

# 绿色固体推进剂的研究现状及展望

赵凤起, 胥会祥

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:**综述了无铅双基系推进剂、可再生 TPE 推进剂和绿色复合推进剂的研制现状,总结了各类绿色推进剂的特点和发展过程中的技术难题,指出了绿色推进剂的一些技术发展方向,如非铅催化剂的纳米化技术、高效负载技术和复合技术,含能热塑性弹性体的合成及应用技术,硝仿肼(HNF)提纯技术以及新型高能氧化剂合成技术等。

**关键词:**材料科学;绿色固体推进剂;非铅催化剂;含能热塑性弹性体;高能氧化剂

中图分类号:TJ55; V512

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)03-0001-05

## Research Situation and Prospect of Green Solid Propellant

ZHAO Feng-qi, XU Hui-xiang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The lead-free double base propellants, renewable propellants based on thermoplastic elastomer binder (TPE), green composite propellants were reviewed. The characteristics of various types of green propellants and the difficult problems in the development of propellants were summarized, and the trends in the development of green propellants were pointed out, such as nano-technology, high efficiency loading technology and complex technology of non-lead catalysts, synthesizing and applying technology of energetic thermoplastic elastomer, purifying technology of HNF, synthesizing technology of new energetic oxidant, etc.

**Key words:** material science; green solid propellant; lead-free catalyst; energetic thermoplastic elastomer; high energy oxidant

## 引 言

绿色固体推进剂是指原材料毒性小、不对人员和环境产生伤害;制备工艺节能环保,可实现原材料、试样回收处理以及再利用;燃气清洁、不对环境产生致命影响的一类推进剂。

国外十分重视绿色固体推进剂的研制<sup>[1]</sup>。21世纪初欧洲几个主要工业国家合作进行了一项名为 EUCLID 的洁净推进剂研究计划<sup>[2]</sup>,开展了 ADN、HNF 推进剂的研制。20 世纪 90 年代,美国在绿色火箭推进剂配方研究方面取得了突破性进展,研制出绿色火箭推进剂配方<sup>[3]</sup>;美国空军实施的战略环境研究发展计划(SERDP)中就包括发展环境友好的绿色固体推进剂<sup>[4]</sup>;美国陆军开发出各种无铅双基系推进剂<sup>[5]</sup>。20 世纪 90 年代以来,国内也从火药绿色制造过程评价、含铋盐催化剂的固体

推进剂、热塑性弹性体在推进剂中应用等方面开展了绿色固体推进剂研究<sup>[6-11]</sup>。本文综述了无铅双基系推进剂、可再生 TPE 推进剂、绿色复合推进剂的研制现状和发展趋势,为相关研究提供借鉴。

## 1 无铅双基系推进剂

铅化合物是双基固体推进剂极为重要的燃速催化剂,不仅能增加推进剂燃速,降低压力指数,而且可使其在某一温度范围内的燃速温度敏感系数降低,但铅化合物会在发动机排气中产生一定的烟雾信号<sup>[6]</sup>。多年来,世界各国都在开发和探索无铅燃速催化剂<sup>[12-13]</sup>,希望降低或避免有毒燃速催化剂所造成的危害。

Anatoly<sup>[14]</sup>研究了一些无机铋化合物在推进剂中的应用,结果表明,粒度较小,分散性好的铋化合物对双基和 RDX-CMDB 推进剂都有较好的催化效

收稿日期:2011-03-11; 修回日期:2011-03-25

作者简介:赵凤起(1963—),男,研究员,从事含能材料研究。

果,特别是加入少量炭黑之后,其催化作用大大增强。在 4 MPa 下,当粒度  $5\ \mu\text{m}$   $\text{Bi}_2\text{O}_4$  的质量分数从 0 增加到 5% 时,推进剂的燃速从 7.2 mm/s 增加到 12.4 mm/s,但随着压力的增加,催化剂的催化效率降低。此外,铋化合物与铜盐复合,也能在双基推进剂催化燃烧过程中产生良好的协同催化作用。Thompson<sup>[12]</sup> 将水杨酸铋和柠檬酸铋用于双基推进剂,在 6.9~20.7 MPa 产生平台效应或麦撒效应;使用铜盐与铋盐复合催化剂,可在较高压力范围内产生平台燃烧效应。Gerard<sup>[13]</sup> 合成出  $\beta$ -雷索辛酸铋和  $\gamma$ -雷索辛酸铋,并将其与炭黑、铜盐复合,用于双基和改性双基推进剂中,取得非常好的催化效果。

国内也开展了铋盐催化剂在推进剂中应用性能研究。宋秀铎<sup>[8]</sup> 研究了柠檬酸铋对双基和 RDX-CMDB 推进剂燃烧的催化作用,结果表明,柠檬酸铋对双基系推进剂燃烧有良好的催化作用,能显著提高推进剂的燃速,降低压力指数,特别是与少量炭黑复合后,对推进剂的催化效率更高。同时还探索了 2,4-二羟基苯甲酸铋对双基推进剂燃烧的催化作用<sup>[9]</sup>,结果表明,2,4-二羟基苯甲酸铋是双基推进剂良好的燃烧催化剂,能显著提高双基推进剂的燃速,降低压强指数;与铜盐和少量炭黑(CB)复合后,催化效果更优。

国内外也开展了稀土化合物的应用研究<sup>[15-16]</sup>,某些稀土化合物不仅能提高双基推进剂燃速,而且在中高压区获得平台燃烧特性或麦撒效应。稀土化合物中,二氧化铈和柠檬酸铈的催化作用最为显著,其次还有草酸铈、邻氨基苯甲酸铈、铬酸铈、己二酸铈等。其他无铅催化剂有锡化合物、钍化合物、钡化合物以及氧化物加金属粉作催化剂,如氧化镁加镍粉、氧化镁与钴粉和铁粉等。

综上所述,铋化合物、钡化合物和稀土化合物在固体推进剂中具有良好的应用前景,其低毒性能以及与铅化合物类似的催化效率,已成为取代铅化合物的生态安全燃速催化剂。

## 2 可再生 TPE 推进剂

含能热塑性弹性体(TPE)由于集合了热塑性和热固性弹性体的优点,力学性能好、加工性能优良、环保,可为固体推进剂的进一步发展提供良好的技术途径。由含能热塑性弹性体黏合剂组成的推进剂被认为是绿色固体推进剂中的一种,已成为当前推进技术领域的研究重点之一<sup>[17]</sup>。

与其他种类推进剂相比,该类推进剂除了其潜

在的高性能、低特征信号和钝感等优点外,更重要的是采用热塑性弹性体聚合物可以熔融或溶解在热塑性溶剂中,在温度低于其熔点时出现了弹性变形,配方中无需使用化学交联剂;含弹性软链段的 TPE 聚合物代替刚性分子的热塑性聚合物 NC。这些优点使该类推进剂获得了所希望的“绿色”特征:重回收、重循环和重利用,简称为 R3 特征<sup>[3]</sup>。

随着热塑性弹性体在理论和应用方面的不断成熟,热塑性弹性体在推进剂领域的应用引起了关注<sup>[18-19]</sup>。2000 年美国聚硫橡胶公司<sup>[3]</sup> 研究了两组绿色火箭推进剂配方,其力学和弹道性能均达到使用要求。

借鉴国外的研究思路,国内也开展了可再生 TPE 绿色推进剂及其黏合剂的研制。范夕萍等人<sup>[10]</sup> 对 P(E-CO-T)-IPDI-BDO 预聚物在复合改性双基推进剂及其黏合剂体系中的应用进行了初步的探讨。结果显示,加入 P(E-CO-T)-IPDI-BDO 预聚物的复合改性双基推进剂的玻璃化转化温度  $T_g$  为 27.0℃,在低于 -37.2℃ 下推进剂仍能承受一定的动态载荷。

左海丽<sup>[20]</sup> 等人采用熔融预聚二步法合成了一种聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基含能热塑性聚氨酯弹性体(GAP/MDI/DEG-ETPE),结果表明,当 NCO/-OH 摩尔比(R 值)为 0.98,后熟化条件为 30℃、1d,90℃、3d,硬段质量分数为 35% 时,ETPE 的数均相对分子质量为 84530,重均相对分子质量为 202400,分散指数为 2.39,且具有较佳的力学性能,其拉伸强度为 14.6 MPa,断裂伸长率为 414%,玻璃化温度为 -29.6℃。

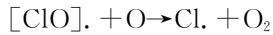
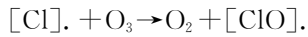
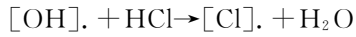
热塑性弹性体的应用能在一定程度改善推进剂力学性能,但较大的相对分子质量、较高的表观黏度,限制了推进剂中固体填料的加入量,使推进剂的能量达不到 HTPB 推进剂水平。

## 3 绿色复合推进剂

HTPB/AP/Al 复合推进剂的成本低、原材料稳定,是宇宙飞船、火箭最重要的化学能源。当复合推进剂的 AP 质量分数达到 65%~75%,在大型宇宙飞船、火箭发射过程中,推进剂的燃烧将向大气中释放大量的 HCl 和其他氯化物,导致严重的酸雨和对大气臭氧层的破坏<sup>[21]</sup>。因此,开发无 HCl 排放的绿色复合推进剂具有重要的环保价值和意义。

AP 产生的氯化物对环境的危害主要在于破坏平流层,导致温室效应。氯原子自由基是破坏臭氧

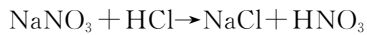
层的主要物质, 它们对臭氧的破坏可能以如下反应方式进行<sup>[22]</sup>:



为减少固体推进剂燃烧过程 HCl 的排放, 国内外探索了多种替代 AP 的技术途径。

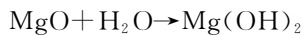
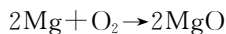
### 3.1 含 HCl 清除剂的 HTPB 推进剂<sup>[23]</sup>

在 AP 复合推进剂中添加一定的其他组分可显著降低燃烧排气中的 HCl 含量。日本三菱电机有限公司<sup>[24]</sup>在 AP 推进剂中添加部分硝酸钠, 用  $\text{NaNO}_3$  代替 AP 可以降低 HCl 含量。清除 HCl 的反应式如下:



为完全清除 HCl, 按照理论计算, 配方中  $\text{NaNO}_3$  与 AP 的摩尔含量相同, 即质量比为 0.72, 但  $\text{NaNO}_3$  为惰性组分, 与传统的复合推进剂相比, 推进剂比冲的降低幅度达到 15~20 s。该问题可通过添加含能的硝胺解决, 如加入 HMX。

另一种方法是在 AP 推进剂中添加金属镁, 以降低 HCl 的浓度。清除 HCl 的机理反应式如下:



HCl 浓度依赖于镁的添加量, 但 Mg 的潜能远低于 Al, 大部分或全部替代 Al 将大幅降低推进剂的能量, 同时使推进剂的密度也降低, 因此, 一般添加质量分数 7% 镁可有效降低 HCl 的含量。

### 3.2 低 HCl 排放的 HTPB 推进剂<sup>[25]</sup>

为降低 HCl 排放, 用 RDX 或 HMX 代替 AP 也是一种可行的方法。在 HTPB/AP/Al 推进剂中, 加入质量分数 10%~20% 的 HMX, 不仅能减少质量分数 20%~30% 的 HCl, 而且能提高推进剂的比冲。

国外很早就探索了 AN 在复合推进剂中的应用。1977 年, 美国研究出以 AN 为主氧化剂、HTPB 为黏合剂的推进剂配方<sup>[26]</sup>, 该配方可显著降低燃烧产物 HCl 的含量(可低至 3%), 并且固体质量分数可达 85% 以上, 最高理论比冲可达  $2450 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$  (7 MPa)。1994 年以来赫克力斯公司申请并获得了系列与 AN 推进剂配方和制造工艺有关的专利<sup>[27]</sup>, 该公司未制造相稳定 AN 产品, 而是在推进剂制造过程中对 AN 添加分子筛进行研磨改性处理, 然后将处理后的 AN 立即投入后续的混合工艺环节。

为降低 AN 的吸湿性, 对 AN 采取相稳定改性、防

潮防结块处理和添加力学性能增强剂等技术途径, 防晶变处理的添加剂有  $\text{KNO}_3$ 、KF、二硝酰金属盐和金属氧化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MgO、NiO、CuO 和 ZnO) 等。英国 ICI 公司设计了一套 PSAN 的制造工艺, 可生产不吸湿、含 0.2%  $\text{Mg}^{2+}$ 、粒度能严格控制的自由流动级 PSAN 球形颗粒, 这种改性的 AN 产品已被用于推进剂配方研究<sup>[28]</sup>。

为改善 AN 推进剂的能量特性, 将 AN 应用于 GAP 推进剂, 能使推进剂的燃速显著高于 HTPB/AN 推进剂, 但点火性能差、燃烧不稳定、力学性能差等问题是 GAP/AN 推进剂的致命缺陷, 如对于 GAP/AN 推进剂(质量比为 70:30), 在低压下难以维持燃烧, 在 7 MPa 的燃速低于 4 mm/s, 当加入一定量的含能增塑剂 BTTN、TMETN 后, 燃烧性能和能量明显改善, 理论比冲达到  $2303 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ ; 而且发现有些 GAP/AN 推进剂具有优异的钝感特性<sup>[29]</sup>, 因此, 随着 AN 吸湿性进一步降低, GAP/AN 推进剂具有广阔的应用前景。

### 3.3 无 HCl 生成的推进剂

为解决氧化剂 AP 燃烧释放 HCl 的问题, 国外一直探索 AP 氧化剂的替代物。除了 AN, AP 的替代氧化剂有 ADN、HNF 等。

ADN 是一种能量高、不含卤素的氧化剂, 用其取代固体推进剂中广泛使用的高氯酸铵, 能大幅度地提高推进剂的能量, 而且也没有因大量 HCl 气体雾化而产生的二次烟。

虽然各国对 ADN 开展了大量研究<sup>[30-31]</sup>, 但存在的以下问题严重影响了 ADN 的应用: (1) 强烈的吸湿性, 与 AP、AN 相比, 其在相对湿度 35% 以上, 极易吸收空气中水蒸气而变质, 稀释严重时, 甚至由颗粒状变成水溶液, 且随温度升高, 吸湿性逐渐增强; (2) ADN 密度小, 球形化后颗粒更趋于松散, 堆积密度减小, 表面积增大, 造成在推进剂中的添加量非常有限, 大量加入将迅速恶化推进剂的工艺性能, 一般加入难以质量分数不超过 50%; (3) ADN 生产成本低、稳定性差, 其熔点仅  $92^\circ\text{C}$ , 分解温度为  $194^\circ\text{C}$ ; (4) 与现有的 HTPB 推进剂、改性双基推进剂中多种组分不相容, 尤其与 HTPB 推进剂中必要组分氮丙啶键合剂不相容, 导致推进剂产生气孔<sup>[32]</sup>。总之, 为加快 ADN 的应用, 需要继续开展 ADN 的包覆、改性等研究, 改善其性能。

HNF 有望成为一种推进剂用燃气清洁、高能氧化剂, 其不含氯原子、产物无烟、几乎无污染性气体, 在高比冲推进剂中具有的高燃速特性早被认识到。据报道<sup>[33]</sup>, 在配方接近情况下, HNF/Al/

HTPB 推进剂比 AP/Al/HTPB 推进剂比冲高 4%；GAP<sup>[34]</sup>、PNIMMO<sup>[35]</sup>可能是 HNF 较合适的黏合剂，而且 HNF/Al/GAP 燃烧充分，能量比 AP/Al/HTPB 推进剂提高 7%。此外，其较强的氢键影响其晶体结构，使其密度达到 1.86~1.89 g/cm<sup>3</sup>，接近理论值，HNF 还具有优于 ADN 的一些特性，如合成方法简单，密度、熔点、分解温度较高且不吸湿等。为满足推进剂应用所要求的纯度和粒度，HNF 合成后需进行重结晶，通常结晶后粒度在 1~1 000 μm<sup>[36]</sup>。

尽管 HNF 具有许多应用优势，主要应用障碍之一是 HNF 攻击 HTPB 黏合剂的双键，且与某些异氰酸酯不相容，现有体系难以应用；另一主要问题是中间体硝仿的合成很危险，而且合成中因分离提纯上的问题而难以制备纯净 HNF，有杂质的 HNF 感度很高，安全问题制约了 HNF 在推进剂中的应用。因此，在控制 HNF 的粒径和形态、高产率和高纯度获得 HNF 以及改善 HNF 与异氰酸酯的相容性方面仍需进一步研究。

### 3 结束语

(1) 鉴于双基系推进剂具有良好的燃烧特性、环境适应性、较低的特征信号等优点，继续开发无铅催化的双基系绿色推进剂仍具有应用价值和环境保护意义。针对铋盐、稀土类催化剂催化效能低等问题，应利用纳米技术、催化剂高效负载技术、催化剂/高能材料复合等技术途径，提高催化效率。

(2) 具有 3R 特性的可再生 TPE 推进剂是今后推进剂发展的一种趋势。目前，制约该推进剂的问题之一是热塑性弹性体黏合剂的制备反应重复性差；还存在能量水平低、工艺适应性差等问题。对于后者，应重点研究玻璃化温度低、表观黏度适中的含能热塑性弹性体的合成及应用，如 ETPE。可以预测，硝酸酯基取代氧丁环衍生物为单体制成的 ETPE、含能热塑性聚氨酯弹性体(ETPUE)都是具有应用前景的研究方向。

(3) 绿色复合推进剂的发展，应综合考虑能量、环境适应性、安全性能等要求。采用 NaNO<sub>3</sub>、Mg、硝胺等能部分解决 HCl 的排放问题，但推进剂的能量一般较低；含 ADN 的绿色推进剂虽然能量较高，但其存在诸多问题，应用难度较大；随着 HNF 提纯技术、粒度控制技术的关键技术的突破，其应用安全性、稳定性得到提高，HNF 可能成为首个规模应用的 AP 替代氧化剂。此外，探索合成其他新型高

能氧化剂也是发展绿色复合推进剂的重要研究方向。

#### 参考文献：

- [1] 王克强,莫红军. 环境友好型固体推进剂研究[J]. 飞航导弹, 2006, 10: 44-50.  
WANG Ke-qiang, MO Hong-jun. Solid propellant of environment friendly [J]. Winged Missiles Journal, 2006, 10: 44-50.
- [2] Longevialle Y. Clean rocket propellants, an European cooperative program [C]// Insensitive Munitions Energetic Materials Technology Symposium. Bordeaux: NDIA, 2001.
- [3] Hamilton R S, Mancini V E, Wardle R B, et al. A fully recyclable oxetane TPE rocket propellant [C]// 30<sup>th</sup> Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe: ICT, 1999.
- [4] Hawkins T W. Green propulsion a US air force perspective, ADA 406100 [R]. Springfield: NTIS, 2002.
- [5] Thompson Stephen B. Bismuth and copper ballistic modifiers for double base propellants: US, 5652409 [P]. 1997.
- [6] 赵凤起, 李上文. 双基推进剂用生态安全的含铋催化剂[J]. 火炸药学报, 1998, 21(1): 53-53.  
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen. Ecologically safe bismuth containing catalysts for solid rocket Propellants [J]. Chines Journal of Explosives and Propellants, 1998, 21(1): 53-53.
- [7] 张华, 王西彬. 基于数据包络分析的火药绿色制造过程评价[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 37-41.  
ZHANG Hua, WANG Xi-bin. Green assessment of manufacturing process of powder based on the data envelopment analysis [J]. Chines Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(4): 37-41.
- [8] 宋秀铎, 赵凤起, 张蕊娥, 等. 柠檬酸铋的制备、结构表征及其在固体推进剂中的催化作用[J]. 兵工学报, 2006, 27(4): 643-647.  
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, ZHANG Rui-e, et al. Synthesis of bismuth citrate and its effect on combustion of double-base propellant and RDX-CMDB propellant [J]. Acta Armamentarii, 2006, 27(4): 643-647.
- [9] 宋秀铎, 赵凤起, 徐司雨, 等. 含 2,4-二羟基苯甲酸铋催化剂的双基推进剂燃烧规律[J]. 推进技术, 2006, 27(4): 376-380.  
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Combustion mechanism of double-base propellant containing bismuth 2,4-dihydroxybenzoate [J]. Journal of Propulsion Technology, 2006, 27(4): 376-380.
- [10] 范夕萍, 谭惠民, 张磊, 等. 热塑性弹性体在复合改性双基推进剂中的应用[J]. 推进技术, 2008, 29(1): 124-128.  
FAN Xi-ping, TAN Hui-min, ZHANG Lei, et al. Influ-

- ence of thermoplastic polyurethane on mechanical properties of modified double base propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(1): 124-128.
- [11] 王永斌, 罗运军, 葛震, 等. 以混合聚醚为软段的含能热塑性聚氨酯弹性体的性能研究[J]. *固体火箭技术*, 2010, 33(5): 537-540  
JIU Yong-bin, LUO Yun-jun, GE Zhen, et al. Studies on properties of ETPUEs containing PET and GAP as soft-segment[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(5): 537-540.
- [12] Thompson S B. Bismuth and copper ballistic modifiers for double base propellants; US, 5652409[P]. 1997.
- [13] Berteau G. Solid propellant compositions and ballistic modifiers therefore; GB, 2295612[P]. 1996.
- [14] Denisjuk A P, Shepelev Y G, Baloyan B M, et al. Low-toxic burning rate catalysts for double base propellants [C]//27th Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe; ICT, 1996 (76-1).
- [15] Sayles D C. Propellant composition of the nitrocellulose type containing non lead-containing ballistic modifiers; US, 3860462 [P]. 1975.
- [16] 单文刚, 李上文, 赵凤起. 稀土化合物作为无烟推进剂燃速催化剂的研究[J]. *兵工学报·火化工分册*, 1990, 10(1): 13-19.
- [17] 吕勇, 罗运军, 葛震. 含能热塑性弹性体研究进展[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(10): 31-33.  
Lü Yong, LUO Yun-jun, GE Zhen. Research development of energetic thermoplastic elastomers [J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(10): 31-33.
- [18] Manser G E, Miller R S. Thermoplastic elastomers having alternate crystalline structure for use as high energy binders; US, 5210153[P]. 1993.
- [19] 李辰芳. 含氧杂环丁烷粘合剂的先进固体推进剂[J]. *固体火箭技术*, 1997, 20(4): 44-47.  
LI CHEN-fang. Advanced solid rocket propellants containing oxetane binder[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1997, 20(4): 44-47.
- [20] 左海丽, 肖乐勤, 菅晓霞, 等. GAP/MDI/DEG 含能热塑性弹性体的合成与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(11): 20-23.  
ZUO Hai-li; XIAO Le-qin; JIAN Xiao-xia; et al. Synthesis and properties of GAP/MDI/DEG energetic thermoplastic elastomer [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(10): 20-23.
- [21] Mahanta A K, Pathak D D. Recent advances in development of eco-friendly solid composite propellants for rocket propulsion[J]. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2010, 14(3): 94-103.
- [22] 杨学祥. 臭氧洞漏能效应及其形成原因[C]//中国地球物理学会第十五届年会论文集. 合肥: 中国地球物理学会, 1999: 191.
- [23] Doll D W, Lund G K. Magnesium-neutralized clean propellant [C]// AIAA Joint Propulsion Conference. Sacramento; [s. n.], 1991.
- [24] 加藤一成. 环保推进剂[J]. *Explosion*, 2001, 12(1): 2-5.
- [25] Muthiah R, Varghese T L, Rao S S, et al. Realization of an eco-friendly solid propellant based on HTPB-HMX-AP system for launch vehicle application[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23(2): 90-93.
- [26] Robert F A, Floyd A A. High performance ammonium nitrate propellant; US, 4158583[P]. 1979.
- [27] Fleming W C, McSpadden H J, Olander D E. Ammonium nitrate propellants and methods for preparing the same; US, 6913661[P]. 2005.
- [28] Menke K. Properties of AN and PSAN/GAP propellants [C]//27th Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe; ICT, 1996.
- [29] Oyumi Y, Kimura E, Hayakawa S, et al. Insensitive munitions (IM) and combustion characteristics of GAP/AN composite propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21(5): 271-275.
- [30] Bormann S. Advanced energetic materials emerge for military and space applications [J]. *Chem Eng News Jan*, 1994, 17: 18-22.
- [31] Menke K, Thomas H, Wenka S, et al. Formulation and properties of ADN/GAP propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(3): 218-230.
- [32] 胥会祥, 庞维强, 李勇宏, 等. HTPB/ADN 推进剂体系反应气孔产生机理研究[J]. *含能材料*, 2009, 17(5): 505-509.  
XU Hui-xiang, PANG Wei-qiang, LI Yong-hong, et al. Mechanism of forming pore in HTPB/ADN propellants system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2009, 17(5): 505-509.
- [33] Louwers J, Van Der H A E D M, Elands P J M. Hydrazinium nitroformate based high performance solid propellants; US, 6916388[P]. 2005.
- [34] Frenkel M B, Grant L R, Flanagan J E. Historical development of glycidyl azide polymer [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1992, 18(3): 560-563.
- [35] Kimura E, Oyumi Y. Effects of copolymerization ratio of BAMO/NMMO and catalyst on sensitivity and burning rate of HMX propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(4): 215-221.
- [36] Louwers J, Van Der Heijden A E D M. Hydrazinium nitroformate; US, 6572717[P]. 2003.