

文章编号: 1006-9941(2010)01-0115-06

均聚类含能黏结剂的研究进展

周 阳^{1,2}, 龙新平³, 舒远杰²

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;
3. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要:以环氧丙烷和氧杂环丁烷的衍生物为母体,通过引入不同的含能基团而获得的一类新型含能黏结剂,在推进剂、火炸药和烟火剂中具有良好的应用前景,是近年来高能固体推进剂的研究热点之一。本研究从结构与性能关系的角度综述了不同含能基团对其均聚物的密度、生成热、熔点以及力学等性能的影响。通过对比分析发现,此类含能黏结剂在 PBX 炸药中同样具有良好的应用前景。

关键词:有机化学; 氧杂环; 含能黏结剂; 结构与性能; 综述

中图分类号: TJ55; O631.5

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.028

1 引言

现代军事、航空航天等领域的飞速发展,对高能炸药、固体推进剂等复合含能材料提出了许多新的要求,随之而来对所用黏结剂的要求也在不断提高。纵观含能材料用黏结剂的发展,大体上可以分为三类^[1]: 第一类是碳氢类聚合物,主要有聚苯乙烯、聚丙烯酸酯类、聚乙烯醇及其缩醛、聚酰胺及线型聚酯等。这类黏结剂优点具有一定的降感作用,缺点是密度低,加入量较多时,显著影响体系的能量输出。第二类是碳氟类聚合物,主要有三氟氯乙烯和偏二氟乙烯共聚物,偏二氯乙烯和六氟丙烯共聚物,三氟氯乙烯、四氟乙烯和偏二氯乙烯三元共聚物。此类黏结剂的优点是密度高($1.7 \sim 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),具有优良的热、化学安定性,缺点是不起降感作用以及对能量输出没有贡献。第三类是含能黏结剂,具有潜在应用价值的主要是以环氧丙烷、氧杂环丁烷为母体的均聚物或共聚物。能量的来源主要依赖聚合物侧链上引入的不同含能基团,如叠氮基($-\text{N}_3$)、硝酸酯基($-\text{ONO}_2$)、二氟氨基($-\text{NF}_2$)、乙基($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)以及氰乙氧基($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$)等。

前两类黏结剂主要用于 PBX 高能炸药,第三类含能黏结剂主要用于高能固体推进剂。含能黏结剂的最大优点就是在相同体积情况下可以携带更多的能量,从而使推进剂具有更大的比冲、更好的能量输出,进而使得火箭或导弹达到更远的射程,具有更快的推进速度^[2];但是,由于含能基团的引入,使其结构发生较大的变化,因此含能黏结剂的力学性能、感度以及与其它添加剂的相容性等方面都存在问题,需要进一步深入研究。当前,此类含能预聚物的合成方法主要是阳离子开环聚合反应^[2-7]。本文主要从分子结构出发,综述了不同含能基团的引入对性能的影响,从而为获得理想的含能黏结剂分子结构提供参考。

2 环氧丙烷为单体的含能黏结剂

以环氧丙烷为母体,通常可以得到两种含能黏结剂——聚叠氮缩水甘油醚(GAP)和聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)。其中获得 GAP 一般有两种途径: 第一,环氧氯丙烷单体(ECH)在路易斯酸及醇引发剂的作用下,通过阳离子开环聚合得到其均聚物(PECH),然后用叠氮基置换容易离去的氯元素,获得高分子量的 GAP; 第二, ECH 先与叠氮基置换得到含能单体(GA),然后开环聚合,但是一般只能得到低聚物 GAP。而 PGN 的获得通常为 ECH 与硝酸酯基先置换得到单体(GN),然后通过阳离子开环聚合得到含能均聚物(PGN),如图 1 所示。

收稿日期: 2009-07-16; 修回日期: 2009-08-22

基金项目: 国家自然科学基金资助(批准号: 10832003)

作者简介: 周阳(1980-),男,助理研究员,主要从事含能材料的理论研究。e-mail: zhoyu@caep.ac.cn

通讯联系人: 龙新平(1961-),男,研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: longxinping@vip.sina.com

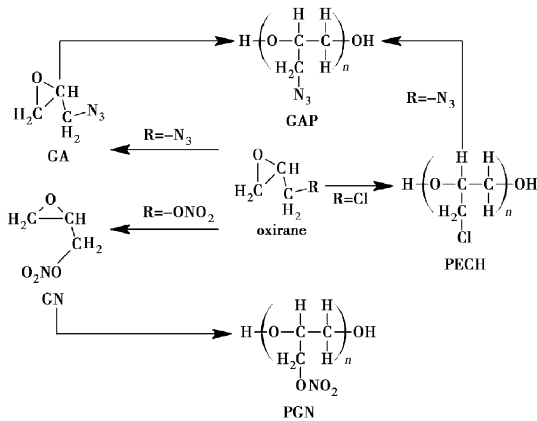


图1 环氧丙烷开环生成的聚合物

Fig. 1 The energetic polymers synthesized from ring opening of propylene oxide

GAP 相比目前常用的惰性黏结剂端羟基聚丁二烯 (HTPB), 因含有叠氮基而能量高, 用于固体推进剂, 可有效提高推进剂的比冲和燃速; 而且其燃烧产物主要是 CO 、 H_2 、 N_2 , 几乎不含 HCl 、 CO_2 等, 可以降低火箭、导弹的目标特征信号并减弱对制导系统的干扰, 对环境也比较友好, 是一种研究较多的含能黏结剂^[8-10]。PGN 发现于 1950 年^[11], 因为其侧链上含有一 ONO_2 基团, 可极大改善推进剂燃烧过程的氧平衡, 且与硝酸酯的相容性很好, 符合当代推进剂发展的趋势, 因此被认为是用于高能推进剂最具有潜力的含能黏结剂之一。目前 PGN 的合成已经取得较大的进展^[12]。

虽然这两种含能黏结剂都有较好应用前景, 但是由于结构上的缺陷而用于高能固体推进剂时都存在明显的不足。当 GAP 单独用作黏结剂时, 其力学性能较差, 主要是因为分子结构中侧链上引入了一个较大的含能叠氮基, 使得主链承载原子比例分数偏低, GAP 的主链原子只占结构单元质量的 46%, 而 HTPB 可占到 92%。提高 GAP 力学性能有两条途径, 一是合成的支化 GAP^[8,13], 其重均相对分子量可达 2.0×10^5 , 且玻璃化温度 (T_g , -55°C) 也较低, 所以支化 GAP 是研究的一个重要方向; 二是引入力学性能较好的聚合物合成 GAP 嵌段共聚物, 如 GAP-THF 等^[14]。PGN 作为黏结剂与异氰酸酯固化形成聚氨酯橡胶后, 老化性能变差, 长期或加速老化会导致其严重降解^[8,15]; 这种不稳定性主要是由于 PGN 预聚体本身结构所致, 而无法通过更换固化剂改变。但是 Bunyan^[16] 等通过端基改性克服了这一缺点。

3 氧杂环丁烷为单体的含能黏结剂

以氧杂环丁烷为母体的含能黏结剂, 一般是在单体上先引入相应的取代基, 然后通过阳离子开环聚合得到目标黏结剂。由于其侧链上有两个位置可引入取代基, 所以得到的含能黏结剂种类较多, 如图 2 所示。其中 PAMMO 与 GAP 的结构相似, 只是聚合前的单体不同; 虽然两者最小重复单元中仅差了一个 $-\text{CH}_2-$ 基团, 但是性能中只有玻璃化温度相当, 而 PAMMO 的密度 ($1.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和生成热 ($354.3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) 都低于 GAP ($1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $957 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[2], 所以与 GAP 相比没有特别明显的性能优势。同样, PNMMO 与 PGN 的结构中也仅相差一个 $-\text{CH}_2-$ 基团, 使得 PNMMO 的密度 ($1.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 远低于 PGN ($1.46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$); Desai 等^[11] 理论计算了 GAP、PGN 和 PNMMO 三者的爆热值 (Q_D), 其中 PNMMO 最低为 $818 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 小于 GAP 的 $2500 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 PGN 的 $2661 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 数据见表 1。主要是因为 PNMMO 的氧平衡低于 PGN; 相比 GAP 又缺少高能的叠氮基团, 所以其能量输出相比较差。另外, PNMMO 的玻璃化温度较高 (-30°C), 但是 PNMMO 与 PAMMO 相比, 由于其侧链上含有一个 $-\text{ONO}_2$ 基团, 因此与硝酸酯的相容性较好。

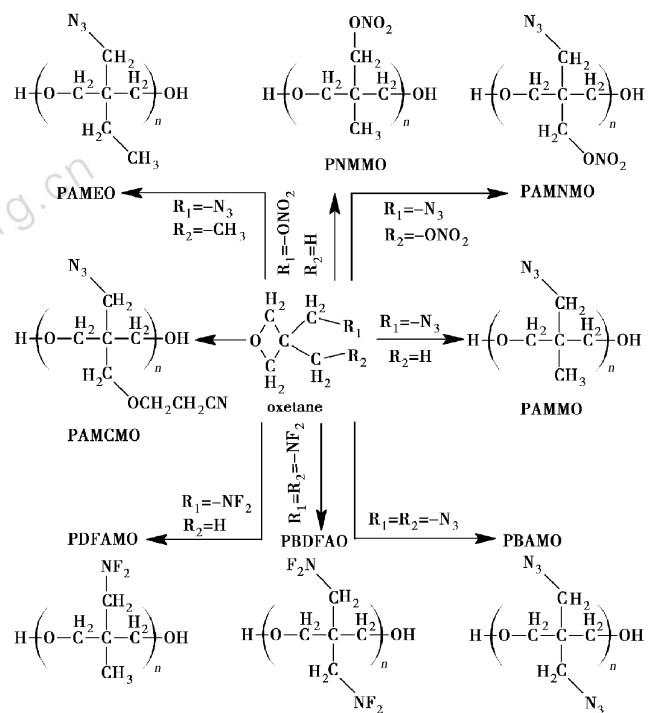


图2 四元氧杂环开环生成的聚合物

Fig. 2 The energetic polymers synthesized from ring opening of butylene oxide

表 1 GAP、PGN、PAMMO、PNMMO 和 PBAMO 的理化性能^[8]

Table 1 Physical and chemical properties of GAP, PGN, PAMMO, PNMMO and PBAMO

properties	GAP	PGN	PAMMO	PNMMO	PBAMO
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.30	1.46	1.06	1.26	1.30
$T_g/^\circ\text{C}$	-45	-35	-45	-30	-39
HOF/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	+154.6	-284.2	+345.3	-	+2460
$Q_D/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	2500	2661	-	818	-

PBAMO 由于侧链上含有两个对称叠氮基,使其生成热值($+2460\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)远远大于 PAMMO 和 GAP,而且其在 10 MPa 下绝热火焰温度为 2020 K,远高于 PAMMO 的 1283 K 和 GAP 的 1573 K^[17],由此可见 PBAMO 具有非常好的能量输出特性。但是由于侧链上含有两个对称叠氮基,PBAMO 结晶度较高,在常温下为固体,熔点比推进剂的浇注固化温度高而无法进行加工。由于其能量输出上的优势,很多研究人员通过引进软段聚合物对其进行共聚改性;在保证 BAMO 链节含量尽可能高的同时,使得嵌段共聚物在常温下为无定形态^[6]。另外,含有叠氮基的含能黏结剂在分解过程中能量主要来源于叠氮基分解成氮气释放的热量,而主链上的碳原子由于氧平衡较低,多生成固体碳^[18];因此固体推进剂配方中要加入更多的氧化剂才能使其能量释放更为充分。

为解决侧链上对称叠氮基团导致的结晶以及氧平衡较低的问题,很多学者尝试了在侧链上引入了两个非对称的基团来解决问题。如引入叠氮基和硝酸酯基而获得的 PAMNMO,由于非对称取代基破坏了聚合物链的规整性,降低了玻璃化温度(-46.7°C),因此在常温下为液体,有利于推进剂的浇注加工。另外,因含有一 ONO_2 基团而与硝酸酯的相容性好,而且氧平衡的提高使其燃烧热值高达 $15895.4\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[19]。但是 PAMNMO 的摩擦感度和撞击感度都较高,因此还需要进一步研究。另外,甘孝贤等^[20]通过引入非对称

基团-叠氮基和甲基而获得 PAMEO 聚合物。与 PAMNMO 同样都是在氧杂环丁烷的 3,3-位置上引入不对称取代基,理论上应该能够阻碍结晶,在常温下为无定形液体;但是 PAMEO 在常温下却是晶体结构,熔点为 61°C 与 PBAMO 相近。可能是由于 3,3-位置上的乙基与叠氮甲基的键长相当,相似于对称结构,因此有利于形成晶体结构。

将二氟氨基引入氧杂环丁烷的侧链是含能黏结剂研究的新举措,由此获得的含能单体相比上述含能预聚物,密度更大、能量更高^[21-22]。此外,分子结构中的氟以氧化剂形式出现,无需添加外部氧化剂即可完成氧化过程释放能量,尤其能够特别有效地提高含硼和铝的推进剂和炸药配方的能量水平。但是几乎不可接受的高感度和化学不稳定性限制了其实际应用。20 世纪 90 年代中期,美国 Aerojet General 公司的 Manser 等^[23]在引入二氟氨基的研究中取得了进展,合成了具有良好的安定性和低冲击感度的化合物 PBDFAO 和 PDFAMO。从分子结构上分析,可能的原因是一 NF_2 基团接到新戊基碳上后产生空间立体阻碍效应,限制了 H 转移形成 HF 气体放出。两种具有代表性的含一 NF_2 基团的氧杂环丁烷单体为 3,3-双二氟氨基氧杂环丁烷(BDFAO)和 3-二氟氨基-3-甲基氧杂环丁烷(DFAMO),其性能见表 2。

Manser^[24]等对 BDFAO 单体的晶体结构(图 3)进行了详细研究,指出 BDFAO 是极有应用前景的新型含能材料;但是其均聚物 PBDFAO,由于取代基的对称性结构,使其结晶显著,常温下为固体,熔点高达 158°C ,远超过固体推进剂的浇注温度。但是 PDFAMO 的非对称取代基使分子结构的规整度降低,所以其玻璃化温度(-21°C)相比 PBDFAO(131°C)降低显著,常温下为液体,是高能固体推进剂的较好的候选黏结剂。为解决 PBDFAO 均聚物的高熔点问题,Manser^[24]等同样采用合成共聚物和引入非对称取代

表 2 BDFAO、DFAMO 及其聚合物的性能

Table 2 Properties of BDFAO, DFAMO and their polymers

properties	BDFAO	DFAMO	properties	PBDFAO	PDFAMO
condition	m. p. 44°C	b. p. 37°C	condition	m. p. 158°C	amorphous
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.65	-	M_w (GPC)	4125	18300
HOF/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-1.79	-2.38	dispersity	1.32	1.48
$T_0/^\circ\text{C}$	208	-	T_g (DSC)/ $^\circ\text{C}$	130.7	-21
$T_h/^\circ\text{C}$	230	215	$T_0/^\circ\text{C}$	210	191.3
impact sensitivity/cm	>100	>100	$T_h/^\circ\text{C}$	222.3	230.7

基两种方式进行解决, 如合成的 BDFAO/DFAMO 共聚物为无定形液体。还合成了 3,3-不对称取代的氧杂环丁烷单体-3-二氟氨基——3-叠氮甲基氧杂环丁烷、3-二氟氨基-3-硝酸甲酯基氧杂环丁烷等, 结构如图 4 所示。

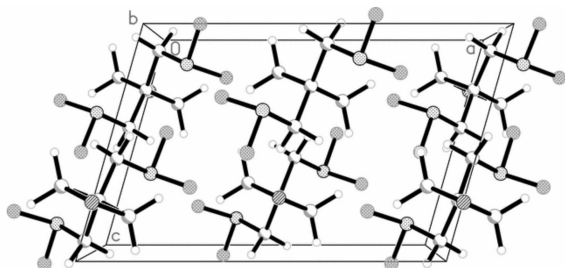


图 3 BDFAO 单体的晶体结构示意图

Fig. 3 Sketch map of crystal structure of BDFAO monomer

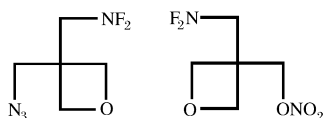


图 4 3,3-不对称取代的氧杂环丁烷单体

Fig. 4 The butylene oxide monomer with 3,3-asymmetric substituents

4 含能黏结剂用于 PBX 炸药的研究

1999 年 Plaksin^[25] 等研究了 GAP 对 PBX 炸药的爆轰波传播的影响。以 GAP 为黏结剂的 PBX-GAP 炸药装药密度可达 $1.745 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 而以 HTPB 为黏结剂的 PBX-HTPB 炸药装药密度仅为 $1.575 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; PBX-GAP 的爆速为 $8520 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 远高于 PBX-HTPB 的 $7890 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由于 GAP 的贡献, 在 25 GPa 冲击起爆时的作用时间明显缩短。可见, GAP 用于 PBX 炸药在能量输出上有明显的优势。

Provatas 等^[26] 详细研究了 PGN 含能黏结剂对 PBX 炸药的能量输出、感度等性能的影响, 选择的 PBX 配方如表 3 所示。图 5 为不同配方 PBX 炸药撞击感度对比, 图 6 为不同配方 PBX 炸药爆速对比。

从图 5 结果可以看出, 含有 K10 增塑剂的 PBX-1 和 PBX-2 相比于普通配方 (没有含能黏结剂组分) 的 B 炸药, 感度略有降低; 而含有 PGN 低聚物的配方 PBX-3 和 PBX-4 感度略有上升。说明此类配方在感度方面还需要进一步研究。从图 6 的爆速结果比较发现, 含有含能黏结剂配方的炸药爆速都高于普通配方

的 B 炸药; 而含有 PGN 低聚物的 PBX-3 和 PBX-4 炸药爆速更高。研究表明 PGN 含能黏结剂用于 PBX 炸药在能量输出和感度都有很好的表现。力学性能以及其它含能黏结剂在 PBX 炸药中的应用还需要更多的系统研究。

表 3 不同配方的 PBX 炸药组成

Table 3 Different PBX explosive formulations

formula	RDX	PGN	K10 ^{#1)}	PGN oligomer	N100/IPDI ²⁾
PBX-1	75	10.5	12.5	-	2.0
PBX-2	77	9.6	11.5	-	1.9
PBX-3	77	9.6	-	11.5	1.9
PBX-4	79	9.0	-	10.5	1.5
composition B	59.5% RDX, 39.5% TNT, 1% wax (melt-cast)				

Note: 1) K10[#], a mixture of 2,4-dinitroethylbenzene and 2,4,6-trinitroethylbenzene (65%/35%); 2) N100, derived from hexamethylene diisocyanate; IPDI, isophorone diisocyanate.

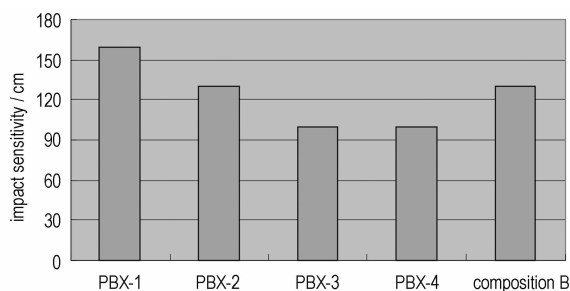


图 5 不同配方 PBX 炸药撞击感度对比

Fig. 5 Comparison of impact sensitivity for different PBX explosive formulations

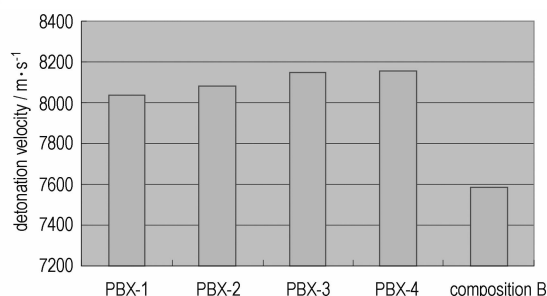


图 6 不同配方 PBX 炸药爆速对比

Fig. 6 Comparison of detonation velocity for different PBX explosive formulations

5 结 语

由于推进剂在高能量、高密度、低特征信号、环境

友好及性能安全等方面不断提高的要求,含能黏结剂应运而生^[27]。其中,以环氧丙烷和氧杂环丁烷为母体,通过引入含能取代基而获得的这类含能黏结剂,受到了的重视。但是此类黏结剂的均聚物结构上都有缺陷:①研究最多的 GAP 黏结剂,其力学性能较差;② PGN与异氰酸酯固化反应以后的抗老化性能急剧下降;③具有对称取代基结构的 PBAMO 和 PBDFAO 等,结晶度很高,常温下为固体,熔点超过推进剂浇注固化温度而不能使用;④含有二氟氨基黏结剂的感度还需要进一步改善。这些缺陷可以通过合成嵌段共聚物,进行优势互补而部分克服;或者进行分子结构上的改进,如 PGN 可以通过端基改性克服老化问题, PAMNMO 引入非对称取代基-叠氮基和硝酸酯基,不仅可以改善低温力学性能,还可以增加氧平衡以及与硝酸酯类增塑剂的相容性。虽然含能黏结剂主要用于推进剂领域,但是在 PBX 炸药中的应用尝试,证明了其在 PBX 体系中也有一定应用前景,但还需要更多的系统的实验研究。

参考文献:

- [1] 项传林. 国外塑料粘结炸药使用黏结剂和增塑剂的进展[J]. 火炸药学报,1983(4): 22-27.
XIANG Chuan-lin. Progress on the binder and plasticizer used in plastic bonder explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1983(4): 22-27.
- [2] 陈支厦,郑邯勇,王树峰,等. 叠氮类含能粘合剂研究进展[J]. 舰船防化,2007(2): 1-5.
CHEN Zhi-xia,ZHEN Han-yong,WANG Shu-feng,et al. Review on the azide energetic binders[J]. *Chemical Defence on Ships*,2007(2): 1-5.
- [3] 冯增国. 含能粘合剂合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,1999(4): 1-10.
FENG Zeng-guo. Research progress of the synthesis of energetic binders[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*,1999(4): 1-10.
- [4] 宋晓庆,周集义,王文浩,等. 聚叠氮缩水甘油醚改性研究进展[J]. 含能材料,2007,15(4): 425-430.
SONG Xiao-qing,ZHOU Ji-yi,WANG Wen-hao,et al. Research progress of glycidyl azide polymers modification[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2007,15(4): 425-430.
- [5] Provatas A. Characterisation and polymerisation studies of energetic binders[R]. DSTO-TR-1171,2001.
- [6] Kawamoto A, Saboia Holanda J A, Barbieri Ugo, et al. Synthesis and characterization of glycidyl azide-r-(3,3-bis(azidomethyl) oxetane) copolymers[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008,33(5): 365-372.
- [7] Matthieu Gervais, Amélie Labbé, Stéphane Carlotti, et al. Direct synthesis of α -azido, ω -hydroxy polyethers by monomer-activated anionic polymerization[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(7): 2395-2400.
- [8] Provatas A. Energetic polymers and plasticisers for explosive formulations: A review of recent advances[R]. DSTO-TR-0966,2000.
- [9] 庞爱民. 国外 GAP 推进剂研制现状[J]. 固体火箭技术,1994(2): 46-53.
PANG Ai-min. The foreign research progress of GAP[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,1994(2): 46-53.
- [10] 施明达. GAP 与 GAP 推进剂的研究进展[J]. 火炸药,1994(1): 9-16.
SHI Ming-da. Research progress on the GAP and its propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1994(1): 9-16.
- [11] Desai H J, Cunliffe A V, Lewis T, et al. Synthesis of narrow molecular weight α,ω -hydroxy telechelic poly(glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion[J]. *Polymer*, 1996,37(15): 3471-3476.
- [12] 韩琳,王新德,王波,等. 含能黏合剂聚缩水甘油醚硝酸酯合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2007,5(3): 19-22.
HAN Lin,WANG Xin-de,WANG Bo,et al. Research progress in synthesis of energetic binder poly(glycidyl nitrate)[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*,2007,5(3): 19-22.
- [13] 王平,郁卫飞,刘春. 支化聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯的制备[J]. 含能材料,2008,16(4): 395-397.
WANG Ping,YU Wei-fei,LIU Chun. Preparation of branched glycidyl azide polymer nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*,2008,16(4): 395-397.
- [14] Murali Mohan Y, Mohana Raju K. Synthesis and characterization of GAP-THF copolymers[J]. *International Journal of Polymeric Materials*,2006,55(3): 203-217.
- [15] Stoltz C A, Peiris S M. T-JUMP/FTIR studies of poly-glycidyl nitrate (PGN) pyrolysis[C] // Elert M, Furnish M D, Chau R, et al. Shock Compression of Condensed Matter. Utah, June 27-July 2, 2007: 1263-1266.
- [16] Bunyan P F, Clements B W, Cunliffe A V, et al. Stability studies on end-modified polyGLYN [C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Orlando, FL, 6-9th October, NDIA, 1-6, 1997.
- [17] 沙恒,杨红梅. 新型含能黏结剂 BAMO[J]. 火炸药,1995(4): 34-36.
SHA Heng,YANG Hong-mei. The new energetic binder-BAMO [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1995(4): 34-36.
- [18] WANG Tian-fang, LI Shu-fen, YANG Bin, et al. Thermal decomposition of glycidyl azide polymer studied by synchrotron photoionization mass spectrometry [J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(10): 2449-2455.
- [19] 甘孝贤,邱少君,卢先明,等. 3-叠氮甲基-3-硝酸酯甲基氧丁环及其聚合物的合成及其性能[J]. 火炸药学报,2003,26(3): 12-15.
GAN Xiao-xian, QIU Shao-jun, LU Xian-ming, et al. Synthesis and properties of 3-azidomethyl-3-nitrate methyloxetane and its polymer[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2003, 26(3): 12-15.
- [20] 韩涛,甘孝贤,邢颖,等. 3-叠氮甲基-3-乙氧杂环丁烷及其均聚物的合成与性能[J]. 火炸药学报,2006,29(5): 72-75.
HAN Tao, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Synthesis and properties of 3-azidomethyl-3-ethyloxetane and its polymer[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2003,26(5): 12-15.
- [21] 冯增国. 含能粘合剂合成研究进展(续一)[J]. 化学推进剂与高分子材料,1999(5): 5-12.
FENG Zeng-guo. Research progress on the synthesis of energetic

- binders (continue 1) [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 1999(5): 5-12.
- [22] 张明权, 周集义, 高宝柱. 二氟氨基含能粘合剂合成研究进展 [R]. 中国宇航学会固体火箭推进第22届年会论文集(推进剂分册), 2005.
- [23] Thomas G Archibald, Gerald E Manser, John E Immoos. Difluoro-amino oxetanes and polymers formed therefrom for use in energetic formulations: US 5420311 [P]. 1995.
- [24] Richard Gilardi, Robin N Evans, Gerald E Manser. 3,3-Bis(difluoroaminomethyl) oxetane, a promising new energetic material [J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2003, 59(12): 2032-2034.
- [25] Plaksin I, Campos J, Mendes R, et al. Mechanism of detonation wave propagation in pbx with energetic binder [C] // Furnish M D, Chhabildas L C, Hixson R H. *Shock Compression of Condensed Matter*. Utah, June 27-July 2, 1999: 505-511.
- [26] Provatas A. Formulation and performance studies of polymer bonded explosives (pbx) containing energetic binder systems. Part I [R]. DATO-TR-1397, 2003.
- [27] 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.

Review on Homopolymer of Energetic Binders

ZHOU Yang^{1,2}, LONG Xin-ping³, SHU Yuan-jie²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, BIT, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 3. China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, China)

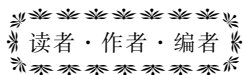
Abstract: In recent years, much attention was paid to new energetic binders used in high-energy solid propellants, which were synthesized from ring opening of oxirane and oxetane with different energetic groups. The relationships between the different energetic groups and physical and chemical properties, such as densities, heats of formation, melting point and mechanical properties, were reviewed. Finally, the possibility of this type of energetic binders used in PBX explosives was discussed by comparing their strongpoint and disadvantages.

Key words: organic chemistry; epoxy alkyl; energetic binder; structure and property; review

CLC number: TJ55; O631.5

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.028



《绿色·高能·钝感弹药专辑》征稿

随着人们环保意识的增强,“绿色”理念已在全球范围内受到重视,高能、低感及绿色环保成为武器弹药发展的新趋势。为此,《含能材料》将于2010年第6期(12月)组织出版《绿色·高能·钝感弹药专辑》,内容涉及新型高能、低感及零(低)污染的新型含能材料的合成、配方、性能测试与表征及相关技术的研究与应用,绿色弹药的发展、洁净硝化等。

欢迎科研工作者来稿,来稿时请注明《绿色·高能·钝感弹药专辑》。