

# 微纳米含能材料

任 慧 焦清介 著 ●

MICRON-NANOMETER  
ENERGETIC MATERIALS

 北京理工大学出版社  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

# 微纳米含能材料

任 慧 焦清介 著 ●

MICRON-NANOMETER  
ENERGETIC MATERIALS



 北京理工大学出版社  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

---

图书在版编目 (CIP) 数据

微纳米含能材料 / 任慧, 焦清介著. —北京: 北京理工大学出版社, 2015. 4  
ISBN 978 - 7 - 5682 - 0522 - 1

I. ①微… II. ①任…②焦… III. ①纳米材料 - 功能材料 - 研究  
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 082079 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 / 保定市中华美凯印刷有限公司

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 25.25

字 数 / 605 千字

版 次 / 2015 年 4 月第 1 版 2015 年 4 月第 1 次印刷

定 价 / 78.00 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

纳米材料和纳米技术是 21 世纪公认的三大技术之一，随着时代的进步，纳米科技逐步从最初的概念启蒙发展成为影响国计民生的重要支柱产业。当今纳米材料和纳米技术已经渗透到人类社会与生活的各个层面，并与传统支柱产业相结合，催生了新能源、微纳米催化、纳米吸附和纳米医药等高新工程。含能材料，俗称火炸药，在国防建设和国民经济中均具有举足轻重的地位。将微纳米技术引入含能材料设计、制造与应用，可以显著提高能量释放效率和反应速率，并在降低机械感度、减小临界起爆直径、MEMS 火工品制造等方面具有独特的优势。20 世纪末，美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的 Simpson 和 Tilloston 教授率先采用溶胶凝胶方法制备了多种含能材料的纳米复合物，并予以公开报道，由此拉开了纳米含能复合材料研究的序幕。在随后的 10 年间，各国纷纷撰文阐述纳米含能材料领域的相关成果，该领域已成为火炸药行业的研究热点。纵观学者们发表的文章及申请的专利，发现已有的研究成果主要集中于实验制备与分析表征，关于机理和应用方面的研究较少。由于微纳米含能材料应用的特殊性，我国火炸药专业的发展一直秉承“自主创新”的原则，国外最新技术思路与实质性进展对我们始终是封锁和屏蔽的，因此微纳米含能材料的深入研究，特别是面向新型武器弹药系统，如 MEMS 火工品微装药、不敏感弹药、高能推进剂、高热值烟火剂等的研发，完全依靠我们自己。

作者从 2001 年始在北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室从事微纳米粉体技术研究，10 多年来一直致力于微纳米含能材料的制备、表征与应用研究，先后在国家自然科学基金、教育部博士点科研基金（新教师课题）、教育部留学回国人员科研启动基金、国防预研基金等的资助下，取得了一些原创性成果。本书重点介绍作

者所在课题组多年来的研究工作,对软化学手段制备微纳米含能材料的基本原理、技术路线、表征分析及应用性探索等进行了详细的叙述。此外,基于我们掌握的国内外文献资料,对相关成果进行了评述。

全书内容包括绪论、微纳米单质炸药、微纳米氧化剂、微纳米可燃剂及混合型含能材料的微纳米化,共5章。其中第1、4章的部分章节由焦清介撰写,其余内容由任慧撰写。中科院有机所的姜夏冰博士,北方化学工业公司的黄浩博士,工程物理研究院一所的裴红波博士,北京理工大学的李振华硕士、王思懿硕士、刘璐硕士、金振华硕士和刘洁博士等参与了部分内容的研究、整理、审校及图片处理工作,在此对他们的辛勤付出表示感谢。

本书是一本有关微纳米含能材料的专著,对于从事推进剂、炸药、烟火药和火工品等研究的科技工作者具有参考价值,可适用于特种能源与烟火技术、弹药工程、引信、爆炸力学、炸药理论、爆破工程、安全工程等专业本科生、研究生的专业知识学习,同时适用于火炸药从业人员和其他国防工业领域工程师的职业教育和培训。

微纳米含能材料是超细粉体技术和纳米技术与含能材料相结合的新兴学科方向,在理论研究与工程应用上都具有十分重要的意义和价值。目前该领域的研究仍处于持续升温状态,希望本书的出版能起到抛砖引玉的作用,促进与推动微纳米技术在火炸药领域的应用。当然,伴随纳米技术的日新月异及不断涌现的弹药装备新需求,微纳米含能材料未来发展的道路还很长,本书只是前期基础性实验与研究工作的汇总,鉴于作者水平有限,掌握的信息不够精准、充分,加之时间仓促,疏漏之处希望广大读者批评指正,以利于本书的更新、补充和修正。

作者

2015年4月

# 目 录

## CONTENTS

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 含能材料简介 .....	1
1.1.1 含能材料的历史及特点 .....	2
1.1.2 新时期含能材料研究进展 .....	4
1.1.3 存在的问题与技术“瓶颈” .....	24
1.2 微纳米技术的发展与应用 .....	26
1.2.1 微纳米技术的历史 .....	27
1.2.2 微纳米技术的特点 .....	28
1.2.3 微纳米技术的发展 .....	31
1.2.4 微纳米技术的应用 .....	32
1.3 微纳米含能材料概述 .....	36
1.3.1 研究意义与背景 .....	36
1.3.2 相关文献综述 .....	37
1.3.3 发展趋势 .....	42
参考文献 .....	44
<b>第 2 章 微纳米单质炸药</b> .....	53
2.1 “软化学”技术 .....	53
2.2 纳米晶成核与生长 .....	54
2.2.1 经典成核理论 .....	55
2.2.2 成核速率与生长速率 .....	59

2.2.3	晶核的后续生长 .....	62
2.2.4	尺寸分布的形成 .....	64
2.3	纳米晶粒形貌控制机理 .....	66
2.3.1	基于炸药晶体表面效应调控形貌 .....	67
2.3.2	通过聚集生长实现形貌改变 .....	70
2.3.3	空间限域方法控制形貌 .....	72
2.3.4	生长环境对纳米晶的影响 .....	75
2.4	溶剂-反溶剂细化炸药 .....	77
2.5	喷射细化研究 .....	93
2.6	超临界细化研究 .....	101
2.6.1	基本概念 .....	103
2.6.2	细化原理 .....	107
2.6.3	含能材料超临界细化 .....	110
	参考文献 .....	111
<b>第3章</b>	<b>微纳米氧化剂 .....</b>	<b>116</b>
3.1	重要氧化剂 .....	116
3.1.1	无机酸盐 .....	118
3.1.2	金属氧化物 .....	120
3.1.3	含能的金属配位化合物 .....	121
3.1.4	含能离子盐 .....	122
3.2	液相沉淀法 .....	123
3.2.1	沉淀法基本原理 .....	124
3.2.2	沉淀法制备微纳米铅丹 .....	125
3.3	冷却结晶法 .....	128
3.4	溶胶-凝胶技术 .....	134
3.4.1	溶胶-凝胶原理 .....	136
3.4.2	溶胶-凝胶制备微纳含能材料 .....	140
3.4.3	两种凝胶骨架的制备与表征 .....	143
3.4.4	纳米铝热剂及其点火性能 .....	155
3.5	微乳液法 .....	163
3.5.1	微乳液概念 .....	163
3.5.2	微乳液原理 .....	167
3.5.3	微乳液法制备纳米氧化物 .....	171

参考文献 .....	179
<b>第4章 微纳米可燃剂 .....</b>	<b>185</b>
4.1 纳米可燃剂的种类 .....	186
4.1.1 金属粉末 .....	186
4.1.2 非金属可燃剂 .....	188
4.1.3 多孔金属 .....	190
4.2 微纳米可燃剂制备方法 .....	192
4.2.1 电爆丝法 .....	192
4.2.2 磁控溅射法 .....	194
4.2.3 机械粉碎法 .....	195
4.2.4 真空蒸镀法 .....	198
4.2.5 其他方法 .....	199
4.3 微纳米金属粉末热反应行为 .....	200
4.3.1 核/壳型金属粉末表征 .....	200
4.3.2 铝粉粒度对炸药热分解的影响 .....	208
4.3.3 细铝粉参与燃烧和爆轰反应 .....	226
4.3.4 超细铝粉/高氯酸钾体系的非等温热分解规律 .....	246
4.3.5 纳米镁粉/聚四氟乙烯的热分解 .....	249
4.4 超细硅粉 .....	254
4.4.1 Si/CNTs 及其延期药的制备 .....	254
4.4.2 热物理性能和燃速 .....	259
4.4.3 延期药的输出性能 .....	261
4.5 多孔金属与药剂的复合 .....	266
4.5.1 多孔金属表征 .....	267
4.5.2 复合装药方法 .....	270
4.5.3 装药前后对比 .....	275
参考文献 .....	279
<b>第5章 混合型含能材料的微纳米化 .....</b>	<b>289</b>
5.1 纳米材料表面改性 .....	290
5.1.1 改性目标与方法 .....	290
5.1.2 表面包覆原理 .....	292
5.1.3 键合剂包覆改性超细 RDX .....	295



5.1.4	水悬浮法包覆 CL-20 .....	308
5.2	微胶囊技术 .....	313
5.2.1	微胶囊基本原理 .....	316
5.2.2	含能材料微胶囊化途径 .....	322
5.2.3	炸药的微胶囊化 .....	324
5.3	组装技术 .....	327
5.3.1	组装技术概论 .....	327
5.3.2	层层组装制备含能颗粒 .....	332
5.3.3	基于多孔介质的组装 .....	337
5.3.4	介孔炭吸附炸药研究 .....	340
5.4	微纳米复合技术 .....	355
5.4.1	旋涂和浸渍提拉 .....	355
5.4.2	纺丝纤维复合 .....	362
5.4.3	模板改性复合 .....	369
5.4.4	LB 膜复合技术 .....	385
	参考文献 .....	388

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 含能材料简介

含能材料的科学表述为：一类含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物，能独立地进行化学反应并输出能量的化合物或混合物<sup>[1]</sup>，主要包括发射药、推进剂、猛炸药、起爆药、烟火药等，是用来制造弹药和火工部件的材料。含能材料是处于亚稳定状态的物质，其主要的化学反应是燃烧和爆炸。它具有的重要特征是：①分子中有含能基团的化合物，或含有该化合物的混合物，或含有氧化剂、可燃物的混合物。这些含能基团可能是  $C-NO_2$ 、 $=N-NO_2$ 、 $-O-NO_2$ 、 $-ClO_4$ 、 $NF_2$ 、 $-N_3$ 、 $-N=N-$  等。②化学反应可以在隔绝大气的条件下进行。③化学反应能在瞬间输出巨大的功率<sup>[2,3]</sup>。

含能材料可以是单质化合物，也可以是混合物。典型的化合物有三硝基甲苯等芳香族硝基化合物，硝基胍、黑索今、奥克托今等硝胺化合物，丙三醇三硝酸酯（硝化甘油）、纤维素硝酸酯（硝化棉）、季戊四醇四硝酸酯（太安）等硝酸酯化合物，以及叠氮化铅、二硝基重氮酚、高氯酸盐、二氟氨基化合物等。混合型含能材料主要是由氧化剂和可燃物组成的混合物。例如，由硝酸钾、硫和碳组成的黑火药，由硝酸铵和燃料油组成的混合物——露天用矿山炸药，由高氯酸铵和高分子黏合剂组成的复合推进剂等。含能材料的另一类重要成分是附加物，如钝感剂石蜡、苯二甲酸二丁酯，催化剂和消焰剂氧化铅、硝酸钾，安定剂二苯胺，中定剂等。例如，发射药中的单基药主要成分是硝化棉，同时含有非爆炸性物质安定剂。双基药含有硝化棉和硝化甘油两种爆炸性化合物，同时含有苯二甲酸二丁酯等非爆炸性物质。三基药除了硝化棉和硝化甘油外，还含有第三种爆炸性物质硝基胍。

严格地讲，火炸药（发射药、推进剂、炸药和烟火剂）是含能材料，但含能材料不只是火炸药，还有尚未被人们作为能量利用的含能物质。比如硝基二苯胺、氯酸钾和赤磷的混合物等，它们独立进行的化学反应并有能量输出，但其能量释放还没有达到有规律和可被人们所利用的程度。所以它们不是火炸药，但它们的能量释放问题可能会被解决并得到应用。这类“含能”的、现在还不能作为能量利用的材料不是火炸

药，但它们是含能材料。由于含能材料的主体是火炸药，所以本书所讲的“含能材料”指的就是“火炸药”。

### 1.1.1 含能材料的历史及特点

我国古代的炼丹术从公元3世纪开始，经过不断总结经验指导，于公元808年形成了固定的黑火药配方，指明黑火药是硝石（硝酸钾）、硫黄和木炭组成的一种混合物，这就是世界上最初的含能材料<sup>[4]</sup>。约在10世纪初，黑火药开始进入军事应用，使武器由冷兵器逐渐转变为热兵器，这是兵器史上一个重要的里程碑，为近代枪炮的发展奠定了初步基础，具有划时代的意义。13世纪，中国黑火药先传入阿拉伯国家，以后又传到欧洲，于16世纪开始用于工程爆破。黑火药作为独一无二的火炸药，一直延续数百年之久。

1833年和1846年欧洲人相继发明了硝化纤维素和硝化甘油，为火炸药的发展提供了新的原料。1866年，A·B·诺贝尔（Nobel）以硅藻土吸收硝化甘油制得了代那买特，开创了火炸药的新纪元，同时宣告黑火药独树一帜的时代终结了。因此，可以说从19世纪中叶开始，俗语中的“火炸药”（也即含能材料）逐渐产生了分支，并衍生出不同的研究方向。根据火炸药的用途，一般来说，将含能材料笼统分为三类：炸药、火药（推进剂和发射药的统称）和烟火药。图1.1所示为含能材料的简单分类。

在单质炸药方面：1863年合成了梯恩梯（TNT），1891年实现了梯恩梯的工业化生产，1902年用TNT装填炮弹以代替苦味酸，并成为第一次及第二次世界大战中的主要军用炸药。1877年合成出特屈儿，1894年合成出太安，1899年合成的黑索今及1941年发现的奥克托今，形成了沿用至今的三大系列单质炸药（硝基化合物、硝胺及硝酸酯）。

在混合炸药方面：早先主要使用苦味酸作混合炸药主体。第一次世界大战中含TNT的多种混合炸药（包括含铝粉的炸药）是装填各类弹药的主角。第二次世界大战期间，各国相继使用了特屈儿、太安、黑索今为混合炸药的原料，发展了熔铸混合炸药特屈儿、彭利托特、塞克洛托儿和B炸药等几个系列。以黑索今为主要成分的塑性炸药（C炸药）及钝感黑索今（A炸药）都在这一时期形成，一直沿用至今。

在推进剂方面：1935年苏联首先将双基推进剂应用于军用火箭，1942年美国研制成功了第一个复合推进剂——高氯酸铵、沥青复合推进剂，为发展更高能量的固体推进剂开辟了新领域。与此同时，美国发展了浇铸工艺，出现了浇铸双基推进剂，随后出现了聚硫橡胶推进剂（PS）。20世纪50—60年代进入固体推进剂研发的鼎盛期，美国的研究所和公司联手相继发展了聚氨酯推进剂（PU）、聚丁二烯丙烯推进剂

(PBAA)、聚丁二烯丙烯酸丙烯腈推进剂 (PBAN) 及沿用至今的端羧基聚丁二烯推进剂 (CTPB) 和端羟基聚丁二烯推进剂 (HTPB)。在双基和复合推进剂基础上发展了一种新型固体推进剂——改性双基推进剂, 随后衍生出复合改性双基推进剂 (CMDDB)、交联改性双基推进剂 (XLDB) 与硝酸酯增塑聚醚推进剂 (NEPE)。

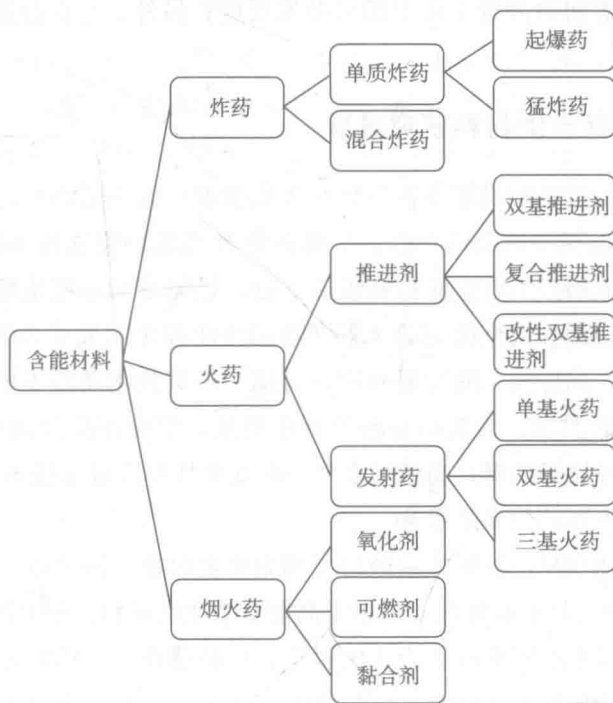


图 1.1 含能材料的简单分类

在发射药方面: 法国科学家 P·维也里 (Vieille) 于 1884 年用醇、醚混合溶剂塑化硝化棉制得了单基药。1888 年, 诺贝尔在代那买特炸药的基础上, 用低氮量的硝化棉吸收硝化甘油制成了双基发射药。1890 年, 英国 F·A·艾贝尔 (Abel) 和 J·迪尤尔 (Dwyer) 用丙酮和硝化甘油共同塑化高氮量硝化棉, 制成了柯达型双基发射药。1937 年, 德国人在双基发射药中加入硝基胍, 制成了三基发射药, 发射药的性能得以改善和提高。20 世纪 70 年代以来, 在已有的单、双、三基药的基础上又开发了混合硝酸酯发射药和硝胺发射药。与此同时, 低易损性发射药和液体发射药被普遍重视。

从火炸药的发展历史可以看出它是具有特殊用途的一类化学能源材料, 隶属于材料学领域, 在国防与国民经济中占有重要地位。其独特的性能特征集中表现在以下三个方面<sup>[5]</sup>。

①火炸药可以在隔绝大气的条件下进行成气、放热和做功的化学反应, 相应的装

置或发动机无须供氧系统。

②火炸药反应的主要形式是燃烧反应或爆炸反应，其反应可以在短时间或瞬间完成。

③火炸药具有敏感性和不安定性。它是氧化剂和可燃物共聚一体的含能物质，在热、机械、电、光等初始冲量作用下即可触发反应；另外，它自身还不断地进行着热分解反应。

### 1.1.2 新时期含能材料研究进展

冷战结束至今，世界格局逐步向多极化方向发展。在当前和平与发展为主流的形势下，霸权主义和强权政治依然存在，局部战争和武装冲突连续不断。火炸药是海、陆、空、二炮各类武器必不可少的重要组成部分，是国家的重要战略物资。含能材料的综合研发实力直接影响甚至决定着武器装备的性能和军队战斗力的发挥，是赢得战争胜利的必要保障。高新技术的发展和准备打赢一场高技术条件下的局部战争对武器装备提出了更迫切的要求，为提高装备的技术质量、综合作战效能和战场适应能力，新时期含能材料的发展需要满足高能量水平、高安全性和高可靠性等更加苛刻的要求，这一契机也带动了火炸药领域的繁荣。

总的来说，含能材料的发展大致经历了四个重要时期：20世纪初以梯恩梯为代表材料的广泛应用；20世纪30年代，以追求高能量为主的材料，如RDX、HMX的应用；20世纪60年代，以追求安全性能为主的材料，如钝感炸药TATB的应用；20世纪80年代至今，以实验和理论相结合，寻找新型高能钝（低）感炸药的新阶段。20世纪80年代，美国首次提出了高能量密度材料（HEDM）计划，目的在于系统地开发能量密度更高的含能材料，显著提高导弹武器和航天推进系统效能<sup>[6]</sup>。1990年，高能量密度材料单独列入了美国国防部关键技术计划，HEDM是指用作炸药、火药或装填于火工品的高能组合物，不仅能量密度高，而且具有可接受的其他有关性能。HEDM是由氧化剂、可燃剂、黏结剂及其他添加剂构成的复合系统，而不是一种化合物，但HEDM中通常含有高能组分，即高能量密度化合物（HEDC）。近20年来，针对高能量密度化合物的研究进入了繁荣时期，很多新成果纷涌而现。本节主要评述应用前景较好或已经着手应用的部分新含能材料。

#### 1. 最具应用潜力的高能量密度化合物

##### (1) 笼型硝胺类化合物 - HNIW

1987年，美国的A·T·尼尔逊（Nielsen）合成出了六硝基六氮杂异伍兹烷（HNIW）。 $\epsilon$ -CL-20的晶体密度达 $2.04 \sim 2.05 \text{ g/cm}^3$ ，标准生成焓约为 $900 \text{ kJ/kg}$ ，氧平衡为 $-10.95\%$ ，这几个参数均优于HMX。 $\epsilon$ -CL-20的最大爆速及爆压可分别达 $9.5 \sim 9.6 \text{ km/s}$ 及 $43 \sim 44 \text{ GPa}$ ，能量输出比HMX高 $10\% \sim 15\%$ 。CL-20一问世，即引

起了各国的极大重视,随后法国、英国、瑞典及日本等国也相继合成出 CL-20<sup>[7]</sup>。我国于 1994 年掌握了这种高能炸药的制备方法。CL-20 问世以来,人们对它的性能、合成路线、生产工艺及应用进行了大量的、卓有成效的研究,现在 CL-20 的生产工艺已趋于成熟,生产已达一定规模,但是较敏感和生产成本高是 CL-20 大规模应用的两个障碍。

法国、德国、美国、印度等国已研制出含 CL-20 的推进剂配方。法国 SNPE 研制的 GAP/CL-20 推进剂配方由 60% 的 CL-20,黏结剂 GAP 和增塑剂 TMETN/BTTN (共计 36%),以及 4% 的弹道改良剂组成,比冲为  $2\,524\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ,密度为  $1.73\text{ g}/\text{cm}^3$ ,燃速为  $13.4\text{ mm}/\text{s}$ 。该推进剂配方具有低特征、低毒性、高燃速、低压力指数和低温度系数的特点,可满足大多数火箭发动机的要求。此外,该公司还研制了用 CL-20 替代 RDX 的一种交联改性双基 (XLDB) 推进剂,这种低特征信号推进剂的一次烟和二次烟均为 A 级,标准比冲达  $2\,458\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ,密度为  $1.72\text{ g}/\text{cm}^3$ ,体积冲量较 RDX 配方提高 11% 以上<sup>[8]</sup>。

德国化学工艺研究所 (ICT) 采用 BTTN/TMETN/GAPA 混合含能增塑剂研制的 GAP/CL-20 低特征信号推进剂<sup>[9]</sup>,其配方为 20% AP、42% CL-20、35% GAPA (含叠氮端基 GAP) 和 BTTN/TMETN 及 3% 添加剂,标准比冲达  $2\,500\text{ N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ,密度为  $1.76\sim 1.77\text{ g}/\text{cm}^3$ ,10 MPa 燃速达  $50\text{ mm}/\text{s}$ ,4~25 MPa 的压力指数为 0.3~0.5,其加工性能好、化学稳定性高、力学性能优良。尽管机械感度略高,但仍在高燃速复合推进剂允许范围内。

在军用混合炸药方面,国外已将 CL-20 用于制备 PBX 炸药及浇铸、固化和压装炸药等<sup>[10-12]</sup>。其中美国研究者的成果尤为显著,已研制成功的 CL-20 基炸药有 LX-19、PAX-12、PAX-11、PAX-29 和 PBXW-16 等,并且在不断探索性能更优的新配方。美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室含能材料中心研究出来的 LX-19,是一种新型 CL-20 基塑料黏结炸药配方,由质量分数为 95.8% 的  $\varepsilon$ -CL-20 和 4.2% 的 Estane5703-P 黏结剂组成,密度为  $1.920\text{ g}/\text{cm}^3$ ,爆压为 41.5 GPa,爆速为  $9.104\text{ km}/\text{s}$ 。实验结果表明,LX-19 的性能超过奥克托今、LX-14 和 A5 炸药,这对定向能弹药极其重要。美国陆军研究发展与工程中心和聚硫橡胶公司联合开发了 PATHX 系列和 CL-20 含铝 PAX 系列配方。PAX-12 是一种压装炸药,其中 CL-20 的质量分数为 90%,撞击感度、摩擦感度、热和老化性能与 LX-14 相当或优于 LX-14,冲击感度与 LX-14 相同,能量明显高于 LX-14。PAX-12 的压药性能很好,在  $70.4\text{ kg}/\text{cm}^3$ 、 $80\text{ }^\circ\text{C}$  条件下,可达到理论最大密度的 99%。PAX-11 和 PAX-29 炸药是最近研制成功的两种新型 CL-20 含铝炸药,这些炸药可用于反装甲战斗部和高爆战斗部中。此外,PAX-29 具有很好的感度性能,与 LX-14 相比,其总能量比提高了 42%;在  $V/V_0$  为 6.5 时,测得的膨胀能也增加了 28%。美国 ATK 公司最新研制出一种含 90% CL-20 的高

性能浇铸固化 HTPB 炸药 DLE - CO38, 其配方为 90% CL - 20、10% HTPB/PLI (一种增塑剂), 密度为  $1.821 \text{ g/cm}^3$ , 爆压为 33.0 GPa, 实测爆速为 8.73 km/s; 在  $V/V_0$  为 6.5 时, 膨胀能为  $8.41 \text{ kJ/cm}^3$ ; 总机械能为  $10.24 \text{ kJ/cm}^3$ , 其能量与 LX - 14 相同。该药加工性能好、力学性能优良、能量高而感度极好, 符合 IM 要求, 对于高价值、高性能的爆炸、破片驱动应用非常合适。此外, 其他国家也都在对 CL - 20 混合炸药进行不同程度的研究。瑞士学者采用新工艺 (Isogen 工艺) 研究了空心装药用的 CL - 20 基压装炸药, 配方为 94% CL - 20、4% HTPB 和 2% 其他组分, 其爆速可达到 9 200 m/s, 且力学性能优良。日本 Asahi 化学公司也成功地研制出了两种含 CL - 20 的高威力、低易损伤性炸药: 一种是用硝酸纤维素羧甲基醚作黏结剂; 另一种是用含能聚合物 (如 BAMO 或 NIMO) 作黏结剂, 并加入了 BDNPA/F 含能增塑剂。这些配方具有高能、高热安定性, 耐冲击和低易损性等特点。2006 年, 法国火炸药公司报道了含 92% CL - 20 的浇注塑料黏结炸药, 爆速达到 9 052 m/s, 具有极好的加工性能和安全性。

### (2) 二硝基偶氮氧化二呋喃

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所 20 多年来一直研究呋喃含能化合物。他们认为设计含 C、H、N、O 元素的高能量密度化合物, 呋喃环是一个非常有效的结构单元。雷永鹏等计算了呋喃系列含能化合物的生成焓, 结果表明, 分子中呋喃环越多, 则相应化合物的生成焓值越高<sup>[13]</sup>。近年来, Sheremeteev 等对呋喃含能衍生物进行了大量研究, 合成了大批硝基呋喃和氧化呋喃, 其中有不少能量超过 HMX, 能量密度高且热稳定性好。最引人关注的是二硝基偶氮氧化二呋喃 (DNAF), 其单晶密度为  $2.002 \text{ g/cm}^3$ , 生成焓为  $667.8 \text{ kJ/mol}$ , 熔点为  $128 \text{ }^\circ\text{C}$ , 实测爆速为 10 000 m/s, 爆速超过 CL - 20。

### (3) 八硝基立方烷

1964 年, 芝加哥大学的 Eaton 教授首次合成出立方烷及立方烷体系; 2000 年, 美国芝加哥大学的 Zhang 及 Eaton 成功得到了七硝基立方烷和八硝基立方烷 (ONC), 实现了多硝基立方烷研究的重要突破。ONC 是白色固体, 略溶于己烷, 易溶于极性有机溶剂。根据计算, ONC 的晶体密度有可能达到  $2.2 \text{ g/cm}^3$ , ONC 是 HEDM 中能量密度最高的化合物, 其合成代表了炸药研究的最前沿。ONC 是立方烷 ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ) 的硝基衍生物, 骨架为立方形, 是近 25 年来出现的第一个新的硝基立方烷, 尽管其张力能非常大 ( $161 \text{ kcal/mol}$ ), 但其动力学热稳定性很高。立方烷的张力能极有利于提高固体及液体推进剂的能量。Kamlet - Jacobs 方程预测, ONC 的能量水平比 HMX 高 15% ~ 30%, 比 HNIW 高 6%。另外, ONC 的冲击感度可能低于 CL - 20<sup>[14]</sup>。ONC 的氧平衡极佳, 它完全爆轰时, 1 mol ONC 生成 8 mol  $\text{CO}_2$  和 4 mol  $\text{N}_2$ 。因为 ONC 中不含氢, 所以燃烧后不生成水, 因此用于推进剂时火箭及导弹排出的羽烟中无可见烟雾。其缺陷在于制造困

难, 价格高昂, 目前的研究热点集中于寻找一种经济的合成路线。

#### (4) RDX 的替代物 - TKX50

在新型富氮化合物的开发中, 德国慕尼黑大学合成出 5-氰基四唑盐、2-甲基-5-硝铵四唑富氮盐和带有 N10 长链的 1, 1'-偶氮-双(四唑)等带有四唑环结构的高能富氮化合物, 氮长链上的原子数最多达到 10 个, 爆速最高可达 9.18km/s, 爆压最高可达 36.1 GPa。2012 年, 该大学又成功合成出 RDX 的替代物 5, 5-联四唑-1, 1-二氧化物二羟铵(代号为 TKX50)<sup>[15,16]</sup>。该炸药的合成得率很高, 计算的爆轰性能优于 HMX 且接近 CL-20, 爆速达 9.698 km/s; 热安定性优异, 起始分解温度为 221 °C; 与其他混合物的相容性好, 且感度低于 RDX、HMX 等常用炸药; 撞击感度和摩擦感度分别为 20 J、120 N。新型高能炸药与现役炸药的性能比较见表 1.1。图 1.2 所示为部分典型单质炸药的分子构型。

表 1.1 新型高能炸药与现役炸药的性能比较

化合物	学名	分子式	熔点/ °C	密度/ (g · cm <sup>-3</sup> )	生成焓/ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	氧平 衡/%	爆速/ (m · s <sup>-1</sup> )	爆压/ GPa
TNT	2, 4, 6-三硝基甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	80.8	1.65	-63	-74	6 950	18.9
RDX	1, 3, 5-三硝基-1, 3, 5-三氮杂环己烷	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	204	1.82	61.78	-22	8 700	34.3
HMX	1, 3, 5, 7-四硝基-1, 3, 5, 7-四氮杂环辛烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	286	1.91	75.30	-22	9 100	39.5
CL-20	2, 4, 6, 8, 10, 12-六硝基-2, 4, 6, 8, 10, 12-六氮杂四环	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	>220	2.04	419	-11	9 400	41.9
ONC	八硝基立方烷	C <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	>200	2.1	340~600	0	9 800	46.7
DNAF	4, 4'-二硝基-3, 3'-氧化偶氮呋啉	C <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	128	2.0	668	0	10 000	—
TKX-50	5, 5-联四唑-1, 1'-二氧化物二羟铵	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	236	1.88	446.6	-27	9 698	42.4



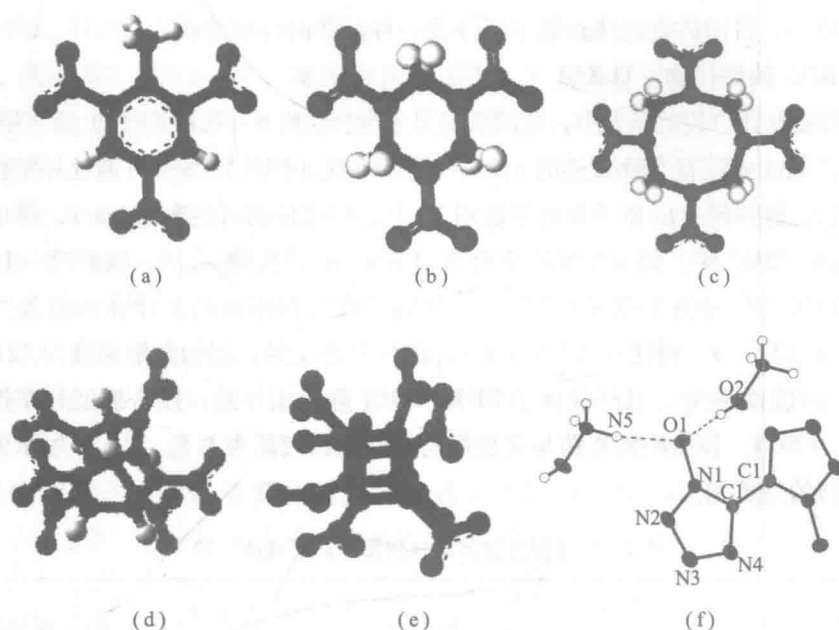


图 1.2 典型高能单质炸药分子构型

(a) TNT; (b) RDX; (c) HMX; (d) CL-20; (e) ONC; (f) TKX-50

## 2. 环境友好型高能化合物

长期以来,高氯酸钾、高氯酸铵、氯酸钾、叠氮化铅、斯蒂芬酸铅等盐类物质广泛应用于含能材料配方设计与制造。例如,高氯酸盐是推进剂常用的氧化剂,叠氮化铅是爆轰成长期短的起爆药。过量重金属可引起植物神经功能紊乱,铅污染物在土壤中移动性很小,不易随水淋滤,不为微生物降解,通过食物链进入人体后,潜在危害极大。铅可以通过呼吸道和消化系统进入人体,致使神经系统损害和红蛋白合成障碍。另外,土壤中氯离子浓度增大会导致腐蚀速率快速增加。综上,氯和铅都对人体健康和环境卫生造成不可逆的破坏。因此,开发环境友好型高能化合物是当代的重要课题。

### (1) 洁净型氧化剂 - ADN

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所于 20 世纪 70 年代初首先合成出二硝酰胺铵 (AND), AND 既可作为高能氧化剂,也是一种猛炸药。它具有高氧和高氮含量的明显特点,对低特征信号推进剂提高能量和抑制爆轰有重大作用,是目前最有可能代替 AP 作为固体推进剂的新型无氯氧化剂。AND 外观为白色针形固体,熔点为  $90\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 92\text{ }^{\circ}\text{C}$  (温台法),密度为  $1.849\text{ g/cm}^3$ ,燃烧热为  $2\ 174.76\text{ kJ/mol}$ ,生成热为  $-150.36\text{ kJ/mol}$ ,AND 撞击感度  $3.7\text{ J}$ ,摩擦感度大于  $353\text{ N}$ ,DSC 分解热安定性  $134\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,真空试验  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  产气量为  $1\text{ cm}^3$ ,静电感度大于  $726\text{ mJ}^{[17]}$ 。与 AN 相比,AND 的吸湿率高,临界相对湿度低 ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,AND 约为  $55.2\%$ ,而 AN 约为  $61.9\%$ ),因此要防止 AND 在加工、储存和处理过程中吸收水分。AND 作为空间助推器用推进剂的氧化剂,其比冲较一般