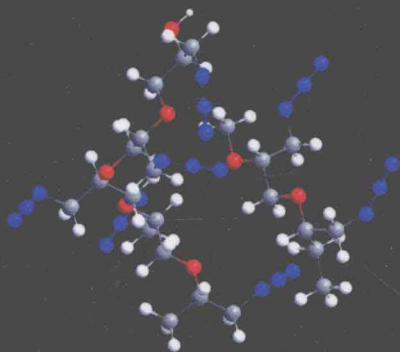


火炸药技术系列专著



含能聚合物

Energetic Polymers



国防工业出版社

National Defense Industry Press

火炸药技术系列专著

含能聚合物

Energetic Polymers

罗运军 王晓青 葛震 编著

国防工业出版社

·北京·

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

**国防科技图书出版基金
第六届评审委员会组成人员**

主任委员	刘成海			
副主任委员	宋家树	蔡 镛	程洪彬	
秘 书 长	程洪彬			
副 秘 书 长	邢海鹰	贺 明		
委 员	于景元	才鸿年	马伟明	王小谟
(按姓氏笔画排序)	甘茂治	甘晓华	卢秉恒	邬江兴
	刘世参	芮筱亭	李言荣	李德仁
	李德毅	杨 伟	肖志力	吴有生
	吴宏鑫	何新贵	张信威	陈良惠
	陈冀胜	周一宇	赵万生	赵凤起
	崔尔杰	韩祖南	傅惠民	魏炳波

序

火炸药包括枪炮发射药、推进剂和炸药,是陆、海、空、二炮武器装备实现“远程打击、高效毁伤”的动力能源、威力能源,是武器装备的重要组成部分,是大幅度提高武器装备作战效能最直接、最根本的源泉所在。武器装备的需求,有力促进了火炸药技术的发展;而火炸药的创新发展,又推动了武器装备的更新换代,甚至促使战争模式发生革命性变化。瑞典国防研究院一位专家曾说过:在现有基础上,使武器弹药的威力提高3倍以上时,武器装备的品种和战争模式将发生革命性变化,届时,战场上的毁伤与防护将出现不对称,占有技术和装备优势的一方,将完全占据战争的主动权。

我国火炸药行业经过几十年奋斗,从仿制走向自行研制,至今已形成一定规模的火炸药科研生产体系,为国防科技和武器装备发展做出了重要贡献。近十年来,在总装备部和国防科工局亲切关怀和领导下,火炸药行业技术进步取得令人瞩目的成绩,获得了大量创新性科研成果。

在国防工业出版社的大力支持下,我们开展《火炸药技术系列专著》的编著,目的是反映近十年来火炸药行业构建自主创新平台,加强与前沿技术交叉融合,努力提高自主创新能力等取得的丰硕成果。系列专著将充分展示这些成果的科学技术水平,体现火炸药及相关学科扎实的理论、新颖的学术思想和显著的技术创新。火炸药技术系列专著的出版,将为加强科学发展观的实践,为国防科技和武器装备发展,为科技人才培养做出贡献。

《火炸药技术系列专著》包括以下内容:

1. 先进火炸药设计与制备的理论和实践;
2. 火炸药装药设计与工艺理论及应用技术;
3. 火炸药用新型含能材料与功能材料技术;
4. 火炸药绿色制造与数字化工艺技术;
5. 新概念火炸药技术;
6. 火炸药燃烧爆炸基础理论与基础技术;
7. 火炸药性能测试与评估技术;

8. 废弃火炸药的处理与再利用技术。

上述内容,将充分反映著作者近年来在相关领域的最新科研成果,突出先进性和创新性;同时针对性地参考和引用国内外相关研究领域的最新科研动态,特别注重与相关化学、物理学、弹道学、材料力学、测试学、空气动力学、生物学、光学等学科的交叉融合,系统地、全面地描述当今火炸药科学与技术发展的最新研究成果,预测未来新军事变革和信息化战争对火炸药技术的需求、火炸药技术的发展趋势和应用前景。这些专著是火炸药专业人员和相关专业科技人员、管理人员的重要参考书和必备的火炸药学术著作。

总装备部火炸药技术专业组

2010年3月

前 言

未来武器的发展需要新一代火炸药具有能量高、爆温低、易损性小、力学性能好以及安全环保等特性。含能聚合物作为一种新型的高分子材料,在火炸药中应用时不仅具有力学性能好、加工性能优良、环保等特点,而且可增加火炸药配方设计的灵活性,为火炸药的能源和性能的提升开辟了一条新途径,因而深受含能材料工作者的青睐。由含能聚合物粘合剂组成的火炸药被认为是一种“绿色”火炸药,已成为当前含能材料技术领域的研究重点之一。

含能聚合物在发射药、固体推进剂以及塑料粘结炸药(PBX)中均具有重要的应用价值。其合成和应用研究已引起了世界各国含能材料研究者的高度重视,自20世纪70年代以后发展迅速。本书对含能聚合物的概念、合成、结构分析与表征、在含能材料中的应用以及发展趋势进行了系统的阐述,反映了国内外在含能聚合物领域的最新研究进展和成果。

全书共分为5章,第1章阐明了含能聚合物的基本概念、分类,并简要介绍了含能聚合物的分析表征技术、含能聚合物的应用及其发展趋势。第2章主要介绍了合成含能聚合物的各类单体的结构、制备方法及性质,包括含能基团的单体,如叠氮氧杂环单体、硝酸酯基单体、硝胺类单体、二氟氨类单体和硝基类单体,以及无含能基团的单体。第3章介绍了含能预聚物的合成方法及合成机理、物理化学性质以及各项性能。其中,重点介绍了含能单体的阳离子开环聚合,并对各种典型的含能预聚物,如叠氮类、硝酸酯类、硝胺类、二氟氨类以及硝基类含能预聚物的合成及性质做了详细描述。第4章介绍了含能热塑性弹性体的概念、合成方法及性能。其中,详细描述了含能热塑性弹性体的各种合成方法,包括官能团预聚体法、活性顺序聚合法和大分子引发剂法,并介绍了含能热塑性弹性体的性能,如相容性、安全性和力学性能。同时,对典型含能热塑性弹性体的合成、分析表征及相关性能进行了重点论述。此外,本章也简要介绍了含能弹性体生成焓的两种计算方法,并指出了含能热塑性弹性体的未来发展趋势。第5章介绍了各类含能聚合物在含能助剂、硝胺炸药钝感包覆、枪炮发射药、固体推进剂以及聚合物粘结炸药中的应用。

本书是在作者及其团队研究成果的基础上撰写的,是课题组多年研究成果的

积累,同时也引用并参考了国内外许多同仁的最新研究成果并进行了系统的归纳与总结。本书涉及含能材料、高分子材料、有机化学等多学科内容,国内外目前还未见相关著作出版。作者在本书的撰写过程中特别注重理论成果与实际应用的结合,尽量避免繁杂的机理分析,以便读者读有所获。本书可供从事火炸药行业的科研、生产以及教学的科技人员参考。

由于作者水平有限,书中的一些内容还在研究与发展之中,难免有疏漏和错误之处,恳请读者批评指正。

编著者
2010年10月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 含能聚合物的概念与分类	2
1.2.1 含能聚合物的概念	2
1.2.2 含能聚合物的分类	3
1.3 含能聚合物的分析与表征技术	7
1.4 火炸药对含能聚合物的要求	17
1.5 含能聚合物的发展趋势	19
参考文献	23
第 2 章 含能聚合物的单体	25
2.1 概述	25
2.2 叠氮氧杂环单体	26
2.2.1 叠氮缩水甘油醚	27
2.2.2 3,3-二叠氮甲基氧杂丁环	27
2.2.3 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂丁环	29
2.2.4 3-叠氮基氧杂丁环	31
2.3 硝酸酯类单体	31
2.3.1 硝化方法	32
2.3.2 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂丁环	34
2.3.3 3,3-二硝酸酯甲基氧杂丁环	35
2.3.4 缩水甘油醚硝酸酯	35
2.4 硝胺类单体	37
2.4.1 3-甲硝胺甲基-3-甲基氧杂丁环	37
2.4.2 3,3-二甲硝胺甲基氧杂丁环	37
2.4.3 2-甲硝胺基乙基缩水甘油醚	38
2.5 二氟氨基类单体	38

2.6	硝基类单体	41
2.7	具有两种含能基团的单体	42
2.8	不具有含能基团的单体	44
2.8.1	环氧氯丙烷	44
2.8.2	卤代丙内酯	45
2.8.3	3,3-二氯甲基氧杂环丁烷	46
2.8.4	3,3-二溴甲基氧杂环丁烷	47
2.8.5	四氢呋喃	48
2.8.6	氯丙烯	48
	参考文献	49
第3章	含能预聚物	51
3.1	含能预聚物的合成方法与合成机理	51
3.1.1	阴离子开环聚合反应	51
3.1.2	阳离子开环聚合反应	53
3.1.3	配位聚合反应	56
3.1.4	自由基聚合反应	59
3.1.5	缩合聚合反应	61
3.1.6	降解反应	61
3.2	含能单体的阳离子开环聚合	61
3.2.1	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ /醇引发的阳离子开环聚合	61
3.2.2	三氟甲磺酸和三氟甲磺酸酐引发的阳离子开环聚合	64
3.2.3	螺环苯并噻咯引发的阳离子开环聚合	68
3.2.4	<i>P</i> -双(α, α -二甲基氯甲基)苯/六氟化铋酸银引发的阳离子开环聚合	71
3.2.5	HBF_4 /醇复合引发体系引发的阳离子开环聚合	72
3.3	叠氮类含能预聚物	73
3.3.1	聚叠氮缩水甘油醚	73
3.3.2	3-叠氮甲基氧杂丁环均聚物	97
3.3.3	3,3-二叠氮甲基氧杂丁环均聚物	100
3.3.4	BAMO的共聚物	105
3.3.5	其他叠氮类含能预聚物	111
3.4	硝酸酯类含能预聚物	112
3.4.1	聚缩水甘油醚硝酸酯	113

3.4.2	聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂丁环	119
3.4.3	硝化端羟基聚丁二烯	122
3.4.4	聚 3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环	124
3.4.5	聚乙烯醇硝酸酯	125
3.5	硝胺类含能预聚物	125
3.6	二氟氮类含能预聚物	127
3.7	硝基类含能预聚物	131
3.8	同时具有两种含能基团的含能预聚物	132
3.8.1	BAMO-NMMO 共聚物	132
3.8.2	3-叠氮甲基-3-硝酸酯甲基环氧丁烷均聚物	134
	参考文献	136
第 4 章	含能热塑性弹性体	142
4.1	概述	142
4.2	热塑性弹性体	143
4.2.1	热塑性弹性体的概念	143
4.2.2	热塑性弹性体的发展史	143
4.2.3	热塑性弹性体的特点	144
4.2.4	热塑性弹性体在火炸药中的应用	146
4.3	含能热塑性弹性体的概念及发展	149
4.4	含能热塑性弹性体的合成	150
4.4.1	官能团预聚体法	151
4.4.2	活性顺序聚合法	161
4.4.3	大分子引发剂法	164
4.5	聚叠氮缩水甘油醚基含能热塑性弹性体	165
4.5.1	GAP 基聚氨酯类热塑性弹性体	165
4.5.2	GAP 和结晶性聚合物共聚形成的热塑性弹性体	167
4.6	3,3-二叠氮甲基氧杂丁环基含能热塑性弹性体	176
4.6.1	BAMO-THF 基 ETPE	176
4.6.2	BAMO-AMMO 基 ETPE	180
4.6.3	BAMO-NMMO 基 ETPE	185
4.7	其他含能热塑性弹性体	187
4.8	含能热塑性弹性体的生成焓	191
4.8.1	燃烧热法	191

4.8.2 基团估算法	194
参考文献.....	201
第5章 含能聚合物的应用	205
5.1 在含能材料功能助剂中的应用	205
5.1.1 在含能增塑剂中的应用	206
5.1.2 在含能固化剂中的应用	212
5.2 在硝胺炸药钝感包覆中的应用	213
5.3 在发射药中的应用	216
5.3.1 GAP基发射药	217
5.3.2 PolyNIMMO基发射药	219
5.3.3 BAMO基发射药	220
5.4 在固体推进剂中的应用	225
5.4.1 GAP基推进剂	229
5.4.2 PAMMO基推进剂	243
5.4.3 BAMO基推进剂	244
5.4.4 PolyGLYN基推进剂	257
5.5 在PBX混合炸药中的应用	258
5.5.1 浇铸型PBX混合炸药	259
5.5.2 熔铸型PBX混合炸药	262
参考文献.....	264

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Summary	1
1.2 Concept and Classification of Energetic Polymer	2
1.2.1 Concept of Energetic Polymer	2
1.2.2 Classification of Energetic Polymer	3
1.3 Analysis and Characterization Method of Energetic Polymer	7
1.4 Requirement of Propellant and Explosive for Energetic Polymer	17
1.5 Development Tendency of Energetic Polymer	19
References	23
Chapter 2 Monomer of Energetic Polymer	25
2.1 Summary	25
2.2 Azido Oxacyclo Monomer	26
2.2.1 Azido Glycidol Ether	27
2.2.2 3,3-Bis(azidomethyl)oxetane	27
2.2.3 3-Azidomethyl-3-methyloxetane	29
2.2.4 3-Azido Oxetane	31
2.3 Nitrate Ester Monomer	31
2.3.1 Nitration Method	32
2.3.2 3-Nitatomethyl-3-methyl Oxetane	34
2.3.3 3,3-Bis(nitratomethyl)oxetane	35
2.3.4 Glycidyl Nitrate	35
2.4 Nitramino Monomer	37
2.4.1 3-Methyl Nitromino-3-methyl Oxetane	37
2.4.2 3-Bis(methyl nitromino)oxetane	37
2.4.3 2-methylnitramino Ethyl Glycidyl Ether	38
2.5 Difluoramino Monomer	38
2.6 Nitro Monomer	41

2.7	Monomer with Two Energetic Groups	42
2.8	Monomer without Energetic Group	44
2.8.1	Epichlorohydrin	44
2.8.2	Halogeno Propioacetone	45
2.8.3	3,3-Bis(chloromomethyl)oxetane	46
2.8.4	3,3-Bis(bromomethyl)oxetane	47
2.8.5	Tetrahydrofuran	48
2.8.6	Chloropropene	48
	References	49
Chapter 3	Energetic Prepolymer	51
3.1	Synthesizing Method and Mechanism of Energetic Prepolymer	51
3.1.1	Anionic Ring-opening Polymerization	51
3.1.2	Cationic Ring-opening Polymerization	53
3.1.3	Coordination Polymerization	56
3.1.4	Radical Polymerization	59
3.1.5	Condensation Polymerization	61
3.1.6	Degradation Reaction	61
3.2	Cationic Ring-opening Polymerization of Energetic Monomer	61
3.2.1	Cationic Ring-opening Polymerization by $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /Methanol Initiation	61
3.2.2	Cationic Ring-opening Polymerization by $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ and $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$ Initiation	64
3.2.3	Cationic Ring-opening Polymerization by Spirobenzoxasilole	68
3.2.4	Ring-opening Polymerization by DCC/ASF	71
3.2.5	Ring-opening Polymerization by HBF_4 /Methanol	72
3.3	Azido Prepolymer	73
3.3.1	Azido Glycidol Ether Homopolymer	73
3.3.2	3-Azidomethyl-3-methyloxetane Homopolymer	97
3.3.3	3,3-Bis(azidomethyl)oxetane Homopolymer	100
3.3.4	Copolymer of BAMO	105
3.3.5	Other Azido Prepolymer	111
3.4	Nitrate Ester Prepolymer	112
3.4.1	Glycidyl Nitrate Homopolymer	113

3.4.2	3-Nitatomethyl-3-methyl Oxetane Homopolymer	119
3.4.3	Nitrated Hydroxy-terminated Polybutadiene	122
3.4.4	Poly(3-nitromethyl-3-ethyleneoxetane)	124
3.4.5	Polyvinylnitrate	125
3.5	Nitramino Prepolymer	125
3.6	Difluoramino Prepolymer	127
3.7	Nitro Prepolymer	131
3.8	Energetic Prepolymer with Two Energetic Groups	132
3.8.1	BAMO-NMMO Copolymer	132
3.8.2	3-Azidomethyl-3-nitromethyloxetane Homopolymer	134
	References	136
Chapter 4	Energetic Thermoplastic Elastomer	142
4.1	Summary	142
4.2	Thermoplastic Elastomer	143
4.2.1	Concept of Thermoplastic Elastomer	143
4.2.2	Development History of Thermoplastic Elastomer	143
4.2.3	Characteristic of Thermoplastic Elastomer	144
4.2.4	Application of Thermoplastic Elastomer in Propellant and Explosive	146
4.3	Concept and Development of Energetic Thermoplastic Elastomer	149
4.4	Synthesis of Energetic Thermoplastic Elastomer	150
4.4.1	Prepolymerization method of Functional Group	151
4.4.2	Living Sequence Polymerization method	161
4.4.3	Macromolecular Initiator Method	164
4.5	Energetic Thermoplastic Elastomer Based on GAP	165
4.5.1	Thermoplastic Elastomer for Polyurethane Based on GAP	154
4.5.2	Thermoplastic Elastomer Preparation by GA Pand Crystallinate Polymer	167
4.6	Energetic Thermoplastic Elastomer Based on BAMO	176
4.6.1	BAMO/THF Based ETPE	176
4.6.2	BAMO/AMMO Based ETPE	180
4.6.3	BAMO/NMMO Based ETPE	185
4.7	Other Energetic Thermoplastic Elastomer	187
4.8	Formation Heat of Energetic Thermoplastic Elastomer	191

4. 8. 1	Combustion Heat Method	191
4. 8. 2	Group Estimation Method	194
	References	201
Chapter 5	Application of Energetic Polymers	205
5. 1	Application as Functional Additives in Energetic Materials	205
5. 1. 1	Application as Energetic Plasticizer	206
5. 1. 2	Application as Energetic Curing Agent	212
5. 2	Application in Insensitive Coating of Explosives	213
5. 3	Application in Gun Propellants	216
5. 3. 1	GAP Based Gun Propellants	217
5. 3. 2	PolyNIMMO Based Gun Propellants	219
5. 3. 3	BAMO Based Gun Propellants	220
5. 4	Application in Solid Propellants	225
5. 4. 1	GAP Based Propellants	229
5. 4. 2	PAMMO Based Propellants	243
5. 4. 3	BAMO Based Propellants	244
5. 4. 4	PolyGLYN Based Propellants	257
5. 5	Application in Polymer Bonded Explosives	258
5. 5. 1	Cast Polymer Bonded Explosives	259
5. 5. 2	Melt Cast Polymer Bonded Explosives	262
	References	264