

文章编号:1006-9941(2022)06-0542-08

GAP基含能热塑性弹性体可控聚合与应用

卢先明¹,陈森¹,莫洪昌¹,徐明辉^{1,2},刘宁^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了满足火炸药对不同数均相对分子质量(M_n)热塑性黏合剂的需求,研究针对聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基含能热塑性弹性体(GETPE)的 M_n 可控聚合与应用,考察了聚合反应介质、固含量等因素对GETPE聚合可控性的影响,探索了应用在线粘度监测法制备 M_n 可控GETPE的方法。结果表明,通过在线粘度监测法可较准确地控制GETPE产品的 M_n ,在20000~50000范围内,误差率可控制在5%内;GETPE与火炸药常用材料相容性良好,在高性能PBX炸药与高固含量推进剂之中具有良好的应用潜能。

关键词: 高分子化学;可控聚合;聚叠氮缩水甘油醚(GAP);含能热塑性弹性体(ETPE)

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021287

1 引言

含能热塑性弹性体(ETPE)多指在聚合物分子结构中引入 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}_2$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NF}_2$ 、 $-\text{NNO}_2$ 等能量基团,具有含能特性的热塑性弹性体。自20世纪90年代以来,ETPE因具有鲜明的3R特性(recycle, recover, reuse)脱颖而出,现已成为世界各国竞相研究和发展的性能、不敏感且与环境相容的含能材料^[1-3]。ETPE的品种也从单一的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基ETPE^[4-5](以下简称GETPE)发展衍生出3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)/GAP基ETPE^[6-9]、BAMO/3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷(AMMO)基ETPE^[10-11]等多个品种。

GETPE是ETPE中发展较早、较为成熟的品种,已在高固含量推进剂、高能PBX炸药和发射药等应用中取得了良好的效果^[2]。数均相对分子质量(M_n)是决定GETPE性能的主要因素,它会影响黏合剂及其制品的力学性能、流变性能、加工性能以及加工条件的选择,GETPE的用途也随 M_n 不同而有所差异,因此制备 M_n 可控的GETPE十分关键^[12-13]。目前压装高聚物黏结

炸药(PBX)常用GETPE的 M_n 范围为20000~40000,在满足力学性能条件下其对成型工艺性能要求较高;压伸推进剂与发射药常用GETPE的 M_n 为30000~60000,对力学性能和成型工艺性能均有较高要求。

理论上,通过控制 $-\text{NCO}/-\text{OH}$ 的摩尔比值(R 值)可以获得特定 M_n 的聚氨酯弹性体^[13],然而实际并非如此,如王建峰^[9]在合成BAMO-GAP基ETPE时 R 值均控制为0.98,却获得了 M_n 为16573、21829、27632等相差较大的ETPE产品。由于原料纯度较低、预聚物官能度低于理论值、发生副反应等原因,实测值与设计值往往存在较大偏差,且偏差随目标聚合物 M_n 的增大而增大,因此在合成较大 M_n 聚合物时($M_n \geq 10000$),依据 R 值并不能控制其 M_n 。丁晓炯^[14]在聚砜生产过程中,通过探索粘度和温度的关系,并对不同配方的粘度进行初步测量分析,提出了聚砜聚合过程在线粘度测量的方法。依据其思路,为了满足火炸药对不同 M_n 弹性体的需求,提高弹性体产品的质量稳定性,本研究首次利用在线粘度监测设备开展了 M_n 可控的GETPE制备研究,并探索了其在高能PBX炸药与高固含量推进剂之中的应用可行性。

2 实验部分

2.1 原材料和仪器

原材料:GAP($M_n=4000$),工业品,黎明化工研究

收稿日期:2021-10-29;修回日期:2021-12-04

网络出版日期:2022-04-15

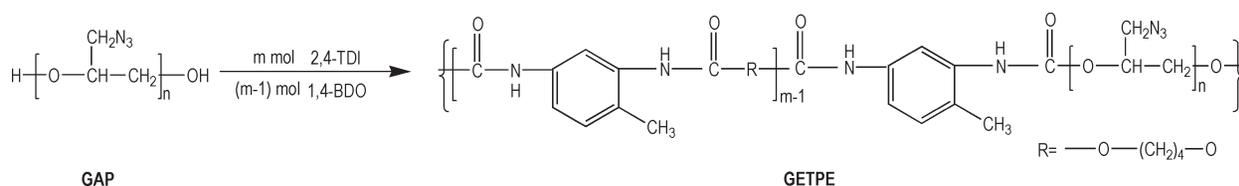
作者简介:卢先明(1969-),男,研究员,从事含能黏合剂合成研究。e-mail:luxianming1220@126.com

通信联系人:刘宁(1984-),男,研究员,从事含能材料合成。e-mail:flackliu@sina.com

引用本文:卢先明,陈森,莫洪昌,等. GAP基含能热塑性弹性体可控聚合与应用[J]. 含能材料,2022,30(6):542-549.

LU Xian-ming, CHEN Miao, MO Hong-chang, et al. Controllable Polymerization and Application of GAP-based Energetic Thermoplastic Elastomers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(6):542-549.

院;2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI),化学纯,成都科隆化学试剂厂;1,4-丁二醇(1,4-BDO)、1,2-二氯乙烷(1,2-DCE)、四氢呋喃(THF)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二丁基锡二月桂酸酯(T-12)、甲苯(PhMe)、二氯甲烷(DCM)、乙酸乙酯(EAC),分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;无水乙醇,化学纯,西安化学试剂厂;黑索金(RDX)、奥克托今(HMX),工业品,国营805厂;六硝基六氮杂异戊兹烷(CL-20),工业品,国营375厂;氟橡胶(Viton A F26)、丙烯酸丁酯-丙烯腈共聚物(BA),自制;高氯酸胺(AP),工业品,大连高佳化工有限公司;Al粉:活性铝含量98.85%,航天科技集团有限公司第四研究院7416厂;其中



Scheme 1 Synthesis of glycidyl azide polymer based energetic thermoplastic elastomers (GETPE)

2.2.2 GETPE的合成

在配有机械搅拌、在线粘度监测装置、温度计和蒸馏回流装置的反应釜中加入 GAP,搅拌加热至内温(95±3)℃后进行减压脱水1~3 h,结束后将蒸馏装置改为回流装置,加入有机溶剂1,2-DCE、催化剂T-12和2,4-TDI,在(80±2)℃下进行戴帽反应1.5~2.5 h,然后加入1,4-BDO进行扩链聚合反应,形成聚合物溶液,通过在线粘度监测装置监测溶液粘度,达到预定粘度时,加入无水乙醇封端终止聚合反应,反应完成后倒入5倍体积的无水乙醇中沉淀,过滤除去无水乙醇,再用2倍体积的无水乙醇浸泡洗涤3次,得到橡胶状 M_n 可控的GETPE产品。其中GAP、2,4-TDI和1,4-BDO的摩尔比为1:7:6,聚合物溶液的质量百分比浓度为35%。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3330(—NH), 2100、1282(—N₃), 1700(C=O), 1610、1591(苯环), 1126(C—O—C)。

2.2.3 炸药与推进剂样品的制备

(1)PBX的制备:分别以 M_n 约为30000的GETPE、丙烯酸丁酯-丙烯腈共聚物(BA)、氟橡胶(Viton A F26)为黏合剂,CL-20为主要固体组分,采用水悬浮蒸馏法工艺制备PBX炸药造型粉,然后利用10T压机,在20~80℃、100~350 MPa条件下压制CL-20含量为95%的PBX炸药药柱。

(2)推进剂样品的制备:以 M_n 约为40000的GETPE为黏结剂,CL-20为主要固体组分,按无溶剂油

1,2-DCE使用前用分子筛进行干燥,1,4-BDO使用前在氢化钙存在下减压蒸馏提纯。

仪器:红外采用美国Nicolet公司60SXR-FTIR仪(KBr)测试; M_n 采用英国PL公司GPC-50型凝胶渗透色谱仪测试,色谱柱为PLgel M IXED-E串联色谱柱,以PS为标样,流动相为THF,柱温40℃;溶液粘度采用美国圣威伦工程技术有限公司VM400在线粘度计(M2176)测试;力学性能采用美国Instron公司Instron 6022型万能材料试验机测试。

2.2 实验过程

2.2.1 GETPE的合成路线

GETPE的合成路线见Scheme 1。

压法,利用常规压伸工艺制备CL-20含量为75%~85%的高固含量推进剂。以氮含量12%的硝化棉(NC)与硝化甘油(NG)组成黏结剂体系,CL-20为主要固体组分,利用常规压伸工艺制备CL-20含量为30%~50%的改性双基推进剂。

2.2.4 性能测试方法

(1)真空安定性:参照GJB772A-97方法501.2压力传感器法,进行真空放气量测试,测试样品总量为5 g,混合物质量配比为1/1,试验条件为(100.0±0.5)℃,恒温48 h;

(2)力学性能:参照GB/T 528-2009方法,进行高温(50℃)、常温(20℃)、低温(-40℃)抗拉强度与延伸率等测试,设置拉伸速度为100 mm·min⁻¹,每组试验5个样品,取平均值;

(3)撞击感度:参照GJB772A-97方法601.1爆炸概率法和601.2特性落高法,测试使用5 kg落锤,落高25 cm,药量50 mg;

(4)摩擦感度:参照GJB772A-97方法602.1爆炸概率法,测试压力3.92 MPa,摆角90°,药量20 mg。

3 结果与讨论

3.1 GETPE聚合反应 M_n 可控研究

3.1.1 聚合反应介质的优选

GETPE合成中要求反应介质对参与反应的所有

原料须有一定的溶解性,对 GETPE 有良好的溶解性,与异氰酸酯基团不发生反应,不含羟基、羧基、胺基等反应性基团。为选取适于 GETPE 聚合的有机溶剂,本研究将反应物 GAP、1,4-BDO、2,4-TDI 与产物 GETPE 各取 1 g,分别溶于 10 mL 的 PhMe、DCM、1,2-DCE、EAC、THF、DMF 等常用有机溶剂中,观察其溶解性能,定性结果如表 1 所示。

表 1 反应物及 GETPE 在有机溶剂中的溶解性

Table 1 The solubility of reagent and GETPE in organic solvent

reagent and product	PhMe	DCM	1,2-DCE	EAC	THF	DMF
GAP	√	√√	√√	√	√√	√√
1,4-BDO	×	√	√	√	√√	√√
2,4-TDI	√√	√√	√√	√√	√√	√√
GETPE	×	√√	√√	√	√√	√√

Note: 1)√√: good solubility;√: limited solubility;×: insolubility; 2) the solubility parameter ($(J \cdot cm^{-3})^{0.5}$) of solvent are 18.2, 19.9, 20.1, 18.6, 20.3, 24.8 respectively.

由表 1 可见,4 种溶解度参数较大的溶剂 DCM、1,2-DCE、THF、DMF 对反应物均有一定的溶解性,且对产物均有良好的溶解性,在溶解性能方面较为合适,尤其是 THF 和 DMF 对反应物与产物均有良好的溶解性。由于 DCM 回流温度过低,影响 GETPE 的聚合速度,因此本研究选取 1,2-DCE、THF、DMF 制备目标产物,所得结果见表 2,其中聚合反应固含量固定在 35%。

由表 2 可以看出:1)采用 THF 与 DMF 为反应介质时,凝胶概率分别为 4/10 与 3/10,聚合体系较易发生凝胶现象,而采用 1,2-DCE 为溶剂时凝胶概率为

表 2 不同反应介质时的聚合反应现象

Table 2 The polymerization characteristics in different polymerization medium

polymerization medium	frequency of gelation	speed of viscosity increases	M_n as pole-climbing
1,2-DCE	0/10	steady growth	45067
THF	4/10	slow growth	53289
DMF	3/10	slow growth	61741

表 3 不同固含量时的聚合反应现象

Table 3 The polymerization characteristics in different solid content

polymerization characteristics	solid content/%				
	20	25	30	35	40
speed of viscosity increases	slow growth	slow growth	slow growth	steady increases	steady increases
M_n as pole-climbing	-	69670	57981	45067	31275

0/10,极少发生凝胶现象。分析其原因为 THF 与 DMF 极性大,与水能混溶,溶剂中水分含量较高,最高可达 0.2%,虽经处理后可使其水含量降至 0.05% 以下,但在加料等操作过程中极易吸水,因此聚合过程中易发生凝胶现象;而市售 1,2-DCE 因憎水其水含量仅为 0.01%,经分子筛干燥后,其水含量可控制在 0.0003% 以下,因此极少发生凝胶现象。2)THF 与 DMF 对产物的溶解性较好,聚合过程中粘度增长缓慢,发生爬杆现象时 M_n 较大,分别可达 53000 和 61000。1,2-DCE 对产物的溶解性略差一些,正好使得聚合过程中粘度稳定增长,易于开展在线粘度监测;发生爬杆现象时 M_n 虽然略小一些,但也可达 45000,基本满足本研究需求,因此 1,2-DCE 为较优反应介质。

3.1.2 聚合反应固含量优选研究

GETPE 的合成中,随着聚合反应固含量的提高,反应体系的粘度相应提高。虽然在高固含量条件下进行溶液聚合反应,有助于提高反应物浓度、反应速度以及设备利用率,减少副反应的发生,但固含量过高会使聚合末期溶液粘度很大,以至于无法开展在线粘度监测;而固含量过低时,聚合物溶液粘度自始至终处于较低状态,粘度增长幅度不明显,不利于粘度在线监测和聚合终点判定。因此,为确定最佳固含量,研究以 1,2-DCE 为反应介质,进行不同固含量的聚合反应,结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出:1)反应固含量为 20%、25%、30% 时,粘度随 M_n 的增长而缓慢增长,尤其是聚合反应前期粘度几乎不变,这表明低固含量时不易开展在线粘度监测;2)反应固含量为 35%、40% 时,粘度随 M_n 的增长而稳定攀升,呈现出明显的对应增长,表明此固含量区间易于开展在线粘度监测;但固含量为 40% 时,发生爬杆现象时 M_n 过小,仅为 31000,不能制备 M_n 为 40000~50000 的 GETPE,因此确定反应固含量为 35%。

3.1.3 GETPE 数均相对分子质量可控性研究

由于聚合物溶液的特性粘度 $[\eta]$ 对聚合物的相对分子质量 (M) 具有依赖性,二者存在幂次方关系: $[\eta]=KM^p$, $\log[\eta] \sim \log M$ 满足直线关系: $\log[\eta]=\log K+a\log M$ ^[12],

聚合物溶液的 $[\eta]$ 随 M 的增加而增加,因此,研究拟通过粘度参数来控制聚合物的 M_n 。

由于聚合物溶液为非牛顿流体,其粘度(η)与特性粘度 $[\eta]$ 有所差别, $[\eta]$ 是指聚合物溶液浓度趋于零时单个分子对溶液粘度的贡献,仅与聚合物的本身特性相关;而粘度(η)除了与聚合物的 M_n 、组成、结构有关之外,还与所选溶剂、固含量、测试温度、切变速度等因素密切相关,因此试验前必须固定聚合工艺;再依据即时采样粘度确定 M_n 与 η 的对应关系,最后通过在线监测溶液粘度,适时终止获得 M_n 可控的GETPE。

因而聚合反应 M_n 可控性研究具体方案为通过固定聚合工艺参数、绘制 M_n - η 曲线与在线监测粘度适时终止3个步骤来实现GETPE的 M_n 可控聚合。

(1)固定聚合工艺参数:聚合工艺选用两步法^[4],该法所制备的GETPE软硬段分布更为均匀规整,分子量分布也较窄,更有利于提高逐步加成聚合的可控性;预聚物GAP/TDI/BDO投料摩尔比固定为1/7/6;固定溶剂为1,2-DCE,固含量为35%,聚合温度(测试温度)为 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$,搅拌速度为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2)绘制 M_n - η 曲线,确定不同目标 M_n 对应的粘度参数:在线监测聚合物溶液的粘度,定期取样测试 M_n 并记录相应的粘度数据,绘制 M_n - η 曲线如图1a所示, η - M_n 的对数关系如图1b所示。

由图1a可知,其 M_n 与 η 满足幂次关系式:

$$y = 1.828 \times 10^{-4} x^{1.81} (R^2 = 0.9811) \quad (1)$$

由图1b可知,其 $\log\eta \sim \log M_n$ 满足直线关系:

$$\log\eta = \log(1.828 \times 10^{-4}) + 1.81 \log M_n (R^2 = 0.9811) \quad (2)$$

利用式(2)可以直接由溶液的粘度测试值推算出GETPE的 M_n ,同样也可确定不同目标 M_n 对应的粘度参数。

(3)在线监测溶液粘度,适时终止。

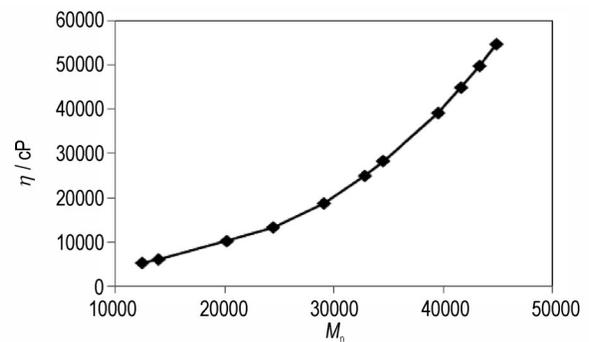
为验证方法的准确性,利用 $\log\eta \sim \log M_n$ 关系式确定出3组不同目标 M_n 对应的粘度参数,分别为GETPE-1,GETPE-2和GETPE-3,在线监测聚合溶液的即时粘度达到预定粘度时终止聚合反应,实验结果如表4所示。

由表4可见:在线粘度监测法可以较为准确地控制GETPE产品的 M_n ,在20000~50000范围内, M_n 的误差可控制在 ± 2000 以内,误差率可控制在5%以内。

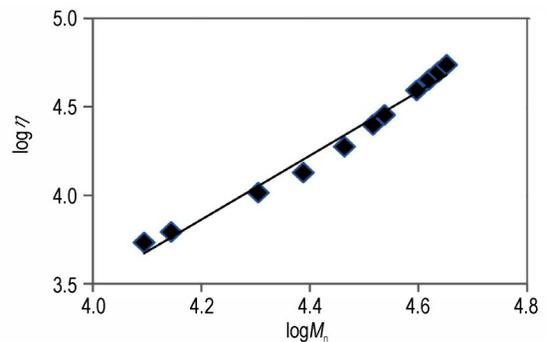
3.2 GETPE的应用

3.2.1 GETPE与常用火炸药材料的相容性

通过真空安定性法(VST)研究了GETPE与常用火



a. Relationship between the viscosity of GETPE solution and M_n



b. Logarithmic relationship between the viscosity of GETPE solution and M_n

图1 GETPE溶液粘度(η)与 M_n 的关系

Fig. 1 Relationship between the viscosity of GETPE solution and M_n

表4 M_n 可控GETPE制备方法实验结果

Table 4 Experimental result in the preparation of GETPE which controllable M_n

samples	estimated M_n	predetermined η/cP	measured M_n	error value	error rate/%
GETPE-1-1	20000	10200	19108	892	4.46
GETPE-1-2	25000	13900	24142	858	3.43
GETPE-1-3	30000	20100	29043	957	3.19
GETPE-1-4	35000	29100	36487	1487	4.25
GETPE-1-5	40000	40200	41362	1362	3.41
GETPE-2-1	21000	12100	21437	437	2.08
GETPE-2-2	26000	17800	26990	990	3.81
GETPE-2-3	31000	24500	30632	368	1.19
GETPE-2-4	36000	32100	34252	1748	4.86
GETPE-2-5	41000	40700	42742	1742	4.25
GETPE-3-1	22000	13200	22840	840	3.68
GETPE-3-2	27000	19100	25812	1188	4.60
GETPE-3-3	32000	26000	33420	1420	4.44
GETPE-3-4	37000	33800	35876	1124	3.04
GETPE-3-5	42000	42500	43190	1190	2.76

炸药材料的化学相容性,见表5。表中相容性的判据是5 g混合物净放气量 ΔV 为0~3.0 mL时相容; ΔV 为3.0~5.0 mL时中等程度反应; ΔV 大于5.0 mL时不相容。

表5 GETPE与常用火炸药材料的VST试验结果

Table 5 VST test results of GETPE and commonly used explosives

samples	$V_1^{1)}$ /mL	$V_m^{3)}$ /mL	$\Delta V^{4)}$ /mL	compatibility
GETPE ²⁾ /RDX	0.09	0.41	-0.14	compatible
GETPE/HMX	0.09	0.36	-0.19	compatible
GETPE/Al	0.20	0.49	-0.17	compatible
GETPE/CL-20	0.25	3.11	2.40	compatible
GETPE/AP	0.12	0.32	-0.26	compatible
GETPE/DNTF	0.82	5.30	4.02	limited compatible

Note: 1) V_1 : The gas volume of the commonly used explosives. 2) The gas volume of GETPE (V_2) is 0.46 mL/2.5 g. 3) V_m : The gas volume of the mixed system. 4) $\Delta V = V_m - (V_1 + V_2)$.

由表5可知:1)GETPE与RDX、HMX、Al、AP等的净放气量 ΔV 为负值,说明它们在100℃测试条件下可以抑制彼此的低温分解,这有利于它们之间的化学安定性^[15];2)GETPE与火炸药常用材料RDX、HMX、CL-20、Al、AP等都具有很好的相容性,但与DNTF的净放气量 ΔV 值为4.02 mL/5 g,属中等程度反应,应避免同时使用。

3.2.2 CL-20/GETPE基压装PBX炸药

分别以GETPE和BA为黏合剂,CL-20含量固定为95%,在常温及不同压力条件下压制 $\Phi 15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 药柱,根据压力与密度数值绘制压力-密度曲线(图2)。

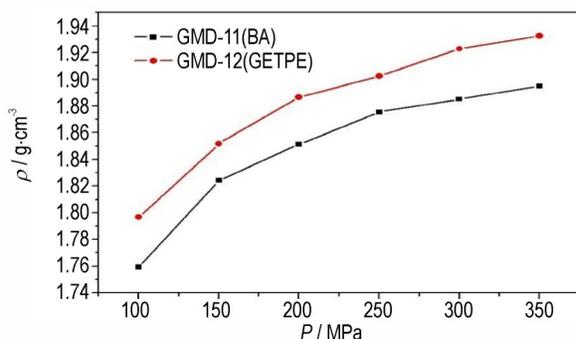


图2 CL-20基PBX炸药压力-密度曲线

Fig.2 Pressure-density curves of PBX based on CL-20

结果表明,以GETPE为黏结剂的配方(GMD-12)密度明显优于以BA为黏合剂的配方(GMD-11),说明GETPE黏结体系具有较高的密度和优良的成型性,常

温、250 MPa时,GMD-12实测密度为 $1.92\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,可达到理论密度的96.4%。在常温压装成型研究的基础上,开展了以GETPE为黏结体系的炸药大尺寸($\Phi 114\text{ mm}$)异型药柱的热压成型研究。研究结果表明,当采用热压工艺(加热温度高于80℃,压力大于196 MPa)压装时,主药柱,副药柱以及成型后药柱见图3,其整体密度为 $1.96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,可达理论密度的98.3%,高于常温压装成型的96.4%。分析其原因为GETPE在加工温度高于80℃时呈黏流态,有利于混合炸药组分间相互渗透,从而可增加药柱的密实程度。



a. The main explosive grain b. The vice explosive grain



c. The formed explosive grain

图3 CL-20/GETPE基PBX成型药柱

Fig.3 The formed explosive grain of PBX based on CL-20/GETPE

为研究CL-20/GETPE基压装PBX炸药的综合性能,选取压装PBX炸药制式黏合剂氟橡胶、BA为对比黏合剂,同样采用热压工艺制备CL-20基压装PBX炸药,并对其密度、爆速、感度和力学性能进行了测试,结果如表6、7所示。

从表6可看出:1)GETPE基药柱平均密度可达 $1.96\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,平均爆速能达到 $9209\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,与常用氟橡胶基药柱相比,混合炸药爆速提高了 $309\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。2)以GETPE为黏结剂的炸药撞击感度和摩擦感度均较低,

表 6 不同黏结剂配方压装 PBX 炸药的爆速与感度

Table 6 The detonation velocity and sensitivity data of PBX based on different binder

samples	formula	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	standard deviation of $D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	impact sensitivity /%	friction sensitivity /%
GMD-1	CL-20/fluororuber ¹⁾ (95/5)	1.90	8900	71	8	0
GMD-2	CL-20/BA ²⁾ (95/5)	1.88	8968	47	28	12
GMD-15	CL-20/GETPE (95/5)	1.96	9209	36	12	4

Note: 1) fluororuber: Viton A F26; 2) BA: butyl acrylate-acrylonitrile.

表 7 GETPE 基炸药与氟橡胶基炸药力学性能比较

Table 7 Mechanical property of PBX based on GETPE and fluororubber

samples	binder	$\sigma_m^{1)}/\text{MPa}$			$\varepsilon_m^{2)}/\%$			$\sigma_b^{3)}/\text{MPa}$	
		-40 °C	20 °C	50 °C	-40 °C	20 °C	50 °C	-40 °C	20 °C
GMD-1	fluororuber	25.81	18.80	11.15	8.10	9.26	8.26	4.43	3.34
GMD-15	GETPE	42.18	19.10	10.51	8.67	9.76	8.73	6.89	4.67

Note: 1) σ_m : maximum tensile strength; 2) ε_m : maximum elongation; 3) σ_b : breaking strength.

均略高于氟橡胶基炸药,但均低于 BA 橡胶浆基炸药,完全可满足炸药感度指标的要求。分析三种黏合剂降感效果差异的原因为:氟橡胶所含氟原子在分子构型上具有向外排列的特性,对炸药颗粒的包覆效果较好,因而其配方炸药具备较低感度;GETPE 虽然不含氟,但其为聚醚型聚氨酯弹性体,相较于硬脆的 BA 来说较为柔软,可起到缓冲与润滑炸药颗粒的作用,因此降感效果也较好。

从表 7 可见,GETPE 基炸药高温和常温性能与氟橡胶基炸药性能相当,但低温力学性能明显优于氟橡胶基炸药,这是因为 GETPE 拥有相对较低的玻璃化转变温度。

3.2.3 GETPE 在高固含量推进剂中的应用

利用常规压伸工艺制成了 CL-20 含量为 75%~85% 的高固含量推进剂,固含量为 85% 时的样品见图 4,此时,CL-20/GETPE 基高固含量推进剂的实测密



图 4 CL-20/GETPE 基高固含量推进剂药柱($\Phi 5\text{ mm}$ 、固含量 85%)

Fig.4 The formed explosive grain of propellant($\Phi 5\text{ mm}$, solid content of 85%) based on CL-20/GETPE

度为 $1.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 10 MPa 下的理论比冲达 275 s,具有能量高、密度大等优点。为了研究 CL-20/GETPE 基高固含量推进剂在不同压力作用下的燃烧性能,在不同压力下对固含量为 80% 时样品的燃烧速率进行测量,并计算出其相应平均燃速压强指数,结果如表 8 所示。此外,为了进一步验证该推进剂的实用性,测试了固体含量为 80%~85% 时的高、低温力学性能和固体含量为 75.9% 时的感度数据,结果分别如表 9、10 所示。

表 8 CL-20/GETPE 基高固含量推进剂的燃烧性能(固含量 80%)

Table 8 The combustion performance of propellant based on CL-20/GETPE (solid content of 80%)

pressure/MPa	burning rate/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	n
1	7.25	-
3	10.39	0.33
5	11.84	0.26
7	12.95	0.27
11	15.36	0.38
14	17.23	0.48
17	19.31	0.59
20	21.21	0.58
22	23.03	0.86

Note: n is average burning rate pressure index.

由表 8 可见,随压力升高其燃烧速率也相应增大,且其 1~11 MPa 燃速压强指数的平均值已降低到 0.32 以下,满足固体推进剂平均燃速压强指数应小于 0.50 的使用要求^[16]。

表9 CL-20/GETPE基高固含量推进剂的力学性能

Table 9 Mechanical property of propellant based on CL-20/GETPE

solid content /%	-40 °C				fracture mode	50 °C	
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_b /MPa	ε_b /%		σ_m /MPa	ε_m /%
85	18.3	1.8	18.3	1.8	brittleness	0.87	14.7
84	15.4	3.7	15.4	3.7	brittleness	0.85	15.2
82	19.2	3.7	19.2	3.7	toughness	0.88	34
80	18.6	4.5	18.5	9.5	toughness	1.0	30

Note: σ_m is maximum tensile strength; ε_m is maximum elongation; σ_b is breaking strength; ε_b is breaking elongation.

表10 CL-20基高固含量推进剂的感度

Table 10 The sensitivity data of propellant based on CL-20

binder	formula	H_{50} /cm	friction sensitivity /%
GETPE	GETPE/CL-20/other=22/75.9/2.1	29.5	14
NC/NG	NC/NG/CL-20/other=34.8/26/30/9.2	16.2	40
NC/NG	NC/NG/CL-20/other=24.8/16/50/9.2	18.6	48

由表9可见固体含量为80%~82%的GETPE基推进剂综合力学性能较好,其低温最大延伸率均大于3.5%,高温抗拉强度均大于0.85 MPa,且均为韧性断裂。与改性双基推进剂(固含量为50%,高温抗拉强度1.23 MPa,低温延伸率1.85%)^[17]相比高温抗拉强度略低,但低温延伸率则有明显提高,表明应用较低玻璃化转变温度(-30°C)的GETPE替代玻璃化转变温度极高(170°C)、刚性极强的硝化棉黏合剂可有效改善固体推进剂的低温力学性能。

由表10可见GETPE基高固含量推进剂与改性双基推进剂相比具有低敏感特性,其特性落高 H_{50} 值由改性双基推进剂的16.2~18.6 cm提升到了29.5 cm,摩擦感度则由改性双基推进剂的40%~48%降低为14%,撞击与摩擦感度均明显降低,表明应用较为钝感的GETPE替代感度较高的NC/NG黏合剂体系可有效改善固体推进剂的安全性能。

由上可以看出,GETPE与火炸药常用材料相容性良好,具有能量高、力学性能好、成型性优良等特点,在高能PBX炸药与高固含量推进剂之中有着较好的应用潜能。

4 结论

(1)通过在线粘度监测法可以较为准确地控制

GETPE产品的 M_n ,在20000~50000范围内 M_n 的误差可控制在±2000以内,误差率可控制在5%以内,有利于提高GETPE产品的质量稳定性。

(2)GETPE黏结体系具有优良的成型性,CL-20/GETPE基压装PBX炸药热压成型密度可达理论密度的98.3%,高于常温压装成型的96.4%。

(3)与改性双基推进剂相比,CL-20/GETPE基高固含量推进剂具有较低的感度和较好的综合力学性能,其低温延伸率较改性双基推进剂有明显提高。

参考文献:

- [1] 罗运军,夏敏.火炸药用功能材料发展趋势的思考[J].含能材料,2021,29(11):1021-1024.
LUO Yun-jun, XIA Min. Prospect of the functional additives in energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11):1021-1024.
- [2] 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 Yun-jun, GE Zhen. New research progress in the synthesis of energetic binders[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2011, 34(2):1-5.
- [3] SIKDER R. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science[J]. *Propellant, Explosive, Pyrotechnic*, 2012, 38(1):14-28.
- [4] 刘丽平,黄振亚,王鑫.GAP基含能热塑性弹性体的合成与表征[J].火炸药学报,2014,37(5):62-66.
LIU Li-ping, HUANG Zhen-ya, WANG Xin. Synthesis and characterization of GAP based ETPE[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2014, 37(5):62-66.
- [5] 宋晓庆,王文浩,周集义,等.GAP基热塑性弹性体的合成与表征[J].化学推进剂与高分子材料,2011,9(4):70-72.
SONG Xiao-qing, WANG Wen-hao, ZHOU Ji-yi, et al. Synthesis and characterization of GAP-based thermoplastic elastomer [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(4):70-72.
- [6] KAWAMOTO M, HOLANDA J, BARBIERI U, et al. Synthesis and characterization of glycidyl azide-r-(3,3-bis(azidomethyl) oxetane) copolymers[J]. *Propellant, Explosive, Pyrotechnic*, 2008, 33(5):365-372.
- [7] BARBIERI U, POLACCO G, KEICHER T, et al. Preliminary characterization of propellants based on p(GA/BAMO) and PAMMO binders [J]. *Propellant, Explosive, Pyrotechnic*, 2009, 34(5):427-435.
- [8] 张志刚,卢先明,莫洪昌,等.PBAMO/TGAP基AnB星型ETPE的合成研究[J].含能材料,2013,21(5):691-692.
ZHANG Zhi-gang, LU Xian-ming, MO Hong-chang, et al. Synthesis of AnB star ETPE based on PBAMO/TGAP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5):691-692.
- [9] 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 Jian-feng, HUANG Zhen-ya, HOU Guo-wen. Study on synthesis and properties of BAMO-GAP based ETPE [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2016, 39(2):45-49.
- [10] SANDERSON A J, EDWARDS W. Synthesis of energetic ther-

- moplastic elastomers containing oligomeric urethane linkages: US, 6815522[P]. 2004.
- [11] 甘孝贤, 李娜, 卢先明, 等. BAMO/AMMO 基 ETPE 合成研究 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 81-85.
GAN Xiao-xian, LI Na, LU Xian-ming, et al. Synthesis and properties of ETPE based on BAMO/AMMO [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2008, 31(2): 81-85.
- [12] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 5-8, 15-18.
HE Man-jun, ZHANG Hong-dong, CHEN Wei-xiao, et al. Polymer physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2007: 5-8, 15-18.
- [13] 安孟学. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 405-526.
AN Meng-xue. Handbook of polyurethane elastomer [M]. Beijing: Petroleum Chemical Press, 2001: 405-526.
- [14] 丁晓炯. 聚砜塑料溶液在线黏度-温度关系实例分析[J]. 上海塑料, 2019, 185(1): 52-55.
DING Xiao-jiong. Example of the relationship between online viscosity and temperature of polysulfone solution [J]. *Shanghai plastics*, 2019, 185(1): 52-55.
- [15] 巨荣辉, 李吉祯, 樊学忠, 等. DAATO_{3.5} 与 CMDDB 推进剂组分的相互作用及相容性[J]. 含能材料, 2016, 24(3): 249-255.
JU Rong-hui, LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, et al. Interaction and compatibility of DAATO_{3.5} with main components of CMDDB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(3): 249-255.
- [16] 张端庆. 固体火箭推进剂[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 133-135.
ZHANG Duan-qing. Solid rocket propellant [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1991: 133-135.
- [17] 姚楠, 王江宁, 刘子如, 等. 热塑性聚氨酯弹性体对高固体含量改性双基推进剂力学性能的影响[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 196-200.
YAO Nan, WANG Jiang-ning, LIU Zi-ru, et al. Effect of thermoplastic polyurethane elastomer on mechanical properties of modified double-base propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 196-200.

Controllable Polymerization and Application of GAP-based Energetic Thermoplastic Elastomers

LU Xian-ming¹, CHEN Miao¹, MO Hong-chang¹, XU Ming-hui^{1,2}, LIU Ning^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to meet the requirements of explosives, thermoplastic elastomers with different number-average molecular weight (M_n) were prepared. Controllable polymerization and application of glycidyl azide polymer (GAP)-based energetic thermoplastic elastomers (GETPE) were conducted. The influence of polymerization medium and solid content on controllable polymerization of GETPE was investigated, and on-line viscosity monitoring on M_n was explored. The results show that M_n of GETPE can be accurately controlled by on-line viscosity monitoring. The error of M_n in the range of 20000-50000 can be tuned within ± 2000 , and the error rate can be controlled within 5%. GETPE has excellent compatibility with commonly used explosives and good application potential in high solid content propellant and high energy polymer bonded explosives (PBXs).

Key words: polymer chemistry; controllable polymerization; glycidyl azide polymer (GAP); energetic thermoplastic elastomers (ETPE)

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021287

(责编: 王馨逸)