1 炸药的可持续生产	210
9.2.2 用于起爆药的环境友好型材料	214
9.2.3 合成炸药的前驱体	217
9.3 烟火剂	219
9.3.1 商业烟火剂的制造	219
9.3.2 军用烟火剂	221
9.4 推进剂	221
9.4.1 “绿色导弹”计划	221
9.4.2 火箭推进剂领域的其他进展	223
9.4.3 发射药	224
9.5 配方	226
9.6 结论	226
参考文献	227

第 10 章 电化学方法在含能材料合成及废水处理方面的应用	229
10.1 引言	229
10.2 实践层面	230
10.3 电化学合成法	231
10.3.1 含能材料和含能材料前驱体的电化学合成法	232
10.3.2 有用试剂的电化学合成	235
10.4 电化学修复	235
10.4.1 直接电解法	236
10.4.2 间接电解方法	238
10.4.3 电动修复土壤技术	240
10.4.4 电渗析	241
10.5 现状和发展趋势	241
参考文献	243

第 1 章

绿色含能材料简介

Tore Brinck

(应用物理化学, 化学科学与工程学院, KTH 皇家理工学院, 瑞典)

1.1 引言

第一类含能材料起源于古代中国。大约在公元前 200 年, 中国的炼金术士已经开始进行硝石和硫磺混合物的加热试验。在 7 世纪时, 将硝石和硫磺与木炭结合制造出了一类爆炸性材料, 这类材料相当于今天的黑火药。它最初被用作烟火剂, 但很快在一系列军事应用中变得越来越重要。直到 17 世纪, 火药才开始应用在采矿和土木工程领域。在 1799 年爱德华·查尔斯·霍华德分离出雷酸汞(II)之前, 火药一直作为所有含能材料的基础物质使用。1846 年硝化棉(NC)和 1847 年硝化甘油(NG)的发现导致了含能材料第一次革命性的飞跃。硝化棉主要用作火药(发射药、推进剂), 硝化甘油则主要用作炸药。与早期的黑火药相比, 这两种化合物的性能更好。1866 年, 雷德·诺贝尔研制出了最早的炸药配方, 即 75% 的 NG、25% 的硅藻土和少量的碳酸钠。与纯硝化甘油相比, 其感度大幅度降低, 处理和运输相对安全。诺贝尔随后将硝化甘油和硝化棉混合得到了凝胶状的炸药。这种材料的性能明显优于最初的炸药, 并且安全性得到了提高。这些例子表明, 提高能量和安全性是炸药发展的两个主要目标, 历来都是驱动含能材料发展的两大动力。但需要强调的是, 含能材料的性能在很大程度上取决于其所应用的领域, 即作为推进剂、炸药、烟火剂使用时, 对其性能的要求是不同的。例如, 在烟火剂领域, 性能主要与光强度、气体生成量或烟的产生有关。

从 20 世纪末开始, 人们已经越来越认识到, 含能材料在生产或使用时, 会释放对人类健康或环境有害的物质, 因此某些化合物被立法限制甚至禁止使用。故含能材料的发展被赋予了新的目标。如今, 几乎所有研究的重点都是设计出被称为“绿色”的新材料。本书旨在总结绿色含能材料领域的最新研究进展, 并向读者介绍一些用于该领域研究的工具。然而, 在开始之前, 如何定义“绿色”, 尤其在满足

性能最优化及操作安全性的前提下,“绿色”是非常有意义的。

1.2 绿色化学和含能材料

“绿色化学”的概念是在 20 世纪 90 年代由美国环境保护局(EPA)首次提出,并简要公布在其网站上^[1]:

发展一种创新性化学技术,使得在设计、生产和应用化学品时,能减少或避免危险物质的使用或产生。

此后,通过欧美国家的不懈努力,绿色化学得到了飞速发展,并且作为一种促进新化学物质可持续性设计和制造的方法,已在化工行业得到广泛应用。绿色化学的基本思想依据是 1998 年阿纳斯塔斯(Anastas)和华纳(Warner)定义的绿色化学十二原则^[2]:

(1) 防止污染优于污染治理。防止废物的产生而不是产生后再来处理。

(2) 原子经济性。应该设计这样的合成方法,使反应过程中所有的物料能最大限度地进入到终极产物中。

(3) 化学合成低毒性。设计可行性的方法,使得合成中只使用或产生很少甚至不涉及对人体或环境有毒的物质。

(4) 产物的安全性。设计化学反应的生成物不仅具有所需要的性能,还应具有最小的毒性。

(5) 溶剂和助剂的安全性。尽量不用辅助物质(如溶剂、萃取剂等),当必须使用时,尽可能是无害的。

(6) 设计的能量高效性。尽可能降低化学过程所需能量,还应该考虑其环境和经济效益。合成过程尽可能在常温、常压下进行。

(7) 原料的可回收性。如果技术上、经济上是可行的,原料应能回收而不是消耗。

(8) 减少衍生物。应尽可能避免或减少不必要的衍生反应(如使用基团屏蔽、保护/去保护、暂时改变物理/化学性质等过程),因为这些步骤需要额外的反应物,同时还会产生废弃物。

(9) 催化作用。催化剂(选择性越专一越好)比符合化学计量数的反应物更占优势。

(10) 可降解性。设计生产的物质发挥完作用后,应该降解为无害物质,而不长期存留在环境中。

(11) 在线分析,阻断污染。需要不断发展分析手段,以便实时分析、实现在线监测,提前控制有害物质的生成。

(12) 预防事故,提高本质安全性。在化学反应中,选择使用或生成的物质应发生气体释放、爆炸、着火等化学事故的几率降至最低。

绿色化学原则广泛用于指导生产工艺的设计,因为许多化学品对人类健康和环境影响最大的环节就是生产过程。含能材料则有很大区别,它一般无法回收利用,只能进行简单的废物处理;它们会分解,分解或者燃烧的产物会直接进入到环境中。因此,考虑含能材料的使用过程以及最终产物对健康和环境的影响尤为重要。鉴于此,绿色化学原则可以应用于含能材料的设计和生产中。但要坚持这些原则还是比较难的,比如第2、5、8和9条。毕竟大多数含能材料的能量高,且结构复杂。高能和复杂的化学结构常常需要使用活泼试剂、特殊溶剂或极端的反应条件,并使用保护性基团及其他衍生物。然而,大多数药物的结构复杂程度与含能材料相同或者更复杂,令人振奋的是绿色化学原则已在制药工业中成功应用^[3,4]。由本书第9章可以清楚地看出,应用绿色化学原则来设计含能材料的生产工艺,目前已取得了很大的进展。有些研究成果已处于可持续生产的前沿,比如利用生物酶和连续生产方式。电化学方法在含能材料领域的应用也越来越重要,尤其在合成和化学废料处理方面,电化学方法是一种非常高效的方法。在类似的过程中,使用水作为溶剂也是其另一个优点。

绿色化学原则不能直接用于衡量化工工艺或生产过程中的可持续性,但可以尝试用E因子来弥补这一不足。E因子可以量化实际生产过程和产物的绿色化程度^[5-7]。它的定义是生产过程中产生的废物与目标产物的质量比值,即 $m_{\text{waste}}/m_{\text{product}}$ 。废物是指实际生产过程中形成的除目标产物以外的所有物质,包括气体和水。通常,即使它不能明确反映出废物的成分和毒性,但对于目标产物相同的不同生产过程而言,E因子是一个很好的衡量标准,优于直接比较产品本身。即使E因子是一个比较粗略的参数,但从环境角度评价不同的生产过程时,这种方法非常快捷并具有参考意义。如果对一种产品进行整体环境影响的评估时,全寿命周期评估(LSA)应该是一种更好的方法。LSA是指目标产物从原材料取得,经生产、使用直至废弃的整个过程^[5,8]。还有的尝试是将LSA和全寿命周期成本分析结合,对产品成本进行整体评估。文献[9]用这种方法比较了一种有毒单元推进剂(有机胂)和一类绿色推进剂的全寿命周期成本。分析表明,即使绿色推进剂的实际生产成本较高,但取代有毒推进剂仍能使成本大大降低。从直接成本来看,以绿色替代品取代旧材料通常是有效益的。在化工生产过程中,遵循绿色化学原则在经济上也是划算的。

实际上,降低成本是推动绿色产品和生产技术应用的主要动力之一,此外还有民众觉醒和政府立法带来的社会压力。在欧洲,化学品的使用受欧盟REACH法规(化学品注册、评估、许可和限制)的约束^[10]。REACH法规从2007年开始采用,并将在之后长达11年的时间里逐步完善。“REACH法规的目的,是通过更早、更好地鉴定出化学物质的属性,来提高对人类健康和环境的保护”。REACH法规显著扩大了化学品生产商和进口商的责任范围,要求他们搜集各自化学物质的性能数据,提供其安全操作和使用的信息。法规进一步呼吁当发现合适的替代品时,要

及时取代危险化学品。这对含能材料工业也有潜在的影响,尽早发现要被淘汰的含能材料和开发绿色替代品显得越来越重要。

目前为止,我们还没有涉及的是当设计绿色含能材料时,绿色化学原则是否应该优先于性能和安全的要求。第12条原则部分考虑了操作处理的安全性。然而,对于含能材料而言,发生事故的潜在后果通常极其严重,故安全操作必须最优先考虑。性能的优先性更为复杂,它在某些程度上取决于具体的应用领域。显然,产品的性能影响其原子经济性,例如,如果新材料的性能只能达到旧材料的一半,完成相同的任务就必须使用两倍的新材料。然而,对某些实际应用而言,性能下降会带来很大的危害。在太空探索火箭上,推进剂的质量很容易占到其总质量的90%,而有效载荷只占百分之几。即使能量(如比冲)稍稍降低,也会极大地降低有效载荷。因此,高能量对于能量的高效利用是必不可少的,也经常是完成任务所必需的。尤其对于含能材料而言,高能量更为重要。

经过这些讨论,我们可以试着给出绿色含能材料的定义:

绿色含能材料是一种以绿色化学为设计和生产原则,以保持要替代的含能材料的性能水平和操作安全性为最低要求的材料。

需要记住的是,并不总是能够设计完全满足这个定义的材料,如果迫切需要取代旧材料,有时候可以用并不是完全绿色的材料,只要相对绿色即可。很多情况下,这种方法可以显著改善现状。

1.3 民用太空旅游用绿色推进剂

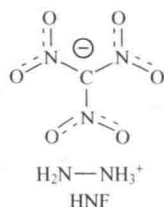
在社会许多领域,涉及含能材料的使用时,都会面临环境的挑战。接下来,我们以民用太空领域为例,讨论一些过去和现在发展和应用绿色推进剂技术的情况。本书无意对行业做全部的调查,主要是阐述绿色材料从最初的发展到最终应用面临的一些挑战。

1.3.1 替代高氯酸铵的绿色氧化剂

高氯酸铵(AP, NH_4ClO_4)是固体推进剂中最常用的氧化剂,其应用包括民用烟火剂,武器装备、宇宙飞船的大型助推发动机及重型发射器等。AP的环境问题是氯含量高,燃烧后会转变成氯化氢(HCl)。例如,很容易估算,欧洲重型发射器Ariane5每次发射时,当AP充分燃烧时所产生的氯化氢相当于270t浓盐酸^[11,12]。故大量使用AP会向大气中释放大量的氯化氢,从而导致酸雨和臭氧损耗。如果燃烧不完全或未处理的材料发生泄漏,则会使高氯酸盐直接排入环境,带来更大的环境危害。已经证实,在美国至少有35个州的饮用水被高氯酸盐污染,目前已成为社会关注的焦点^[13]。高氯酸盐摄入量过高会导致甲状腺疾病。EPA在2009年发布了饮用水中AP含量最高限制为15ppb的健康公告,并在2011年宣布,他们会

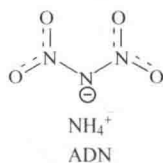
出台相关的法规^[15,16]。

硝仿肼(HNF, 结构式 1.1)是固体推进剂中极具潜力的绿色氧化剂。早在 1951 年 HNF 就已经被发现^[17],但将其作为 AP 替代物的研究则始于 20 世纪 80 年代后期,当时欧洲航空局(ESA)开始意识到 AP 燃烧时会释放出酸性气体,是一个潜在的环境问题。ESA 制定了一项大型研究计划,即开发用于民用太空领域的绿色固体推进剂。这项计划首先要建立一个年产 300kg HNF 的工厂^[17]。HNF 并非完全绿色,因为用于生产 HNF 的反应物之一是联氨,联氨是一种剧毒且致癌的化学物质。但是,HNF 不含氯元素,燃烧产物洁净,不会释放酸性气体。虽然 HNF 与普通的粘合剂体系存在十分严重的相容性问题,但与含能粘合剂聚叠氮缩水甘油醚(GAP)却具有良好的相容性,以此为基础可开发基于 HNF、Al 和 GAP 的推进剂^[18]。据报道,这种推进剂的比冲比以端羟基聚丁二烯(HTPB)为粘合剂的 AP-Al 基标准推进剂配方高 2%~7%^[19]。据估算,这样的提高会使发射器系统的有效载荷成本降低 5%~50%。尽管效果喜人,并已经投入了大量资金,但 ESA 多半已经失去了开发 HNF 基推进剂的兴趣,研究几乎完全中断,近期内也没有工业化生产的迹象。我们推测其中的原因,可能与 HNF 的热稳定性和感度有关。另外,HNF 和 GAP 的生产成本都很高,外加新发动机系统及相关基础设施的研发需要大量费用,从而导致 HNF 基推进剂太昂贵而不能大规模地应用。



结构式 1.1

二硝酰胺铵(ADN, 结构式 1.2)是另一种作为 AP 潜在替代物而受到关注的绿色氧化剂。ADN 于 1971 年在莫斯科首次合成出来,有人认为冷战期间它曾被用于苏联洲际导弹的推进剂中^[11]。报道称,这种推进剂的主要优点是低特征信号(ADN 完全燃烧的结果),可以防止导弹被雷达探测到。20 世纪 80 年代后期,ADN 再次被美国科学家合成,并成为世界范围内争相研究的热点。它与 HNF 一样,不含氯元素。没有燃料存在时,纯 ADN 燃烧生成的热力学产物为氮气、水和氧气。目前,SPNE 的 Eurengo 工厂已在瑞典的卡尔斯库加(Karlskoga)用一种相对绿色的途径规模化生产 ADN。



结构式 1.2

ADN 的吸湿性很强。虽然纯 ADN 相对稳定,但和 HNF 一样,ADN 与许多常用的粘合剂、固化剂不相容,尤其是异氰酸酯固化剂(详见第 8 章)^[17,20]。ADN 的反应活性令人难以理解,存在一些反常的固态分解现象^[17,20]。但如第 7 章所述,ADN 的很多问题正在逐步解决,一些与 ADN 具有良好的相容性的粘合剂体系近来也见诸报道(见第 8 章)^[11,21]。虽然固态 ADN 推进剂在实用之前还有相当多的工作要做,但目前的结果还是很有希望的。理论计算表明,优化后的 ADN 推进剂性能非常好,与 AP-Al 标准推进剂相比,比冲可提高 5%~7%(见第 2 章)。

尽管 ADN 基固体推进剂可能成为一项成熟的推进剂技术,但我们还没看到任