

文章编号:1006-9941(2019)01-0009-05

聚缩水甘油醚硝酸酯增塑剂的性能

王伟,韩世民,张得亮,薛金强,王勃,徐琰璐,尚丙坤

(黎明化工研究设计院有限责任公司,河南 洛阳 471000)

摘要: 为了探究聚缩水甘油醚硝酸酯增塑剂(PGNN)在含能推进剂、高聚物粘结炸药(PBX)中应用的可能性,合成了不同数均分子量的PGNN,研究了增塑剂分子量与密度、黏度、玻璃化转变温度及挥发性的关系。采用热重法(TG)研究了PGNN与推进剂、炸药主要组分的相容性,通过感度测试和运输振动试验考察了PGNN的贮运安全性。结果显示,数均分子量为523的PGNN具有较高的密度($1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、较低的玻璃化转变温度($-56 \text{ }^\circ\text{C}$)和较低的挥发性($60 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.096 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$);PGNN与奥克托今(HMX)、高氯酸铵(AP)、黑索今(RDX)、Al等相容,安全性好,摩擦感度和撞击感度均为0,在4 h的模拟高速公路运输试验中,无燃烧、爆炸等发生。研究表明,数均分子量约500的PGNN是理想的齐聚物增塑剂。

关键词: 聚缩水甘油醚硝酸酯增塑剂(PGNN);齐聚物增塑剂;钝感;相容性

中图分类号: Tj55; O63

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018110

1 引言

聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)是一类以碳氧键为主链,侧基含有大量硝酸酯基的聚合物,具有能量高、密度大、燃烧充分等特点^[1-4]。端基官能团为羟基或环氧基等反应性官能团的PGN或端环氧基PGN(e-PGN)可通过与异氰酸酯或环氧固化剂等反应固化,形成具有一定力学性能的弹性体^[5-6],是推进剂和高聚物粘结炸药(PBX)等的良好粘合剂;而分子量相对较小、反应性端羟基为硝酸酯基取代的端硝酸酯基聚缩水甘油醚硝酸酯(PGNN),氧平衡和能量高,理论爆炸能也优于65/35二硝基乙基苯/三硝基乙基苯(K10)、丁基硝氧乙基(BuNENA)和2,2-二硝基丙醇缩甲醛/缩乙醛(BDNPA/F, A3)等增塑剂^[7],被认为是最具潜力的含能齐聚物增塑剂^[8]。

文献[7]采用非填充的PGN粘合体系的PBX配方,研究了PGNN的相容性、增速效率等,并与K10增塑剂进行了比较,结果显示PGNN与体系的相容性更好,增塑效率也优于K10。不过,上述研究主要针对分

子量约400的二聚体。由于PGNN分子中强极性基团的影响,分子量对玻璃化转变温度、黏度、挥发性等影响较大。此外,增塑剂的贮存稳定性、安全特性及其它组分的相容性也是影响其应用的重要因素。为此,本研究合成了不同分子量的PGNN,研究了分子量与增塑剂黏度、密度、玻璃化转变温度等主要性能的关系,以及PGNN的稳定性、安全特性及其与推进剂、炸药等主要组分的相容性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

PGN,数均分子量(M_n):350~800(凝胶渗透色谱法),自制;硝酸($\geq 98\%$)、二氯甲烷($\geq 99\%$),工业级,洛阳化学试剂厂;冰醋酸($\geq 98.5\%$),碳酸钠($\geq 98\%$),分析纯,开封化学试剂总厂;1,4-丁二醇($\geq 98\%$),百灵威科技有限公司;2-硝基二苯胺(2-NDPA),工业品精制($\geq 99\%$),济南泛诺化工有限公司。

日本东曹HLC8320凝胶渗透色谱仪(GPC),色谱柱TSK gel G4000+G3000+G2300,流动相四氢呋喃(THF),流速 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$,PS标样;德国Bruker公司VERTEX70红外光谱仪,试样溶解于二甲基甲酰胺(DMF)中,KBr盐片涂膜,TGS检测器, 4 cm^{-1} 分辨率,扫描16次,扫描范围 $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$;

收稿日期:2018-05-23;修回日期:2018-06-03

网络出版日期:2018-09-06

作者简介:王伟(1967-),女,教授级高工,主要从事有机合成及含能材料研究。e-mail:wangw1557@126.com

引用本文:王伟,韩世民,张得亮,等.聚缩水甘油醚硝酸酯增塑剂的性能[J].含能材料,2019,27(1):9-13.

WANG Wei, HAN Shi-min, ZHANG De-liang, et al. Properties of Polyglycidyl Nitrate Plasticizer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(1):9-13.

Bruker 公司 AVANCE DRX500 超导核磁共振波谱仪, 5 mm 样品管, 内标物四甲基硅烷(TMS); 上海良平 PZ-D5 液体比重天平, 测试温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$; Dupont 2960 热重-差热(TG-DTA)联用仪, N_2 流速 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 10 min^{-1} , 样品量 3~5 mg; METTLER 公司热重分析仪(TGA), 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 环境湿度 $\leq 55\%$ 。

羟值测定按 GJB 1327A-2003 方法 4.6.1 配制酰化剂, 酰化温度 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$, 酰化反应 1 h, 进行电位滴定; 酸值按 GB/T12008.5-1995 规定方法进行。

2.2 PGNN 的制备

称取 100 g M_n 为 465 的 PGN, 以 100 mL 二氯甲烷溶解, 降温至 0°C 以下, 按文献[9]方法进行硝化反应。反应结束后, 经中和、水洗、干燥得数均分子量 523 的 PGNN。选用不同分子量的 PGN, 以同样方法制备一系列不同分子量的 PGNN。流程如图 1 所示。

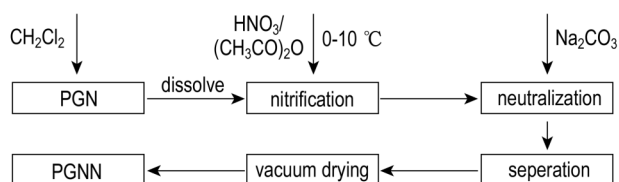


图 1 PGNN 的制备流程

Fig.1 Preparation process of PGNN

3 结果与讨论

3.1 PGNN 的结构及主要性能

对制备的数均分子量 523 的 PGNN 进行结构分析和性能测试。

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 2895(C—H, s), 1638(O—NO₂, s), 1430(C—H, m), 1380(NO₂, m), 1280(O—NO₂, s), 1122(C—O—C, s), 997(C—H, s), 856(C—H, m), 755(C—H, m)。红外谱中无—OH 的特征吸收。

¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ : 1.62(s, —CCH₂CH₂C—), 3.48~3.93(s, —CH₂O), 4.54~4.87(s, —CH₂ONO₂), 5.4(s, —CHONO₂); ¹³C NMR(CDCl₃, 150 MHz) δ : 26.0~26.4(—CCH₂CH₂C—), 67.2(—CH₂CHONO₂), 69.2~69.5(—OCH₂—), 71.2~72.7(—CH₂ONO₂), 76.3~76.7(—OCHCH₂ONO₂), 77.8~78.0(—CHONO₂)。

样品的密度、黏度等性能指标见表 1。通过硝化反应, 将反应性的羟基转化为硝酸酯基, 增塑剂 N 含量提高的同时, 可有效避免增塑剂参与粘合剂的固化反应^[7]。由表 1 结果可看出, 所合成 PGNN 羟值残留

表 1 PGNN 的主要性能

Table 1 Main properties of PGNN

M_n	hydroxyl value / mmol·g ⁻¹	density / g·cm ⁻³ , 25 °C	viscosity / Pa·s, 20 °C	glass transition temperature / °C	N content / %
523	0.0004	1.431	450	-56.1	12.89

很小, 低于文献报道 $(28870 \text{ g/eq}^{[9]}, \text{约} 0.0034 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1})$, 表明研究选用的硝化条件合适, 硝化反应完成彻底。

同时, 分子量 523 的 PGNN 密度达到 $1.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 虽较硝化甘油(NG)、丁三醇三硝酸酯(BTTN)略低(分别是 $1.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[10], 但较三甘醇二硝酸酯高(TEGDN, $1.33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 与三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN, $1.46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)相当。

由于 PGNN 的分子量取决于分子链中重复的缩水甘油硝酸酯单元数, 这些强极性单元数的变化对聚合物的玻璃化温度和黏度等性能会产生明显影响。测试了 PGNN 增塑剂分子量对黏度、玻璃化转变温度和密度的影响, 结果分别见图 2 和表 2。

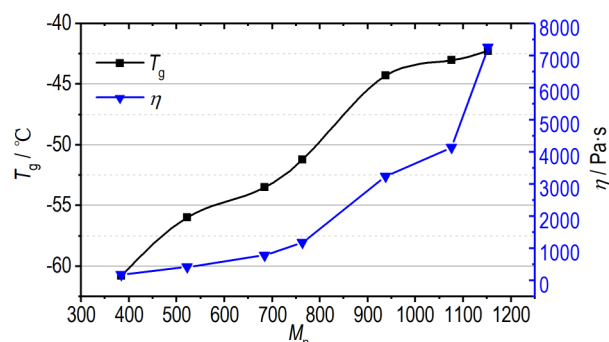


图 2 PGNN 的 M_n 对黏度和玻璃化转变温度的影响

Fig.2 Effects of M_n on viscosity and glass transition temperature

表 2 PGNN 的分子量对密度的影响

Table 2 The relation of M_n vs. density for PGNN

M_n	384	523	685	763	938
density / g·cm ⁻³	1.38	1.43	1.42	1.43	1.44

由图 2 可看出, PGNN 增塑剂的玻璃化转变温度随分子量提高上升较快, 数均分子量由 384 提高到 1100 时, 玻璃化温度从 -62°C 升高到约 -42°C ; 增塑剂的黏度则是在分子量达到约 700 时开始快速增加。

表 2 表明, PGNN 密度受数均分子量的影响并不明显。综合图 2 和表 2 的测试结果可知, 数均分子量约为 400 的 PGNN, 黏度小、玻璃化转变温度低, 但密度 $(1.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$, 与文献[7]报道一致也相对较低。所

以,综合考虑认为,PGNN分子量约500时性能最好。

3.2 稳定性试验

PGNN的稳定性包括其热稳定性、受热条件下的挥发性以及贮存过程酸值的稳定。

采用TG-DTA研究PGNN的热稳定性,结果见图3,由图3可知,PGNN的起始分解温度约为165℃(该温度时样品质量保留值为98.57%),之后随温度升高主链开始分解,最大放热峰温为215.35℃。PGNN的热分解过程与PGN的热分解情况^[5]基本一致,二者的热分解均是始于硝酸酯的分解。

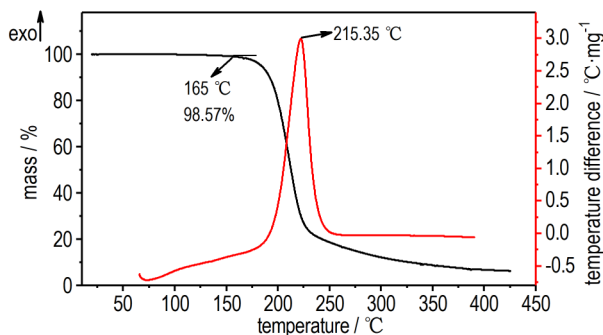


图3 PGNN的TG-DTA曲线

Fig.3 TG-DTA curve of PGNN

按文献[11]方法研究PGNN受热挥发情况。通常情况下物质的挥发性随分子量提高而下降,因此试验选用两种分子量较低的PGNN进行试验。首先取增塑剂样品置于直径为70 mm的无盖玻璃表皿上,60℃加热试验四周,记录试验过程中样品质量随时间的变化,计算该条件下的失重率,结果见表3。另分别取10 g增塑剂样品,60℃加热24 h,测试PGNN的挥发性。

表3显示,两种PGNN在60℃下连续加热四周,质量损失小于1%,均有良好的抗挥发性,其中分子量

表3 不同加热时间下PGNN的质量损失(60℃)

Table 3 Mass loss of PGNN at different heating time(60℃)

M_n	mass loss / %				
	3 d	7 d	14 d	21 d	28 d
384	0.32	0.079	0.013	0.226	0.369
523	0.029	0.053	0.081	0.148	0.250

表4 常温贮存过程PGNN酸值的变化

Table 4 Changes in acid value of PGNN in storage process at normal temperature

sample	acid value / mg·KOH·g ⁻¹						
	0	1 month	2 month	3 month	4 month	5 month	6 month
PGNN, unsealed	0.07	0.19	0.25	-	-	-	-
PGNN, sealed	0.07	0.10	0.14	0.15	0.21	-	-
PGNN+2-NDPA, sealed	0.07	0.08	0.08	0.09	0.11	0.10	0.12

523的样品挥发损失更小。另外,两个样品的挥发性分别为0.096, 0.321 mg·cm⁻²·h⁻¹,相对常用小分子硝酸酯增塑剂如1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)、三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)、三甘醇二硝酸酯(TEGDN)(60℃的挥发性分别为46, 24, 40 mg·cm⁻²·h⁻¹^[10]等),低挥发性能优势明显,因此可较好改善增塑剂挥发迁移所带来的配方稳定性问题。

硝酸酯类化合物通常稳定性较差,贮存过程易受环境条件影响而发生分解、水解,产生酸性物质,从而导致酸值升高。通过测试贮存条件下样品酸值的变化来研究PGNN的贮存稳定性。取分子量523的PGNN,采用不同包装条件在室温条件下进行贮存试验,样品酸值随贮存时间的变化结果见表4。

由表4可知,三个样品贮存过程酸值变化有明显差异:不含安定剂也不密封的样品酸值增长很快,1个月时酸值已接近0.2 mg·KOH·g⁻¹,不含安定剂但密封的样品酸值增长较慢,贮存三个月时,测试酸值为0.15 mg·KOH·g⁻¹;含安定剂2-NDPA且密封的样品酸值增长最慢,贮存6个月时样品酸值仍保持较低水平。这表明,使用安定剂并保持良好的密封条件,PGNN具有良好的贮存稳定性。

3.3 相容性试验

聚合物与含能材料相容性的本质是指混合物保持化学和物理性质不变的能力^[12],如果混合物不相容性或相容性差,必将伴随一系列物理、化学性质的变化,从而表现出热效应的产生及外观性质的变化。含能材料的相容性评定方法较多,不同方法各有其优缺点及适用性^[13-14]。本研究采用一种较直观,简单的自创方法判断PGNN与推进剂、炸药主要成分及其他两种含能增塑剂的相容性。

首先在敞口容器中各取3~5 g PGNN,按1:1质量比分别与其他组分混合均匀,观察混合物外观、温度、颜色等均无明显变化、亦未有发烟等情况;然后采用热重分析(TG)考察混合物在恒温条件下的热失重情况,试验温度:(50+1)℃,试验时间:20 min,样品量1~2 mg。

结果显示, PGNN 与黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、高氯酸铵(AP)、Al 粉以及增塑剂 A3(双(2,2-二硝基丙醇)缩乙醛/缩甲醛)、BuNENA 等在测试条件下均无明显的失重。因此, 根据试验结果判断 PGNN 与上述材料相容。另外, A3、BuNENA 是高能配方中应用较多的两种含能增塑剂, 黏度和玻璃化转变温度较低, 因此可尝试将 PGNN 与这些增塑剂配合使用, 以获得更好的应用效果。

3.4 感度和运输振动试验

选用 $M_n=523$ 的 PGNN 进行安全特性和运输安全性测试。安全特性主要针对贮存过程可能存在的危险因素如摩擦、撞击、静电等。摩擦感度根据 GJB772A-1997 方法(602.1 摩擦感度爆炸概率法), 测试条件: 摆角 90° , 压强 4.0 MPa; 撞击感度根据 GJB772A-1997 方法(601.2 撞击感度特性落高法), 测试条件: 落锤 98 N, 落高 50 cm; 静电感度根据 GJB5891.27-2006(静电火花感度试验), 测试条件: 电容 $3 \times 3900\text{PF}$, 针距 0.5 mm。结果显示, PGNN 静电感度虽稍高(50% 发火电压、50% 发火能量和标准差分别为 6400 V、239.61 mJ 和 358.78 V), 但摩擦感度和冲击感度均为 0。

按照 GJB 150.16A-2009《军用装备实验室环境试验方法 振动试验》方法, 模拟高速公路运输振动试验的路谱条件, 进行了 PGNN 的模拟运输振动试验, 试验时间为 4 h。试验过程未发生燃烧、爆炸等情况。感度测试结果和模拟运输试验结果表明 PGNN 具备良好的安全贮运性能。

4 结论

(1) 通过硝化制得了不同分子量的 PGNN 增塑剂, 研究了分子量对密度、黏度、玻璃化转变温度、挥发性等的影响。结果表明, 分子量约为 500 的 PGNN 密度较高($1.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、玻璃化温度较低(约 -56°C)、挥发性低(60°C , $0.096 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 综合性能较佳。

(2) PGNN 具有良好热稳定性和贮存稳定性, 起始分解温度约 165°C , 60°C 加热 4 周, 质量减量小于 1%; 使用安定剂 2-NDPA 并保持密封条件, PGNN 贮存半年, 酸值不超过 $0.2 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) PGNN 与推进剂及炸药主要组分 AP、Al 粉、HMX、RDX 等及含能增塑剂 A3、BuNENA 等相容, 可单独或与其他增塑剂配合使用。

(4) PGNN 具有良好的安全性和可运输性, 摩擦、撞击爆发百分数均为 0, 模拟高速公路运输振动试验 4 h, 无燃烧、爆炸等发生。

致谢: 感谢航天科工集团 46 所高俊强、湖北航天化学技术研究所张峰涛等给予的帮助。

参考文献:

- [1] Agrawal J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316-328.
- [2] Agrawal J P. Recent trends in high-energy materials [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1998, 24(1): 1-30.
- [3] Colclough M E, Milla R W, Hamid J, et al. Energetic materials synthesis in the UK [C]//Proceedings of the 2003 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Guilin, 2003.
- [4] David K M, Rodney L Willer. High performance space motor solid propellants: US 5798480 [P], 1998.
- [5] 王伟, 韩世民, 张得亮, 等. 聚缩水甘油醚硝酸酯的合成及固化 [J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1108-1113. WANG Wei, HAN Shi-min, ZHANG De-liang, et al. Synthesis and curing of poly(glycidyl) [J]. *Chinese Journal of Energetic Material (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1108-1113.
- [6] 王伟, 韩世民, 张得亮, 等. 端环氧基聚缩水甘油醚硝酸酯的合成及固化 [J]. 含能材料, 2017, 25(1): 49-52. WANG Wei, HAN Shi-min, ZHANG De-liang, et al. Synthesis and curing of epoxy-terminated poly(glycidyl) [J]. *Chinese Journal of Energetic Material (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(1): 49-52.
- [7] Provatas A. Characterization and binder studies of energetic plasticizer-GLYN oligomer [R]. DSTO-TR-1422, 2003.
- [8] Bunyun P, Cunliffe A V, Honey P J. Plasticisers for new energetic binder [C]//29th Int Ann Conf ICT. Karlsruhe: 1998.
- [9] Rodney Willer, Alfred G Stern, Robert S Day. Polyglycidyl nitrate plasticizers: US 5380777 [P]. 1995.
- [10] 张杏芬, 编译. 国外火炸药原材料性能手册 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 97-127.
- [11] 武超宇, 编著. 硝化甘油化学工艺学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1982: 4-5.
- [12] 王晓川. 聚合物与含能材料相容性 [C]//2006 年全国高分子材料科学与工程研讨会. 桂林, 2006. WANG Xiao-chuan. Polymer and Energetic Material Compatibility [C]//Proceedings of the 2006 National Symposium on Polymer Materials Science and Engineering. Guilin, 2006.
- [13] 杨钊飞, 赵凤起, 李鑫. 含能材料相容性评定方法研究进展 [J]. 四川兵工学报, 2015, 36(3): 141-146. YANG Zhao-fei, ZHAO Feng-qi, LI Xin. Research progress on methods of energetic materials compatibility [J]. *Journal of Sichuan Armed Forces*, 2015, 36(3): 141-146.
- [14] 王琳, 刘子茹, 张腊莹, 等. 双基发射药与底火剂的相容性 [J]. 含能材料, 2010, 18(1): 47-50. WANG Lin, LIU Zi-ru, ZHANG La-ying, et al. Compatibility of double-base propellant with priming composition [J]. *Chinese Journal of Energetic Material (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 47-50.

Properties of Polyglycidyl Nitrate Plasticizer

WANG Wei, HAN Shi-min, ZHANG De-liang, XUE Jin-qiang, WANG Bo, XU Yan-lu, SHANG Bing-kun

(Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471000, China)

Abstract: To explore the application possibilities of polyglycidyl nitrate plasticizer (PGNN) in propellants and PBX explosives, a series of PGNN with different number average molecular weight were synthesized. The relationships between molecular weight and density, viscosity, glass transition temperature and volatility were studied. The compatibility of PGNN with the main components of propellants and explosives were investigated by TG, and the hazard during storage and transportation were studied by sensitivity test and transport vibration test. Results show that PGNN with molecular weight of 523 has a higher density ($1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), lower glass transition temperature ($-56 \text{ }^\circ\text{C}$) and lower volatility ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.096 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). PGNN is compatible with HMX, RDX, AP and Al etc., and has good safety characteristics. Both the friction sensitivity and the impact sensitivity are 0, and no combustion or explosion occurs during the 4 hours of simulated highway transportation test. This research reveals that PGNN with molecular weight of about 500 is an ideal oligomer plasticizer.

Key words: polyglycidyl nitrate plasticizer; oligomer plasticizer; insensitivity; compatibility

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018110



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。