

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2020.06.001

含能热塑性黏合剂的研究进展*

陈 森 徐明辉 刘 宁 莫洪昌 卢先明
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 含能热塑性黏合剂主要是指聚合物分子结构中含有能量基团的热塑性弹性体,兼具高能和热塑性弹性体特性。从含能热塑性黏合剂的结构和性能出发,重点综述了近年来 GAP、AMMO、BAMO、PNIMMO、PGN 基含能热塑性弹性体(ETPE)以及二氟氨基含能黏合剂的合成及其性能研究,展望了 ETPE 的发展趋势。
[关键词] 含能热塑性弹性体;黏合剂;合成;性能
[分类号] TQ560

Research Progress of Energetic Thermoplastic Binders

CHEN Miao, XU Minghui, LIU Ning, MO Hongchang, LU Xianming
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Energetic thermoplastic binders mainly refer to as thermoplastic elastomers having energetic groups in their molecular structure, which possess properties of both high energy and thermoplastic elastomers. Recent progresses in the syntheses and properties of GAP based, AMMO based, BAMO based, PNIMMO based, PGN based energetic thermoplastic elastomers and difluoroamino binders were mainly reviewed in view of the structure and performance of energetic thermoplastic binders. Finally, the trends in the development of energetic thermoplastic elastomers were prospected.
[KEYWORDS] energetic thermoplastic elastomer; binder; synthesis; property

引言

推进剂、发射药、炸药等火炸药产品实际上是一类由燃料和氧化剂颗粒等为分散相、黏合剂为连续相组成的复合材料。黏合剂是构成火炸药产品的关键组分之一,它赋予了火炸药优良的加工性能、力学性能和安全性能,更是固体推进剂更新换代标志^[1-3]。

含能热塑性黏合剂主要是指聚合物分子结构中含有诸如—NO₂、—ONO₂、—N₃、—NF₂、—NNO₂ 之类能量基团的含能热塑性弹性体(ETPE)。ETPE 由硬段(A)和软段(B)组成。常温下,因链段热力学不相容,易产生微相分离,硬段聚集形成物理交联点,提供强度和塑性;软段提供弹性和低温力学性能。这种物理交联是可逆的,即在环境温度下表现为交联橡胶,而在熔融温度 T_m 以上或溶剂存在时,

聚合物链之间的物理交联消失,从而实现塑性流动,赋予弹性体良好的加工性能,有利于改善含能材料加工工艺。ETPE 在燃烧时分解放热,释放大 量气体,提高特定的冲击力、燃速和燃烧温度,赋予含能材料更高的能量;或在不改变含能材料总能量的情况下可减少固含量,改善含能材料的加工性能,并降低其敏感性及特征信号,是未来含能材料的发展方向之一^[4-7]。

与传统的热固性黏合剂不同,ETPE 在高温下可塑化成型,无需加入交联剂,从而改善加工性能及后处理问题;在室温下具备类橡胶性能,可吸收和消除含能材料在储存、运输、使用等环节受到的外界能量冲击,降低感度^[8-9]。自 20 世纪 90 年代问世以来,ETPE 因具有鲜明的 3R(recycle, recover, reuse)特性,现已成为世界各国竞相研究和发 展的高性能、不敏感且与环境相容的重要含能材料,可作为高固体含量推进剂、高能发射药和高能压装 PBX 炸药理

* 收稿日期:2020-01-28
基金项目:“十三五”装备预研共用技术和领域基金(61407200202)
第一作者:陈森(1991-),女,硕士,助理工程师,主要从事含能黏合剂的研究。E-mail:cm9292@163.com
通信作者:卢先明(1969-),男,硕士,研究员,主要从事含能黏合剂的研究。E-mail:luxianming1220@126.com

想的含能黏合剂。ETPE 也从单一的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基 ETPE 发展衍生出 3,3'-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)/GAP 基 ETPE、BAMO/3-叠氮甲基-3'-甲基氧杂环丁烷(AMMO)基 ETPE、BAMO/3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环(NIMMO)基 ETPE 等十余个品种^[10-14]。

目前,主要通过官能团预聚法、活性顺序聚合法和大分子引发剂法等方法制备 ETPE。本文中,主要介绍叠氮类、硝酸酯类 ETPE 以及二氟氨基含能黏合剂的合成、性能等方面的研究进展。

1 叠氮类 ETPE

叠氮基团具有正生成热,为 313 ~ 397 kJ/mol,放热分解产生氮气,不需耗氧。叠氮类预聚物,如 GAP、聚 3-叠氮甲基-3'-甲基氧杂环丁烷(PAMMO)、聚 3,3'-双叠氮甲基氧杂环丁烷(PBAMO)等,具有能量高、热稳定性好、燃温低、感度低、与硝胺类炸药相容性良好等优点。目前,广泛研究的叠氮类 ETPE 主要包括以 GAP、BAMO、AMMO 的均聚物及共聚物等为预聚物的 ETPE。

1.1 GAP 基 ETPE

GAP 基 ETPE 是目前研究和应用最多的一种 ETPE,主要通过官能团预聚体法中的聚氨酯加成法合成。Diaz 等^[15]利用不同分子量(900、1 300、2 900)的 GAP 直接与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)反应,制备了 GAP 基 ETPE。研究发现,当环境湿度高于 60% 时,聚合反应难以实现。随着 GAP 分子量增加,制备的 ETPE 分子量减小,数均分子量 M_n 为 35 600 ~ 48 100。

GAP 强极性叠氮侧基造成主链柔顺性差,链间作用力较弱,进而导致力学性能不佳。左海丽等^[16-17]采用小分子二元醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n = 1, 2, 3$)或一缩二乙二醇(DEG)将 MDI 和 GAP 反应的预聚物进一步扩链,制备了 GAP 基 ETPE。研究表明,在以小分子二元醇扩链的 ETPE 中,1,4-丁二醇(BDO)扩链的 GAP 基 ETPE 氢键化程度较高,综合性能较好,如表 1 所示。DEG 较 BDO 而言引入了柔性醚键,使得 DEG 扩链的 ETPE 氢键化程度、微相分离程度进一步提高,玻璃化转变温度 T_g 降低,力学性能增强,拉伸强度 σ_b 和断裂伸长率 ε_b 分别达到 14.6 Mpa、414%。

此外,还可通过引入柔顺分子链调控 GAP 基 ETPE 的性能。You 等^[18]将聚己内酯(PCL)引入 GAP 基 ETPE,制备了硬段质量分数(HS)为 14% 的

表 1 含不同扩链剂的 GAP 基 ETPE 性能对比
Tab. 1 Property comparison of GAP based ETPE with different chain extenders

扩链剂	$M_n/10^4$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	σ_b/MPa	$\varepsilon_b/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$
乙二醇	1.94	1.34	8.0	109	-20.5
1,4-丁二醇	7.66	1.35	13.4	362	-22.3
1,6-己二醇	1.30	1.33	8.7	410	-20.6
一缩二乙二醇	8.45	1.37	14.6	414	-24.9

GAP/PCL 基 ETPE。结果表明,软段中 PCL 质量分数为 35% ~ 100% 时,弹性体的 T_g 为 -45 ~ -36 $^\circ\text{C}$, T_m 为 43 ~ 47 $^\circ\text{C}$ 。软段中 PCL 微晶起到补强作用,因此,随着 PCL 质量分数的增加(0 ~ 50%),ETPE 的 σ_b 和 ε_b 明显提高, $\sigma_b = 0.37 \sim 3.39 \text{ MPa}$, $\varepsilon_b = 400\% \sim 518\%$ 。然而,该弹性体存在熔点低、熔融黏度较大等问题,难以满足实际应用需求。

You 等^[19]又采用相同方法将四氢呋喃均聚醚(PTMG)和聚碳酸酯(PCD)引入 GAP 基 ETPE,分别制备了 GAP/PTMG 基、GAP/PCD 基 ETPE。如表 2 所示,制备的弹性体 T_g 较低;随着 HS 增加,弹性体软段 T_m 消失,硬段 T_m 出现,GAP/PTMG 基 ETPE 因硬区有序性程度较高,只在较高温度时出现硬段 T_m 。研究表明,GAP/PTMG 基 ETPE(HS 为 32%)的复数黏度在 80 $^\circ\text{C}$ 出现下降,并在 110 $^\circ\text{C}$ 后急剧下降,远小于 GAP/PCL 基 ETPE、GAP/PCD 基 ETPE,而 GAP/PCD 基 ETPE 的复数黏度最大,弹性明显。

胡义文等^[20-21]也将柔性链段 PCL、PTMG 引入 GAP 基 ETPE 中,分别制备了 GAP/PCL 基 ETPE、GAP/PTMG 基 ETPE。研究表明,随着异氰酸酯指数 R 增大(1.0 ~ 1.2),GAP/PCL 基 ETPE 的 σ_b 提高,为 2.14 ~ 14.53 MPa。软段中 PCL 质量分数增加(0 ~ 50%)有利于改善 ETPE 的 σ_b (0.99 ~ 14.53 MPa),而其 T_g 无明显变化(-26.1 ~ -30.4 $^\circ\text{C}$),说明 PCL 的引入对 ETPE 的低温力学性能影响不大。较 You 等^[18]制备的 GAP/PCL 基 ETPE 而言,该研究中的 GAP/PCL 基 ETPE 的 HS 较高,且以 DEG 为扩链剂有利于提高氢键作用,其力学性能明显升高, σ_b 、 ε_b 分别可达 13.5 MPa、1 654%。GAP/PTMG 基 ETPE 的微相分离程度、结晶程度、氢键作用随软段中 PTMG 质量分数的增加而增强,力学性能也随之改善,而 T_g 无明显变化。该弹性体的杨氏模量和邵氏硬度随 PTMG 质量分数的上升(30% ~ 70%)呈升高趋势,分别为 1.95 ~ 2.69 MPa、40.8 ~ 49.7 HA。与左海丽等^[17]制备的纯 GAP 基 ETPE(HS 为 35%)

表 2 GAP 基 ETPE 性能对比
Tab. 2 Property comparison of GAP based ETPE

ETPE	硬段质量分数/%	$M_n/10^4$	分子量分布	$T_g/^\circ\text{C}$	软段 $T_m/^\circ\text{C}$	硬段 $T_{m1}/^\circ\text{C}$	硬段 $T_{m2}/^\circ\text{C}$
GAP/PTMG 基	14	2.6	3.7	-53	20	—	—
	24	3.0	3.1	-40	—	—	122
	32	1.7	3.4	-37	—	—	117
GAP/PCD 基	14	1.8	4.3	-42	39	—	—
	24	1.9	3.6	-33	—	55	—
	32	1.6	4.2	-31	—	60	—
GAP/PCL 基	14	2.0	2.7	-43	39	—	—
	24	2.2	5.6	-38	—	61	128
	32	1.9	2.6	-42	—	76	121

力学性能相比 ($\sigma_b = 14.6 \text{ MPa}$ 、 $\varepsilon_b = 414\%$)， σ_b 和 ε_b 分别可达 16.12 MPa、1 456.2%，在保持高 σ_b 的同时显著提高 ε_b 。此外，PTMG 的引入明显提高了弹性体的抗蠕变性能。

在外力的作用下，填料与黏合剂两相界面易出现脱湿现象，从而影响固体推进剂的力学性能。Zhang 等^[22-23]以二羟甲基丙二酸二乙酯 (DBM) 或氰乙基二乙醇胺 (CBA) 与 BDO 作为混合扩链剂，将极性基团酯基或氰基引入 ETPE，合成了具有键合功能的 GAP 基 ETPE。研究表明，随着 DBM 或 CBA 含量增加，ETPE 的氢键化程度降低而诱导效应增强，从而导致力学性能下降、与 RDX 的黏附作用增强。RDX/ETPE [$m(\text{DBM}) : m(\text{BDO}) = 25 : 75$]、RDX/ETPE [$m(\text{CBA}) : m(\text{BDO}) = 50 : 50$] 模拟推进剂均未出现脱湿现象，且力学性能较好， σ_m 、 ε_m 分别为 4.8 MPa、10.3% 和 3.8 MPa、11.8%。

开发新的单体和合成方法是 ETPE 的研究方向。Zhang 等^[24]通过甲基丙烯酸氯乙酯 (CEMA) 的原子转移自由基聚合反应、叠氮化反应，制备出新型高能三嵌段 GAP/聚甲基丙烯酸叠氮乙酯 (PAEMA) 共聚物，其 M_n 和分子量分布分别为 11 390 和 1.64，合成路线如图 1 所示。研究表明，CEMA 的聚合反应速率较低，在 80 ℃ 反应 24 h 的转化率仅为 32%；共聚物的软段和硬段的 T_g 分别为 -18、36 ℃，热失重主要分为侧基叠氮、主链分解两个阶段，侧基叠氮分解峰温为 239 ℃。

1.2 AMMO 基 ETPE

相对于 GAP 而言，PAMMO 链结构单元引入了一个亚甲基，是具有优异力学性能的含能软段^[25]。徐明辉等^[26]将含氟硬段聚 3,3'-二(三氟乙醇甲醚基)氧丁环 (PBFMO) 引入 AMMO 基 ETPE，制备了含氟 PAMMO 基 ETPE。随着 PBFMO 质量分数增加 (8.64%~21.98%)，弹性体胶片 σ_b 升高，为 6.4~

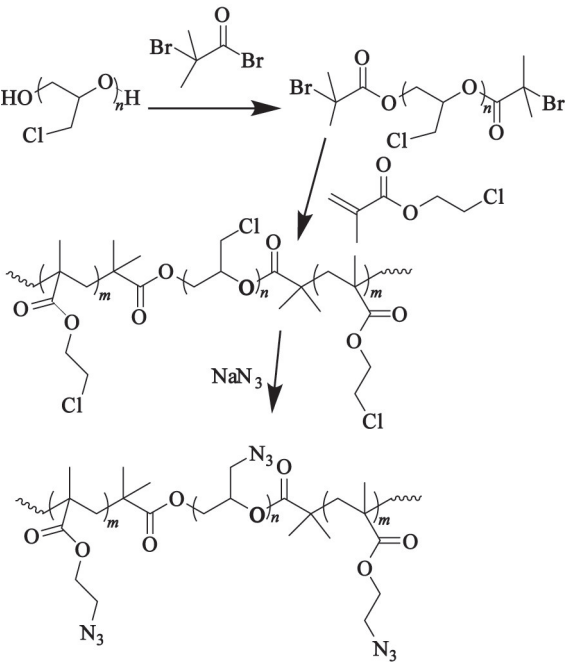


图 1 GAP/PAEMA 共聚物的合成路线
Fig. 1 Synthetic route of GAP/PAEMA copolymer

15.0 MPa； ε_b 下降，为 700%~1 230%，其力学性能较纯 AMMO 基 ETPE ($\sigma_b = 3.65 \sim 6.82 \text{ MPa}$ 、 $\varepsilon_b = 365\% \sim 980\%$)^[27] 明显提高。PBFMO 质量分数为 21.98% 的弹性体， M_n 及分子量分布分别为 38 200、3.61，放热峰温为 258 ℃，热分解温度大于 220 ℃，热稳定性良好。

为了进一步提高共聚物的能量，Mukhametshin 等^[28]将季戊四醇依次进行溴代、环化、硝化反应，制备了高能单体 3,3-双(硝酸酯甲基)环氧丁烷 (BNMA)，再以三异丁基铝/水作为催化剂，在二氯甲烷中与 AMMO 进行开环共聚，制备了无规嵌段共聚物 BNMA/AMMO。随着 BNMA 含量增大，共聚物的 M_n 升高 (33 949.2~90 349.0)，密度增大 (1.225~1.430 g/cm³)，分解起始温度下降，分解峰温约为

176 ℃。制备的共聚物在 40 ~ 70 ℃ 软化。BNMA 质量分数为 39.57% ~ 78.95% 时,共聚物的 T_m 为 155 ℃ 左右。

1.3 BAMO 基 ETPE

PBAMO 氮的质量分数高达 50%,生成热高于 GAP,是目前能量水平最高的叠氮类含能聚合物。由于 BAMO 侧链含有大量刚性、强极性的叠氮基团,聚醚主链的柔顺性变差,机械性能不佳,不能直接用作黏合剂。

BAMO 与其他单体共聚可改善分子链的柔顺性。其中,BAMO/四氢呋喃(THF)无规共聚物因优异的低温柔性性能而受到关注。胡义文等^[29]制备了高软段含量 BAMO/THF 基 ETPE。研究表明,随着 HS 增加(6.7% ~ 7.8%), T_g 增大,为 -23.4 ~ -15.6 ℃;ETPE 在低温范围内的储能模量升高,HS 为 7.8%、-50 ℃ 下的储能模量约为 2 600 MPa。ETPE(HS 为 6.7%)的力学性能较好, σ_b 和 ε_b 分别为 3.61 MPa、1 277%,弹性模量为 1.09 MPa,邵氏硬度为 48 HA。测试温度 30 ℃ 时,随着蠕变应力增大(0.2~0.4 MPa),该弹性体的蠕变应变量及残余应变增大,蠕变程度较大且具有不可逆形变。

高能是含能材料研究永恒的主题,上述 ETPE 中惰性组分含量较高,势必导致总体能量降低。Sanderson 等^[30]采用 BDO 对 TDI 封端的含能预聚物进一步扩链,制备了无规嵌段 BAMO/GAP 基、BAMO/聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)基 ETPE。如表 3 所示,较 BAMO/GAP 基 ETPE 而言,BAMO/PGN 基 ETPE 机械性能较好。文献[30]还改变了扩链剂 BDO 的引入方式:TDI 与 BDO 反应生成具有氨基甲酸酯键的低聚醇,该低聚醇再将用 TDI 封端的 PBAMO 与 GAP 连接起来,从而得到 BAMO/GAP 基 ETPE。该弹性体的 M_n 和分子量分布分别为 26 240、6.69, T_m 为 75~80 ℃。

针对 BAMO/GAP 基 ETPE 力学性能不佳的问题,王建峰等^[31]采用溶液二步法合成了无规嵌段 BAMO/GAP 基 ETPE,开展了合成条件对 ETPE 性能的影响研究。结果表明, R 为 0.98 ~ 1.00 时,弹性体的力学性能最佳。当 PBAMO 和 GAP 投料摩尔比为 0.35 : 0.65 时,力学性能最佳, σ_b 和 ε_b 分别约

为 4.2 MPa、490%。BDO 投料摩尔比增加(25.0% ~ 37.5%)有利于提高弹性体的 M_n (16 573~27 632),从而改善其力学性能(σ_b = 3.03~4.94 MPa; ε_b = 409%~553%)。

ETPE 的聚合物链结构一般为无规嵌段型 (AB) $_n$ 、三嵌段型 ABA 以及支化或星型 A $_n$ B $_m$ 。Kawamoto 等^[32]通过单官能度 PBAMO 与 TDI 封端的双官能度 PAMMO 预聚物进一步反应,制备了 ABA 型 BAMO/AMMO 共聚物(重均分子量 M_w = 2 332 ~ 5 358)。研究发现,共聚物熔融峰温和分解峰温分别为 74、248 ℃,其热分解行为与 PBAMO 类似。—N $_3$ 基团的红外吸收峰强度与聚合物 M_w 的倒数呈线性相关,从而提供了一种简单测量聚合物 M_w 的方法。卢先明等^[33]采用类似方法制备了 ABA 型 BAMO/GAP 基 ETPE,其 M_n 为 21 500。研究表明,该 ETPE 的 σ_b 和 ε_b 分别为 3.2 MPa、62.4%, T_m 为 81.5 ℃,100 ℃ 熔融黏度为 11.48 Pa · s,热分解峰温为 256.3 ℃,可用于高能钝感弹药的绿色制备。

Reddy 等^[34]采用大分子引发剂法制备了 ABA 型 BAMO/AMMO 共聚物。研究表明,该共聚物 M_n 较低,为 1 200 ~ 3 431;分子量分布较窄,为 1.3 ~ 1.5。BAMO 和 AMMO 投料摩尔比由 20 : 80 增至 80 : 20 时,共聚物 T_g 与 T_m 均增大,分别为 -51 ~ -36 ℃、9 ~ 56 ℃。共聚物 [m (BAMO) : m (AMMO) = 80 : 20] 在室温下为固态,75 ℃ 时黏度为 1 Pa · s,具有较宽的线性黏弹区域,在较高的剪切速率下未出现剪切增稠现象,从而有利于固体填料混合。

由于受阳离子开环共聚合方法的制约,上述弹性体 M_n 不高,无法直接应用。张弛等^[35-36]通过 BAMO/AMMO 三嵌段共聚物扩链反应制备了交替嵌段型 BAMO/AMMO 基 ETPE(BAAB 基 ETPE),研究了 TDI + BDO 含量对 BAAB 基 ETPE 性能的影响。结果表明,随着 TDI + BDO 质量分数的增加(20% ~ 50%),ETPE 的 σ_b 增加而 ε_b 降低, T_g 升高,为 -42.14~-41.18 ℃, T_m 约为 85 ℃。当 TDI + BDO 含量为 20% 时,ETPE 的 M_n 为 30 432, T_g 为 -42.14 ℃, σ_b 和 ε_b 分别为 9.21 MPa、375%,具有良好的热稳定性、抗蠕变性和蠕变恢复能力。

表 3 两种 BAMO 基 ETPE 性能对比

Tab.3 Property comparison of the two BAMO based ETPE

ETPE	M_n	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	σ_b/MPa	$\varepsilon_b/\%$	邵氏硬度/HA	弹性模量/MPa
BAMO/GAP 基	28 400	1.31	1.34	251	52	3.52
BAMO/PGN 基	15 000	1.42	1.25	325	58	4.01

较组分相同、 M_n 相似的线性ETPE而言,星型ETPE熔体黏度较低,加工性能与力学性能较好。张志刚等^[37]利用三官能度GAP(TGAP)制备了星型BAMO/TGAP基ETPE(SETPE)。研究表明,SETPE具有较低的 T_m (84.5℃)、熔融黏度(41.6 Pa·s, 100℃)和较好的 σ_b (5.28 MPa),但其 ε_b 较低,仅为45%。为了改善SETPE力学性能,进一步以THF改性的TGAP(APP)为软段,制备了星型BAMO/APP基ETPE(TSETPE)^[38]。如表4所示,TSETPE低温性能和延伸率更佳。此外,TSETPE与火炸药常用组分相容性良好,以其为黏合剂制备的熔铸PBX炸药爆热可达7 411 J/g。

BAMO/GAP基ETPE的热分解行为影响含能材料的燃烧和安全特性。Pisharath等^[39]通过大分子引发剂法合成了ABA型的BAMO/GAP共聚物(M_n 为4 136、分子量分布为1.4),研究了其热分解行为。结果表明,共聚物的 T_g 为-35℃,熔融峰温为66℃。共聚影响了叠氮基团热分解行为,均聚物GAP/PBAMO的叠氮基团分解峰为单峰,峰温均为231℃,热分解活化能约为170 kJ/mol,而共聚物叠氮基团分解包含两个阶段,分解峰温分别为228、298℃,对应的热分解活化能约为145、220 kJ/mol。

Pei等^[40]采用DSC-TG-FTIR-MS 偶联技术研究了纳米CuO对BAMO/GAP基ETPE热分解行为的影响。研究发现,BAMO/GAP基ETPE热失重分解峰温分别为252.6、370.1℃,而共混物相应的分解峰温分别下降了42.4、33.4℃,分解起始温度与放热峰温也显著降低,表明纳米CuO能够有效催化ETPE的热分解反应。共混物的MS图谱上无 NH_3^+ 的信号,IR图谱显示叠氮基团的信号强度变弱,而HCN信号强度变强,说明纳米CuO促进了热分解初期叠氮基团中N—N键的断裂,从而提高了 N_2 的释放量。

扩链PBAMO(CE-PBAMO)是由二异氰酸酯与PBAMO反应,或经小分子二元醇进一步扩链得到的一种ETPE。CE-PBAMO能量高、密度高,同时有足够的韧性和机械强度。Jayakumar等^[41]利用异氰酸酯封端的PBAMO经二醇扩链,制备了CE-PBAMO。

研究表明,CE-PBAMO聚合物链中含有两个PBAMO链, M_n 为10 000, T_m 为85℃, T_g 没有明显变化。卢先明等^[42]采用相似方法制备了CE-PBAMO,其 M_n 为17 928~38 933,可熔可溶。随着TDI+BDO投料的摩尔分数增加(62.5%~83.3%),弹性体 σ_b 增大,为3.3~12.7 MPa; ε_b 下降,为35.3%~154.4%。TDI+BDO投料的摩尔分数为83.3%时,弹性体的 T_m 为68.89℃,分解温度为257.4℃,生成热为432.6 kJ/mol, σ_b 大于美国聚硫橡胶公司制备的CE-PBAMO(6.16 MPa),为12 MPa,可用于制备具有3R概念的新型可燃药筒。

2 硝酸酯类 ETPE

硝酸酯类ETPE含有富氧基团,可提高配方体系的氧平衡,减少氧化剂用量,增加其他高能填料含量,从而提高总体能量。此外,硝酸酯类ETPE还具有与硝酸酯类增塑剂相容性好、燃气较为洁净等优点。在制备硝酸酯类预聚物的过程中,热量较难控制,含能硝基存在爆炸分解风险。目前,国内外关于含有硝酸酯基团的ETPE报道较少,其中最具代表性的是以聚3-硝酸甲酯基-3-甲基氧丁环(PNIMMO)和PGN为预聚物的ETPE。

2.1 PNIMMO 基 ETPE

PNIMMO在常温下为淡黄色黏稠液体,真空稳定性较好,撞击感度较低。PNIMMO基ETPE是以PNIMMO为聚醚软段形成的ETPE,常通过官能团预聚体法合成。莫洪昌等^[43]采用BDO对TDI封端的PNIMMO预聚物进行进一步扩链,通过溶液二步法制备了PNIMMO基ETPE(NTPE)。结果表明,随着HS的增加(30%~50%),NTPE的常温 σ_b 增大而 ε_b 降低, $\sigma_b=3.58\sim6.97$ MPa, $\varepsilon_b=356\%\sim870\%$ 。当HS为40%时,所得NTPE的 M_n 最大,为54 872, T_g 为-11.71℃,较相同硬段含量的PAMMO基ETPE(-21.26℃)高^[27],热失重温度范围为175.00~523.63℃,热分解峰温为220.4℃。

Xu等^[44]进一步将含氟硬段PBAFO引入PNIMMO基ETPE中,制备了交替嵌段型PBAFO/PNI-

表4 SETPE与TSETP性能对比
Tab.4 Property comparison of SETPE and TSETP

样品	M_n	$T_m/^\circ\text{C}$	熔融黏度(100℃)/ (Pa·s)	σ_b/MPa	$\varepsilon_b/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$
SETPE	20 255	84.5	41.6	5.28	45	-16.9
TSETPE	19 045	83.6	49.4	9.15	652	-24.6

MMO 基 ETPE。研究表明,该弹性体的 M_n 和分子量分布分别为 53 100、1.82。与纯 PNIMMO 基 ETPE 的力学性能($\sigma_b = 6.18 \text{ MPa}$; $\varepsilon_b = 635\%$)相比,PBAFO/PNIMMO 基 ETPE 的 σ_b 和 ε_b 均有明显提高,分别为 10.54 MPa、723%。PBAFO/PNIMMO 基 ETPE 的 T_g 为 -20.4°C , 200°C 以下具有良好的耐热性能。较纯 PNIMMO 基 ETPE, PBAFO/PNIMMO 基 ETPE 与 Al 高效反应,释放出更多热量,且与推进剂常用组分 HMX、Al 具有良好的相容性。

2.2 PGN 基 ETPE

PGN 在常温下为淡黄色透明液体,是一种高能、钝感、洁净的富氧黏合剂,在提高能量水平的同时降低了含能材料的感度;氧含量(质量分数)大于 50%,可极大改善含能材料燃烧过程的氧平衡。PGN 基 ETPE 通过官能团预聚体法合成。Diaz 等^[15]通过 PGN 与 MDI 直接反应,制备了 PGN 基 ETPE。研究表明,该 ETPE 的 M_n 为 5 000, 100 g ETPE 的理论化学组成为 $\text{C}_{3.07}\text{H}_{4.55}\text{O}_{3.07}\text{N}_{0.68}$ 。预聚物 PGN 与相应 ETPE 的生成热分别为 -2.71 、 -2.07 kJ/g ,表明 PGN 的热稳定性较相应的 ETPE 高。可为含能材料的配方设计提供理论基础。

上述 PGN 基 ETPE 分子量较低,力学性能不佳。为了改善其力学性能,Zhang 等^[45]采用混合扩链剂 BDO/DBM 对 PGN 与 HMDI 生成的预聚物进行扩链,将酯基引入到 ETPE 中,制备了一系列具有键合功能的 PGN 基 ETPE,其 M_n 和分子量分布分别为 20 000~32 000、1.83~2.13。研究发现,随着混合扩链剂中 DBM 质量分数的增加(0~75%),弹性体的氢键化程度降低;软段的 T_g 向高温移动($-36.4\sim-33.4^\circ\text{C}$),而硬段 T_g 向低温移动($102.8\sim114.8^\circ\text{C}$);与固体填料 RDX 的界面张力降低,黏附作用增强; σ_b 减小而 ε_b 增加,分别约为 3.5~4.9 MPa、312%~401%。当混合扩链剂中 DBM 的质量分数为 75%时,制备的 ETPE/RDX 模拟推进剂黏附作用强,无脱湿现象, σ_b 和 ε_b 分别约为 4.2 MPa、4.5%。

3 二氟氨基含能黏合剂

二氟氨基具有密度大、能量高等特点,将二氟氨基引入黏合剂可极大地提高其能量密度,引起了相关学者的关注。1936 年,Ruff 等^[46]首次成功制备了二氟氨基三氟甲烷。此后,相继开展了聚丙烯酸酯类、聚烯烃类等二氟氨基聚醚黏合剂的研究^[47]。然而,早期合成的二氟氨基含能材料感度高、稳定性

差,限制了其应用和发展。

20 世纪 90 年代,Manser 等^[48]制备了二氟氨基基团与新戊基碳结构相连的二氟氨基含能单体 3,3-双(二氟氨基甲基)环氧丁烷(BDFAO),其初始热分解温度为 208°C ,撞击感度(2 kg 落锤) H_{50} 大于 100 cm,具有良好的安定性和较低的撞击感度。采用阳离子开环聚合法制备了 3,3-双(二氟氨基甲基)环氧丁烷均聚物(PBDFAO)。研究表明,PBDFAO 为结晶性聚合物, M_w 为 4 125, T_g 为 130.78°C , T_m 为 158°C 。李欢^[49]采用阳离子开环共聚合法合成了 BDFAO/THF 共聚物,其 M_n 和分子量分布分别为 1 742、1.87。研究表明,BDFAO 与 THF 的反应活性相当。引入 THF 破坏了 PBDFAO 的结构规整性,极大地降低了共聚物的 T_g (-40°C)。该共聚物具有两个热失重分解阶段:第一阶段主要为二氟氨基基团的放热分解;第二阶段为残余侧基与主链的吸热分解。这些研究为二氟氨基含能黏合剂的应用研究奠定了基础。

4 结论

ETPE 作为火炸药用黏合剂,具有高能、低敏、低特征信号等特点,应用前景广阔,但在实际应用中仍存在很多问题,需要相关学者进一步探索和研究。

1) 溶剂法合成 ETPE 难以除尽溶剂,由此制备的火炸药产品易发生溶剂迁移、挥发现象,从而产生裂纹或孔洞,破坏界面黏结,进而影响力学性能、燃烧稳定性、使用寿命。本体法合成的 ETPE 贴近实际生产应用,满足绿色发展要求。然而,本体法存在体系黏度高、反应热不易控制、重现性不佳、后熟化时间较长等问题,需进一步研究合成工艺条件。

2) ETPE 存在含能基团单一、功能性不足的缺点。需开发具有多种含能基团的 ETPE;拓展功能基团的种类及引入方法,研究各功能基团与火炸药组分间的相互作用机理;制备多种类、多功能化 ETPE。

3) 基于 ETPE 及其火炸药产品的加工成型工艺研究较少,需探索其加工性能。采用多种成型工艺制备 ETPE 基火炸药产品,例如熔铸、双螺杆挤出等,研究不同成型工艺对 ETPE 基火炸药配方性能的影响及工艺条件的确定。

参 考 文 献

- [1] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ZARKO V E, et al. New directions in the area of modern energetic polymers;

- An overview [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2017, 53: 371-387.
- [2] BODAGHI A, SHAHIDZADEH M. Synthesis and characterization of new PGN based reactive oligomeric plasticizers for glycidyl azide polymer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(4): 364-370.
- [3] CHENG T. Review of novel energetic polymers and binders-high energy propellant ingredients for the new space race[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2019, 22(1): 54-65.
- [4] MILLER R S. Research on new energetic materials[C]// *MRS Symposium Proceedings*. Boston, MA, US, 1996, 418: 3-14.
- [5] 罗运军, 葛震. 含能黏合剂合成研究新进展[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(2): 1-5.
- LUO Y J, GE Z. New research progress in the synthesis of energetic binders[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 1-5.
- [6] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ASTHANA S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2/3): 289-305.
- [7] AMPLEMAN G, BROUSSEAU P, THIBOUTOT S, et al. Evaluation of GIM as a greener insensitive melt-cast explosives[J]. *International Journal of Energetic Materials & Chemical Propulsion*, 2012, 11(1): 59-87.
- [8] SIKDER A K, REDDY S. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(1): 14-28.
- [9] DRODGE D R, WILLIAMSON D M. Understanding damage in polymer-bonded explosive composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51: 668-679.
- [10] TALAWAR M B, SIVABALAN R, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 589-607.
- [11] SANGHAVI R R, ASTHANA S N, Singh H. Thermoplastic elastomers (TPEs) as binders for futuristic propellants and explosives: A review[J]. *Journal of Polymer Materials*, 2000, 17(3): 221-232.
- [12] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, MAHULIKAR P P. Review of promising insensitive energetic materials [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(4): 821-843.
- [13] JEONG J Y, SONG J K, KIM Y G, et al. Study on the formation of an energetic thermoplastic propellant (I) [J]. *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, 2019, 23(1): 71-78.
- [14] LIM M, JANG Y, KIM H, et al. Synthesis and characterization of alkoxy and alkylamino GAP copolymer for energetic thermoplastic elastomer (ETPE) [J]. *Applied Chemistry for Engineering*, 2019, 30(1): 81-87.
- [15] DIAZ E, BROUSSEAU P, AMPLEMAN G, et al. Heats of combustion and formation of new energetic thermoplastic elastomers based on GAP, Poly NIMMO and Poly GLYN [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 101-106.
- [16] 左海丽. GAP 基含能热塑性弹性体研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.
- ZUO H L. Study on thermoplastic elastomers for gun propellant[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.
- [17] 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(12): 20-23.
- ZUO H L, XIAO L Q, JIAN X X, et al. Synthesis and properties of GAP/MDI/DEG energetic thermoplastic elastomer[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(12): 20-23.
- [18] YOU J S, NOH S T. Thermal and mechanical properties of poly(glycidyl azide)/polycaprolactone copolyol-based energetic thermoplastic polyurethanes [J]. *Macromolecular Research*, 2010, 18(11): 1081-1087.
- [19] YOU J S, NOH S T. Rheological and thermal properties of glycidyl azide polyol-based energetic thermoplastic polyurethane elastomers [J]. *Polymer International*, 2013, 62(2): 158-164.
- [20] 胡义文, 邓敏, 周伟良, 等. GAP-PCL 含能热塑性弹性体的合成及力学性能[J]. *固体火箭技术*, 2016, 39(4): 492-496.
- HU Y W, DENG M, ZHOU W L, et al. Synthesis and mechanical properties of energetic thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymer and polycaprolactone[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2016, 39(4): 492-496.
- [21] HU Y W, JIAN X X, XIAO L Q, et al. Microphase separation and mechanical performance of thermoplastic elastomers based on poly(glycidyl azide)/poly(oxytetramethylene glycol) [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2018, 58(S1): 167-173.
- [22] ZHANG Z J, WANG G, WANG Z, et al. Synthesis and characterization of novel energetic thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymer (GAP) with bonding functions [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(8): 1835-1847.
- [23] ZHANG Z J, LUO N, DENG J K, et al. A kind of bonding functional energetic thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymer [J]. *Journal of Elastomers*

- mers & Plastics, 2016, 48(8): 728-738.
- [24] ZHANG Y, ZHAO J, YANG P, et al. Synthesis and characterization of energetic GAP-*b*-PAEMA block copolymer[J]. Polymer Engineering and Science, 2012, 52(4): 768-773.
- [25] 胡中波, 甘孝贤. 以取代氧丁环为母体制备含能黏合剂[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 62-64.
HU Z B, GAN X X. Synthesis of energetic binders from substituted oxetanes[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2004, 12(1): 62-64.
- [26] 徐明辉, 卢先明, 莫洪昌, 等. 无规嵌段型含氟 PAMMO 基热塑性弹性体的合成与表征[J]. 含能材料, 2017, 25(8): 651-655.
XU M H, LU X M, MO H C, et al. Synthesis and characterization of random block fluorine-containing PAMMO based thermoplastic elastomers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(8): 651-655.
- [27] 莫洪昌, 张志刚, 卢先明, 等. PAMMO 基热塑性弹性体的合成及表征[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(4): 59-61, 65.
MO H C, ZHANG Z G, LU X M, et al. Synthesis and characterization of PAMMO-based thermoplastic elastomers[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014, 12(4): 59-61, 65.
- [28] MUKHAMETSHIN T I, SHARIPOV R I, PETROV V A, et al. Energy-intensive random block copolymers of 3,3-bis(nitratomethyl) oxetane and 3-azidomethyl-3-methyloxetane [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2018, 43(11): 1115-1121.
- [29] 胡义文, 菅晓霞, 肖乐勤, 等. 一步法制备 BAMO-THF 型热塑性弹性体及其力学特性[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(3): 330-335.
HU Y W, JIAN X X, XIAO L Q, et al. One-step preparation and mechanical properties of thermoplastic elastomer based on BAMO-THF[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2017, 40(3): 330-335.
- [30] SANDERSON A J, WAYNE E, CANNIZZO F L, et al. Synthesis of energetic thermoplastic elastomers containing both polyoxirane and polyoxetane blocks; US 2009/0088506A1[P]. 2009-04-02.
- [31] 王建峰, 黄振亚, 侯果文. BAMO-GAP 基 ETPE 的合成与性能研究[J]. 火炸药学报, 2016, 39(2): 45-49.
WANG J F, HUANG Z Y, HOU G W. Study on synthesis and properties of BAMO-GAP based ETPE[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2016, 39(2): 45-49.
- [32] KAWAMOTO A M, OLIVEIRA J I S, REZENDE L C, et al. Synthesis and characterization of energetic thermoplastic elastomers for propellant formulations[J]. Journal of Aerospace Technology and Management, 2009, 1(1): 35-42.
- [33] 卢先明, 莫洪昌, 李建康, 等. PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE 的偶联法合成研究[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 380-381.
- [34] REDDY T S, NAIR J K, SATPUTE R S, et al. Rheological studies on energetic thermoplastic elastomers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(4): 2365-2368.
- [35] ZHANG C, LI J, LUO Y J. Synthesis and characterization of 3, 3'-bisazidomethyl oxetane-3-azidomethyl-3'-methyl oxetane alternative block energetic thermoplastic elastomer[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(2): 235-240.
- [36] 张弛, 李杰, 罗运军, 等. 交替嵌段型 BAMO-AMMO 热塑性弹性体的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(1): 62-65.
ZHANG C, LI J, LUO Y J, et al. Property of BAMO-AMMO alternative block thermoplastic elastomer [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(1): 62-65.
- [37] 张志刚, 卢先明, 莫洪昌, 等. PBAMO/TGAP 基 A_nB 星型 ETPE 的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 691-692.
- [38] 卢先明, 莫洪昌, 丁峰, 等. PBAMO/APP 基星型含能热塑性弹性体的合成与应用[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 947-952.
LU X M, MO H C, DING F, et al. Synthesis and application of PBAMO/APP-based star ETPE [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2016, 24(10): 947-952.
- [39] PISHARATH S, ANG H G. Synthesis and thermal decomposition of GAP-poly(BAMO) copolymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(7): 1365-1377.
- [40] PEI J F, ZHAO F Q, SONG X D, et al. Effects of nano-CuO particles on thermal decomposition behavior and decomposition mechanism of BAMO-GAP copolymer [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 112: 88-93.
- [41] JAYAKUMAR K K, REDDY T S, NAIR J K, et al. Development of green thermoplastic binder: chain extended poly bis (azido methyl) oxetane[J]. Journal of Polymer Materials, 2007, 24(1): 7-12.
- [42] 卢先明, 甘宁, 邢颖, 等. 高能热塑性粘合剂 CEP-BAMO 的合成[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 261-265.
LU X M, GAN N, XING Y, et al. Synthesis of high energy thermoplastic binder CE-PBAMO[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(3): 261-265.

