

钝感推进剂用粘合剂的共聚改性研究进展

李文希¹, 许伟春², 苏学³, 李雅楠¹, 郑文芳¹

(1.南京理工大学 化学与化工学院, 南京 210094; 2.上海航天技术研究院, 上海 201109;
3.苏州新世纪检测技术服务有限公司, 江苏 苏州 215124)

摘要: 主要从线性共聚和星形共聚 2 方面综述了对现有聚醚类粘合剂共聚改性以及合成新型粘合剂的研究进展。探讨了共聚作用特别是嵌段共聚通过调节分子链的序列结构来改善聚合物性能的有效方法, 以及星形共聚物特殊的超支化分子结构对聚合物性能的影响。希望能为兼具高能量与低感度固体推进剂用粘合剂的设计开发提供新思路和技术支撑。

关键词: 低易损; 推进剂; 共聚改性; 粘合剂; 力学性能; 感度

中图分类号: TJ55; TQ430.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2022)10-0026-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.10.004

Copolymerization Modification of Binders for Insensitive Propellants

LI Wen-xi¹, XU Wei-chun², SU Xue³, LI Ya-nan¹, ZHENG Wen-fang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 201109, China;
3. Suzhou New Century Testing Technology Service Corporation Limited, Jiangsu Suzhou, 215124, China)

ABSTRACT: The paper reviews the research progress on the copolymerization modification of existing binders and the synthesis of new binders from two aspects of linear copolymerization and star copolymerization. This paper discusses the effective ways of copolymerization, especially block copolymerization, to improve copolymer properties by modulating the sequence structure of molecular chains, and the effect of the special hyperbranched molecular structure of star copolymers on copolymer properties. It is expected to provide new ideas and technical support for the design and development of binders for solid propellants with both high energy and low sensitivity.

KEY WORDS: low vulnerability; propellant; copolymerization modification; binder; mechanical properties; sensitivity

低易损性是火箭、导弹等多个品种弹药发动机安全特性的表征, 是目前固体发动机设计的主要指标之

收稿日期: 2022-07-04; 修订日期: 2022-08-13

Received: 2022-07-04; Revised: 2022-08-13

基金项目: 上海航天科技创新基金 (SAST2018-106)

Fund: Shanghai Aerospace Science and Technology Innovation Fund (SAST2018-106).

作者简介: 李文希 (1998—), 女, 硕士, 主要研究方向为固体推进剂用粘合剂。

Biography: LI Wen-xi (1998-), Female, Master, Research focus: binders for solid propellants.

通讯作者: 郑文芳 (1979—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为高能推进剂, 新材料设计、合成与应用。

Corresponding author: ZHENG Wen-fang (1979-), Male, Doctor, Associate researcher, Research focus: high energy propellant, design, synthesis and application of new materials.

引文格式: 李文希, 许伟春, 苏学, 等. 钝感推进剂用粘合剂的共聚改性研究进展[J]. 装备环境工程, 2022, 19(10): 026-035.

LI Wen-xi, XU Wei-chun, SU Xue, et al. Copolymerization Modification of Binders for Insensitive Propellants[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(10): 026-035.

—^[1]。20 世纪 70 年代, 美国针对弹药在服役中的安全问题提出了低易损性 (LOVA) 概念, 要求弹药在运输、实战过程中受到弹片冲击、静电火花等外部刺激时的敏感度低、二次损害小、不易发生爆轰^[2-3]。应用钝感推进剂是降低发动机易损性的关键, 而粘合剂作为固体推进剂重要的基体材料, 其结构与性能对推进剂的低易损性有很大影响^[1,4]。聚醚类粘合剂拥有吸收能量的骨架和长的柔韧性结构, 是目前最具潜力的钝感推进剂用粘合剂^[5], 但聚醚链中高度对称的序列结构及侧链中刚性基团的存在, 使粘合剂的低温性能和力学性能变差。粘合剂作为推进剂固体填料的承载基体, 力学性能的提高可以有效增加推进剂的耐损性, 在推进剂经受机械刺激时, 吸收冲击能, 降低机械感度, 维持推进剂系统的稳定性^[6-7]。

共聚在调控聚合物性能上具有极大的优势, 可以在分子主链上引入力学性能良好的链段来调节粘合剂的力学性能, 提高推进剂的韧性。聚乙二醇 (PEG) 分子链结构规整, 而容易低温结晶 ($t_g = -54\text{ }^\circ\text{C}$)。汪存东等^[8]合成了一种 PTHF-PEG-PTHF 三嵌段共聚醚, t_g 为 $-69.03\text{ }^\circ\text{C}$, 具有良好的力学性能和热稳定性。聚四氢呋喃 (PTHF) ($M_n = 2\ 000$, $t_g = -70\text{ }^\circ\text{C}$)^[9] 的引入, 在打破链段规整度的同时, 保留了 2 种组分良好的柔顺性和低温特性, 提高了粘合剂的力学性能, 解决了 PEG 粘合剂因低温结晶可能引发的安全问题。Zhang 等^[10]合成并表征了一种三嵌段共聚物 pNIMMO-HTPE-pNIMMO, 测试结果表明, polyNIMMO 链段的引入不仅提高了聚合物的黏度, 而且使得链段间的相容性变差, 产生微相分离现象, 有利于提高粘合剂的力学性能。目前关于共聚醚的报道大多是线性共聚物, 而多官能度的星形共聚醚具有

黏度低、结晶度低、感度低等优点, 而且超支化结构使其在制备弹性体时能起到自交联作用而不需要加交联剂, 研究和应用前景良好^[11-13]。Zhang 等^[14]合成了一种新型超支化聚-3-叠氮基甲基-3-羟甲基氧杂环丁烷 (HBPAMHMO) 共聚醚, 与结构相似的线性叠氮基聚合物相比, 它具有更低的玻璃化转变温度、感度, 更高的燃烧热和力学性能。

随着各种新型聚合物的出现以及合成技术的改进, 共聚已经成为粘合剂改性的研究热点。通过共聚调控分子链的序列结构, 来提高粘合剂的力学性能是降低推进剂易损性的主要方法之一。本文从线性共聚和星形共聚的角度出发, 探讨了共聚物的序列结构与性能之间的关系, 以期在分子结构设计 with 性能调控等方面为粘合剂的研究提供有效参考。

1 线性共聚

1.1 惰性粘合剂

HTPE 推进剂是目前低易损推进剂的典型代表, 它不仅解决了 HTPB 推进剂慢速烤燃响应剧烈的问题, 而且通过了快速烤燃、子弹撞击等 4 项低易损性测试, 同时具有非常低的静电绝缘介电系数, 可以降低其再生产使用过程中的燃爆危险^[2,15-16]。吕玺等^[15]对 HTPE 和 HTPB 推进剂的能量性能和钝感性能等进行了对比测试, 由表 1 数据可以看出, HTPE 在机械感度方面极具优势^[15]。此外, HTPE 粘合剂具有玻璃化转变温度低、柔顺性好等优点。国外研究了多种 HTPE 低易损性推进剂配方体系, 已在多种战术型导弹上得到应用和演示^[2,16]。

表 1 6.86 MPa 下 HTPE 和 HTPB 推进剂的理论能量性能^[15]
Tab.1 Theoretical energy performance of HTPE and HTPB propellants at 6.86 MPa^[15]

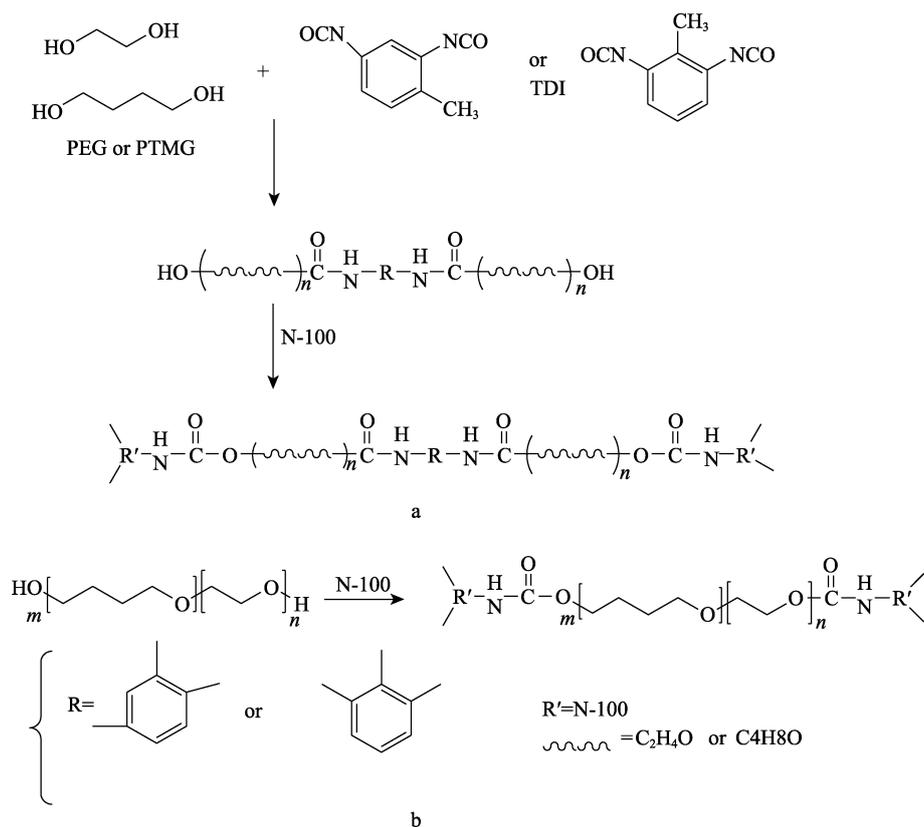
样品	I_{sp}/s	T_c/K	$C^*/(m \cdot s^{-1})$	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	$Q_v/(J \cdot g^{-1})$	H_{50}/cm	$P/\%$
HTPE 推进剂	268.0	3374	1 558	1.812	7 456	77.0	0
HTPB 推进剂	263.7	3258	1 547	1.766	6 288	64.0	88

注: I_{sp} 为理论比冲; T_c 为理论燃温; C^* 为理论特征速度; ρ 为实测密度; Q_v 为实测爆热; H_{50} 为特性落高; P 为摩擦感度。

20 世纪 90 年代, ATK 公司和杜邦公司开发了 HTPE 的生产工艺, 目前已有多种生产改性方法^[17]。汪存东等^[8]以大分子 PEG1000 为引发剂, 三氟化硼乙醚 ($BF_3 \cdot Et_2O$) 为催化剂, 环氧丙烷作助开环剂, 使四氢呋喃开环聚合, 并将直接将链段接在聚乙二醇两端, 最终得到透明无色的 HTPE 粘合剂 (PTHF-PEG-PTHF 三嵌段共聚醚)。研究发现, 可以通过调节 PEG 用量来控制所需共聚物的相对分子质量。为了测试 HTPE 的综合性能, 研究人员将上述合成的共聚醚制备成 HTPE 聚氨酯弹性体, 并探究了不同因素对弹性体力学性能的影响, 同时由 DSC 分析

得到弹性体的 t_g 为 $-69.03\text{ }^\circ\text{C}$, 分解峰温为 $260\text{ }^\circ\text{C}$, 综合性能良好。

聚氨酯分子主链中含有大量氨基甲酸酯基团 ($-NH-COO-$), 酯键的极性大于醚键的极性, 更容易使聚合物发生微相分离, 从而提高热塑性聚氨酯弹性体的力学性能^[18]。Chen 等^[19]以低分子量的 PEG200 和 PTMG1000 为原料, TDI 和 N100 多异氰酸酯为扩链剂和交联剂, 分别通过原位合成法和传统方法制备了一种力学性能优异的 HTPE 端羟基嵌段共聚物, 合成路线如图 1 所示。结果表明, 原位合成的 HTPE 粘合剂的极限抗拉强度为 1.83 MPa , 断裂伸长率为

图1 原位制备(a)和传统 HTPE(b)粘合剂的固化反应^[19]Fig.1 Curing reactions of in-situ synthesis (a) and conventional HTPE (b) binders^[19]

371.61%，玻璃化转变温度为 $-70.67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，不仅达到了传统 HTPE 粘合剂的水平，而且其抗拉和抗冲击损害能力显著提高。原位合成法工艺简单，生产成本低，在 HTPE 推进剂中具有极大的发展前景。

聚己内酯(PCL)^[20]是一种半结晶性热塑性聚酯，具有良好的柔韧性和相容性，玻璃化转变温度在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，而且内聚能大。Yuan 等^[21]通过改变 PCL 与 HTPE 的质量比，制备了一系列交联的 HTPE-PCL 嵌段共聚醚粘合剂，研究了该类粘合剂在 $-50\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的微观结构和宏观力学性能，发现增加 PCL 含量可以提高粘合剂在此宽温度范围内的最大拉伸强度。研究证明，含有 40%（质量分数）PCL 的 HTPE-PCL 粘合剂具有更好的交联网络结构和力学性能。

1.2 含能粘合剂

1.2.1 叠氮类

叠氮聚醚类粘合剂能量高，特征信号低，机械感度低，不仅可以提高推进剂的比冲，而且可以降低推进剂的温度敏感系数，是一类非常重要的钝感推进剂用粘合剂^[22]。Rockwell 国际公司研究了叠氮类化合物分子结构与冲击感度的关系，发现含单个 -N_3 的烷烃的撞击感度都大于 250，其聚合物也更能耐冲击。随着 -N_3 数量的增加，大多数化合物的撞击感度急剧增加^[23]。侧链大量刚性基团的存在，导致叠氮类粘

合剂的低温力学性能和加工性能等变差，为了完善其综合性能，目前研究较多的改性方法是与其他链段进行共聚来修改主链结构。

聚叠氮缩水甘油醚(GAP)生成热高，感度低，与硝铵等氧化剂的相容性好，可以有效降低硝酸酯增塑剂的感度，在钝感推进剂中占有非常重要的地位^[24]。GAP 玻璃化转变温度较低，但较难获得高分子量聚合物，可作为柔性段与 BAMO 共聚，在提高聚合物分子量的同时，硬段和软段之间的微相分离可以改善共聚物的力学性能^[25-27]。Kawamoto 等^[28-29]以 1,4-丁二醇(BDO)为引发剂，阳离子开环聚合卤化单体，经叠氮化后得到 BAMO-GAP 无规共聚物，如图 2 所示。将共聚物固化后作为粘合剂应用到推进剂配方中进行测试，结果表明，该共聚物的力学性能良好，并且可以提高推进剂的比冲，具有极高的应用潜力。李冰珺等^[30]以 PBAMO 为硬段，GAP 为软段，通过溶液聚合反应合成了 PBAMO-GAP 多嵌段含能热塑性弹性体，并进行了实验条件优化。研究表明，BAMO 与 GAP 的共聚作用极大降低了 PBAMO 的结晶度，提高了粘合剂的力学性能与安全性能。

Bo 等^[31]在前期合成的聚乙烯基 2,4,6-三硝基苯缩醛(PVTNP)的基础上，将其与不同分子量的 GAP 进行交联反应，制备了一系列新型的 PVTNP-g-GAP 含能聚合物，并对 PVTNP-g-GAP 的机械感度进行

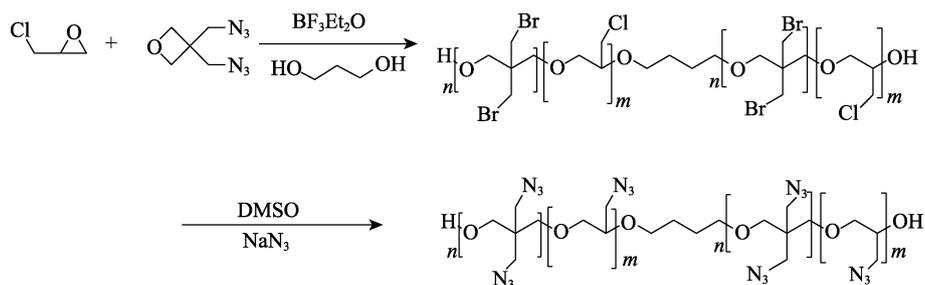


图 2 BAMO-GAP 无规共聚物的合成路线^[28-29]
Fig.2 Synthetic route of BAMO-GAP random copolymer^[28-29]

了测量, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 该聚合物的摩擦感度与奥克托金 (HMX) 相同, 但撞击感度却低于 HMX, 说明 PVTNP-g-GAP 具有比 HMX 更好的安全性能。此外, PVTNP-g-GAP 与大多数熔铸炸药的高能组分 (如 HMX、TNT、FOX-7 等) 都具有良好的相容性。因此, PVTNP-g-GAP 作为熔铸炸药的新型含能粘合剂, 在改善炸药力学性能方面具有极高的研究价值。

表 2 PVTNP-g-GAP 样品的摩擦感度和撞击感度^[31]
Tab.2 Friction Sensitivity and Impact Sensitivity of PVTNP-g-GAP Samples^[31]

样品	摩擦感度/%	撞击感度/%	H_{50}/cm
PVTNP-g-1 [#] GAP	100	76	43
PVTNP-g-2 [#] GAP	100	96	42
PVTNP-g-3 [#] GAP	100	64	48
HMX	100	100	25

Hafner 等^[32]通过阳离子开环聚合得到了环氧氯丙烷 (ECH) 和 1,2-环氧己烷 (EpH) 的共聚物, 叠氮化后得到 P(GA-co-1,2-EpH) 嵌段共聚醚。DSC 曲线显示, 该共聚物的峰温为 245 °C, t_g 为 -57 °C (GAP 的 t_g = -48 °C)。这表明侧链正丁基的引入起到了分子内增塑的效果, 提高了聚合物的热稳定性和力学性能。此外, 该研究测量了不同氮含量的 P(GA-co-1,2-EpH) 的撞击感度和摩擦感度, 发现随着氮含量的降低, 聚合物的撞击感度和摩擦感度也随之降低, 这是其应用于钝感弹药的一个优势。

Dong 等^[33]首先将环氧丙醇和 3-羟基四氢呋喃转化为相应的甲磺酸酯聚合物前体 (GM 和 MTHF), 然后分别将 GM 与 MTHF、MTHF 与 ECH 进行共聚, 叠氮化后得到了 2 种不同的 PGAAT 共聚醚。对样品进行感度测试, 结果表明, PGAAT 具有较低的撞击感度和摩擦感度, 但其静电感度较高, 感度为 181 mJ (RDX 为 150 mJ)。DSC 分析显示, PGAAT 拥有与 GAP 相当的放热焓, 但 t_g 约为 -60 °C, 远低于 GAP 的玻璃化温度, 而与 GAP-THF 共聚物相似 (t_g = -64 °C)。这表明 3-叠氮四氢呋喃链段的引入在提高低温力学性能的同时, 保持了粘合剂的能量水平, PGAAT 类粘合剂在钝感推进剂领域具有良好的

应用前景。

王可等^[34]研究了不同单体摩尔比的 P(BAMO-AMMO) 粘合剂的力学性能差异以及对 HMX 的降感作用, 利用界面晶体模型分析了 HMX 的最大引发键长, 发现随着 BAMO 含量增加, HMX 的最大引发键长逐渐减小, 即 P(BAMO-AMMO) 粘合剂对 HMX 的降感作用逐渐增强。Zhang 等^[35-36]在开环聚合制备的 BAMO-AMMO 三嵌段共聚物的基础上, 通过扩链反应获得了分子结构规则的交替嵌段型含能热塑性弹性体 (ETPE), 如图 3 所示。研究发现, 当扩链剂的质量分数为 20% 时, 弹性体的拉伸强度达到 9.21 MPa, 断裂伸长率为 375%, t_g 为 -42.14 °C, 具有比无规嵌段的 ETPE 更好的力学性能。Reddy 等^[37]合成了一系列不同摩尔比的 BAMO-AMMO 三嵌段共聚物, 其中 BAMO 和 AMMO 的摩尔比为 80:20 的共聚物的热分解和流变性能更好, 更适合用作未来推进剂和炸药中的含能热塑性弹性体。测量得该 BAMO-AMMO 共聚物的撞击感度 H_{50} 大于 170 cm, 摩擦感度大于 30 kg。

Tang 等^[38]以 BAMO-THF 共聚醚 (PBT) 为软段, HMDI 为固化剂, 以不同质量分数的双羟甲基丙二酸二酯 (DBM) 和 1,4-丁二醇 (BDO)/2-氰乙基-双(2-羟乙基)胺和 BDO 的混合物为扩链剂, 制备了 2 种 PBT-DBM-BDO 和 PBT-CBA-BDO 含能热塑性聚氨酯弹性体。DSC 结果表明, 混合扩链剂的使用提高了软硬链段间的相容性。在硬段含量固定的情况下, PBT-CBA-BDO 弹性体具有更强的键合性能、更低的玻璃化转变温度以及更高的生成焓。古勇军等^[39]测试了 BAMO-THF 共聚醚作为包覆材料对硝酸炸药的降感效果, 在不影响硝酸炸药热稳定性的前提下, 机械感度测试数据显示, BAMO-THF 对所测 3 种炸药的撞击感度降低了约 40% 以上, 特别对 CL-20 降低了约 58.4%。Chen 等^[40-41]也测试了 BAMO-THF 对 CL-20 和 RDX 感度的影响, 发现随着 BAMO-THF 含量的增加, 复合材料的感度逐渐降低。

1.2.2 硝酸酯类

硝酸酯类粘合剂与硝酸酯增塑剂具有良好的相容性, 可以提高推进剂的贮存及使用安全性。此外,

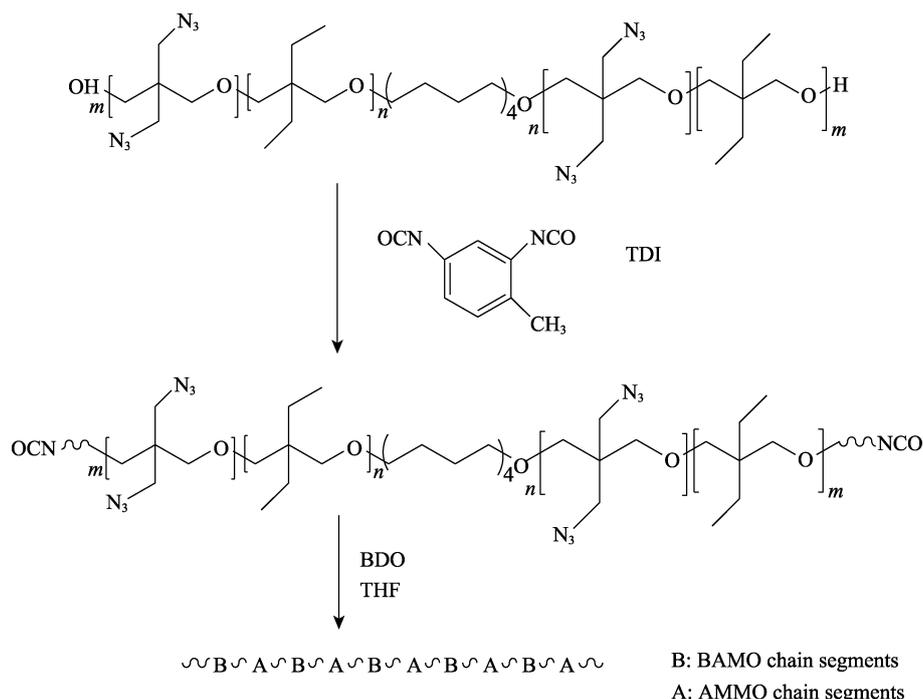


图3 BAMO-AMMO 交替嵌段 ETPE 的合成路线^[35-36]
 Fig.3 Synthetic route of BAMO-AMMO alternating block ETPE^[35-36]

它的高氧含量和优良感度特性使其在高能钝感推进剂中具有极高的发展潜力^[42-43]。

PGN 分子结构中含有大量氧元素,并且本身具有极高的能量密度,因此作为粘合剂应用于推进剂配方时,不仅可以改善推进剂的氧平衡,还可以提高推进剂的能量密度。此外,PGN 侧链的 $-\text{ONO}_2$ 基团使其与硝酸酯的相容性很好,可以降低推进剂配方中硝酸酯增塑剂的含量,改善推进剂的配方性能,从而降低推进剂的感度^[44]。由于聚合物研制初期在单体制备和聚合等方面存在诸多技术问题,因此目前对 PGN 的研究主要集中在其合成工艺上,关于其共聚改性的文献较少见报。Ghorbani 等^[45]通过硝酸缩水甘油酯(GN)的开环聚合反应合成了一种 PGN-HTPB-PGN 三嵌段共聚醚,并且表征确定了该共聚物的结构。DSC 结果显示,该聚合物的 t_g 为 -27°C 。为了提高 PGN 的热力学性能,Abrishami 等^[20]尝试以 PCL 为引发剂,合成了三嵌段的 PGN-PCL-PGN 含能粘合剂,如图 4 所示。该共聚物的玻璃化转变温度为 -56.2°C ,而 PGN 均聚物的 t_g 为 -35°C ,说明 PCL 链段的引入极大地提高了 PGN 粘合剂的低温力学性能和柔韧性,有利于推动 PGN 类粘合剂的进一步应用。

第三代 LOVA 推进剂是以聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(PNIMMO)为主要成分^[46],但 PNIMMO 的玻璃化转变温度高,黏度偏大,这些问题限制了其在固体推进剂中的应用。目前国内王晓川研究团队在通过共聚改性提高 PNIMMO 性能方面取得了不错的进展。王晓川等^[47]通过 NIMMO 的阳离子

开环聚合制备了一种 polyNIMMO-HTPB-polyNIMMO 三嵌段共聚物,DSC 结果显示,该共聚物的放热分解峰在 215°C , t_g 为 -76°C ,远低于 polyNIMMO 的 -30°C 。以上结果表明,polyNIMMO-HTPB-polyNIMMO 共聚物的力学性能优于 polyNIMMO 均聚物。2020 年,王晓川等^[48]以相似的方法合成了三嵌段 PNIMMO-PCL-PNIMMO 含能共聚醚,测试显示,PCL 链段的引入使聚合物的 t_g 从 -25°C 降低到 -60°C ,并极大地降低了粘合剂的黏度。莫洪昌等^[49]通过将 NIMMO 与 THF 无规共聚,有效提高了 PNIMMO 粘合剂的低温力学性能。Zhang 等^[10]创新性地以 HTPE 为大分子引发剂,通过开环共聚合合成了一种新型的含能 polyNIMMO-HTPE-polyNIMMO 三嵌段共聚物,如图 5 所示。研究表明,由于侧链 $-\text{ONO}_2$ 的引入,增强了分子间的相互作用,polyNIMMO-HTPE-polyNIMMO 具有比母体 HTPE 更高的黏度,并且其黏度随着 polyNIMMO 含量的增加而增加。由于 2 种链段极性的不同,polyNIMMO-HTPE-polyNIMMO 的 DSC 曲线分别在 -69°C 和 -30°C 显示出玻璃化转变过程,这种差异会使 2 个链段的相容性变差,从而进一步加剧共聚物的微相分离现象。Kimura 等^[50]将 BAMO、NIMMO 按不同摩尔比混合,制备了一系列理想的 BAMO-NIMMO 无规共聚物。对共聚物固化后制备的弹性体进行感度测试表明,NIMMO 含量高的弹性体具有更好的撞击感度,而 BAMO 含量高,则有更好的摩擦感度。综合热分析测试发现,共聚物的热稳定越好,则表现出更好的摩擦感度。Xu 等^[51]分别合成了 PBAMO-PNIMMO-

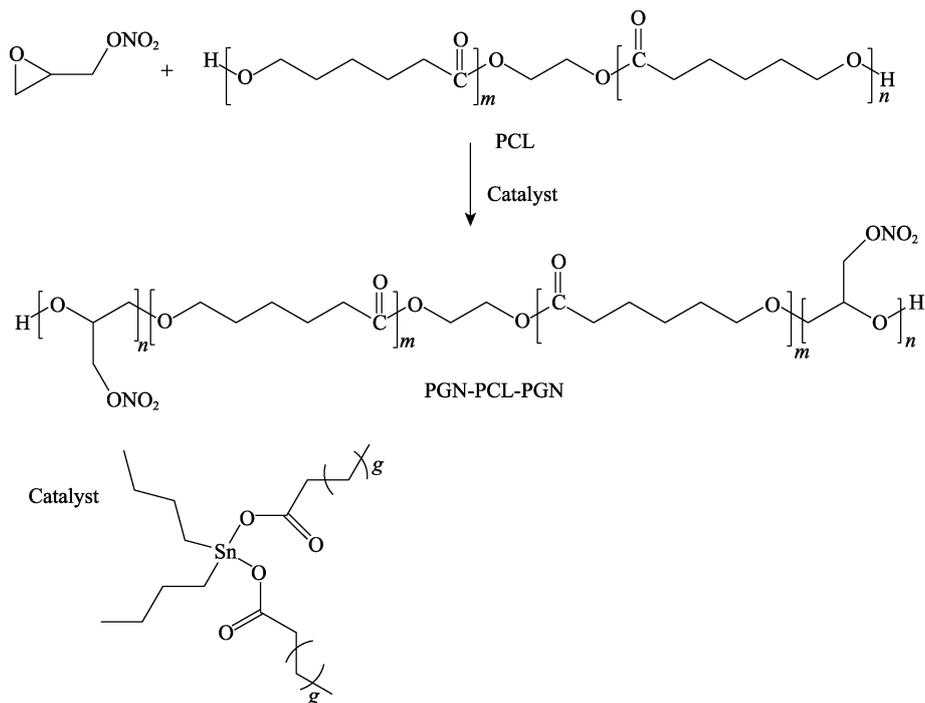


图 4 PGN-PCL-PGN 三嵌段共聚物的合成路线^[20]
Fig.4 Synthetic route of PGN-PCL-PGN triblock copolymer^[20]

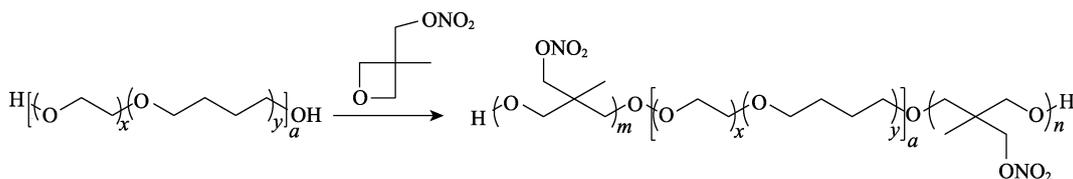


图 5 polyNIMMO-HTPE-polyNIMMO 的合成路线^[10]
Fig.5 Synthetic route of polyNIMMO-HTPE-polyNIMMO^[10]

PBAMO 三嵌段和(PBAMO-PNIMMO)_n 多嵌段共聚物, 并对它们的流变学和力学性能等进行了测试, 结果表明, 多嵌段共聚物具有更高的固体模量和更低的熔体黏度, 而三嵌段共聚物则具有更好的力学性能。

2 星形共聚

与线形聚合物不同, 星形聚合物是一种由多条线性链段以化学键连接于一点, 且无主、支链之分的特殊支化聚合物, 特殊的分子链排列结构, 使聚合物表现出良好的物理化学性质^[52]。20 世纪 80 年代后期, 美国开发了一类多官能度星形聚氧化烯烃 (PAO) 粘合剂, 该类粘合剂具有特殊的星形结构和较长的聚醚链柔韧性结构, 不仅可以提高推进剂的力学性能, 而且能够有效抵抗外界撞击和拉长等机械刺激, 降低推进剂的感度, 提高安全性能^[53]。

Wen 等^[54]将不同比例的相容性良好的新型超支化多臂叠氮化物共聚醚 (POG) 与 HTPE 结合, 以六亚甲基二异氰酸酯 (HMDI) 为固化剂, 通过聚氨酯反应制备了一系列 HTPE/POG 交联弹性体粘合剂。

由于形成了超支化交联结构, HTPE/POG/HMDI 弹性体的力学性能优于传统的 HTPE/N100 交联粘合剂。对聚合物链的局部运动和固化网络结构相关参数进行评估, 表明了引入超支化 POG 的优势。测试发现, 新型粘合剂具有良好的热稳定性和优异的能量性能, 可以满足军事应用的要求。苏玲等^[13]以三臂聚乙二醇为核引发剂, 合成出了一种三臂聚乙二醇-四氢呋喃星形嵌段共聚醚, 并以其为原料制备出聚氨酯弹性体。测试发现, 星形共聚物比相近分子量的线性共聚物具有更低的黏度及更优异的力学性能。张彬等^[55]通过相似的方法合成了四臂星形聚乙二醇-四氢呋喃共聚醚。柏海见等^[56]以烷基锂为引发剂, 四氢呋喃作结构调节剂, 制备了一种四羟基星形 HTPB, 通过性能测试发现, 该聚合物的分散指数小于 1.1, 材料的拉伸强度有所提高。

Zhang 等^[57]通过 3-乙基-3-(羟甲基)氧杂环丁烷 (EHO) 和环氧氯丙烷 (ECH) 的阳离子开环聚合和叠氮化反应, 制备了一种新型核壳型 3D 多臂叠氮化共聚物 PEHO-co-GAP (POG)。热分析显示, POG 的 *t_g* 最低可达到 -51 °C, 低于线性 and 分支 GAP, 并且在

220 °C下表现出优异的耐热分解性。通过氧弹量热测量 POG 的燃烧热发现,随着 GAP-s 链的延长,POG 的生成焓逐渐增大,当 ECH 与 EHO 的摩尔投料比大于 8 时,其生成焓高于线性 GAP,与支化 GAP 相似。

Zhang 等^[58]以超支化聚合物 HBPO(聚 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷)为核,线性 PBAMO 为臂,合成了一系列不同臂核比的高叠氮含量的超支化星形共聚物(b-POBs)。当臂核比 $n \leq 4$ 时,共聚物常温下为液态,结晶度 < 16%。由于超支化结构的影响,其黏度随着分子量的增加而明显降低。热分析显示,b-POBs 仅呈现 1 个玻璃化转变温度,HBPO 和 PBAMO 之间具有良好的相容性。此外,该研究分析了晶体缺陷对共聚物感度的影响,认为控制结晶是降低叠氮化共聚物感度的有效方法。数据显示,当 $n \leq 4$ 时,b-POBs 的机械感度显著低于线性 PBAMO 均聚物。

Zhang 等^[14]以 3-叠氮甲基-3-羟甲基氧杂环丁烷(AMHMO)为原料,合成了一种新型超支化 HBPAMHMO 含能粘合剂。该聚合物的 t_g 为 -54 °C,而分子量相近的线性 PAMMO 的 t_g 为 -44 °C,表明星形共聚物具有更优异的低温力学性能。以 HBPAMHMO 为原料,制备聚氨酯粘合剂薄膜,以进一步测试其性能。与线性聚合物相比,星形共聚物具有更低的撞击和摩擦感度,更高的燃烧热和力学性能,拥有广阔的发展空间。

王晓川等^[59-60]以三羟甲基丙烷为引发剂,合成了一种三官能度的 NIMMO-THF 含能共聚醚,如图 6 所示。该共聚醚的 t_g 为 -53.7 °C,黏度(20 °C)为 27.92 Pa·s,与三官能度 PNIMMO 均聚物相比明显降低。将该共聚醚与异氰酸烯丙酯共聚后制备成弹性体,拉伸试验测量得该弹性体的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3.0 MPa 和 300%,力学性能良好。

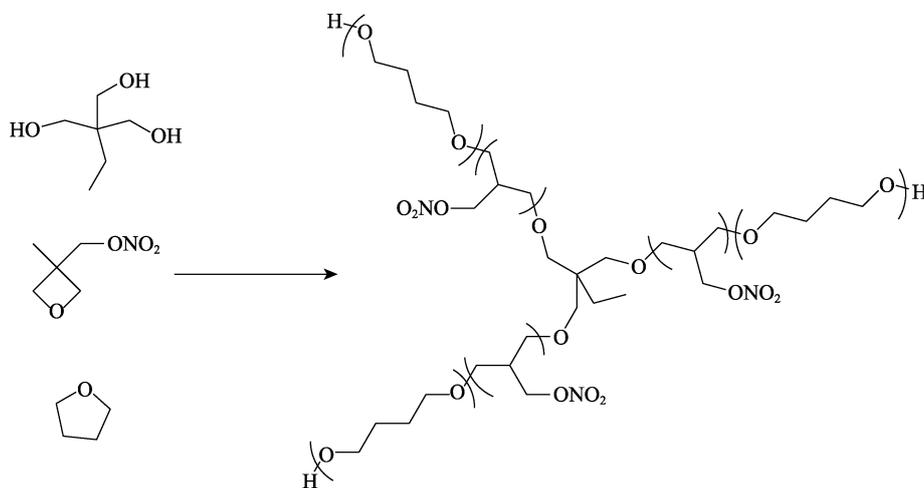


图 6 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚结构^[59-60]

Fig.6 Schematic diagram of the structure of trifunctional NIMMO-THF copolyether^[59-60]

3 结论

1) HTPE、HTCE 等惰性粘合剂尽管具有较高的力学性能和钝感特性,但其能量水平较低,发展受到限制。叠氮类和硝酸酯类粘合剂能量高、感度低,虽然侧链含能基团的存在使分子链的柔顺性和力学性能变差,但柔性链的引入能够在牺牲部分能量的情况下有效改善其力学性能,提高推进剂的使用安全性。

2) 相较于线性共聚物,星形共聚物因其特殊的三维高度支化球状结构具有大量的官能团、较低的黏度和感度,在提高含能材料能量、力学性能和加工性能等方面具有极高的研究价值和应用潜力。

3) 嵌段共聚物通常表现出热塑性弹性体(TPE)的特征,可以吸收外界冲击能,降低推进剂感度,力学性能和热稳定性好,而且这种物理交联弹性体具有可熔融加工、再回收利用的能力,可被用作绿色推进剂,发展前景良好。

参考文献:

- [1] 隋玉堂,于胜春,袁书生,等. 固体火箭发动机的低易损性问题[J]. 海军航空工程学院学报, 2002(4): 448-449.
SUI Yu-tang, YU Sheng-chun, YUAN Shu-sheng, et al. Problems about low-Vulnerability in Solid Rocket Engines[J]. Journal of Naval Aeronautical Engineering Institute, 2002(4): 448-449.
- [2] 郑才浪,蔡玉鹏,蒋太飞,等. 固体火箭发动机低易损性推进剂研究进展[C]//中国航天第三专业信息网第三十九届技术交流会暨第三届空天动力联合会议. 洛阳: 中国航天第三专业信息网, 2018.
ZHENG Cai-lang, CAI Yu-peng, JIANG Tai-fei, et al. Research Progress of Low Vulnerability Propellants for Solid Rocket Motors[C]//The 39th Technical Exchange Conference of China Aerospace Third Professional Information Network and the 3rd Aerospace Power Joint Conference. Luoyang: China Aerospace Third Profes-

- sional Information Network, 2018.
- [3] 周宏民. 固体火箭发动机低易损性技术研究[C]//2002年中国宇航学会固体推进专业委员会年会. 昆明: 中国宇航学会, 2002.
ZHOU Hong-min. Research on Low Vulnerability Technology of Solid Rocket Motor[C]//2002 Annual Meeting of Solid Propulsion Professional Committee of Chinese Astronautical Society. Kunming: Chinese Astronautical Society, 2002.
- [4] 戴耀松. 国外战术导弹固体火箭发动机低易损性技术分析[J]. 推进技术, 1998, 19(1): 98-101.
DAI Yao-song. The Low Vulnerability of Solid Rocket Engine for Tactical Missile[J]. Journal of Propulsion Technology, 1998, 19(1): 98-101.
- [5] 戴耀松. 海防导弹固体发动机的低易损性Ⅲ低易损推进剂[J]. 飞航导弹, 1992(7): 40-43.
DAI Yao-song. Low Vulnerability of Solid Motors for Coastal Defense Missiles Ⅲ Low Vulnerability Propellant[J]. Winged Missiles Journal, 1992(7): 40-43.
- [6] 周桓, 李尚文, 李洪旭, 等. 影响固体推进剂的低易损性因素研究[C]//中国宇航学会固体火箭推进专业委员会第三十二届年会论文集, 沈阳: [出版者不详], 2016.
ZHOU Heng, LI Shang-wen, LI Hong-xu, et al. Study on Low Vulnerability Factors Affecting Solid Propellant[C]//Proceedings of the 32nd Annual Meeting of the Solid Rocket Propulsion Professional Committee of the Chinese Astronautical Society. Shenyang: [s. n.], 2016.
- [7] 李海涛, 武卓, 汪越, 等. 低易损推进剂机械刺激下的试验、机理、配方的研究进展[J]. 装备环境工程, 2019, 16(9): 57-62.
LI Hai-tao, WU Zhuo, WANG Yue, et al. Research Progresses of Experiment, Mechanism, and Formulas of Low Vulnerable Propellants under Mechanical Stimulations[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(9): 57-62.
- [8] 汪存东, 罗运军, 夏敏. HTPE 的合成及弹性体的性能[J]. 含能材料, 2011, 19(5): 518-522.
WANG Cun-dong, LUO Yun-jun, XIA Min. Synthesis of HTPE and Properties of HTPE Elastomers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011, 19(5): 518-522.
- [9] GHOROGHCHIAN F, BAYAT Y, ABRISHAMI F. Study on the Thermal Stability and Decomposition Kinetics of Polypropylene Glycol-Glycidyl Azide Polymer - Polypropylene Glycol (PPG-GAP-PPG) as a Novel Triblock Copolymer Binder[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2020, 17(2): 262-279.
- [10] ZHANG Qian, LIU Ning, XU Ming-hui, et al. PolyNIMMO-HTPE-polyNIMMO Triblock Copolymer as a Potential Energetic Binder: Synthesis and Characterization[J]. European Polymer Journal, 2019, 119: 514-522.
- [11] KLOK H A, BECKER S, SCHUCH F, et al. Fluorescent Star-Shaped Polystyrenes: “Core-First” Synthesis from Perylene-Based ATRP Initiators and Dynamic Mechanical Solid-State Properties[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2002, 203(8): 1106-1113.
- [12] 孙家英, 张立武, 梅虎, 等. 星形聚合物的研究与应用进展[J]. 化工进展, 2006, 25(3): 281-285.
SUN Jia-ying, ZHANG Li-wu, MEI Hu, et al. Recent Advances of Star Polymers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(3): 281-285.
- [13] 苏玲, 张丽华, 汪存东, 等. 三臂聚乙二醇/四氢呋喃星形嵌段共聚醚的合成及其聚氨酯弹性体的力学性能[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(4): 288-293.
SU Ling, ZHANG Li-hua, WANG Cun-dong, et al. Synthesis of Three-Armed Polyethylene Glycol /Tetrahydrofuran Star-Shaped Block Copolyether and Mechanical Properties of Its Polyurethane Elastomer[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(4): 288-293.
- [14] ZHANG Chi, ZHENG Xiao-yu, LI Zhong-yi, et al. Synthesis and Characterization of Novel Azido Polymers: Hyperbranched Poly-3-Azidomethyl-3-Hydroxymethyl Oxetane[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2017, 42(9): 1037-1043.
- [15] 吕玺, 庞维强, 李军强, 等. HTPE钝感推进剂的子弹撞击和快速烤燃特性[J]. 火炸药学报, 2019, 42(1): 79-83.
LÜ Xi, PANG Wei-qiang, LI Jun-qiang, et al. Bullet Impact and Fast Cookoff Characteristics of HTPE Insensitive Solid Propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2019, 42(1): 79-83.
- [16] 闫大庆, 徐丹丹, 师经国. 固体推进剂粘合剂 HTPE 研究及其分子设计思想概述[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(6): 644-649.
YAN Da-qing, XU Dan-dan, SHI Jing-guo. A Review of Solid Propellant Binder HTPE Development and Its Molecular Design Philosophy[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2009, 32(6): 644-649.
- [17] 宋晓庆, 周集义, 王文浩, 等. HTPE 推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 349-352.
SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao, et al. Review on HTPE Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(3): 349-352.
- [18] 邹业成. 聚醚弹性体及其复合固体推进剂性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
ZOU Ye-cheng. Study on the Polyether Elastomer and Its Performances in Composite Solid Propellant[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.
- [19] CHEN Ke-ke, WEN Xiao-mu, LI Guo-ping, et al. Improvement of Mechanical Properties of in Situ-Prepared HTPE Binder in Propellants[J]. RSC Advances, 2020, 10(50): 30150-30161.
- [20] ABRISHAMI F, ZOHARI N, ZEYNALI V. Synthesis and Characterization of Poly(glycidyl nitrate-block-caprolactone-block-glycidyl nitrate) (PGN-PCL-PGN) Tri-Block Copolymer as a Novel Energetic Binder[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2017, 42(9): 1032-1036.
- [21] YUAN Shen, JIANG Sheng-kun, LUO Yun-jun. Cross-Linking Network Structures and Mechanical Properties of Novel HTPE/PCL Binder for Solid Propellant[J]. Polymer

- Bulletin, 2021, 78(1): 313-334.
- [22] MANSER G E, FLETCHER R W. Nitramine Oxetanes and Polyethers Formed Therefrom: US4707540[P]. 1987-11-17.
- [23] MURA C, FRUCI S, LAMIA P, et al. Synthesis of GAP and PAMMO Homopolymers from Mesylate Polymeric Precursors[J]. Journal of Energetic Materials, 2016, 34(2): 216-233.
- [24] 陈中娥, 唐承志, 赵孝彬. 固体推进剂低易损性技术研究的最新进展[C]//第八届全国爆炸与安全学术交流会. 南京: 中国兵工学会, 2004.
- CHEN Zhong-e, TANG Cheng-zhi, ZHAO Xiao-bin. The Latest Progress in the Research of Solid Propellant Low Vulnerability Technology[C]//The 8th National Explosion and Safety Technology Academic Exchange Conference. Nanjing: China Ordnance Society, 2004.
- [25] KEICHER T, JANITSCHKE W, SCHALLER U, et al. Synthesis and Properties of Random Co-polymer Poly-(GA/BAMO) as Energetic Binder[C]//45th Int Annu Conf of ICT. Karlsruhe: [s. n.], 2014.
- [26] MENKE K, KEMPA P B, KEICHER T, et al. High Energetic Composite Propellants Based on AP and GAP/BAMO Copolymers[C]//38th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: [s. n.], 2007.
- [27] 刘建新, 汪存东, 潘洪波, 等. 含能叠氮高分子粘合剂的研究进展[J]. 高分子通报, 2014(9): 10-18.
- LIU Jian-xin, WANG Cun-dong, PAN Hong-bo, et al. Process in the Research into Energetic Azide Polymer Binders[J]. Polymer Bulletin, 2014(9): 10-18.
- [28] KAWAMOTO A M, DINIZ M F, LOURENÇO V L, et al. Synthesis and Characterization of GAP/BAMO Copolymers Applied at High Energetic Composite Propellants[J]. Journal of Aerospace Technology and Management, 2010, 2(3): 307-322.
- [29] KAWAMOTO A, HOLANDA J, BARBIERI U, et al. Synthesis and Characterization of Glycidyl Azide-r-(3, 3-Bis(Azidomethyl)Oxetane) Copolymers[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2008, 33(5): 365-372.
- [30] 李冰珺, 赵一搏, 李晓萌, 等. 无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的合成与表征[J]. 含能材料, 2015, 23(7): 624-628.
- LI Bing-jun, ZHAO Yi-bo, LI Xiao-meng, et al. Synthesis and Characterization of PBAMO / GAP Random Block ETPE[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(7): 624-628.
- [31] JIN Bo, SHEN Juan, GOU Xiao-shuang, et al. Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Sensitivity Properties of New Energetic Polymers-PVTNP- G-GAPs Crosslinked Polymers[J]. Polymers, 2016, 8(1): 10.
- [32] HAFNER S, KEICHER T, KLAPÖTKE T M. Copolymers Based on GAP and 1, 2-Epoxyhexane as Promising Prepolymers for Energetic Binder Systems[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2018, 43(2): 126-135.
- [33] DONG Qing-feng, LI Yuan-hao, WU Fang, et al. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Poly (glycidyl azide-r-3-azidotetrahydrofuran) as Azido Binder for Solid Rocket Propellants[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2017, 42(10): 1143-1148.
- [34] 王可, 李焕, 赵昱, 等. P(BAMO/AMMO)及其粘结体系力学性能的 MD 模拟[J]. 固体火箭技术, 2021, 44(1): 58-68.
- WANG Ke, LI Huan, ZHAO Yu, et al. Molecular Dynamic Simulations of P (BAMO/AMMO) and P (BAMO/AMMO)-Based Bonded Systems[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2021, 44(1): 58-68.
- [35] ZHANG Chi, LI Jie, LUO Yun-jun. Synthesis and Characterization of 3, 3'-Bisazidomethyl Oxetane-3-Azidomethyl-3'-Methyl Oxetane Alternative Block Energetic Thermoplastic Elastomer[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2012, 37(2): 235-240.
- [36] 张弛, 李杰, 罗运军, 等. 交替嵌段型 BAMO-AMMO 热塑性弹性体的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(1): 62-65.
- ZHANG Chi, LI Jie, LUO Yun-jun, et al. Property of BAMO-AMMO Alternative Block Thermoplastic Elastomer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(1): 62-65.
- [37] REDDY T S, NAIR J K, SATPUTE R S, et al. Rheological Studies on Energetic Thermoplastic Elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(4): 2365-2368.
- [38] TANG Gang, ZHANG Zai-juan, LI Xiao-yu, et al. BAMO-THF Copolymer-Based Energetic Thermoplastic Polyurethanes with a Decent Bonding Property[J]. Energetic Materials Frontiers, 2021, 2(1): 32-39.
- [39] 古勇军, 李强, 陈炜, 等. BAMO-THF 原位聚合包覆硝酸炸药的制备及性能研究[J]. 火炸药学报, 2020, 43(6): 674-680.
- GU Yong-jun, LI Qiang, CHEN Wei, et al. Study on the Preparation and Properties of Nitroamine Explosive Coated by BAMO-THF through In-Situ Polymerization[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(6): 674-680.
- [40] CHEN Teng, LI Wan-hui, JIANG Wei, et al. Preparation and Characterization of RDX/BAMO-THF Energetic Nanocomposites[J]. Journal of Energetic Materials, 2018, 36(4): 424-434.
- [41] CHEN Teng, ZHANG Yan, GUO Shuang-feng, et al. Preparation and Property of CL-20/BAMO-THF Energetic Nanocomposites[J]. Defence Technology, 2019, 15(3): 306-312.
- [42] 周劲松, 于海成, 冯渐超, 张志勇, 桂林. 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, 2003, 1(6): 9-12.
- ZHOU Jin-song, YU Hai-cheng, FENG Jian-chao, et al. Research Progress on Synthesis of the Polyglycidyl Ether Nitrate[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2003, 1(6): 9-12.
- [43] 杨一飞, 李欢, 秦叶军, 等. 氧杂环丙烷类粘合剂合成

- 研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(24): 32-34.
YANG Yi-fei, LI Huan, QIN Ye-jun, et al. Research Progress of Oxirane in Energetic Binders[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(24): 32-34.
- [44] 陈中娥. PGN——高能量密度固体推进剂含能组分[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(1): 12-16.
CHEN Zhong-e. PGN—High Energy Density Solid Propellant Energetic Ingredient[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2010, 8(1): 12-16.
- [45] GHORBANI M, BAYAT Y. Synthesis and Characterization of Hydroxyl-Terminated Triblock Copolymer of Poly(glycidyl nitrate-block-butadiene-block-glycidyl nitrate) as Potential Energetic Binder[J]. Polymer Science Series B, 2015, 57(6): 654-658.
- [46] 杜磊, 姜志荣. 国外固体推进剂含能粘合剂的新发展[J]. 推进技术, 1994, 15(4): 67-76.
DU Lei, JIANG Zhi-rong. New Trend of Development of Energetic Binders for Solid Propellants Abroad[J]. Journal of Propulsion Technology, 1994, 15(4): 67-76.
- [47] WANG Xiao-chuan, SHU Yuan-jie, LU Xian-ming, et al. Synthesis and Characterization of PolyNIMMO-HTPB-polyNIMMO Triblock Copolymer as a Potential Energetic Binder[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2018, 15(3): 456-467.
- [48] 王晓川, 莫洪昌, 卢先明, 等. 三嵌段 PNIMMO-PCL-PNIMMO 含能黏合剂的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2020, 43(4): 378-382.
WANG Xiao-chuan, MO Hong-chang, LU Xian-ming, et al. Synthesis and Characterization of Triblock PNIMMO-PCL-PNIMMO Energetic Binder[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(4): 378-382.
- [49] 莫洪昌, 卢先明, 李娜, 等. 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚醚的合成与表征[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 172-175.
MO Hong-chang, LU Xian-ming, LI Na, et al. Synthesis and Characterization of Copolyether of 3-Nitratomethyl-3-Methyloxetane and Tetrahydrofuran[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(2): 172-175.
- [50] KIMURA E, OYUMI Y, KAWASAKI H, et al. Characterization of BAMO/NMMO Copolymers[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19(5): 270-275.
- [51] XU Bao-pei, LIN Y G, CHIEN J C W. Energetic ABA and (AB)_n Thermoplastic Elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 46(9): 1603-1611.
- [52] 苏玲, 张丽华, 邵春霞. 星形聚合物合成方法研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(6): 24-29.
SU Ling, ZHANG Li-hua, SHAO Chun-xia. Research Progress in Synthesis Methods of Star-Shaped Polymers[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(6): 24-29.
- [53] 张明权, 周集义. 星型 PAO 黏合剂在 NEPE 推进剂中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(6): 4-7.
ZHANG Ming-quan, ZHOU Ji-yi. Application of Star Configuration PAO Binders in NEPE Propellant[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(6): 4-7.
- [54] WEN Xiao-mu, ZHANG Guang-pu, CHEN Ke-ke, et al. Enhancing the Performance of an HTPE Binder by Adding a Novel Hyperbranched Multi-Arm Azide Copolyether[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2020, 45(7): 1065-1076.
- [55] 张彬, 张丽华, 仲涛, 等. 四臂聚乙二醇/四氢呋喃星形嵌段共聚醚的实验研究[J]. 现代化工, 2014, 34(12): 73-76.
ZHANG Bin, ZHANG Li-hua, ZHONG Tao, et al. Experimental Study on Synthesis of Four-Arm Polyethylene Glycol/Tetrahydrofuran Star Block Copolyether[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(12): 73-76.
- [56] 柏海见, 陈继明, 齐永新, 等. 四羟基基聚丁二烯的合成及其改性端羟基聚丁二烯液体橡胶的力学性能[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(4): 259-262.
BAI Hai-jian, CHEN Ji-ming, QI Yong-xin, et al. Synthesis of Four Hydroxyl Groups Terminated Star Shaped Polybutadiene and Mechanical Properties of Its Modified Hydroxy Terminated Polybutadiene Liquid Rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2011, 34(4): 259-262.
- [57] ZHANG Guang-pu, ZHANG Tian-fu, LI Jin-qing, et al. Core-Shell Type Multi-Arm Azide Polymers Based on Hyperbranched Copolyether as Potential Energetic Materials in Solid Propellants[J]. Polymer International, 2018, 67(1): 68-77.
- [58] ZHANG Guang-pu, CHEN Gang-feng, LI Jin-qing, et al. High Azide Content Hyperbranched Star Copolymer as Energetic Materials[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(42): 13962-13972.
- [59] 王晓川, 卢先明, 莫洪昌, 等. 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂的合成与固化[J]. 含能材料, 2019, 27(7): 603-608.
WANG Xiao-chuan, LU Xian-ming, MO Hong-chang, et al. Synthesis and Curing of Tri-Functionality NIMMO-THF Copolyether Energetic Binder[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(7): 603-608.
- [60] WANG Xiao-chuan, LI Ping, LU Xian-ming, et al. Synthesis and Curing of Allyl Urethane NIMMO-THF Copolyether with Three Functional Groups as a Potential Energetic Binder[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2020, 17(1): 142-163.

责任编辑: 刘世忠