

文章编号: 1006-9941(2002)04-0189-03

聚 NIMMO 的合成及其在火药中的应用

张续柱, 经德齐

(华北工学院化工系, 山西 太原 030051)

摘要: 论述了 NIMMO 聚合物及其单体的合成、性质以及在火药中的应用, NIMMO 聚合物在 LOVA 发射药中作为粘结剂有广阔的应用前景, 其低聚物作为硝酸酯粘结剂的增塑剂是一个重要研究方向。

关键词: 环氧丁烷; 含能粘结剂; 含能增塑剂; LOVA 发射药

中图分类号: O621. 255

文献标识码: A

1 引言

随着现代战争的发展, 新式武器对弹药性能的要求越来越高。在改善弹药传统能量组分等希望不大的情况下, 近几年的研究多集中在含能添加剂领域, 特别是采用含能粘结剂和含能增塑剂, 被认为是改善固体推进剂、发射药以及混合炸药的能量水平及其它技术性能的有效途径之一。其中 NIMMO(3-硝酸甲酯基-3-甲基氧杂环丁烷) 聚合物(PolyNIMMO) 作为发射药的粘结剂具有许多优良性能, 其低聚物既可以改性粘结剂, 又可作为硝酸酯高聚物的增塑剂, 在火药方面有很大的发展潜力, 受到广泛关注。本文主要介绍了 NIMMO 聚合物及其单体的合成、性质及其在当前火药中的应用。

2 聚 NIMMO 的合成

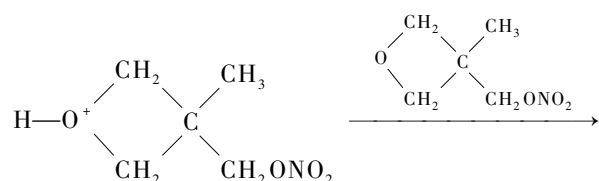
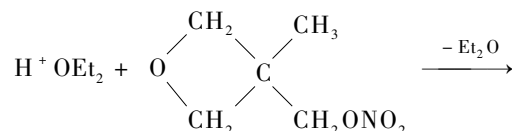
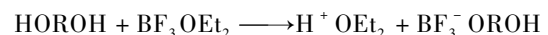
2.1 NIMMO 单体的合成

目前常用的方法是以 3-羟甲基-3-甲基氧杂环丁烷(HMMO) 为原料, 用各种硝化剂硝化而得。常用的硝化剂主要有硝酸-乙酸酐硝化液、五氧化二氮、硝酸乙酰酯等。硝酸-乙酸酐硝化液硝化法是在冰水浴中将发烟硝酸稀释为 95% 的溶液, 在温度不超过 10 °C 的情况下滴加到一定量的乙酸酐中, 冷却后在强烈搅拌下加入盛有 HMMO 与三氯甲烷的反应器中, 控制反应温度不超过 0 °C, 然后用稀 NaHCO₃ 溶液洗涤至水层澄清, 静置分离后用无水 MgSO₄ 干燥过夜, 最后减

压浓缩抽除溶剂后即得到 NIMMO。这是目前实际生产过程中较为成熟的工艺, 但该工艺要用到发烟硝酸, 易伤害到操作人员, 也会污染环境。用五氧化二氮作硝化剂、三氯甲烷为溶剂制备 NIMMO 比较简便, 一般在室温下几分钟内即可完成, 且不会污染环境, 因而五氧化二氮被视为绿色硝化剂。但该工艺反应完毕后需除去溶剂, 后处理复杂。对此, 有人提出了用液态二氧化碳代替三氯甲烷, 硝化完毕后只需升高温度即可将二氧化碳除去, 这不仅可以避免产生有害废弃物, 而且溶剂可以循环利用。但该方法要在较高压力($p \geq 14$ MPa) 及较低温度($T \leq 0$ °C) 下进行^[1]。硝酸乙酰酯作硝化剂产率较低, 操作也比较麻烦, 已基本被淘汰。总的来说, 目前还没有一种廉价易行的制备 NIMMO 的方法, 这也导致了合成 NIMMO 聚合物成本的提高。

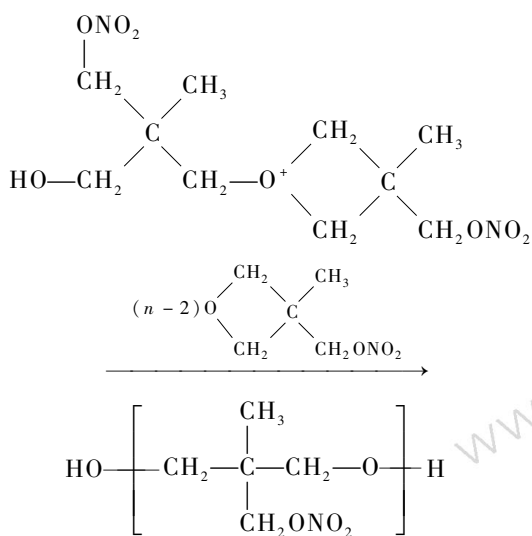
2.2 聚 NIMMO 的合成

传统的方法是在引发剂和催化剂存在下, NIMMO 单体低温下进行阳离子开环聚合反应而得。所用引发剂通常为二醇, 催化剂是路易斯酸, 制得的聚 NIMMO 是二官能度物质, 聚合物长链分子具有端羟基^[2]。在 1,4-丁二醇与醚合三氟化硼作用下, 聚合机理如下:

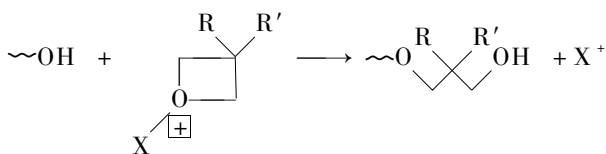


收稿日期: 2002-05-23; 修回日期: 2002-08-06

作者简介: 张续柱(1941-), 男, 教授, 主要从事含能材料与复合材料方面的研究工作。



端羟基有较高活性,作粘结剂使用时需要预先进行端基改性。并且该工艺还存在着诸如引发剂掺入困难,不能有效控制最终产物的相对分子质量,产品重复性差,得不到理想共聚物等一些问题。目前一个比较好的合成聚 NIMMO 的方法是活性单体聚合法,它的基本原理是利用生成的端羟基聚合物再次进攻活性单体,从而进行链增长^[3]。链增长过程如下:



活性单体聚合法最显著的特点是醇上的伯羟基直接进攻活化的环氧四环单体,这就保证引发剂能迅速完全地进入聚合链。该工艺可在室温下进行,所用催化剂和引发剂均为常用试剂,最终产物的分子量也易控制,并且不出现高活性的阳离子物质,与传统的阳离子聚合法相比,有许多显著的优点。

3 NIMMO 及其聚合物的性质

NIMMO 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$, 相对分子质量 147, 常温下为淡黄色液体, 不溶于水, 易溶于三氯甲烷等有机溶剂, 玻璃化转变温度约为 $-19\text{ }^\circ\text{C}$, 加热到 $113\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时开始分解, 分解产物主要是 N_2 、 $-\text{NO}_2$ 及 $-\text{CH}_3$ 等基团, 反应热约为 $191\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[4]。

聚 NIMMO 常温下为淡黄色粘稠液体, 不溶于水, 可溶于二氯甲烷、三氯甲烷等有机溶剂。具有较低的玻璃化转变温度, T_g 为 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (DSC), 内能为 $818\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分解热为 $1\text{ }164\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 分解温度 $187\text{ }^\circ\text{C}$ (DSC, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 活化能为 $164.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (DSC 结果), 为非爆炸性物质, 加热时易与异氰酸酯发生交联反应。市售的聚 NIMMO

一般有二官能度和三官能度两种, 二者均有较好的真空稳定性及撞击感度, 一般来讲, 二官能度的聚 NIMMO 的相对分子质量高于三官能度的, 分子量分布也较窄^[5], 见表 1。英国防卫评估与研究机构对聚 NIMMO 的降解性能和贮存寿命进行了研究, 发现聚 NIMMO 会缓慢分解放出气体, 在实际存贮和应用时需添加少量的二苯胺或 2-硝基二苯胺等稳定剂^[5]。有关研究表明聚 NIMMO 的分解无自催化现象, 是一级反应, 遵守 Arrhenius 温度相关关系, 活化能的大小取决于硝酸酯键的断裂情况, 在较宽的温度范围内与温度无关^[5]。

表 1 聚 NIMMO 官能度与相对分子质量的对应关系

Table 1 Relationship between molecular weight and functionality of polyNIMMO

官能度	重均分子量	数均分子量	分子量分布
\bar{f}	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
≤ 2	17000	12500	1.36
≤ 3	6500	4200	1.55

4 聚 NIMMO 的应用

聚 NIMMO 在火炸药中具有广阔的应用前景, 世界上很多国家都对其投入了较大的人力物力。总的来看, 聚 NIMMO 目前的应用趋势大体上可分为两种: 一是将 NIMMO 聚合物用作粘结剂, 二是将 NIMMO 低聚物用作增塑剂。

4.1 聚 NIMMO 用作粘结剂

聚 NIMMO (这里指聚合物) 可用作复合固体推进剂、聚合物粘结炸药、LOVA 发射药等的粘结剂。目前研究较多的是利用聚 NIMMO 配制高能 LOVA 发射药。其基本原理是利用聚 NIMMO 的似橡胶性质钝化主要的含能材料奥克托今 (HMX)、黑索今 (RDX) 等。由于粘结剂本身是含能的, 所以可将含能填料的用量降至最低, 从而也将其感度降至最小。英国帝国化学工业公司 (ICI) 用 N_2O_5 生产线制备聚 NIMMO, 开展了 LOVA 发射药的研究, 并通过了 120 mm 线膛炮射击试验。实验发现, 在密闭爆发器试验中压力指数为 $1.23\sim 1.27$, 但在实际火炮射击时表观压力指数接近于 1, 大大低于密闭爆发器试验值, 并在射击压力范围内保持不变, 该发射药火药力高于大多数常规发射药, 约为 $1\text{ }230\sim 1\text{ }300\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 火焰温度约为 $3\text{ }040\sim 3\text{ }359\text{ K}$, 比传统发射药低约 400 K ^[6], 是理想的高能低易损低烧蚀发射药。

然而, 聚 NIMMO 作为粘结剂还有不足之处, 主要是为了有效降低玻璃化转变温度, 须与增塑剂配合使用。

英国近几年综合考察了多种增塑剂对聚NIMMO粘结剂的增塑效果,发现具有较高扩散速率的增塑剂均能有效降低聚NIMMO粘结剂体系的玻璃化温度,但同时也会产生迁移等问题^[7]。目前还没有一种理想的增塑剂能同时改善聚NIMMO粘结剂体系的各种性能,近来一个比较有希望的方法是采用与粘结剂基体结构相同或相似的低聚物作为增塑剂^[8],有望取得良好效果。一些用线型NIMMO低聚物增塑聚NIMMO粘结剂的研究已取得初步成果,但这方面还有待进一步深入研究。

4.2 NIMMO低聚物用作增塑剂

炸药和推进剂配方中使用含能粘结剂所面临的主要问题之一是增塑剂的迁移,目前设计增塑剂的新方法是使用与含能粘结剂基体具有相同基团的物质作为增塑剂。NIMMO低聚物(主要指线型NIMMO低聚物)用作硝酸酯类高聚物粘结剂的增塑剂,除起普通增塑剂的作用外,根据结构相似相溶原则,还具有良好的物理化学相容性,有利于减少增塑剂的迁移,同时也能提高体系配方的氧平衡。一些研究^[9]表明,线型NIMMO低聚物增塑NIMMO聚合物粘结剂能取得良好的效果。然而,一般的NIMMO低聚物是端羟基物质,可与异氰酸酯等交联剂发生反应,不宜直接用作增塑剂,在使用前应进一步硝化,一般用 N_2O_5 在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 时硝化30 min即可^[5]。硝化后的NIMMO低聚物端基为 $-NO_2$,同时也能进一步提高氧平衡以及粘结剂体系的能量。另外,NIMMO单体在火炸药中也有一定的用途。屈红翔等^[9]用NIMMO改性叠氮含能粘结剂,结果发现改性后的粘结剂与硝酸酯增塑剂的溶混性得到了极大的提高,进而为改善推进剂的能量特性和力学性能奠定了基础。

5 结束语

NIMMO聚合物在火药中有着广阔的应用前景,但

也存在一些亟待解决的问题,即如何更方便价廉地制备NIMMO及其聚合物,以及为聚NIMMO粘结剂寻找更好的增塑剂等。使用NIMMO低聚物增塑含能粘结剂是今后粘结剂体系的一个重要研究方向。

参考文献:

- [1] Cho Jin Rai, Kim Jin Seuk, Cheun Young Gu. An improved synthetic method of Poly(NMMO) and PGN prepolymers[C]. Proc. Int. Symp. Energ. Mater. Technol., 1995: 62-67.
- [2] Rose J B. Cationic Polymerization of Oxacyclobutanes[J]. J. Chem. Soc., 1956, (1): 542-546.
- [3] Wardle R B, Hinshaw J C, Edwards W W. Improvements in the Producibility and Reproducibility of Polyoxetane Prepolymers and Thermoplastic Elastomers [A], International Symposium on Compatibility of Plastics and Other Materials With Explosives, Propellents, Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellents, Ingredients [C]. San Diego, CA, April, D-1. 1991.
- [4] Provatas Arthur. Weapons Systems Division [R]. Aeronautical and Maritime, Reseach Laboratory, 2000.
- [5] Provatas Arthur. Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations—A Review of Recent Advances [R]. DSTO-TR-0966: 10-11, 29.
- [6] 陈莹. 聚NIMMO基LOVA炮药的进展[J]. 兵器快报, 1999, 4(7): 10-11.
- [7] Chris Leachet, Peter Flower, Ron Hollands, et al. Plasticisers in Energetic Materials Formulations [A]. 29th International Conference of ICT [C]. 1998: 2-1-2-12.
- [8] Bunyan Paul, Cunliffe Anthony, Honey Peter. Plasticisers for New Energetic Binders [D]. DERA, Fort Halstead, Sevenoaks, Kent TN14 7BP, UK, 86-1-86-14.
- [9] 屈红翔, 冯增国, 于永忠, 等. 3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷与3-硝酸甲酯基-3-甲基环氧丁烷共聚醚的合成及性能研究[J]. 高分子学报, 1999, (4): 486-489.

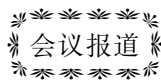
PolyNIMMO and its Applications in Propellants

ZHANG Xu-zhu, JING De-qi

(Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Synthesis, properties and application in propellants of polyNIMMO and NIMMO were briefly discussed. PolyNIMMO showed a good foreground as binder in LOVA propellant, and its oligomers might be used as plasticiser for nitrate ester binders, which also was an important studied issue.

Key words: oxetane; energetic binder; energetic plasticiser; LOVA



2002年火炸药技术及钝感弹药学术研讨会隆重召开

2002年火炸药技术及钝感弹药学术研讨会于2002年11月20日~24日在珠海市珠海宾馆隆重召开。来自兵器集团、航天集团、高等院校、中国工程物理研究院和军队等系统20多个单位的150多名代表出席了大会。中共中央候补委员、中国工程物理研究院院长朱祖良、中国兵工学会理事长来金烈发来了热情洋溢的书面致辞，“两弹一星”功勋奖章获得者、中国工程院陈能宽院士特别寄来了贺辞及具有珍贵历史意义的老照片，贺辞中回忆起60年代老一辈科技工作者在完成国家高能炸药研制计划（简称“142”任务）中所体现的热爱祖国、无私奉献、自力更生、艰苦奋斗、大力协同、勇于攀登的“两弹一星”精神，对本次大会寄予了殷切的期望。中国科学技术协会、兵总火炸药局、兵工学会火炸药专业委员会、主办、承办单位领导及珠海市有关领导出席会议并讲话。珠海市电视台及广播电台对会议做了及时报道。

这次会议开得非常成功，与会代表认为这次会议“人气旺、学风正、水平高”，是一次跨地区、跨行业大规模的火炸药及相关技术领域的学术盛会。会议共征集论文200多篇，经审查录用、收入论文集156篇，大会报告和分组报告共交流论文80余篇。王泽山院士、胡思得院士、经福谦院士、徐志磊院士、傅依备院士、冯长根教授、吕春绪教授、胡焕性研究员、董海山研究员等做了精彩报告和即席发言。会议交流论文的内容非常丰富，涉及到炸药、发射药、推进剂、烟火剂、火工品的合成与配方研究、性能分析测试、加工制造工艺、钝感弹药的研究与应用、安全性及贮存寿命等领域。会上会下气氛活跃，提问和讨论积极、热烈，学术氛围浓厚，展示了与会代表求真务实的严谨治学态度，达到了相互学习、共同提高的目的。通过学术交流，代表们展示了自己的科研成果，学习了许多宝贵经验，结交了许多同行朋友，对推动火炸药技术的研究、应用与发展将起到促进作用。

这次会议正值党的十六大胜利闭幕，全国人民认真学习十六大精神，积极贯彻落实“三个代表”重要思想的热潮之中，党中央提出的宏伟目标和老一辈科学家的榜样使全体代表深受鼓舞，给与会代表一种火一样的感觉，一种责任重大的鞭策。代表们表示要向老一辈科技工作者学习，进一步发扬“与时俱进”、“大力协同”的团队精神，努力加强各部门、各单位同行专家及科技工作者之间的交流与合作，为促进我国火炸药技术的进步与发展，提高自主创新能力，加快国防科技和武器装备的现代化做出积极贡献。

二〇〇二年十一月二十四日

（李秉仁供稿）