

Novel Energetic Materials

新型含能材料

XINGXING HANNENG CAILIAO

罗运军 李生华 李国平 柴春鹏 庞思平 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

新型含能材料

Novel Energetic Materials

罗运军 李生华 李国平 柴春鹏 庞思平 编著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

新型含能材料/罗运军等编著. —北京:国防工业出版社,2015. 1

ISBN 978-7-118-09825-9

I. ①新… II. ①罗… III. ①功能材料—研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第249688号

※

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)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本 710 × 1000 1/16 印张 19 1/4 字数 358 千字

2015年1月第1版第1次印刷 印数 1—2000册 定价 86.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777
发行传真:(010)88540755

发行邮购:(010)88540776
发行业务:(010)88540717



前 言

含能材料是武器装备实现远程高效毁伤和精确打击的动力源和威力源,具有高温、高压、高速的反应特征和瞬间一次性效应的特点。

含能材料是武器火力系统不可缺少的组成部分,其发展和武器科学与技术的发展密切相关并相互促进。含能材料是各类武器火力系统完成弹丸发射,实现火箭、导弹运载的动力能源,是战斗部进行毁伤的威力能源,也是各种驱动控制、爆炸切割装置的动力能源,它是国家军事实力和威慑力量的技术和物质基础。含能材料技术进步是现代武器的发展、新军事变革的重要推动力量之一。现代武器弹药的发展对含能材料提出了更高的要求,促进了含能材料技术的发展,而性能优良的新型含能材料又会促进现代武器的发展。含能材料直接影响并决定着武器装备的性能和军队战斗力的发挥,是赢得战争胜利的保障。含能材料在国防工业中发挥着重要作用,是不可缺少、不可替代的。

由于含能材料技术可促进国民经济发展与科技进步,因此,广泛应用于矿山、煤炭、石油和天然气开采、地震探矿、爆炸加工、控制爆破等国民经济各个领域。含能材料所形成独特的实用技术,可有效地对付火灾、干旱、冰雹、雪崩等自然灾害,并用于不同材料之间的焊接、冲压,以及坦克壳体、船体、钢筋混凝土的切割,新材料加工、材料结构的强化等。并进一步应用于核能利用技术、太空与海洋探索、宇宙演变规律等新的领域。武器装备的需求与国民经济的发展推动了含能材料的快速发展。

含能材料按其在武器系统中的应用,可以分为发射药、推进剂以及炸药;按材料的组成分为单质含能材料和混合含能材料。在武器系统中应用的发射药、推进剂以及炸药均为混合含能材料;单质含能材料是组成含能材料配方的基本单元,其结构和物化性能对含能材料的综合性能具有较大的影响;而混合含能材料是由不同的单质含能材料以及其他一些组分组成,按其功能组分和作用又可将其分为黏合剂、增塑剂、氧化剂、燃烧剂、安定剂、防老剂、催化剂、固化剂、交联剂、其他附加物等。以前已有大量著作对混合含能材料(发射药、推进剂以及混合炸药)进行过系统的介绍,本书不再涉及,本书只是对新发展的新型单质含能材料进行介绍。由于含能材料发展很快,新型含能材料不断涌现,本书不可能全部囊括,只是对一些热点和重点的新型含能材料进行了叙述。

全书共分10章,第1章论述了含能材料的基本概念、地位及武器装备应用对含能材料的基本需求;第2章主要介绍了高氮化合物合成与研究进展,包括叠氮类、氨基类和硝基类高氮化合物;第3章对全氮化合物的合成研究进展进行类介

介绍,包括 $N_3 \sim N_5$ 、 N_{20} 、 N_{60} 、N 原子簇、聚合氮等;第 4 章对含能离子液体进行了介绍,包括含能离子液体的分子设计、合成、性能和应用;第 5 章对亚稳态复合含能材料进行了介绍,包括亚稳态复合含能材料的制备、典型亚稳态复合含能材料及性能、应用等;第 6 章对含能增塑剂的研究进展进行了介绍,包括齐聚物硝酸酯类、硝基类、硝氧烷基类、叠氮类以及亚甲撑二硝酸胺类等含能增塑剂;第 7 章对含能黏合剂进行了介绍,包括热塑性含能黏合剂和热固性含能增塑剂的合成、性能等;第 8 章对新型氧化剂进行类介绍,包括 AND、HNF、ONC、DNTF 等;第 9 章对新型燃烧剂进行了介绍,包括三氢化铝、储氢合金、金属氢与固体氢等;第 10 章对其他新型含能材料进行介绍,包括含能催化剂、含能键合剂、含能扩链剂以及一些超高能含能材料等。

本书第 1、第 6、第 7、第 8、第 10 章由罗运军编写,第 2、第 3 章由庞思平、李生华编写,第 5、第 9 章由李国平编写、第 4 章由柴春鹏编写。本书在编写过程中还得到了晋苗苗、张在娟、高坤、毛科铸、赵本波的帮助;在出版过程中得到了国防工业出版社的极大关心,并提出了许多宝贵意见,在此一并表示衷心感谢!

本书得到了爆炸科学与技术国家重点实验室出版基金和北京理工大学研究生教学团队建设项目的资助。

由于作者水平有限,本书不免有疏漏和错误之处,肯请读者批评指正。

作者
2014 年 10 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 含能材料的定义	1
1.2 含能材料的主要分类及内涵	1
1.3 含能材料的地位和作用	2
1.4 含能材料的基本性能特征	2
1.4.1 单质含能材料的基本性能特征	2
1.4.2 混合含能材料的基本性能特征	4
1.5 对含能材料的应用要求	6
1.5.1 对混合含能材料的应用要求	6
1.5.2 对单质含能材料的功能要求	7
1.6 新型含能材料的发展趋势	10
参考文献	11
第2章 高氮化合物	13
2.1 概述	13
2.2 叠氮类高氮化合物	14
2.2.1 叠氮三嗪类高氮化合物	14
2.2.2 叠氮四嗪类高氮化合物	17
2.2.3 叠氮七嗪类高氮化合物	18
2.2.4 叠氮嘧啶类高氮化合物	19
2.2.5 叠氮三唑类高氮化合物	21
2.2.6 叠氮四唑类高氮化合物	22
2.3 氨基类高氮化合物	23
2.3.1 氨基四嗪类高氮化合物	23
2.3.2 氨基呋咱类高氮化合物	24
2.3.3 氨基三唑类高氮化合物	24
2.3.4 氨基四唑类高氮化合物	25
2.4 硝基类高氮化合物	26
2.4.1 硝基三唑类高氮化合物	26
2.4.2 硝基四唑类高氮化合物	29

2.4.3 硝基咪唑类高氮化合物	31
2.5 高氮化合物的发展趋势	32
参考文献	33
第3章 全氮化合物	37
3.1 概述	37
3.2 N_3 结构的全氮衍生物	38
3.3 N_4 结构全氮衍生物	38
3.4 N_5 结构全氮衍生物	42
3.4.1 N_5 阳离子	42
3.4.2 N_5 阴离子	45
3.5 N_6 结构全氮衍生物	49
3.6 N_7 结构全氮衍生物	49
3.7 N_8 结构全氮衍生物	50
3.8 N_9 结构全氮衍生物	51
3.9 N_{10} 结构全氮衍生物	51
3.10 N_{11} 结构全氮衍生物	51
3.11 N_{12} 结构全氮衍生物	51
3.12 N_{13} 结构全氮衍生物	52
3.13 N_{20} 和 N_{60}	52
3.14 聚合氮	53
3.15 氮原子簇	54
参考文献	55
第4章 含能离子液体	60
4.1 概述	60
4.2 含能离子液体的分子设计	64
4.3 含能离子液体的合成	66
4.3.1 咪唑类含能离子液体	66
4.3.2 三唑类含能离子液体	67
4.3.3 四唑类含能离子液体	74
4.3.4 五唑类含能离子液体	77
4.3.5 四嗪类含能离子液体	78
4.3.6 胍类含能离子液体	79
4.4 含能离子液体的性能	81
4.4.1 熔点	81

4.4.2	密度	83
4.4.3	能量性能	85
4.5	含能离子液体的应用	87
4.5.1	在气体发生剂中的应用	87
4.5.2	在推进剂中的应用	88
4.5.3	在混合炸药中的应用	89
	参考文献	90
第5章	亚稳态纳米复合含能材料	97
5.1	概述	97
5.2	亚稳态纳米复合含能材料的制备方法	97
5.2.1	高能球磨法	98
5.2.2	溶胶—凝胶法	99
5.2.3	溶剂—非溶剂法	101
5.2.4	冷冻干燥法	101
5.2.5	自组装法	101
5.3	典型的亚稳态纳米复合含能材料	102
5.3.1	Al/金属氧化物	102
5.3.2	以 SiO ₂ 凝胶为骨架的纳米复合含能材料	112
5.3.3	以 RF 凝胶为骨架的纳米复合含能材料	115
5.3.4	以聚氨酯凝胶为骨架的纳米复合含能材料	119
5.4	亚稳态纳米复合含能材料的应用	121
5.4.1	在推进剂中的应用	121
5.4.2	在炸药中的应用	121
5.4.3	作为无铅击发药	121
5.5	纳米复合含能材料的发展趋势	122
	参考文献	122
第6章	含能增塑剂	126
6.1	概述	126
6.1.1	增塑剂的定义及其作用	126
6.1.2	增塑剂的分类	126
6.2	齐聚物硝酸酯类含能增塑剂	128
6.3	硝基类含能增塑剂	130
6.3.1	普通硝基类含能增塑剂	130
6.3.2	偕二硝基类含能增塑剂	131

6.4	硝氧烷基硝胺类含能增塑剂	134
6.5	叠氮类含能增塑剂	139
6.5.1	叠氮基小分子含能增塑剂	139
6.5.2	叠氮基齐聚物含能增塑剂	144
6.5.3	叠氮基树形聚酯含能增塑剂	153
6.5.4	叠氮基超支化聚合物类增塑剂	154
6.6	亚甲撑二硝胺类混合增塑剂	157
	参考文献	159
第7章 含能黏合剂		164
7.1	概述	164
7.2	热固性含能黏合剂	165
7.2.1	叠氮类热固性含能黏合剂	166
7.2.2	硝酸酯类含能预聚物	181
7.2.3	硝胺类含能预聚物	186
7.2.4	二氟氨类含能预聚物	187
7.2.5	硝基类含能预聚物	191
7.2.6	其他热固性含能黏合剂	192
7.3	热塑性含能黏合剂	195
7.3.1	聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基热塑性含能黏合剂	196
7.3.2	聚3,3-双叠氮甲基氧丁环(PBAMO)基热塑性含能黏合剂	200
7.3.3	PBEMO 基嵌段共聚物	207
7.3.4	PNIMMO 基热塑性聚氨酯黏合剂	208
7.4	新型黏合剂的发展趋势	208
	参考文献	212
第8章 新型氧化剂		216
8.1	概述	216
8.2	二硝酰胺铵	216
8.2.1	ADN 合成	217
8.2.2	ADN 的性能	219
8.2.3	ADN 的应用	221
8.3	硝仿胂	222
8.3.1	HNF 的合成及连续化生产工艺	223
8.3.2	HNF 的性能	224
8.3.3	HNF 的应用	226

8.4	1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪	227
8.4.1	LLM-105 的合成	227
8.4.2	LLM-105 的性能	229
8.4.3	LLM-105 的应用	230
8.5	1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯	231
8.5.1	FOX-7 的合成	231
8.5.2	FOX-7 的性能	233
8.5.3	FOX-7 的应用	234
8.6	1,3,3-三硝基氮杂环丁烷	235
8.6.1	TNAZ 的合成	235
8.6.2	TNAZ 的性能	236
8.6.3	TNAZ 的应用	237
8.7	3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑	238
8.7.1	DNTF 的合成	238
8.7.2	DNTF 的性能	240
8.7.3	DNTF 的应用	240
8.8	八硝基立方烷	242
8.8.1	ONC 的合成	242
8.8.2	ONC 的性能	243
8.9	六硝基乙烷	244
8.9.1	HNE 的合成	244
8.9.2	HNE 的性能	244
	参考文献	244

第9章 新型燃烧剂

9.1	概述	249
9.2	纳米铝粉	249
9.2.1	纳米铝粉的制备方法	250
9.2.2	纳米铝粉的性能	250
9.2.3	纳米铝粉的应用	252
9.3	储氢合金	253
9.3.1	储氢合金的制备方法	254
9.3.2	储氢合金的性能	254
9.3.3	储氢合金的应用	256
9.4	三氢化铝	257
9.4.1	三氢化铝的合成	258

9.4.2	三氯化铝的性能	259
9.4.3	三氯化铝的应用	260
9.5	多孔硅	261
9.5.1	多孔硅的制备	262
9.5.2	多孔硅的应用	262
9.6	金属氢	265
	参考文献	266
第10章	其他新型含能材料	270
10.1	含能催化剂	270
10.1.1	3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)类含能催化剂	270
10.1.2	四唑类含能催化剂	272
10.1.3	吡啶类含能催化剂	275
10.1.4	其他含能燃烧催化剂	277
10.2	含能扩链剂	278
10.3	含能固化剂	279
10.3.1	两官能度含能固化剂	279
10.3.2	多官能度含能固化剂	279
10.4	石墨烯含能材料	282
10.4.1	石墨烯材料的制备	283
10.4.2	石墨烯材料在含能材料中的应用	283
10.5	亚稳态核同质异能素	286
10.6	反物质	287
	参考文献	287

Contents

Chapter1	Introduction	1
1.1	Definition of energetic materials	1
1.2	Main classification and connotation of energetic materials	1
1.3	Role of energetic materials	2
1.4	Basic properties and characteristics of energetic materials	2
1.4.1	Basic properties and characteristics of single compound energetic materials	2
1.4.2	Basic properties and characteristics of composite energetic materials	4
1.5	Application require for energetic materials	6
1.5.1	Application require for single compound energetic materials	6
1.5.2	Application require for composite energetic materials	7
1.6	Development trend of new energetic materials	10
	References	11
Chapter2	High nitrogen compounds	13
2.1	Introduction	13
2.2	Azido high – nitrogen compounds	14
2.2.1	Azido – triazine high – nitrogen compounds	14
2.2.2	Azido – tetrazine high – nitrogen compounds	17
2.2.3	Azide – seven oxazine high – nitrogen compounds	18
2.2.4	Azide – pyridine high – nitrogen compounds	19
2.2.5	Azide – triazole high – nitrogen compounds	21
2.2.6	Azide – tetrazole high – nitrogen compounds	22
2.3	Amino high – nitrogen compounds	23
2.3.1	Amino – tetrazine high – nitrogen compounds	23
2.3.2	Amino – furazan high – nitrogen compounds	24
2.3.3	Amino – triazole high – nitrogen compounds	24
2.3.4	Amino – tetrazole high – nitrogen compounds	25
2.4	Nitro high – nitrogen compounds	26
2.4.1	Nitro – triazole high – nitrogen compounds	26
2.4.2	Nitro – tetrazole high – nitrogen compounds	29

2.4.3 Nitro – furazan high – nitrogen compounds	31
2.5 The development trend of high – nitrogen compounds	32
References	33

Chapter3 All – nitrogen compounds 37

3.1 Summarize	37
3.2 Polynitrogen	38
3.3 N ₄ structure polynitrogen derivatives	38
3.4 N ₅ structure polynitrogen derivatives	42
3.4.1 N ₅ cation	42
3.4.2 N ₅ anion	45
3.5 N ₆ structure polynitrogen derivatives	49
3.6 N ₇ structure polynitrogen derivatives	49
3.7 N ₈ structure polynitrogen derivatives	50
3.8 N ₉ structure polynitrogen derivatives	51
3.9 N ₁₀ structure polynitrogen derivatives	51
3.10 N ₁₁ structure polynitrogen derivatives	51
3.11 N ₁₂ structure polynitrogen derivatives	51
3.12 N ₁₃ structure polynitrogen derivatives	52
3.13 N ₂₀ and N ₆₀	52
3.14 Aggregation nitrogen	53
3.15 Cluster chemistry	54
References	55

Chapter4 Energetic ionic liquid 60

4.1 Introduction	60
4.2 Molecular design of energetic ionic liquid	64
4.3 Synthesize of energetic ionic liquid	66
4.3.1 Imidazole energetic ionic liquid	66
4.3.2 Triazole energetic ionic liquid	67
4.3.3 Tetrazole energetic ionic liquid	74
4.3.4 Pentazole energetic ionic liquid	77
4.3.5 Tetrazine energetic ionic liquid	78
4.3.6 Guanidine energetic ionic liquid	79
4.4 Properties of energetic ionic liquid	81
4.4.1 Melt temperature	81

4.4.2	Density	83
4.4.3	Energy property	85
4.5	Application of energetic ionic liquid	87
4.5.1	Application in gas generator	87
4.5.2	Application in propellant	88
4.5.3	Application in composite explosive	89
	Reference	90

Chapter 5 Metastable nano – meter composite energetic materials

		97
5.1	Introduction	97
5.2	Preparation method of metastable nano – meter composite energetic materials	97
5.2.1	High energy ball milling	98
5.2.2	Sol – gel method	99
5.2.3	Solvent – nonsolvent method	101
5.2.4	Freeze – drying method	101
5.2.5	Self – assembly method	101
5.3	Typical metastable nano – meter composite energetic materials	102
5.3.1	Al/ Metal Oxide	102
5.3.2	Nano – meter composite energetic materials based on SiO ₂ gel skeleton	112
5.3.3	Nano – meter composite energetic materials based on RF gel skeleton	115
5.3.4	Nano – meter composite energetic materials based on polyurethane gel skeleton	119
5.4	Application of Nano – meter composite energetic materials	121
5.4.1	Application in propellant	121
5.4.2	Application in explosive	121
5.4.3	Application in Lead – free primer	121
5.5	Development trend of Nano – meter composite energetic materials	122
	References	122

Chapter 6 Energetic plasticizer

6.1	Introduction	126
6.1.1	Definition and role of energetic plasticizer	126
6.1.2	Classification of energetic plasticizer	126
6.2	Oligomer nitrate energetic plasticizer	128
6.3	Nitro energetic plasticizer	130

6. 3. 1	Ordinary nitro energetic plasticizer	130
6. 3. 2	Gem – dinitro energetic plasticizer	131
6. 4	Nitrate oxygen alkyl nitramine energetic plasticizer	134
6. 5	Azide energetic plasticizer	139
6. 5. 1	Small molecule azide energetic plasticizer	139
6. 5. 2	Azide oligomer energetic plasticizer	144
6. 5. 3	Azide dendritic polyester energetic plasticizer	153
6. 5. 4	Azide hyperbranched polyester energetic plasticizer	154
6. 6	Methylene dinitramide amine mixed plasticizer	157
	References	159
Chapter7 Energetic binder		
7. 1	Introduction	164
7. 2	Thermosetting energetic binder	165
7. 2. 1	Azide thermosetting energetic binder	166
7. 2. 2	Nitrate esters energetic prepolymer	181
7. 2. 3	Nitramine energetic prepolymer	186
7. 2. 4	Difluorine ammonia energetic prepolymer	187
7. 2. 5	Nitro energetic prepolymer	191
7. 2. 6	Other energetic prepolymer	192
7. 3	Thermoplastic energetic binder	195
7. 3. 1	Glycidyl Azide Polymer (GAP) based thermoplastic energetic binder	196
7. 3. 2	Poly 3,3 – diazidomethyloxetane (PBAMO) based thermoplastic energetic binder	200
7. 3. 3	PolyBEMO based block copolymer	207
7. 3. 4	PolyNIMMO based thermoplastic polyurethane binder	208
7. 4	Development trend of new binder	208
	References	212
Chapter8 New oxidant		
8. 1	Introduction	216
8. 2	Ammonium dinitramide	216
8. 2. 1	Synthesis of ADN	217
8. 2. 2	Performance of ADN	219
8. 2. 3	Application of ADN	221
8. 3	Hydrazinium nitroformate	222

8.3.1	Synthesis and continuous producing process of HNF	223
8.3.2	Performance of HNF	224
8.3.3	Application of HNF	226
8.4	2,6 – Diamino – 3,5 – dinitropyrazing – 1 – oxide	227
8.4.1	Synthesis of LLM – 105	227
8.4.2	Performance of LLM – 105	229
8.4.3	Application of LLM – 105	230
8.5	1,1 – diamino – 2,2 – dinitroethylene	231
8.5.1	Synthesis of FOX – 7	231
8.5.2	Performance of FOX – 7	233
8.5.3	Application of FOX – 7	234
8.6	1,3,3 – trinitro – azocyclobutane	235
8.6.1	Synthesis of TNAZ	235
8.6.2	Performance of TNAZ	236
8.6.3	Application of TNAZ	237
8.7	3,4 – Bisnitrofurazanfuroxan	238
8.7.1	Synthesis of DNTF	238
8.7.2	Performance of DNTF	240
8.7.3	Application of DNTF	240
8.8	Octanitrocubane	242
8.8.1	Synthesis of ONC	242
8.8.2	Performance of ONC	243
8.9	Hexanitroethane	244
8.9.1	Synthesis of HNE	244
8.9.2	Performance of HNE	244
	References	244
Chapter9	New combustion agent	249
9.1	Introduction	249
9.2	Nano – aluminum powder	249
9.2.1	Synthesis of Nano – Al	250
9.2.2	Performance of Nano – Al	250
9.2.3	Application of Nano – Al	252
9.3	Hydrogen storage alloy	253
9.3.1	Synthesis of hydrogen storage alloy	254
9.3.2	Performance of hydrogen storage alloy	254

9.3.3	Application of hydrogen storage alloy	256
9.4	Aluminum hydride	257
9.4.1	Synthesis of aluminum hydride	258
9.4.2	Performance of aluminum hydride	259
9.4.3	Application of aluminum hydride	260
9.5	Porous silicon	261
9.5.1	Synthesis of porous silicon	262
9.5.2	Application of porous silicon	262
9.6	Hydrogenium	265
	References	266
Chapter10 Other new energetic materials		270
10.1	Energetic catalyst	270
10.1.1	3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) energetic materials	270
10.1.2	Tetrazole energetic catalyst	272
10.1.3	Pyridine energetic catalyst	275
10.1.4	Other energetic combustion catalyst	277
10.2	Energetic chain extender	278
10.3	Energetic curing agent	279
10.3.1	Bi-functionality energetic curing agent	279
10.3.2	Tri-functionality energetic curing agent	279
10.4	Graphene energetic materials	282
10.4.1	Synthesis of graphene	283
10.4.2	Application of graphene in energetic materials	283
10.5	Metastable nuclear isomer	286
10.6	Antimatter	287
	References	287