DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202512003

含能增塑剂合成策略及其应用研究进展

徐若千[1,2],PAL YASH[3],武 杨[2],陈妍慧[1],汪营磊[2],张俊林[2]
(1.西北工业大学,陕西 西安 710072;2.西安近代化学研究所,陕西 西安 710065;
3.School of Aeronautical Science, Hindustan Institute of Technology and Science, Chennai 603103, India)

摘 要:含能增塑剂是增强炸药和推进剂系统的机械性能、加工性和整体性能的基本功能性添加剂,同时将满足对更高能量输出的需求。以核心含能化策略为基准,以叠氮基类、硝基类、硝酸酯基类、硝胺基类和复合基团类含能增塑剂为主体,同时兼顾寡聚物类、离子液体类特殊含能增塑剂,系统综述了不同类别含能增塑剂的合成策略与基本物化、爆轰等应用特性,对相关化合物的性能进行了归纳与比较。指出叠氮化反应与硝化反应是含能增塑剂实现含能化的主要途径,通过特定骨架与含能基团的结合,将赋予含能增塑剂不同的理化与能量性能,为后续含能增塑剂的结构设计、样品制备与配方应用提供了重要参考。附参考文献 130 篇。

关键词:含能增塑剂;硝化甘油;NG;固体推进剂;叠氮化反应;硝化反应
中图分类号:TJ55;V512 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7812(2026)01-0001-21

Progress of Research on the Synthetic Strategy and Applications of Energetic Plasticizers

XU Ruo-qian[1,2], PAL YASH[3], WU Yang[2], CHEN Yan-hui[1], WANG Ying-lei[2], ZHANG Jun-lin[2]
(1.Northwestern Polytechnical University, Xi′an 710072, China; 2.Xi′an Modern Chemistry Research Institute, Xi′an 710065, China;
3.School of Aeronautical Science, Hindustan Institute of Technology and Science, Chennai 603103, India)

Abstract: Energetic plasticizers are fundamental functional additives for enhancing explosive and propellant formulations′ mechanical properties, processability and overall performance to achieve higher energy output. This review focuses on the energetic synthesis strategy, and corresponding energetic plasticizers based on azide, nitro, nitrate, nitroamine and combined energetic groups. Meanwhile, the oligomer-based and ionic liquid based energetic plasticizers are also involved. The synthetic strategies, basic physical, chemical and explosive characteristics of different energetic plasticizers are reviewed. Furthermore, properties of the relevant compounds are summarized and compared. Azidations and nitrations are the main reactions that lay the foundations for energetic plasticizers to achieve energetic properties. Through the combination of specific skeletons and energetic groups, energetic plasticizers will be endowed with different physical, chemical and energetic properties, providing important references for the subsequent structural design, sample preparation and formulation application of energetic plasticizers. With 130 references were attached.

Keywords: energetic plasticizers; nitroglycerin; NG; solid propellant; azidation; nitration

引 言

推进剂及发射药等是武器系统动力的根本来源,增塑剂是固体推进剂等的重要组分,通常具备沸点高、蒸气压低、挥发性小、平衡迁移率小等特点,通过对高分子黏合剂组分的增塑作用,对整体力学性能调节起到关键作用[1-10]。传统增塑剂多为惰性且与硝化纤维素(NC)、硝化甘油(NG)相容的高分子量酯(如癸二酸二辛酯(DOS)、己二酸二辛酯(DOA)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二

收稿日期:2025-12-03; **修回日期**:2026-01-08
基金项目:国家自然科学基金面上项目(No.22475169,No.22575185)
作者简介:徐若千(1983-),女,博士研究生。E-mail:nutar@163.com
通信作者:张俊林(1986-),男,研究员。E-mail:junlin-111@163.com
汪营磊(1983-),男,研究员。E-mail:Wyl-204@163.com
引用本文:徐若千,PAL YASH,武杨,等.含能增塑剂合成策略及其应用研究进展[J].火炸药学报,2026,49(1):1-21.
XU Ruo-qian, PAL YASH, WU Yang, et al. Progress of Research on the Synthetic Strategy and Applications of Energetic Plasticizers[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao),2026,49(1):1-21.

辛酯(DOP)等),作为高沸点液体用于降低 NG 感度并改善机械性能,但因增塑剂不含能导致总体氧平衡和能量水平受限[11-13]。采用含能添加剂(特别是含能增塑剂)是当前改善固体推进剂等含能配方体系能量水平的核心途径之一[14-23](图 1)。

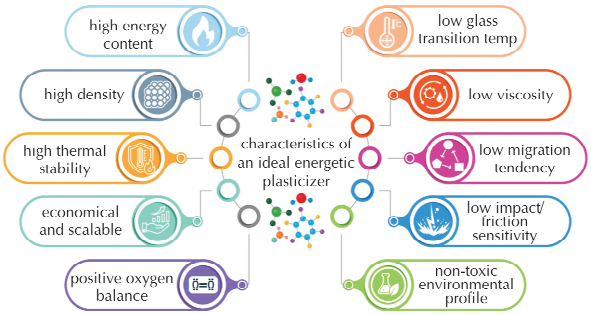


图 1 理想的含能增塑剂应具备特性

Fig. 1 Ideal energetic plasticizers′ characteristics

部分寡聚物型结构因显著降低了挥发与迁移困扰,在含能增塑剂研究中具有较好前景,但较高的分子量往往导致增塑剂黏度更高[24-26]。此外,借助独特的理化特性,部分含能离子液体结构也被作为含能增塑剂使用。从实际应用角度出发,迄今为止含能增塑剂仍主要优选低分子量(单体小分子)结构,从官能团结构的角度,可依据这些含能增塑剂涵盖的叠氮、硝基、硝酸酯、硝胺、复合含能基团等致爆单元[27,28],进而归纳为以下 5 类含能增塑剂结构:

(1)叠氮基类含能增塑剂

叠氮基类含能增塑剂[29-32]基于所含叠氮片段作为核心含能单元,典型如三叠氮三乙酸甘油酯(TAA)、1,1,1,-三叠氮甲基乙烷(TMETA)等。此类结构的优势不仅在于高生成焓、高放气量、低特征信号等属性,更在于能够在较宽温度范围内保持优良的低温力学性能,是高能低感火炸药的重要研究方向。

(2)硝基类(脂肪族与芳香族)含能增塑剂

硝基类含能增塑剂[33-35]基于硝基或偕二硝基等致爆基团作为能量基础,常见如硝基苯酚类、硝基酯类含能结构等。从骨架的角度,硝基类含能增塑剂则又可分为脂肪族硝基化合物与芳香族硝基化合物。这些增塑剂可有效提高体系能量输出,但在实际应用中往往存在感度特性的不足。

(3)硝酸酯基类含能增塑剂

硝酸酯类含能增塑剂[36-38]基于硝酸酯基团提升整体的氧平衡与能量密度水平。典型如三硝酸甘油酯(NG)、二硝酸乙二醇酯(DEGDN)等。此类含能增塑剂不仅能量提升明显,且能够显著改善燃烧速率。但硝酸酯类含能增塑剂的热稳定性偏低、感度偏高。

(4)硝胺基类含能增塑剂

硝胺类含能增塑剂[39,40]基于硝胺基实现能量提升。典型如 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷(DIANP)、1,3-二叠氮基-2-硝基氮杂丙烷(DANP)等,此类含能增塑剂的引入能够显著改善配方的能量密度并调控氧平衡水平,但缺点在于感度往往偏高。

(5)复合基团类含能增塑剂

复合类含能增塑剂[41,42]基于两种以上的含能基团完成含能衍生化。此类含能增塑剂的性能由所蕴含的含能基团的种类和数量所决定,典型如 N-硝基-二乙醇胺二硝酸酯(DINA)等。

当前,端羟基聚丁二烯(HTPB)和聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基固体推进剂配方作为应用最广的黏合剂体系,存在玻璃化转变温度较高、黏度大、加工性能较差的问题[43,44],对高性能含能增塑剂需求迫切。本文以含能增塑剂合成策略为主线,系统归纳了近年来含能增塑剂的研究进展,详细探讨了相关结构设计、分子合成、基础性能与应用特性等,尤其围绕不同含能基团导向[45-48]的增塑剂结构的合成策略、性能优势、应用优缺点等进行了深入分析阐释,并对含能增塑剂在固体推进剂中的应用进行了总结,展望了未来含能增塑剂研究的趋势与重点,以期对未来新型含能增塑剂的设计研发提供参考与借鉴。

1 含能增塑剂结构特征与关键反应类型

含能增塑剂作为一类能够实现增塑功效的低分子量含能化合物,是固体推进剂配方等最重要的功能助剂种类[49-52],其骨架选择及其含能衍生化以尽可能平衡低玻璃化转变温度、低弹性模量、低黏度、低迁移性、低感度、高相容性、高热稳定性与高能量密度水平等要求为目标。从作用机理角度,含能增塑剂进入高聚物体系后,高聚物分子链间的聚集作用被严重削弱(即增塑剂分子插入到聚合物分子链之间屏蔽了聚合物分子链间的作用力)导致聚合物分子链移动性大幅提升而结晶度大幅下降,从而整体的塑性得以改善[53,54]。鉴于此,含能增塑剂的结构通常由极性片段和非极性片段相结合构成,其中,增塑剂极性片段与高聚物的极性片段相互作用带来彼此之间的互溶效果,而增塑剂非极性片段则穿插于高聚物分子链之间,导致高聚物的分子链

间作用力显著降低完成增塑效果。含能增塑剂多以链状结构为主，通常非极性的烷基链得益于其柔性特性能够高效进入高聚物分子链之间实现增塑效能，因而绝大多数的含能增塑剂中包含有链状烷基片段。与传统增塑剂相似，酯类结构和醚类结构广泛应用于含能增塑剂结构设计，这与其所进行塑化的 HTPB、GAP 等黏合剂高聚物[55-60]的结构特征紧密相关，也令酯化、醚化等反应成为含能增塑剂骨架构建策略中的关键反应类型。在含能增塑剂设计合成中，单一或多种含能基团的引进需要基于叠氮化、硝化（包括 C-硝化、O-硝化、N-硝化）等含能衍生化反应[61-65]，或以蕴含含能基团的合成单体片段的偶联[66,67]完成。对分子型含能增塑剂结构，骨架相对简单，致爆基团的引入是其合成的关键；而非分子型低聚物或离子液体，如何构建相应的骨架结构则成为首要考量。以下第二部分和第三部分将针对分子型和非分子型结构，分别以致爆基团引进策略和骨架构建策略为核心，在相关性能总结的基础上，将进一步对其应用研究进行阐述。

2　分子型含能增塑剂合成与应用研究

2.1　以叠氮化反应为核心策略的含能增塑剂合成及应用研究

从热力学角度，叠氮基的引入可使整体能量增加约 355 kJ/mol，在提高体系能量和氮含量的同时不影响碳氢比，使体系燃烧的排气量显著增多且提升了低信号特征水平[68-70]。除生成焓优势明显外，叠氮化的含能增塑剂在降低玻璃化转变温度及提升密度、燃速、相容性、热安定性与化学安定性等方面也表现突出[71]。

叠氮类含能增塑剂多具备适用于先进的推进剂和炸药配方的物理化学和能量特性，密度多介于 0.97 到 1.49 g/cm^3 之间，氮含量则多高于 40%。例如，双（叠氮甲基）庚烷（BAZH）含氮量为 51.49%，N-（1,3-二叠氮丙基-2-氧基）甲基-N-甲基硝酰胺（DIAZ）含氮量为 48.68%。叠氮类含能化合物的正生成焓优势（ΔH_f）也很显著，DIAZ 的正生成焓为 +443.1 kJ/mol，BAZH 的正生成焓为 +691.8 kJ/mol，1,3-重氮基-2-硝基-2-氮杂丙烷（DANP）的正生成焓则达到 +744.8 kJ/mol，远高于其他类型的增塑剂[72,73]。叠氮类含能增塑剂的另一大突出优势在于其极低的玻璃化转变温度（通常低于 −60 ℃），某些甚至低至 −111.6 ℃（如 1,5-重氮基-3-氧戊烷，AZDEGDN），从而显著提高了黏结剂的柔韧性，减少了机械应力下晶粒断裂和脆化的可能性[43]。此外，叠氮类含能增塑剂热分解温度通常超过 240 ℃，如 DIAZ（243 ℃）、BAZH（254 ℃）和 AZDEGDN（252.4 ℃）），显示在复合及双基推进剂中高度的加工条件兼容性。

从合成化学角度，叠氮离子进攻易离去基团可便捷高效用于叠氮化合物合成。叠氮基对卤素及其他易离去基团的进攻是叠氮化反应制备含能增塑剂的常用策略。印度国防先进技术研究所 Banerjee 等[74]以酯化构建多氯代骨架后经叠氮化取代合成了两种结构相似的含能增塑剂结构，即双[2-叠氮-1-（叠氮多甲基）乙基]丙二酸酯（BAEM）和双[2-叠氮-1-（叠氮多甲基）乙基]戊二酸酯（BAEG）（图 2）。两者都通过提供更高的力常数（1 150～1 165 J/g）和火焰温度（3 164～3 243 K）来增强能量性能，而这些归功于高的正生成焓和放热量；机械测试表明，两者在较宽的温度范围内（−20 ℃～55 ℃）具有优异的延展率，并表现出良好的黏结剂相容性；两者在不同温度下表现出较高的热稳定性（>230 ℃），并且对冲击、摩擦和点火刺激均不敏感，玻璃化转变温度分别为 −69 ℃ 和 −68 ℃，有望作为潜在的低易损黏合剂（LOVA），替代推进剂配方中传统非含能增塑剂三乙酸酯等。

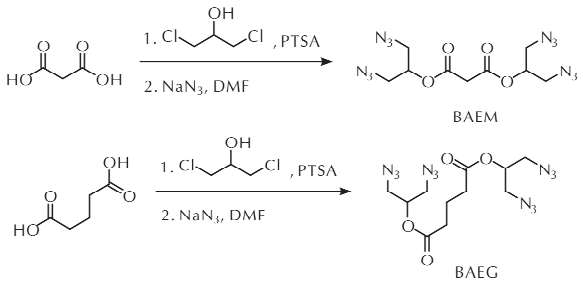


图 2　Banerjee 等以叠氮化反应构建叠氮酯类增塑剂的研究

Fig. 2　Banerjee group's research on construction of azide/ester plasticizers through azide substitutions

塞尔维亚军事技术学院 Nešić 等[75]通过酯化后叠氮基对卤素的进攻完成了 3 种叠氮酯基绿色高能增塑剂（图 3），即二乙二醇二（叠氮乙酸酯）（DEGBAA）、二丙乙二醇二（叠氮乙酸酯）（DPGBAA）和己三醇三（叠氮乙酸酯）（HETTAA）具有良好的热稳定性，其热分解温度分别为 247.7、253.8、243.2 ℃。相关含能增塑剂的性能及与其他含能增塑剂的比较如表 1 所示，3 种叠氮酯增塑剂 DEGBAA、DPGBAA 和 HETTAA 的爆速分别为 4679、4 381、5 266 m/s，比冲分别为 172、163、168 s。老化研究表明各增塑剂年迁移或损失率不到总质量的 1%，可支持超过 10 年的运行存储寿命[76]。相关含能增塑剂的较高稳定性归功于相对较低的挥发性和与黏合剂基质内强烈的分子间相互作用。

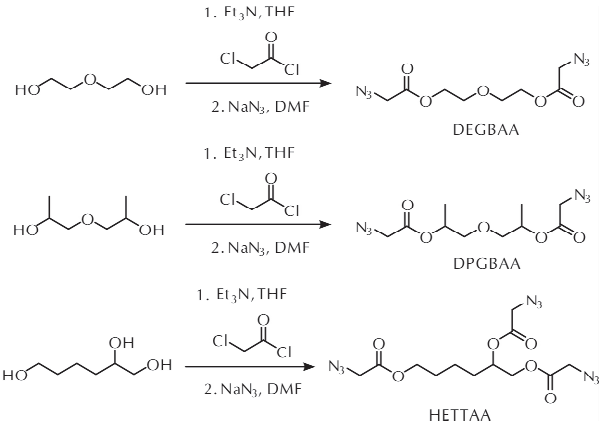


图 3 Nešić等通过酯化和亲核取代合成叠氮酯增塑剂的研究

Fig. 3 Nešić group's research on the synthesis of azide ester plasticizers through esterification and nucleophilic substitution

俄罗斯科学院 Sheremetev 等[72]发展了一种条件简易温和、具有通用性的合成叠氮硝基醚增塑剂的方法(图 4)。该项研究为实现多叠氮基体系的高效引入,针对性设计了叠氮化取代的不同反应条件,通过调整溶剂和反应温度、反应时间等,顺利完成了预期取代反应目标。该项研究采用稳定性和柔韧性强的醚桥骨架[77-79]以实现宽温适应性,由于醚桥结构蕴含分子间和分子内相互作用的孤对电子,降低了增塑剂从结合基质中的迁移性;同时,该叠氮化反应策略也适用于其他种类骨架及支链结构的线性含能增塑剂的合成。所得含能增塑剂的部分性能表 2 所示[72]。

表 1 DEGBAA、DPGBAA 和 HETTAA 等叠氮类含能增塑剂的性能比较

Table 1 Performance comparison of azide based energetic plasticizers such as DEGBAA, DPGBAA, and HETTAA

azide based energetic plasticizers	ρ / (g·cm^{-3})	M / (g·mol^{-1})	OB/%	N/%	T_g/℃	T_d/℃	ΔH_f / (kJ·mol^{-1})	FS	IS
DIAZ	1.31	230.19	+83.39	48.68	−81	243	+443.1	−	72%
NOHP	1.31	230.19	+83.39	48.68	−81	244	+451.4	−	52%
BAZH	1.31	299.26	+93.56	51.49	−72	254	+691.8	−	88%
DDDO	1.36	348.28	+82.68	40.22	−61	257	+351.1	−	12
BAEZ	1.33	200.16	+79.94	55.98	−88	241	+539.2	−	−
AZMP	1.37	187.12	+47.02	49.10	−74	243	+453.5	−	36
DEGBAA	1.03	272.22	−99.92	30.87	−61.60	247.70	−302.91	48 N	5 J
DPGBAA	0.97	300.28	−122.56	27.99	−63.41	253.77	−403.56	60 N	6 J
HETTAA	1.29	383.33	−110.62	32.89	−56.24	243.21	−259.59	80 N	10 J
AZDEGDN	1.14	156.147	−112.8	53.9	−111.6	252.4	912.5	0	64.6 cm
BANFHOB	1.46	692.35	−	6.1	−78.2	252.0	−2132.4	−	5 J
DIANP	1.33	200.16	−38	55.98	−38	246	540.2	26%	20.28 cm
PNAN	1.46	−	−	38.18	−41.55	172	−	12%	56%
DANP	1.43	274.36		65.12	−66.61	150	744.76	20−24 N	<1 J
DATH	1.71	320.18	−	56.50	−31.64	192	757.42	12.7%	19.5 cm
DADNH	−	168.20	−	52.10	−	191	723.7	76%	14.2 cm
ANAP	1.49	131.11	−	53.43	−	269.8	+297.1	120 N	<1 J
BAEM	1.25	352.27	−90.84	47.73	69	−	+581.62	−	>170 cm
BAEG	1.27	380.32	−109.38	44.21	68	−	+550.75	−	>170 cm

注:ρ 为密度;N 为氮含量;M 为分子量;OB 为氧平衡;T_g 为玻璃化转变温度;T_d 为热分解温度;ΔH_f 为生成焓;IS 为撞击感度;FS 为摩擦感度

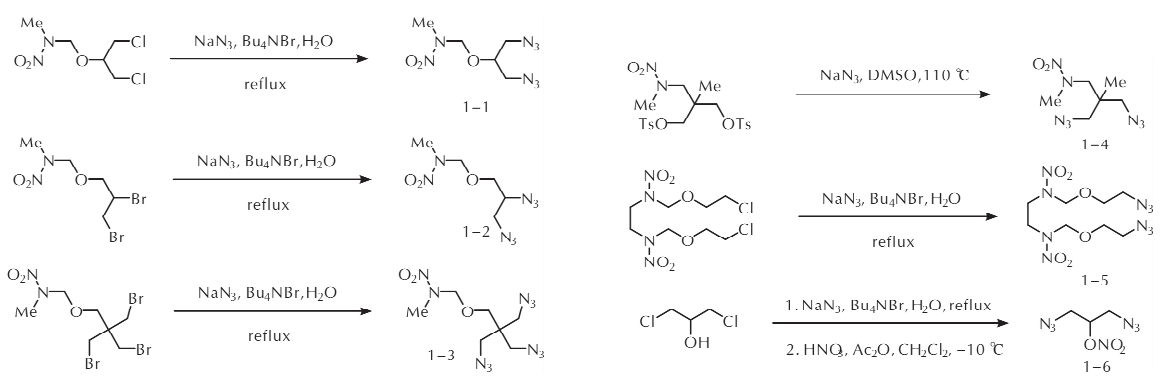


图 4 Sheremetev 等叠氮化反应构建多叠氮含能增塑剂研究

Fig. 4 Sheremetev group's research on construction of multi-azide based energetic plasticizers through azide substitutions

表 2　Sheremetev 等研究所得含能增塑剂性能

Table 2　The properties of energetic plasticizers developed by Sheremetev group

energetic plasticizers	T_g/℃	T_p/℃	$\Delta H_{f(l)}$/(kJ·mol^{-1})	ρ/(g·cm^{-3})
1-1	−81	243	+443.1	1.313
1-2	−81	244	+451.4	1.319
1-3	−72	254	+691.8	1.312
1-4	−61	257	+351.1	1.366
1-5	−88	241	+539.2	1.330
1-6	−74	243	+453.5	1.262
1-7	−94	187	+432.2	1.379
NG	−70	198	−370.3	1.593

注：T_g 为玻璃化转变温度；T_p 为热分解峰温；$\Delta H_{f(l)}$ 为液相生成焓；ρ 为密度。

德国弗劳恩霍夫研究所(ICT)Detlef 等[80]以叠氮化为核心策略，完成了 4 类含能增塑剂(EGBAA，DEGBAA，TMNTA 及 PETKAA)的制备(图 5)，4 类结构均具有较高的化学稳定性与热稳定性，部分关键性能见表 3 所示，其中，EGBAA 从相容性、稳定性和加工性等角度，显示出更广阔的应用前景。

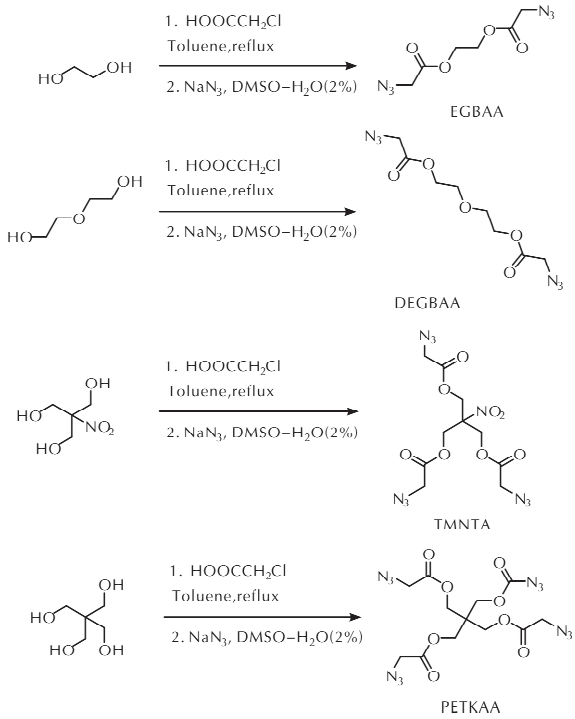


图 5　Detlef 等叠氮化反应构建多叠氮含能增塑剂研究

Fig. 5　Detlef group's research on construction of multi-azide based energetic plasticizers through azide substitutions

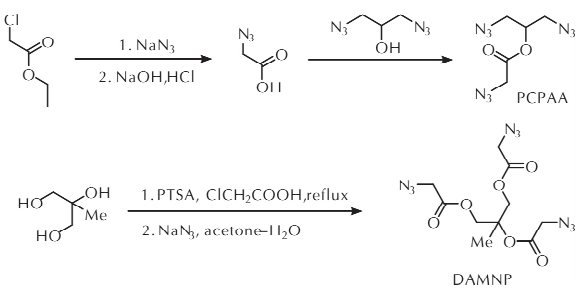
表 3　EGBAA，DEGBAA，TMNTA 及 PETKAA 相关性能

Table 3　The properties of EGBAA, DEGBAA, TMNTA and PETKAA

sample	ρ/(g·cm^{-3})	OB/%	ΔH_c/(kJ·mol^{-1})	ΔH_f/(kJ·mol^{-1})	T_D/℃	T_g/℃	T_{onset}/℃	V/(mPa·s)	IS/Nm	FS/N
EGBAA	1.34	−84.15	3344.3	−167.36	232	−70.8	206.4	23.4	5.5	165
DEGB	1.00	−99.92	4540.5	−328.86	235	−63.3	215.0	29.2	>10	160
TMNTA AA	1.45	−71.95	5435.0	−230.54	214	−34.1	217.2	1288	16	192
PETKAA	1.39	−88.82	7202.0	−215.20	234	−35.4	221.5	2880	60	360

注：ρ 为密度；OB 为氧平衡；ΔH_c 为燃烧热；ΔH_f 为生成焓；T_D 为 5K/min 下爆燃点；T_{onset} 为热分解起始峰温；T_g 为玻璃化转变温度；V 为 20℃下黏度；IS 为撞击感度；FS 为摩擦感度

西安近代化学研究所汪营磊及姬月萍等[81-83]针为系统探索叠氮增塑剂结构、性能与黏合剂的匹配关系，以高氮、低感、低黏度和低玻璃化转变温度为基本出发点，开展了系列化的设计合成研究(图 6)：(1)以氯代乙酸乙酯为原料，经叠氮化与水解形成叠氮乙酸支链，并以酯化方式与 1,3-二叠氮基丙醇链接形成 1,3-二叠氨基-2-叠氮乙酸丙酯(PCPAA)，其密度 1.32 g/cm^3，玻璃化温度低于 −80 ℃、热分解峰温为 240.7 ℃，摩擦感度为 0，撞击感度(H_{50})为 37.2 cm。(2)以 2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇为原料，经酯化搭建骨架后采用叠氮化获得 1,3-二(叠氮乙酰氧基)-2-甲基-2-硝基丙烷(DAMNP)，其密度 1.38 g/cm^3，玻璃化转变温度为 −50.73 ℃，热分解峰温 227.6 ℃，撞击感度(H_{50})为 69.2 cm。(3)以一缩二乙二醇、二缩三乙二醇为原料，经硝化形成硝酸酯片段后再叠氮化取代获得 1,5-二叠氮基-3-氧杂戊烷(AZDEGDN)和 1,8-二叠氮基-3,6-二氧杂辛烷(AZTEGDN)，其中，AZDEGDN 和 AZTEGDN 的生成焓为 912.5 kJ/mol 和 898.1 kJ/mol，热分解峰温为 249.3 ℃ 和 256.1 ℃，摩擦感度均为 0，撞击感度(H_{50})为 64.6 cm 和 151.4 cm。此外，两者玻璃化温度均小于 −100 ℃。



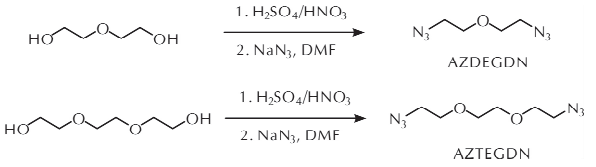


图 6 MCRI 叠氮化反应构建多叠氮含能增塑剂研究

Fig. 6 MCRI's research on construction of multi-azide based energetic plasticizers through azide substitutions

哈拉兹米大学 Habibi 等[84]以丙烯醇钠与 1,3-丙二溴、1,4-丁二溴、1,5-戊二溴及(2-氯乙基)醚等分别进行取代后的溴化产物为原料,以叠氮化完成含能衍生化合成了多个叠氮醚类增塑剂(BDAPs):1,3-双(2,3-二叠氮丙氧基)丙烷(BDAP1)、1,4-双(2,3-二叠氮丙氧基)丁烷(BDAP2)、1,5-双(2,3-二叠氮丙氧基)戊烷(BDAP3)和双(2,3-二叠氮丙氧基)二乙二醇(BDAP4)(图 7)。BDAPs 具备良好的热稳定性、中等的能量水平、较低的摩擦感度和突出的低温性能,BDAP1、BDAP2、BDAP3、BDAP4 玻璃化转变温度分别为 -101.3 ℃、-92.3 ℃、-96.4 ℃和 -86.0 ℃(表 4)。

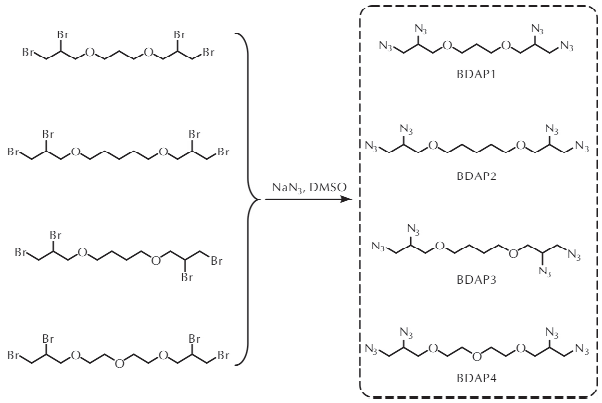


图 7 Habibi 等以叠氮化反应构建叠氮醚类增塑剂的研究

Fig. 7 Habibi group's research on construction of azide/ether plasticizers through azide substitutions

表 4 BDAPs 类增塑剂相关性能

Table 4 The properties of BDAPs based plasticizers

sample	N/%	OB/%	T_{onset}/℃	T_p/℃	T_g/℃	ΔH_f/(kJ·mol^{-1})	ΔH_r/(J·g^{-1})	FS/N
BDAP1	51.83	-118.41	169.8	230.4	-101.3	848.08	1382.4	>360
BDAP2	47.70	-136.22	166.8	232.3	-92.3	834.58	1617.2	>360
BDAP3	49.68	-127.68	169.6	232.1	-96.4	804.19	1616.6	>360
BDAP4	47.44	-117.40	167.6	234.9	-86.0	698.19	1585.6	>360

注:N 为氮含量;OB 为氧平衡;T_{onset}为热分解起始峰温;T_g 为玻璃化转变温度;T_p 为热分解峰温;ΔH_f 为生成焓;ΔH_r^0 为反应焓;FS 为摩擦感度

表 5 提供了 BDAPs 对 GAP 和 GAP 聚亚胺酯[85]黏合剂增塑效果的具体数据,结果显示:当 BDAPs 质量分数为 35% 时,GAP 的玻璃化转变温度降低了 15.7~21.6 ℃;当质量分数为 10% 时,GAP 聚亚胺酯的玻璃化转变温度降低了 8.6~10.0 ℃,且几乎不影响 GAP 聚亚胺酯的热分解性能。

表 5 BDAPs 对黏合剂 GAP 和 GAP 聚亚胺酯的增塑效果

Table 5 The plasticizing effect of BDAPs on the GAP binders and GAP-Polyurethane

composition	T_g/℃	composition	T_g/℃	T_p/℃
GAP	-53.7	GAP-Polyurethane	-33.8	223.8
GAP/35% BDAP1	-75.3	GAP-Polyurethane/10% BDAP1	-43.8	222.0
GAP/35% BDAP2	-69.6	GAP-Polyurethane/10% BDAP2	-43.5	221.6
GAP/35% BDAP3	-74.3	GAP-Polyurethane/10% BDAP3	-42.6	221.3
GAP/35% BDAP4	-69.4	GAP-Polyurethane/10% BDAP4	-42.4	221.5

2.2 以硝化反应为核心策略的含能增塑剂合成及应用研究

通过 O-硝化、C-硝化及 N-硝化反应,将硝基引入相应的分子骨架中,构建出含能化的增塑剂结构,已成为新型含能增塑剂研究的主要途径之一。硝酸酯在增塑剂应用中往往能够显示出显著的优势,O-硝化反应可直接获得硝酸酯片段,因而相关合成与应用研究较另两类更为广泛。C-硝化反应既可以作用于脂肪族分子骨架,也可以作用于芳香族分子骨架,但值得注意的是,脂肪族硝基化合物作为增塑剂,其硝基片段多以偕二硝甲基、氟偕二硝甲基等结构单元出现。硝胺是当前能量性能最为突出的含能结构[86],N-硝化反应所得的含能增塑剂往往具备较为突出的能量水平,在高性能配方体系中具有较大潜力,但需注意硝胺类含能增塑剂普遍为多含能官能团复合的结构,因此,将在 2.3 部分重点论述。

O-硝化反应是构建硝酸酯结构的主要技术途径。作为以 O-硝化反应为核心策略构筑含能增塑剂结构的代表,硝化甘油(NG)是迄今为止应用最为

广泛的含能增塑剂[87-89]，生产工艺成熟，成本低而能量密度和高氧平衡高，具有极其重要的实用价值。然而，由于 NG 在应用中存在感度高、挥发性强、熔点高、易迁移等缺点，发展其替代物一直是含能增塑剂研究的重点。硝酸乙二醇酯(EGDN)、二甘醇硝酸酯(DEGDN)、三甘醇硝酸酯(TEGDN)、三硝酸酯丁三醇(BTTN)、三甲基三硝酸酯(TMETN)、一缩二甘油四硝酸酯(DGTN)等[90-92]均是与 NG 相似的链状硝酸酯类含能增塑剂，这些化合物密度在 1.38 至 1.59 g/cm^3 之间，分子量在 152 至 272 g/mol 之间，氧平衡范围从高负值(如 TEGDN 为 −58%)到略正值(NG 为 +3.5%)，有利于推进剂基质内的有效燃烧和能量释放。从合成角度，相关链状硝酸酯的制备由相应的醇类结构直接硝化所得，工艺简单(图 8a)。硝酸酯类含能增塑剂一般呈现中等的玻璃化转变温度，有利于提高低温力学性能；分解温度多介于 145 ℃(NG)～175 ℃(TGDN)间，在推进剂配方加工和操作条件下具有合适热稳定性。TEGDN 的生成热 ΔH_f 为 −629.9 kJ/mol，BTTN 的生成热 ΔH_f 在 −406 kJ/mol 左右，具有明显的放热特性。相关硝酸酯撞击感度范围很宽，但摩擦感度普遍较高。从功能角度，EGDN、DEGDN 和 TEGDN 与硝化纤维素(NC)的黏合效果比 NG 好，降低了推进剂的感度。BTTN 因其挥发性更低(比 NG 低 6 倍)、热稳定性更高、冰点更低、撞击感度更低，可有效防止推进剂颗粒在低温下开裂而成为 NG 的潜在部分替代品。尽管 TMETN 化学稳定性较高且低挥发较性，却仅在高温下表现出适度的凝胶化特性，其在 NC 中的应用有限，但与叠氮缩水甘油酯聚合物(GAP)黏合剂兼容。相关链状硝酸酯类增塑剂性能见表 6。对于存在异构体结构的硝酸酯，顺反构型本身也对所得化合物作为增塑剂的特性存在显著影响。斯克利普斯研究所 Baran 等[93]发展了一系列基于环丁烷骨架的硝酸酯类结构，其中顺-顺-反式的异构体熔点低于 −40 ℃，具有作为新型含能增塑剂的前景(图 8b)。

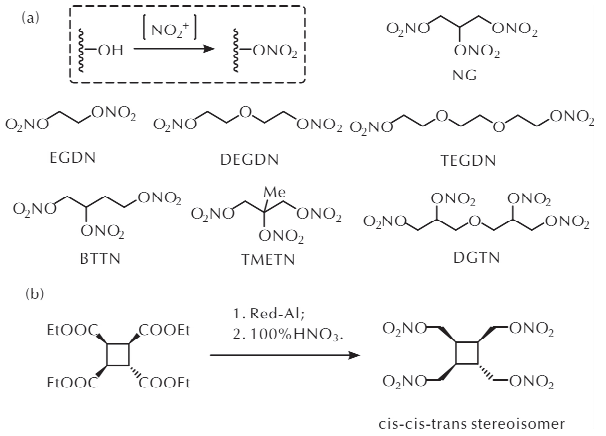


图 8　以 O-硝化构建链状硝酸酯类增塑剂的策略及代表性结构

Fig. 8　Strategy for constructing linear nitrate plasticizers via O-nitration and representative structures

表 6　链状硝酸酯类增塑剂相关性能

Table 6　The properties of linear nitrate plasticizers

plasticizers	ρ/(g·cm^{-3})	OB/%	N/%	ΔH_f/(kJ·mol^{-1})	T_g/℃	T_D/℃	M	FS/N	IS/J
NG	1.59	+3.5	18.5	−370.1	14-16	145-150	277	240-360	0.19-0.2
EGDN	1.48	0	18.42	−244.8	−22	170-175	152	no reaction up to 350 N	0.2-0.25
DEGDN	1.38	−40.8	15.9	−436.8	−10.9	160-165	182	no reaction up to 353 N	0.2
TEGDN	1.39	−58	11.67	−629.9	−19	165-170	226	>353	12.7
BTTN	1.52	−16.6	17.5	−406	−65	156	227	>353	1
TMETN	1.46	−34.5	16-18	−425.2	−62	155	227	>360	1

注：ρ 为密度；OB 为氧平衡；N 为氮含量；ΔH_f 为生成焓；T_g 为玻璃化转变温度；T_D 为热分解峰温；M 为分子量；FS 为摩擦感度；IS 为撞击感度。

以 C-硝化反应可构筑脂肪族或芳香族硝基结构作为增塑剂。脂肪族硝基结构作为含能增塑剂，通常可以提高配方热稳定性，减少增塑剂的迁移和挥发，从而延长配方保质期并改善推进剂性能一致性(增强的燃速调制、热循环下更高的机械韧性、改进的不灵敏度曲线)，在不影响能量输出情况下提高配方可靠性。脂肪族硝基结构作为增塑剂，如聚(2,2-二硝基丙烯酸酯)(PDNPA)、2,2-二硝基乙酸丙酯(DNPAc)、二(2-氟-2,2-二硝基乙基)甲缩醛(FEFO)和二(2,2-二硝基丙基)乙缩醛/甲缩醛(BDNPA/BDNPF)等[94-97]均是传统寡聚合物和小分子增塑剂的代表结构，密度多介于 1.22～1.60 g/cm^3，氮含量介于 13%～20%，氧平衡介于 −57%～−102%，在配方研究中显示出了很强的燃料特性。例如，Tarver 等[98]研究了 TATB/FEFO 配方的激波起爆实验和反应流动模型，结果表明，与基于 HMX 的炸药相比，

液态 FEFO 增塑剂使 TATB 颗粒对激波敏感，同时保持总体不敏感。脂肪族硝基化合物作为增塑剂，玻璃化转变温度范围较广，具有较高的黏合剂配方灵活性，例如 PDNPA 玻璃化转变温度约为 60 ℃（适用于较坚硬的含能黏合剂），而 BDNPA 和 BDNPF 的玻璃化转变温度则在 -65 ℃左右。此外，脂肪族硝基化合物的热稳定性较高，热分解温度普遍超过 180 ℃。芳香族硝基化合物作为增塑剂，其优势在于硝基取代基芳香环有助于提高氮含量和能量水平。与脂肪族硝基化合物作为含能增塑剂相比，芳香族硝基化合物作为增塑剂通常具有更高的热稳定性和机械强度，且多表现出较一致的负氧平衡。芳香族硝基结构[99]作为增塑剂，如 Rowanite 8001 (K10)以及各种苯甲酰端聚(环氧氯丙烷)衍生物，其密度约为 1.1～1.36 g/cm³，氧平衡范围介于 -10%～-53%，氮含量适中(1.5%～8%)，玻璃化转变温度介于 -50 ℃～-64 ℃，分解温度介于 180～340 ℃，显示其作为增塑剂的高效性，可为推进剂中黏合剂组分提供较强的机械和耐热特性[99-100]。相关硝基类增塑剂性能见表 7。从合成角度，由于偕二硝基普遍存在于脂肪族含能增塑剂中，因此偕二硝基化反应成为相关化合物合成的重点。西安近代化学研究所汪营磊等[101]以硝基乙烷为原料，通过缩合、氧化、酯化三步反应，获得了 2,2-偕二硝基丙基三氟丙酸脂(DNPTFP)(图 9)，该研究是应用偕二硝基化反应构建此类含能增塑剂的典型代表，其产物玻璃化转变温度为 -80.5 ℃，热分解峰温 267 ℃，撞击感度(H_{50})为 125.9 cm，摩擦感度为 0。DNPTFP 对 GAP 的黏度显示出较好的调控效果，加之其较好的低温性能与热稳定性，使其作为含能增塑剂具有较高的应用价值。

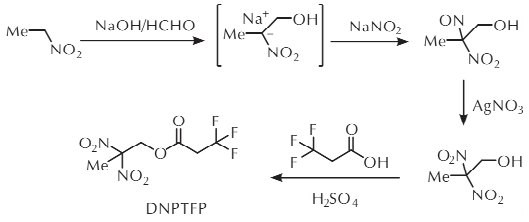


图 9 含偕二硝基的含能增塑剂 DNPTFP 合成策略

Fig. 9 Synthetic strategy of the energetic plasticizer DNPTFP containing 1,3-dinitro groups

表 7 C-硝基类增塑剂相关性能

Table 7 The properties of C-nitro plasticizers

C-nitro plasticizers	ρ/(g·cm^{-3})	OB/%	$w(N)$/%	ΔH_f/(kJ·mol^{-1})	T_g/℃	T_D/℃	M	FS/N	IS/J
PDNPA	1.35	-62.74	13.72	142	-59.7	252.8	204.1	>4%	25
DNPAc	1.32	-93.9	13.46	414.5		254.9	192.2	4%	26.4
FEFO	1.60		20.14	-166	-68	226	278.0	+368.2	17
BDNPA	1.37	-57.6	17.6	6.16	-65.2	182	326.2		3
BDNPF	1.41	-57.6	17.6	5.54	-65.2	182	312.2		3
K10	1.363	-53.0		-402	>-50	~180-220	209		

注：ρ 为密度；OB 为氧平衡；N 为氮含量；ΔH_f 为生成焓；T_g 为玻璃化转变温度；T_D 为热分解峰温；M 为分子量；FS 为摩擦感度；IS 为撞击感度。

硝胺基团具有较高的生成焓(240～390 kJ/mol)，以 N-硝化反应引入硝胺基构建含能增塑剂结合了高能量和低玻璃化转变温度优势，可增强推进剂配方的应用性能和安全特性。印度高能材料研究实验室 Vijayalakshmi 等[102]以 N-硝化和缩合反应为核心策略，建立了 DNDA-57 的合成和放大方法(图 10)，其产物是由 DNDA-5(40% ± 5%)，DNDA-6(44% ± 5%)和 DNDA-7(11% ± 2%)组成的三元混合物，展示了其低温系数(LTC)推进剂应用的潜力。该研究探索了对聚硝酸缩水甘油酯(PGN)黏合剂的有效塑化，使黏度从 5 174 降到 2 215 cps，降低了 57%，从而提高了固体负载能力。

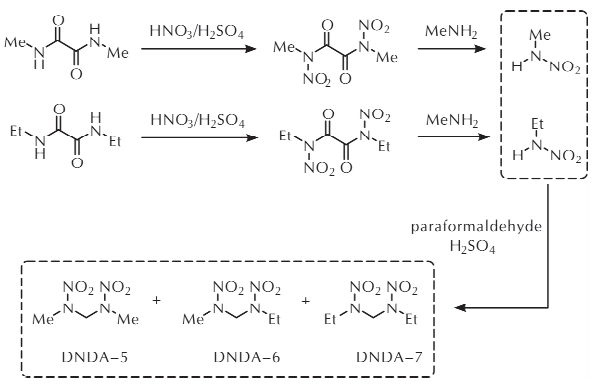


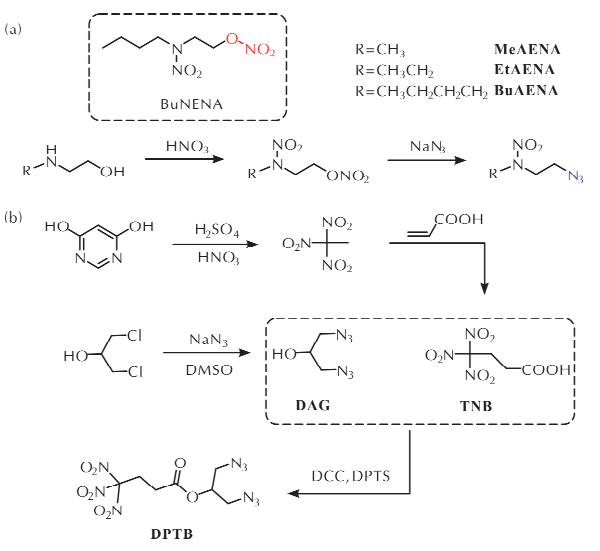
图 10 Vijayalakshmi 等以 N-硝化和缩合反应构建增塑剂的研究

Fig. 10 Vijayalakshmi group's research on synthesis of plasticizers through N-nitrations and condensation reactions

2.3　以多含能化反应为核心策略的含能增塑剂合成及应用研究

C-硝基、O-硝基、N-硝基及叠氮基的组合广泛存在于含能增塑剂体系，尤其是多数硝胺类含能增塑剂结构同时蕴含叠氮基、C-硝基和 O-硝基等含能基团，如甲基-(2-叠氮乙基)硝胺(MeAEAN)、乙基-(2-叠氮乙基)硝胺(EtAEAN)、丁基-(2-叠氮乙基)硝胺(BuAEAN)、丙基-硝基-乙基硝胺(PrNENA)、戊基-2-硝基乙基硝胺(PentylNENA)、N-丁基硝氧乙基硝胺(BuNENA)及 N-硝基二乙醇胺二硝酸酯(DINA)等[103-104]。多含能基团硝胺类含能增塑剂多呈现负氧平衡，有利于推进剂能量输出的富燃料剖面。MeAEAN 的氧平衡值为 −82.8%，EtAEAN 和 BuAEAN 的氧平衡值分别为 −105.7% 和 −141.2%，玻璃化转变温度低，确保了推进剂在极端条件下的灵活性。MeAEAN 和 EtAEAN 的玻璃化转变温度分别为 −84.5 ℃ 和 −87.5 ℃，能够在恶劣低温环境下保持操作灵活性。多数硝胺类含能增塑剂具有较好的热稳定性，同时与其结构单元关系密切，MeAEAN 的分解温度为 180 ℃，而 PrNENA 和 PentylNENA 的分解温度达到 210 ℃。从生成焓角度，含叠氮组分的硝胺类含能增塑剂显示出明显的正值，如 EtAEAN 和 BuAEAN 的生成焓分别为 +204.8 kJ/mol 和 +150.5 kJ/mol，有利于提高推进剂配方能量水平。BuNENA 和 DINA 因其塑化效率、低玻璃化转变温度和较低的感度在火炮发射药中应用广泛(两者均在钝感、低脆性(LOVA)双基火箭推进剂和三基火炮发射药中应用广泛，同时 DINA 已大规模生产用于无闪光火炮推进剂)。Maraden 等[105]通过封闭弹 SV-2 测量，研究了改性铸型双基推进剂中的 BuNENA-DNDA57 体系。他们的无 RDX 配方的燃速为 8.8～18.6 mm/s (10～23 MPa)，活化能为 175.9 kJ/mol。

从合成角度，多含能官能团类型的增塑剂制备依托于叠氮化、硝化等含能化反应的结合。BuNENA 作为 N-烷基硝氧乙基硝胺类增塑剂的典型代表[106,107]，其蕴含的硝胺和硝酸酯基赋予该分子较好的能量特性、热稳定性和较低的感度，由于分子结构中包含长链正丁基取代基，使其具备良好的分子柔顺性和较低的玻璃化转变温度。西安近代化学研究所姬月萍等[108]研究了将硝酸酯基替换为叠氮基制备叠氮乙基硝胺类增塑剂的可行性，经过进一步衍生化获得了 MeAEAN、EtAEAN 和 BuAEAN 等化合物(图 11a)，密度分别为 1.34、1.32 和 1.21 g/cm^3，热分解温度依次为 180、178 和 167 ℃，摩擦感度均为 0，撞击感度 H_{50}＞320 cm，表明此类增塑剂具备优良的热稳定性和低感度特性，适合作为钝感增塑剂应用。此外，姬月萍等[109]改进了 4,4,4-三硝基丁酸-2-叠氮基-1-叠氮甲基乙酯(DPTB)的合成方法，以 2,4-二羟基嘧啶和 1,3-二氯-2-丙醇为原料，通过硝化-水解和加成反应制得 4,4,4-三硝基丁酸(TNB)；以 1,3-二氯-2-丙醇为原料，经叠氮化反应合成 1,3-二叠氮基-2-丙醇(DAG)。最终，通过酯化反应将 TNB 和 DAG 转化为 DPTB(图 11b)。DPTB 是一种具有良好增塑性能的含能增塑剂，其分子中的酯基团不仅有效增加了增塑性能，还因多个次甲基的位阻作用，减少了含能基团之间的相互诱导和分子摩擦，从而提高了整体的安全性，使其在增塑剂应用中具有较高的潜力。1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷(DIANP)具备良好的增塑性能，展现出高能量、高燃速、低燃烧温度、产气量大且燃气相对分子质量小等特性，是极具应用潜力的新型含能增塑剂。DIANP 的制备过程主要以二乙醇胺为起始原料，通过硝酸和乙酸酐的硝化反应生成中间体 1,5-二硝酸酯基-3-硝基氮杂戊烷(DINA)，随后 DINA 在有机溶剂中与叠氮化钠反应，最终得到 DIANP。姬月萍等[110,111]对这一工艺进行了优化，并探讨了 DIANP 合成的反应动力学，为工业化生产中的安全操作提供了指导。姬月萍等以 DINA 为初始原料，通过控制反应条件实现选择性叠氮化，经过萃取、分离及纯化等步骤，成功合成了直链结构的叠氮硝酸酯类增塑剂 3-硝基-5-叠氮基-3-氮杂戊醇硝酸酯(PNAN)。PNAN 分子中含有硝胺基(—NNO_2)、叠氮基(—N_3)及硝酸酯基(—ONO_2)等多种含能基团。研究对该化合物的热稳定性及感度进行了评估，其密度为 1.46 g/cm^3，热分解温度为 172 ℃，玻璃化转变温度为 −41 ℃，摩擦感度为 12%(3.92 MPa，90°)，撞击感度为 56%(5 kg，25 cm)，显示出较好的热稳定性和适中的感度特性(图 11c)。



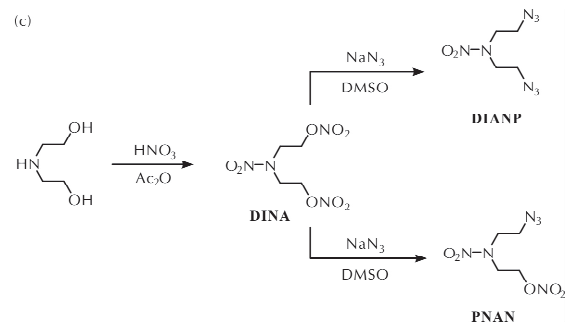


图 11 姬月萍等制备多含能官能团类增塑剂的研究

Fig. 11 Ji group's research on the preparation of multi-functional group plasticizers

在双基推进剂中，用 1，3-二叠氮基-2-硝基氮杂丙烷(DANP)替代硝化甘油可提升推进剂配方的能量输出高达 17%，而不会导致火焰温度上升。DANP 的常规合成方法主要通过硝化乌洛托品制备 RDX 时的副产物 1，3-二乙酰基-2-硝基氮杂丙烷(DACNP)，再经氯化、叠氮化反应制备(图 12a)。

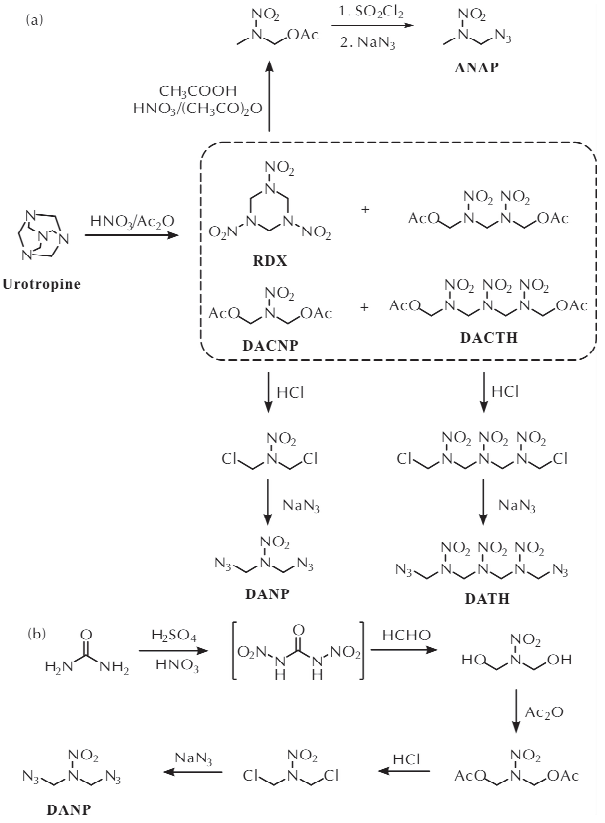


图 12 姬月萍等制备多含能官能团类增塑剂的研究

Fig. 12 Ji group's research on the preparation of multi-functional group plasticizers

由于乌洛托品硝化过程中 DACNP 产率极低，这一方法无法实现 DANP 的经济批量化生产，从而限制了其实际应用。为解决上述问题，Il′yasov 等[112]提出了更具可行性的 DANP 合成方法：该方法以尿素为起始原料，通过硝化反应制备二硝基脲，再与甲醛反应生成 1，3-二羟基-2-氮杂丙烷，最终通过氯化和叠氮化步骤合成目标产物 DANP(图 12b)。该工艺原料廉价、反应可控、工艺可调，经过优化 DANP 的总收率可达 20%，为其批量化生产提供了可行的路径。1，7-二叠氮基-2，4，6-三硝基-2，4，6-三氮杂庚烷(DATH)能够有效提升推进剂的燃速并降低压强指数。国内的相关研究[113,114]对 DATH 的热分解特性及其在双基推进剂中的燃烧表现进行了初步探讨，结果表明 DATH 具有较高的氮含量、低分子量的燃气产物、优异的热稳定性和化学稳定性，同时撞击感度和摩擦感度符合应用要求。西安近代化学研究所张志忠等[115]以乌洛托品为原料，经过硝化反应得到 1，7-乙酰基-2，4，6-三硝基-2，4，6-三氮杂庚烷(DACTH)，再经氯化和叠氮化处理合成了 DATH(图 12a)，其密度为 1.71 g/cm³，热分解温度为 192 ℃，摩擦感度为 12%(25 kg/cm³，66°)，撞击感度为 95%(12 kg，25 cm)。

2.4 以缩合、取代等非含能化反应为核心策略的含能增塑剂合成及应用研究

慕尼黑大学 Klapötke 等[116]以多个酰氯与 2，2-二(叠氮甲基)丙烷-1，3-二醇的酯化构建了含偕二(叠氮甲基)基团的酯类化合物(图 13)：2，2-二(叠氮甲基)丙烷-1，3-二乙酸酯(BAMP1)、2，2-二(叠氮甲基)丙烷-1，3-二丙酸酯(BAMP2)和 2，2-二(叠氮甲基)丙烷-1，3-二丁酸酯(BAMP3)。

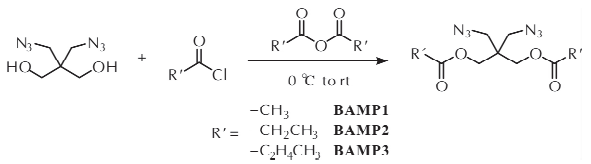


图 13 Klapötke 等以酯化构建含叠氮类增塑剂的研究

Fig. 13 Klapötke group's research on the construction of azide-containing plasticizers by esterification

化合物具有较高的热分解峰温(～230 ℃)，较低的玻璃化转变温度且烷基链长度的增加有助于降低玻璃化温度(－80 ℃、－86 ℃和－95 ℃)。与二叠氮乙酸一缩乙二醇酯(DEGBAA)对比，BAMP1、BAMP2 和 BAMP3(统称为 BAMPs)不仅具有与 DEGBAA 相似的氮含量和热分解温度，还表现出更高的密度以及远低于 DEGBAA 的玻璃化转变温度(－63 ℃)。此外，在爆压、爆速等能量性能指标以及摩擦和撞击感度等安全性能方面，BAMPs 也优于 DEGBAA(表 8)。将 BAMPs 与 GAP 及 PolyNIMMO 按不同比例混合发现，25%、35% 和 50% 的 ProBAMP 可将 GAP 的玻璃化转变温度从－49 ℃分别降至－60、－64 和－71 ℃，并将 PolyNIMMO 的玻璃化转

变温度从 −32 ℃分别降至 −53、−55 和 −69 ℃。这些结果表明 BAMPs 与 GAP 和 PolyNIMMO 具有良好的相容性及增塑效果。Klapötke 等[117]还以二氨基呋咱氧化后取代，制备了一系列基于硝基呋咱的含能增塑剂结构(图 14)，在氧平衡方面 3-乙氧基-4-硝基-呋咱(NFOEt)为 −65.4%，3-丁氧基-4-硝基-呋咱(NFOBu)为 −106.9%，3-(2-(2-(-2-叠氮乙氧基)乙氧)-4-硝基-呋咱($NFPEG_3N_3$)为 −88.8%，表明高可燃性成分比例的提升在一定程度上有利于能量输出，同时相关化合物氮含量差异很大，从 3-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基-4-硝基-呋咱($NFPEG_2Me$)的 18.2%到 $NFPEG_3N_3$ 的 29.2%(高氮含量有利于通过氮气的生成和燃烧过程中大量的热量释放)。

此外，芳香族硝基化合物作为增塑剂：(1)其玻璃化转变温度通常较低，如 $NFPEG_2Me$ 为 −69 ℃，$NFPEG_3N_3$ 为 −72 ℃，有较好的低温柔韧性和机械弹性；(2)其热分解温度较高(如 $NFPEG_2Me$ 的 156 ℃到 NFOEt 的 233 ℃)，显示出适于推进剂加工的高热稳定性。NFOEt、NFOBu 和 $NFPEG_3N_3$ 等芳香族硝基化合物的摩擦感度超过 360 N，冲击感度大于 40 J，较硝酸酯类结构展现出更高的安全特性(表 9)。

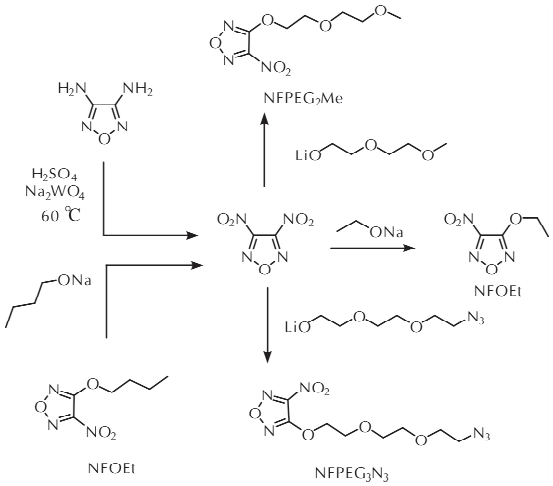


图 14　Klapötke 等硝基呋咱类含能增塑剂的研究

Fig. 14　Klapötke group's research on nitrofurazan based energetic plasticizers

表 8　增塑剂 BAMP1、BAMP2 和 BAMP3 的性能比较

Table 8　Performance comparison of plasticizers BAMP1, BAMP2 and BAMP3

plasticizer	N/%	OB/%	ρ/(g·cm^{-3})	T_p/℃	T_g/℃	P_{CJ}/GPa	v_{Det}/(m·s^{-1})	I_s/s	IS/J	FS/N
BDAP1	31.10	−124	1.21	230	−80	7.9	5420	175	>40	>360
BDAP2	28.17	−145	1.16	227	−86	7.2	5292	171	>40	>360
BDAP3	25.75	−162	1.09	226	−95	6.2	5048	167	>40	>360
DEGBAA	32.80	−112	1.00	215	−63	4.6	4363	169	>10	160

注：N 为氮含量；OB 为氧平衡；ρ 为密度；T_p 为热分解峰温；T_g 为玻璃化转变温度；P_{CJ} 为爆压；v_{Det} 为爆速；I_s 为比冲；FS 为摩擦感度

表 9　增塑剂 NFOEt、NFOBu、$NFPEG_2Me$ 和 $NFPEG_3N_3$ 的性能比较

Table 9　Performance comparison of plasticizers NFOEt, NFOBu, $NFPEG_2Me$ and $NFPEG_3N_3$

plasticizer	N/%	OB/%	ρ/(g·cm^{-3})	T_p/℃	T_g/℃	ΔH_f/(kJ·mol^{-1})	M	IS/J	FS/N
NFOEt	26.4	−65.4	1.33	233		−13.8	159.1	>40	>360
NFOBu	22.5	−106.9	1.21	191		−72.7	187.2	>40	>360
$NFPEG_2Me$	18.2	−92.6	1.30	156	−69	−339.5	233.2	>40	>360
$NFPEG_3N_3$	29.2	−88.8	1.34	179	−72	−41.7	288.2	>40	>360

注：ρ 为密度；OB 为氧平衡；N 为氮含量；ΔH_f 为生成焓；T_g 为玻璃化转变温度；T_p 为热分解峰温；M 为分子量；FS 为摩擦感度；IS 为撞击感度。

此外，缩醛类结构用于构建含能黏合剂能够将含羟基的含能化单体快速链接，曾在一系列链式多硝基类含能增塑剂制备中应用[118-120](图 15)。

2.5　小　结

叠氮化、硝化等含能衍生化反应可以向含能增塑剂引入致爆单元，多含能化反应为致爆基团的复合提供了有效途径，而缩合、取代等反应则为含能增塑剂构建提供了更多的选择。较之单一的致爆基团，多致爆基团的含能增塑剂往往带来更高的密度、氧平衡和能量水平，继而赋予配方更大的比冲和优异的燃烧特性；此外，利用不同致爆基团、调整致爆基团数量等也为玻璃化转变温度、黏度等特性调节奠定了基础，为与黏合剂的匹配提供了多样化选择，成为当前含能增塑剂研究的重点。

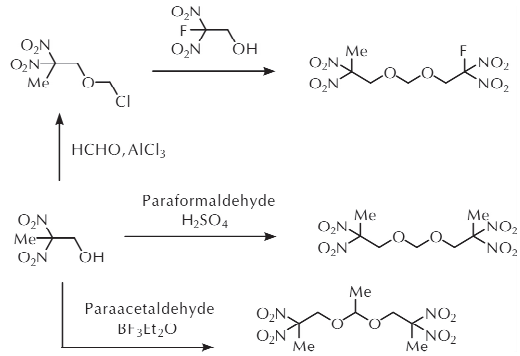


图 15 缩醛类结构用于构建含能黏合剂研究

Fig. 15 Acetal structures are used in the research of constructing energetic plasticizers

3 非分子型含能增塑剂合成与应用研究

3.1 以聚合反应为核心策略的含能增塑剂合成及应用研究

聚合反应可构建较低分子量的寡聚物骨架。寡聚物类含能增塑剂分子量多介于 500 至 2 800 g/mol（表 10），挥发性和迁移率低，能够有效解决含能增塑剂渗出问题，同时与含能黏合剂（尤其是叠氮基聚合物，如 GAP（叠氮基聚合物）、BAMO（3，3-双叠氮多甲基氧乙烷），以及相关的热塑性弹性体）相容性良好，相较于传统含能增塑剂长期储存特性更优[121]。寡聚物类含能增塑剂是推进剂和炸药配方的重要补充。西安近代化学研究所莫洪昌等[122]以阳离子开环聚合后使用硝酸/乙酸酐进行末端羟基硝化合成了聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷（NTPNMMO）（图 16），其玻璃化转变温度约 −45 ℃，热分解峰温约 213 ℃，生成焓 −335 kJ/mol，具有良好的能量特性。其负生成焓表明其能量释放特性受控，适用于钝感弹药的应用。

伊朗马利克阿斯塔科技大学 Bayat 等[123]通过含能化的环氧丙烷开环聚合及 O-硝化形成了链状含能寡合物四硝基多聚缩水甘油硝酸酯（TNPGN）（图 17）。该含能寡聚物的玻璃化转变温度 −56.5 ℃，热分解温度 251 ℃，具有良好的应用潜力。

表 10 基于寡聚物的高能增塑剂的物理化学和能量特性

Table 10 Physicochemical andenergetic properties of oligomer-based energetic plasticizers

Oligomer-based energetic plasticizers	ρ/(g·cm^{-3})	M	OB/%	$w(N)$/%	T_g/℃	T_p/℃	ΔH_f/(kJ·mol^{-1})
NTPNMMO	1.26	531	−25	−	−35	213	−335
PAMNMO-ET	−	639	−	−	−68	222-266	−
PolyNIMMO	1.26	147	−25	9.5	−114	184-187	−335
PolyGLYN	1.39	119	−35	11.8	−61	170	−285
TNPGN	1.3-1.4	1792	−57	3.13%	−57	251	−
NPB	1.08	2807	−303.84	1.64	−87.2	205	89.54 (Activation Energy)

注：ρ 为密度；OB 为氧平衡；$w(N)$ 为氮含量；ΔH_f 为生成焓；T_g 为玻璃化转变温度；T_p 为热分解峰温；M 为分子量

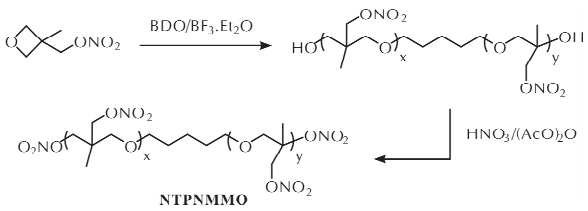


图 16 莫洪昌等线性硝酸酯类寡聚物含能增塑剂的研究

Fig. 16 Mo group's research on linear nitrate ester oligomers as energetic plasticizers

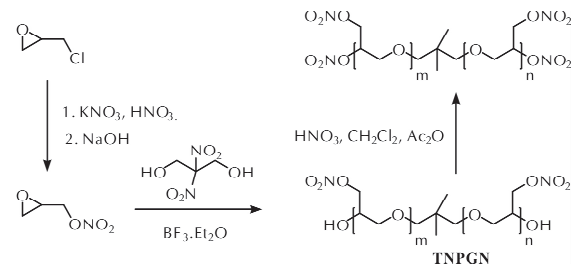


图 17 Bayat 等线性硝酸酯类寡聚物含能增塑剂的研究

Fig. 17 Mo group's research on linear nitrate ester oligomers as energetic plasticizers

从合成角度，寡聚物类含能增塑剂的合成策略与其他含能聚合物的合成方法相近，通常根据结构特点以 3-叠氮甲基-3-硝酸盐甲基氧乙烷（PAMNMO-ET）[6]是具有叠氮基和硝酸盐基的双官能团寡聚物，分子量为 639 g/mol，玻璃化转变温度为 −68 ℃，具有低温性能。其在 222 ℃ 和 266 ℃ 表现出两个不同的热分解温度，分别对应硝酸盐和叠氮官能团的顺序分解，提供了可控的能量释放谱。这种寡聚物通过其较高的分子量解决了增塑剂迁移的关键挑战，同时通过其氮基功能为推进剂配方贡献了可观的氮含量。聚 GLYN[125]出现于 20 世纪 90 年代，具有高密度脉冲、良好的氧平衡和增加的燃烧速率。然而，由于稳定性差，其实际受限。由于聚氨酯键的活化能低，异氰酸酯易固化并导致快速降解和气体生成，需末端修饰方法改进。聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环（NIMMO）[126]热稳定性和化学稳定性优异，能量输出水平、机械性能较好，且与其他含能黏合剂具有良好相容性。

与聚 GLYN 相比，聚 NIMMO 的低灵敏度和不易降解性可作为高能黏合剂/增塑剂，成为现代推进剂配方中最有希望的候选者之一。硝基聚丁二烯(NPB)[6]增塑剂由聚丁二烯部分硝化合成，可用于与 HTPB/NHTPB 结合剂的配伍。与惰性己二酸二辛酯(DOA)相比，NPB 表现出更慢的迁移、更低的扩散速率和更高的稳定性，降低了钝感弹药的致敏风险。HTPB/NPB 黏结剂还具有更高的密度、能量、硬度和强度，具有良好的延伸率。这些优点使 NPB 成为高聚物黏结炸药(PBX 炸药，如 PBXN-109、PBXN-110、PBXN-111)和高级复合推进剂所需增塑剂。

3.2　以成盐反应为核心策略的含能增塑剂合成及应用研究

离子型含能化合物是含能材料研究的重点领域之一，以成盐反应为核心，可以有效构建高能型离子液体(EIL)[124-125]。离子液体具备独特的理化性能和能量特性，在固体推进剂和炸药配方中作为增塑剂具有独特优势。从合成角度，离子液体型含能增塑剂通常由富氮杂环阳离子(如二氮唑、三氮唑或四氮唑)与含能阴离子(如硝酸、二硝酰胺或叠氮阴离子)结合而成，属于简单的成盐反应，但获取的产物蒸气压高、液体温度范围宽、热稳定性和机械感到优异。

表 11　离子液体含能增塑剂的物理化学和能量性质

Table 11　Physicochemical and energetic properties of ionic liquid based energetic plasticizers

Ionicliquid based energetic plasticizers	ρ / (g·cm^{-3})	M	OB/%	$w(N)$/%	T_g/℃	T_p/℃	ΔH_f/ (kJ·mol^{-1})	FS/N	IS/J
MeO-TFSI	1.52	422.32	−64.4	13.27	−63.6	348.2	−500 to −600	>360	>40
MeO-NO_3	1.55	204.19	−109.7	27.44	−63.95	338.0	−180 to −250	>360	>40
EtAc-TFSI	1.29	450.33	−63.9	12.44	−64.16	178.3	−500 to −600	>360	>40
EtAc-NO_3	1.36	232.20	−103.4	24.13	−64.99	161.1	−180 to −250	>360	>40
AMTN	1.44	161	−64.5	43.5	−60	249.1	−187.36	>360	>15
C1CN N	1.59	170.13	−68.8	45.15	95.4	210.3	−141	>360	>30
C2CN N	1.53	184.17	−87.9	41.99	59.4	221	−116	>360	>50
NOEt-Im-NO_3	1.53	230	−76.5	24.35	−51	165	−258.08	−	−
HOEt-Im-DNTA	1.53	285.24	−92.5	34.33	−	263	−15.84	−	−
NOEt-Im-DNTA	1.59	314	−71.3	35.71	−21	169	43.88		

注：ρ 为密度；OB 为氧平衡；$w(N)$为氮含量；ΔH_f 为生成焓；T_g 为玻璃化转变温度；T_p 为热分解峰温；M 为分子量；FS 为摩擦感度；IS 为撞击感度。

刘等[126,127]全面研究了端羟基聚丁二烯(HTPB)固体推进剂配方中的四种新型三唑基离子液体高能增塑剂(IL-EPs)：1-甲基-4-甲氧基乙基-1,2,4-三唑二(三氟甲基磺酰基)亚胺(MeO-TFSI)、1-甲基-4-甲氧基乙基-1,2,4-三唑硝酸(MeO-NO_3)、1-甲基-4-乙酸乙酯-1,2,4-三唑二(三氟甲基磺酰基)亚胺(EtAc-TFSI)和 1-甲基-4-乙酸乙酯-1,2,4-三唑硝酸(EtAc-NO_3)。当同样以 3% 在 HTPB/TDI 固化体系中添加时，与传统己二酸二辛酯(DOA)增塑剂相比，这些离子液体型含能增塑剂表现出优越的机械性能。醚化的离子液体含能增塑剂断裂伸长性能优异，MeO-TFSI 达到 522.9%(比 DOA 的 220.5% 提高了 137%)，MeO-NO_3 达到 484.4%。相反，酯化的离子液体含能增塑剂(EtAc-TFSI、EtAc-NO_3)抗拉强度提高了 1.113 MPa(较 DOA 的 0.619 MPa 提高了 80%)，达到 0.943 MPa。4-氨基-1-甲基-1,2,4-硝酸三唑(AMTN)作为室温离子液体含能增塑剂，结合了富氮三唑阳离子和硝酸阴离子，在 100 ℃ 以下为液态，在 180～260 ℃ 之间表现为单阶段热分解，250 ℃ 时质量残留约 18%。AMTN 的高热稳定性(Td_5% ≈ 240 ℃)，低玻璃化转变温度(≈ −54 ℃)和特定的热分解动力学使其成为固体推进剂配方所需的含能增塑剂。4-氨基-1-(氰乙基)-1,2,4-硝酸三唑(C1CN N)和 4-氨基-1-(氰乙基)-1,2,4-硝酸三唑(C_2CN N)作为含能离子液体密度分别为 1.59 g/cm^3 和 1.53 g/cm^3，热分解始于～210 ℃ 和～221 ℃，机械感度低(撞击感度 30 Nm 和 50 Nm；摩擦感度＞360 N)。腈基引进提高了氮含量(45.15% 和 41.99%)和生成焓(+141 kJ/mol 和 +116 kJ/mol)，在 70 bar 冷冻平衡推进剂计算下，产生了高质量比能(3.42 kJ/g 和 3.20 kJ/g)和比冲(1997 N·s/kg 和 1912 N·s/kg)。当硝酸铵中加入(5%～15%)作为相稳定剂时，两种盐在 60 ℃ 以下都不能抑制多晶转变，表明对 AN 的相行为影响有限。然而，它们的高能量密度和良好感度使其成为固体推进剂优选的含能增塑剂。此外，良好的能量性能与可调的热物理性能相结合，使得基于二氮唑的离子液体 1-甲基-3-(2-硝基氧乙基)咪唑硝酸(NOEt-Im-NO_3)、1-(2-羟

乙基)-3-甲基咪唑 3,5-二硝基-1,2,4-三氮酸盐(HOEt-Im-DNTA)和 1-甲基-3-(2-硝基氧乙基)咪唑-3,5-二硝基-1,2,4-三氮酸盐(NOEt-Im-DNTA)有望成为优秀的含能增塑剂结构。NOEt-Im-NO_3 室温为液体(T_g = −51 ℃),热分解温度 165 ℃,密度 1.53 g/cm³,计算爆速 7.53 km/s,爆压 22.7 GPa,为 HTPB 的塑化提供了较低黏度和较宽的液体范围[128-130]。HOEt-Im-DNTA 熔点为 94℃,热分解温度为 263 ℃,密度为 1.53 g/cm³,计算爆速 6.51 km/s, 爆压 17.0 GPa,适用于熔融工艺。NOEt-Im-DNTA 结合了硝基氧和三氮唑的能量特性,玻璃化转变温度为 − 21℃,热分解温度为 169 ℃,密度为 1.59 g/cm³,计算爆速 7.06 km/s,爆压 20.5 GPa,在保持可加工性的同时最大限度地提高了能量密度。

3.3 小 结

聚合反应和成盐反应是构建非分子型含能增塑剂的关键策略,为低聚物和离子液体类含能增塑剂的构建奠定了基础。含能增塑剂的分子量越大,与黏合剂体系的作用越有利,从黏合剂体系的迁移和渗出将被显著抑制,因此低聚物结构成为解决配方长期贮存时含能增塑剂挥发和迁移问题的重要思路。同时,由于含能离子液体的高稳定性、高密度、低蒸气压和低毒性,在新型含能增塑剂研发中展现了巨大潜力。

4 结论与展望

含能增塑剂作为液态化合物,基于与黏合剂组分的互溶,渗透至高分子链之间降低链间作用力,增加了聚合物的柔顺性,降低了相应的玻璃化温度,提高了拉伸过程中的延伸率,改善了混合药浆的黏度,同时有利于提高药浆中的固体填料的含量。随着高性能武器平台(如机载、舰载系统)的不断发展,以及作战环境日益复杂,对武器动力推进系统的能量输出、感度控制及环境适应性的要求愈加严格,固体推进剂等研究也逐渐向高能、低感、宽环境适应性等不断演进。以结构设计与合成为基础,筛选开发具有低玻璃化转变温度、高能量输出、安全性好、低黏度特性的含能增塑剂,已成为提升配方能量、改善低温力学性能及加工工艺的关键。同时,含能增塑剂不仅应与传统增塑剂一样具有较高沸点和较低蒸气压,更应具备以下特性:(1)一定的正氧平衡,较高的能量密度,为提升推进剂等的能量水平奠定基础;(2)良好的相容性,以确保与其他组分不发生反应;(3)低玻璃化转变温度和迁移能力,以保证力学特性和应用安全性;(4)一定的热稳定性和较好的感度特性,使其可承受相关的极端使用环境;(5)低毒性与可批量化制备等。

当前,含能增塑剂多优选低分子量结构(即单体小分子型结构),以使其易于集成到聚合物基质中并均匀分布。含能基团的引入使得整体在能量水平方面优势明显,同时也往往带来了感度等方面的问题。部分寡聚物及离子液体因低挥发与迁移特性,也可作为含能增塑剂结构。基于叠氮基和硝酸酯基的含能增塑剂结构最为丰富,显示了良好的增塑性能;基于硝基和硝胺基的含能增塑剂则往往具有更优的稳定性和能量水平。将不同种类含能基团进行复合,形成的多含能基团类增塑剂则可在各含能基团优势基础上进行重组。从合成策略角度,叠氮化、硝化等含能化反应与缩合、取代等非含能化反应相结合,为含能增塑剂的合成提供了不同的构建策略。近年来,伴随人工智能和计算机辅助设计的兴起,含能材料基因组学、高通量结构设计等取得了巨大进展,为与黏合剂体系的匹配提供了多样化的选择。3D 打印等增材制造技术的不断普及则为定制化、批量化的配方制造奠定了坚实基础。未来,围绕增塑性、安全性和高能量密度水平为导向,以高效、经济、绿色的合成反应为策略,构建新一代高性能含能增塑剂,将日益成为新型高能推进剂与高能炸药配方发展的重心。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献:

[1] 王泽山, 庞爱民, 何金选, 等. 含能化合物在固体推进剂中的应用与发展[J]. 固体火箭技术, 2025, 48(1): 1-8.
WANG Ze-shan, PANG Ai-min, HE Jin-xuan, et al. Application and development of energetic compounds in solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2025, 48(1): 1-8.

[2] KUMARI D, BALAKSHE R, BANERJEE S, et al. Energetic plasticizers for gun & rocket propellants[J]. *Review Journal of Chemistry*, 2012, 2(3): 240-262.

[3] 薛金强, 尚丙坤, 王连心, 等. 含能增塑剂的研究新进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(6): 7-13.
XUE Jin-qiang, SHANG Bing-kun, WANG Lian-xin, et al. New advance in research of energetic plasticizers[J].

Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2012, 10(6): 7-13.

[4] 宁二龙,李坤,苗成才,等.偕二硝基酯类含能增塑剂研究进展[J].含能材料, 2025, 33(9): 1050-1066.
NING Er-long, LI Kun, MIAO Cheng-cai, et al. Research advances on geminal dinitro-ester energetic plasticizers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2025, 33(9): 1050-1066.

[5] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ZARKO V E, et al. New directions in the area of modern energetic polymers: Anoverview [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2017, 53(4): 371-387.

[6] WANG Y, CHEN F, ZHANG Q H. Recent advances in the synthesis and properties of energetic plasticizers[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(43): 20540-20553.

[7] 符立言, 蒿银伟, 焦冰晶, 等. 含能增塑剂的设计研究进展[J]. 固体火箭技术, 2023, 46(4): 565-580.
FU Li-yan, HAO Yin-wei, JIAO Bing-jing, et al. Recent research progress of energetic plasticizers[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46(4): 565-580.

[8] 赵宝东, 高福磊, 汪营磊, 等. 火药用叠氮含能增塑剂[J]. 化学进展, 2019, 31(2/3): 475-490.
ZHAO Bao-dong, GAO Fu-lei, WANG Ying-lei, et al. Azido energetic plasticizers for gun and rocket propellants [J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(2/3): 475-490.

[9] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2005, 28(4): 47-51.

[10] LIU Y, WANG W, LI D, et al. The research progress of the azidonitramine plasticizers: Synthesis, properties and applications[J]. *FirePhysChem*, 2024, 4(1): 10-20.

[11] 郝利峰, 张丽, 何宏军, 等. 复合固体推进剂用增塑剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(6): 43-49.
HAO Li-feng, ZHANG Li, HE Hong-jun, et al. Research progress of plasticizers for composite solid propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(6): 43-49.

[12] YU Z F, WANG W Z, YAO W S, et al. Simulation for the migration of nitrate ester plasticizers in different liners contacting with propellant by molecular dynamics[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021, 39(1): 74-84.

[13] AGRAWAL J P, High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015.

[14] 李广武. 硝酸酯增塑高能推进剂爆炸性能研究[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(3): 44-48.
LI Guang-wu. Study on the Explosion properties of nitrate plasticized high energy propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2000, 23(3): 44-48.

[15] 任家桐, 崔鹏腾, 张衡, 等. 含叠氮增塑剂发射药的材料优选和配方特性[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(35): 15163-15173.
REN Jia-tong, CUI Peng-teng, ZHANG Heng, et al. Material optimization and formulation characteristics of gun propellants containing azido plasticizers[J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(35): 15163-15173.

[16] 何利明, 何伟, 罗运军, 等. 几种钝感含能增塑剂之间的相容性[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(4): 523-527.
HE Li-ming, HE Wei, LUO Yun-jun, et al. Compatibility of some insensitive energetic plasticisers with each other[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(4): 523-527.

[17] 马泽文, 李席, 韩志伟, 等. 含能增塑剂 BDNPF/A 与几种高能炸药相容性研究[J]. 爆破器材, 2017, 46(6): 11-16.
MA Ze-wen, LI Xi, HAN Zhi-wei, et al. Compatibility of energetic plasticizer BDNPF/A with some high explosives [J]. *Explosive Materials*, 2017, 46(6): 11-16.

[18] 付一政, 胡双启, 兰艳花, 等. HTPB/增塑剂玻璃化转变温度及力学性能的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2010, 68(8): 809-813.
FU Yi-zheng, HU Shuang-qi, LAN Yan-hua, et al. Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of HTPB/plasticizer blends[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(8): 809-813.

[19] KUMAR A, CHAVAN P V, BHATKHANDE D S, et al. Migration of energetic plasticizer in advanced energetic composite propellant grains[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023, 48(2): e202200185.

[20] 禄旭, 丁黎, 常海, 等. 含能增塑剂 BuNENA 和 NG 的热危险性研究[J]. 固体火箭技术, 2020, 43(6): 756-762.
LU Xu, DING Li, CHANG Hai, et al. Study on thermal hazard of plasticizers BuNENA and NG [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(6): 756-762.

[21] 袁志锋, 胡松启, 刘林林, 等. 典型含能钝感增塑剂在固体推进剂中的应用研究进展[J].火炸药学报, 2022, 45(2): 154-163.
YUAN Zhi-feng, HU Song-qi, LIU Lin-lin, et al. Research progress of typical energetic insensitive plasticisers in solid propellant application[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2022, 45(2): 154-163.

[22] 李存治，邓辉，吕小强，等. 含能材料毒性污染及微生物降解情况研究进展[J]. 中国工业医学杂志，2024，37(1)：64-67.
LI Cun-zhi，DENG Hui，LV Xiao-qiang，et al. Research advances on toxicology pollution status and microbial degradation of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*，2024，37(1)：64-67.

[23] 何超，刘天生，王凤英，等. BuNENA 单基球形药制备工艺研究[J]. 化工新型材料，2017，45(2)：183-185.
HE Chao，LIUTian-sheng，WANG Feng-ying，et al. Investigation on preparation process of BuNENA modified single base spherical powder[J]. *New Chemical Materials*，2017，45(2)：183-185.

[24] 曹星星，李欢，潘仁明. 齐聚物含能增塑剂的合成研究进展[J]. 兵器装备工程学报，2017，38(11)：182-188.
CAO Xing-xing，LI Huan，PAN Ren-ming. Progress in the synthesis of energetic oligomer plasticizers[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*，2017，38(11)：182-188.

[25] 王连心，牛群钊，崔小军，等. 齐聚物含能增塑剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料，2009，7(6)：23-25.
WANG Lian-xin，NIU Qun-zhao，CUI Xiao-jun，et al. Research progress of energetic oligomer plasticizers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*，2009，7(6)：23-25.

[26] 徐若千，张俊林，唐晓飞，等. 含能聚合物制备研究最新进展[J]. 火炸药学报，2020，43(5)：465-476.
XU Ruo-qian，ZHANG Jun-lin，TANG Xiao-fei，et al. Recent progress in the preparation of energetic polymers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*)，2020，43(5)：465-476.

[27] ZHOU J，ZHANG J L，WANG B Z，et al. Recent synthetic efforts towards high energy density materials：How to design high-performance energetic structures[J]. *FirePhysChem*，2022，2(2)：83-139.

[28] VISWANATT D S，GHOSH T K，BODDU V M. Emerging energetic materials：Synthesis，physicochemical，and detonation properties[R]. Berlin：Springer，2018.

[29] GHOSH K，PANT C S，SANGHAVI R，et al. Study on triple base gun propellant based on two energetic azidoesters[J]. *Journal of Energetic Materials*，2009，27(1)：40-50.

[30] ZOHARI N，SHEIBANI N. Link between density and molecular structures of energetic azido compounds as greenplasticizers[J]. *Journal of Inorganic and General Chemistry*，2014，24：1472-1479.

[31] KAWAGUCHI S，KUSUMOTO K，HISADA T，et al. Synthesis of new azidoplasticizer[J]. *Japan Explosives Society*，2000，61：242-247.

[32] 宁二龙，杨琳琳，苗成才，等. 含多种能量基叠氮增塑剂合成与性能研究进展[J]. 含能材料，2023，31(9)：949-967.
NING Er-long，YANG Lin-lin，MIAO Cheng-cai，Research advances in the synthesis and properties of azido plasticizers with multiple energetic groups[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2023，31(9)：949-967.

[33] 宁二龙，李坤，苗成才，等. 偕二硝基酯类含能增塑剂研究进展[J]. 含能材料，2025，33(9)：1050-1066.
NING Er-long，LI Kun，MIAO Cheng-cai，et al. Research advances on geminal dinitro-ester energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2025，33(9)：1050-1066.

[34] GU H，XU Z，YUAN X，et al. Syntheses and properties of geminal dinitropropyl ester energetic plasticizers[J]. *Journal of Molecular Structure*，2025，1323：140680-140689.

[35] 陈斌，张志忠，姬月萍. 偕二硝基类含能增塑剂的合成及应用[J]. 火炸药学报，2007，30(2)：67-70.
CHEN Bin，ZHANG Zhi-zhong，JI Yue-ping，Synthesis and application of geminal dinitro energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*)，2007，30(2)：67-70.

[36] 韩世民，张航，张少奎，等. TMETN/TEGDN 混合硝酸酯增塑剂性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料，2025，23(133)：26-31.
HAN Shi-min，ZHANG Hang，ZHANG Shao-kui，et al. Study on performance of TMETN/TEGDN mixed nitrate ester plasticizers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*，2025，23(133)：26-31.

[37] SABATINI J J，JOHNSON E C. A short review of nitric esters and their role in energetic materials[J]. *ACS Omega*. 2021，6(18)：11813-11821.

[38] KUMAR A，CHAVAN P，Sadavarte V S，et al. Studies on the effect of nitrate esters on the properties of advanced energetic propellants[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*，2020，17(3)：384-407.

[39] 王连心，刘飞，尚丙坤，等. 线性二硝胺含能增塑剂的合成、性能及应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料，2012，10(1)：48-59.
WANG Lian-xin，LIU Fei，SHANG Bing-kun，et al. Research progress in synthesis，properties and applications of linear dinitramine energetic plasticizers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*，2012，10(1)：48-59.

[40] 陆安舫. 新型含能增塑剂-硝氧乙基硝胺族化合物发展概况[J]. 含能材料，1998，6(1)：43-47.

LU An-fang. A review on development of nitroxyethylnitramine plasticizer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 1998, 6(1): 43-47.

[41] 宁二龙，杨琳琳，王志昌，等. 含叠氮基和硝基新型增塑剂的设计、合成与性能[J]. 固体火箭技术，2023，46(6)：833-841.
NING Er-long, YANG Lin-lin, WANG Zhi-chang, et al. Design, synthesis and properties of two novel plasticizers with azido and nitro[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46(6): 833-841.

[42] Min B S, Park Y C. A study on the aliphatic energetic plasticizers containing nitrate ester andnitramine[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(4): 595-601.

[43] ZHAO D, XIE W X, LUAN J Y, Research on the application of azido-based energetic plasticizer 1,5-diazido-3-oxopentane in polyether-based solid propellants[J]. *FirePhysChem*, 2025 article online, https://doi.org/10.1016/j.fpc.2025.08.005

[44] XUE Q, BI F Q, ZHANG J L, et al. Synthesis and characterization of two 1,2,4-oxadiazole-furazan-based nitrate ester compounds as potential energetic plasticizers[J]. *FirePhysChem*, 2023, 3(1): 16-22.

[45] AGRAWAL J P, Hodgson R D. Organic chemistry ofexplosives[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

[46] ZHANG J L, HUO H, YU T, et al. Comparative thermal research on chlorodinitromethyl and fluorodinitromethyl explosophore groups based insensitive energetic materials [J]. *FirePhysChem*, 2021, 1(1): 54-60.

[47] LUK′YANOV O A, POKHVISNEVA G V, TERNIKOVA T V. Bis(nitro- and polynitromethyl-ONN-azoxy) azoxyfurazans and some oftheir derivatives[J]. *Russ Chem Bull*, 2012, 61: 1783-1786.

[48] 王伯周. 高能致爆基团构筑新型高能量密度材料策略[J]. 含能材料，2020，28(7)：588-590.
WANG Bo-zhou. Strategies for the synthesis of new high energy density materials using highly energetic explosophoric groups[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(7): 588-590.

[49] FU Y, LIU Z T, XU B. Influence of different energetic plasticizers on the performance of NC-RDX nitramine gunpropellants[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2024, 9(1): 100650.

[50] ZOU X, ZHANG W, ZHANG Z, et al. Study on properties of energetic plasticizer modified double-base propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(11): 1662-1671.

[51] 乔政，杨磊，梁金虎，等. 典型含能增塑剂的热分解特性及机理研究进展[J]. 火炸药学报，2025，48(10)：890-907.
QIAO Zheng, YANG Lei, LIANG Jin-hu, et al. Research progress on thermal decomposition characteristics and mechanisms of typical energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2025, 48(10): 890-907.

[52] 赵凤起. 固体推进剂燃烧催化剂[M]. 北京：国防工业出版社，2016.

[53] 李尚昆，黄西成，王鹏飞. 高聚物黏结炸药的力学性能研究进展[J]. 火炸药学报，2016，39(4)：1-11.
LI Shang-kun, HUANG Xi-cheng, WANG Peng-fei. Recent advances in the investigation on mechanical properties of PBX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2016, 39(4): 1-11.

[54] 虞振飞，姚维尚，谭惠民，等. 中性高分子键合剂在含能增塑剂/黏合剂预聚物中相分离的介观模拟[J]. 含能材料，2016，24(5)：469-478.
YU Zhen-fei, YAO Wei-shang, TAN Hui-min, et al. Mesoscopic molecular simulation of phase separation of NPBA in energetic plasticizer/prepolymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(5): 469-478.

[55] AMADO J C Q, ROSS P G, MURAKAMI L M S, et al. Properties of hydroxyl-terminal polybutadiene (HTPB) and its use as a liner and binder for composite propellants: a review of recent advances[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2022, 47(5): e202100283.

[56] DEY A, SIKDER A, ATHAR J, Micro-structuraleffect on hydroxy terminated poly butadiene (HTPB) prepolymer and HTPB based composite propellant[J]. *Journal of Molecular Nanotechnology and Nanomedicine*, 2017, 1(1): 1800104.

[57] JOUINI M, ABDELAZIZ A, TAECHOUN A F, et al. Effect of nitrocellulose-modified HTPB binder on the thermal decomposition behavior of ammonium nitrate/magnesium solid propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2025, 48(4): 372-381.

[58] 郑梦泽，张宁，刘双，等. 共混 GAP 基含能热塑性弹性体的氢键行为与力学性能[J]. 火炸药学报，2024，47(4)：365-371.
ZHENG Meng-ze, ZHANG Ning, LIU Shuang, et al. Hydrogen bond behavior and mechanical properties of blended GAP based energetic thermoplastic elastomers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2024, 47(4): 365-371.

[59] 左海丽. GAP 基含能热塑性弹性体研究[D]. 南京：南京理工大学，2011.
ZUO Hai-li. Research on GAP-based energetic thermoplastic elastomers [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011.

[60] 牛国涛，南 海，牛余雷. HTPB/增塑剂表面自由能研

究[J]. 火炸药学报，2022，45(1)：81-84.
NIU Guo-tao，NAN Hai，NIU Yu-lei. Study on the surface free energy of HTPB/plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*)，2022，45(1)：81-84.

[61] TANIMOTO H，TOMOHIRO T. Spot the difference in reactivity：a comprehensive review of site-selective multicomponent conjugation exploiting multi-azide compounds[J]. *Chemical Communications*，2024，60(84)：12062-12100.

[62] GE L，CHIOU M F，LI Y J，et al. Radical azidation as a means of constructing C(sp3)-N3 bonds[J]. *Green Synthesis and Catalysis*，2020，1(2)：86-120.

[63] 吉田忠雄，藤原谦二，安藤隆之，等. 硝化反应[J]. 火炸药学报，1981，4(6)：55-64.

[64] 鲁鸣久，刘鸿，丁黎. 氮杂环胺类的硝化剂及硝化反应的研究[J]. 火炸药学报，1999，22(3)：5-8.
LU Ming-jiu，LUI Hong，DING Li. Research on the nitrating agents and nitration of the azacycloamines[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*)，1999，22(3)：5-8.

[65] 吕春绪. 绿色硝化研究进展[J]. 火炸药学报，2011，34(1)：1-8.
LU Chun-Xu. Study progress on green nitration[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*)，2011，34(1)：1-8.

[66] 张俊林，毕福强，王伯周，等. 联氮杂芳环含能化合物研究进展[J]. 含能材料，2016，24(8)：810-819.
ZHANG Jun-lin，BI Fu-qiang，WANG Bo-zhou，et al. Review on the aza-polyaromatic ring energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2016，24(8)：810-819.

[67] PAGORIA P F，LEE G S，MITCHELL A R，et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*，2002，384(1/2)：187-204.

[68] 王静刚，李俊贤，张玉清. 叠氮增塑剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料，2008，6(3)：10-19.
WANG Jing-gang，LI JUN-xian，ZHANG Yu-qing. Research advance on azido plasticizers[J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*，2008，6(3)：10-19.

[69] BODAGHI A. An overview on the recent developments in reactive plasticizers inpolymers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*，2020，31(3)：355-367.

[70] 龙磊，韦伟，罗运军，等. 叠氮黏合剂研究进展[J]. 火炸药学报，2025，48(5)：399-423.
LONG Lei，WEI Wei，LUO Yun-jun，et al. Research progress of azide binders[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*)，2025，48(5)：399-423.

[71] ZHANG Heng，WANGYong，REN Xiao-ning，et al. Study on thermodynamic properties of several innovative azide plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*)，2021，44(5)：589-594.

[72] VINOGRADOV D B，BULATOV P V，PETROV E Y，et al. Promising oxygen- and nitrogen-rich azidonitramino ether plasticizers for energetic materials[J]. *Molecules*，2022，27(22)：7749.

[73] BYRD E F C，RICE B M. Improved prediction of heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations[J]. *Journal of Physical Chemistry A*，2006，110(3)：1005-1013.

[74] KUMARI D，YAMAJALA K D B，SINGH H，et al. Application of azido esters as energetic plasticizers for LOVA propellant formulations[J]. *Propellants，Explosives，Pyrotechnics*，2013，38(6)：805-809.

[75] NEŠIĆ J，CVIJETIĆ I N，BOGDANOV J，et al. Synthesis and characterization of azido esters as green energetic plasticizers[J]. *Propellants，Explosives，Pyrotechnics*，2021，46(10)：1537-1546.

[76] 秦浩，杜仕国，闫军，等. 固体推进剂老化性能研究进展[J]. 化工进展，2013，32(8)：1862-1865.
QIN Hao，DU Shi-guo，YAN Jun，et al. Research progress of aging properties of solid propellant[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*，2013，32(8)：1862-1865.

[77] WANG L L，ZHAI L J，SHE W Q，et al. Synthetic strategies toward nitrogen-rich energetic compounds via the reaction characteristics of cyanofurazan/furoxan[J]. *Frontiers in Chemistry*，2022，10：871684.

[78] ZHANG J L，ZHOU J，BI F Q，et al. Energetic materials based on poly furazan and furoxan structures[J]. *Chinese Chemical Letters*，2020，31(9)：2375-2394.

[79] 王锡杰，葛忠学，姜俊，等. 4,4′-二硝基双呋咱醚的合成与表征[J]. 火炸药学报，2008，31(5)：12-14.
WANG Xi-jie，GE Zhong-xue，JIANG J，et al. Synthesis and characterization of 4,4′-dinitrodifurazalyl ether[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*)，2008，31(5)：12-14.

[80] DREES D，LÖFFEL D，MESSMER A，et al. Synthesis and characterization of azido plasticizer[J]. *Propellants，Explosives，Pyrotechnics*，1999，24(3)：159-162.

[81] 丁峰，汪伟，汪营磊，等. 1,3-二叠氮基-2-叠氮乙酸丙酯的合成与性能[J]. 含能材料，2018，26(7)：633-636.
DING Feng，WANG Wei，WANG Ying-lei，et al. Synthesis and properties of 1，3-diazido-2-azido-propylacetate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*，2018，26(7)：633-636.

[82] 刘亚静，莫洪昌，汪营磊，等. 含能增塑剂 DAMNP

的合成与性能[J]. 含能材料, 2015, 23(7): 712-714.
LIU Ya-jing, MO Hong-chang, WANG Ying-lei, et al. Synthesis and properties of energetic plasticizer DAMNP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2015, 23(7): 712-714.

[83] 丁峰, 汪伟, 赵宝东, 等. 双叠氮直链醚增塑剂的合成与性能[J]. 含能材料, 2019, 27(12): 1043-1049.
DING Feng, WANG Wei, ZHAO Bao-dong, et al. Synthesis and properties of diazido linear etherplasticizers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(12): 1043-1049.

[84] BAGHERSAD M H, HABIBI A, HEYDARI A. Synthesis, characterization, thermal and computational studies of novel tetra-azido compounds as energetic plasticizers[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1130: 447-454.

[85] LIU C, ZHU F, YANG D, et al. Research on the thermal aging performance of a GAP-based polyurethane elastomer [J]. *Polymers*, 2024, 16(6): 795.

[86] YANG Jun-qing, WANG Gui-xiang, GONG Xue-dong, et al. High-energy nitramine explosives: a design strategy from linear to cyclic to cagedmolecules[J]. *ACS Omega*. 2018, 3(8): 9739-9745.

[87] 范晓薇, 居学海, 孙小巧, 等. 硝化甘油与高分子黏合剂混合体系相互作用的理论研究[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 46-49.
FAN Xiao-wei, JU Xue-hai, SUN Xiao-qiao, et al. Theoretical studies of interreaction of complex system nitroglycerin polymerbinder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*(*Huozhayao Xuebao*), 2009, 32(3): 46-49.

[88] YANG Li-long, WU Xiong-gang, LI Jun-qiang, et al. Structure and property of propellant based on nitroglycerine/glycerol triacetate mixed plasticizers: molecular dynamics simulation and experimentalstudy[J]. *Royal Society Open Science*, 2021, 8(10): 211033.

[89] 郜浩田, 付小龙,李吉祯, 等. 硝化甘油合成及分析技术研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2021, 42(11): 1-6.
GAO Hao-tian, FU Xiao-long, LI Ji-zhen, et al. Research progress in synthesis and analysis of nitroglycerin[J]. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(11): 1-6.

[90] BUSZEK R J, SOTO D, DAILEY J M, et al. Structures and binding energies of nitrate plasticizers DEGDN, TEGDN, andnitroglycerine[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(2): 115-121.

[91] 陈思彤, 董可海, 唐岩辉, 等. PEG/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟和介观模拟[J]. 含能材料, 2020, 28(4):308-316.
CHEN Si-tong, DONG Ke-hai, TANG Yan-hui, et al. Molecular dynamic simulations and mesoscopic dynamic simulations on the compatibility of PEG/plasticizer blends[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(4): 308-316.

[92] QU Bei, TANG Qiu-fan, ZHANG Ya-jun, et al. Study on the plasticizing properties of TMETN in casting CMDB propellants by molecular dynamics simulation and experiment [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2021, 44(3): 316-321.

[93] BARTON L M, EDWARDS J T, JOHNSON E C, et al. Impact of stereo- and regio chemistry on energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(32): 12531-12535.

[94] WANG Y L, LIU Y J, ZHAO B D, et al, Novel geminal dinitro esters as energetic plasticizers for GAP binder[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(10): 3992-3998.

[95] EDGAR A, YANG J, CHAVEZ M, et al. Physical characterization of bis(2,2-dinitropropyl) acetal and bis(2,2-dinitropropyl) formal[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 38(4): 483-503.

[96] KEERTHI H K, DEY S, BOGARAJU R, et al. Simple and green synthesis of a novel fluoro-nitrato energetic plasticizer[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(16): 14239-14243.

[97] 张公正, 王芳, 房永曦, 等. 含能黏合剂聚丙烯酸偕二硝基丙酯的合成及性能[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 125-127.
ZHANG Gong-zheng, WANG Fang, FANG Yong-xi, et al. Synthesis and characterization of energetic binder poly(2,2-dinitropropyl acrylate)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2008, 16(2): 125-127.

[98] TARVER C M, HOFFMAN D M, URTIEW P A, et al. Shock initiation of TATB/FEFO formulations[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1996, 14 (3/4): 217-256.

[99] PARASKOS A J. Energetic polymers: synthesis and applications. In: Energetic materials. challenges and advances in computational chemistry and physics[M]. Berlin: Springer, Cham, 2017.

[100] AGRAWAL J P, High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics[M]. John Wiley & Sons, 2015.

[101] ZHAO B D, LIU Y J, PAN Y F, et al. Synthesis and properties of energetic plasticizer 2,2-dinitropropyl trifluoropropanoate[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(9): 2815-2823.

[102] VIJAYALASKSHMI R, NAIK N H, GORE G M, et al. Linear nitramine (DNDA-57): synthesis, scale-up, characterization, and quantitative estimation by GC/MS[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(1): 1-16.

[103] FREDRIKSEN K A, KRISTENSEN T E. Synthesis of nitroxyethylnitramine (NENA) plasticizers and dinitroxydiethylnitramine (DINA) in continuous flow[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2023,48: e202200321.

[104] HE L M, ZHENG J, LUO Y J. Energy properties of the insensitive and cross-linked BuNENA propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(1): 90-94.

[105] MARADEN A, STOJAN P, ZIGMUND J, et al. BuNENA-DNDA57 combined energetic plasticizer for modified cast double base propellants[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2018, 15: 485-500.

[106] JIANG Z Y, HOU J, ZHAN L W. et al. Synthesis of BuNENA in a continuous flow microreactor[J]. *Journal of Flow Chemistry*, 2023, 13(4): 449-456.

[107] SITZMANN M E, TRIVEDI N J, SKAHAN P B, et al. Investigation of an N-butyl-N-(2-nitroxyethyl) nitramine (BuNENA) process: identification of process intermediates, by-products and reaction pathways[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(2): 124-130.

[108] GAO F L, WANG Y L, JI Y P, et al. Synthesis and characterization of N-(2-azidoethyl) alkylnitramines[C]// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 269: 012057.

[109] 陆婷婷, 张丽洁, 姬月萍, 等. 4,4,4-三硝基丁酸-2-叠氮基-1-叠氮甲基乙酯的合成、表征和热性能[J]. 含能材料, 2017, 25(6): 493-497.
LU Ting-ting, ZHANG Li-jie, JI Yue-ping, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of the energetic plasticizer 4,4,4-trinitrobutyric acid 2-azido-1-azidomethyl-ethyl ester[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2017, 25(6): 493-497.

[110] 姬月萍, 兰英, 李普瑞, 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 44-46.
JI Yue-ping, LAN Ying, LI Pu-rui, et al. Synthesis and characterization of 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DIANP) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2008, 31(3): 44-46.

[111] 高福磊, 姬月萍, 汪伟, 等. 5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷合成反应动力学[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 12-14.
GAO Fu-lei, JI Yue-ping, WANG Wei, et al. Synthesis reaction kinetics of 1,5-diazido-3-nitrazapentane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2011, 34(3): 12-14.

[112] IL'YASOV S G, DANILOVA E O. Preparation of 1,3-diazido-2-nitro-2-azapropane from urea[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(4): 427.

[113] DANG Z, ZHAO F, LI S, et al. Thermal decomposition characteristics of 1,7-diazido-2,4,6-trinitrazaheptane and its application in propellants[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 61(3): 771-778.

[114] DANG Z L, ZHAO F Q, LI S W. Combustion mechanism of the low signature propellant containing 1,7-diazido-2,4,6-trinitrazaheptane (DATH) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(1): 29-37.

[115] 张志忠, 王伯周, 石尊常, 等. 1,7-二叠氮基-2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂庚烷的合成及其性能[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2): 3-4.
ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, SHI Zun-chang, et al. Synthesis and properties of 1,7-diazido-2,4,6-trinitro-2,4,6- triazoheptane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2003, 26(2): 3-4.

[116] HAFNER S, HARTDEGEN V A, HOFMAYER M S, et al. Potential energetic plasticizers on the basis of 2,2-dinitropropane-1,3-diol and 2,2-bis(azidomethyl)propane-1,3-diol[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 806-813.

[117] LIEBER P, SCHALLER U, KLAPÖTKE T M. Synthesis and characterization of novel nitrofurazanyl ethers as potential energeticplasticizers[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(16): 12577-12584.

[118] HAMMEL E E. Research in polynitroaliphate for use in solid propellants[C]// Inst. Jahrestag-Fraunhofer Inst. Fur Treib Und Explosive Stoffe. Karlsruhe: ICT, 1982: 68.

[119] WARDLE R B, HAMILTON R S, MANCINI M V, MERRILL D. 30th International Annual Conference of Technology on Energetic Materials[C]// Karlsruhe: ICT, 2000.

[120] ADOLPH H D. Dinitropropyl fluorodinitroethyl formal plasticizer and method of preparation: US, 4453021[P]. 1984.

[121] 王晓川, 卢先明, 莫洪昌, 等. 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能黏合剂的合成与固化[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.

[122] 莫洪昌, 卢先明, 李娜, 等. NMMO 齐聚物的合成与表征[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(3): 69-71.
MO Hong-chang, LU Xian-ming, LI Na, et al. Synthesis and characterization of NMMO oligomers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(3): 69-71.

[123] BAYAT Y, JOZI F, KHANLARI T. Synthesis and characterization of novel energetic plasticizers based on poly glycidyl nitrate[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2022, 40(2):153-169.

[124] 田均均,张庆华. 含能离子液体——新型离子炸药和绿色推进剂燃料[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 580-581.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-ming. Energetic ionic liquids: novel lonic explosives and green propellant fuels[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014, 22(5): 580-581.

[125] 焦念明,张延强. 离子液体自燃推进剂的研究进展[J]. 工程研究, 2022, 14(6): 483-498.
JIAO Nian-ming, ZHANG Yan-qiang. Research on hypergolic ionic liquid propellants[J]. *Journal of Engineering Sdudies*, 2022, 14(6): 483-498.

[126] LIU L, BAI J, SU Z, et al. 1-Methyl-4-R-1,2,4-triazolium (R = —$CH_2CH_2OCH_3$, —$CH_2COOCH_2CH_3$)-based ionic liquids as plasticizers for solid propellants[J]. *ACS Omega*, 2023, 8: 16738-16747.

[127] BABLEE A, AMARASEKARA A, GABITTO J, et al. A comprehensive review of the thermophysical properties of energetic ionic liquids[J]. *Energies*, 2025, 18(2): 267.

[128] SANTHOSH G, SUPRIYA N, VIJAYALAKSHMI K P. Synthesis, characterization, pyrolysis and thermokinetic studies of an energetic ionic liquid: 4-amino-1-methyl-1,2,4-triazolium nitrate[J]. *Journal of Ionic Liquids*, 2025, 5(2): 100161.

[129] SCHALLER U, KEICHER T, WEISER V, et al. Synthesis and characterization of nitrate based energetic ionic liquids (EILs)[C]// International Annual Conference of ICT. Karlsruhe: ICT, 2015.

[130] SCHALLER U, KEICHER T, WEISER V, et al. 4-Amino-1-butyl-1,2,4-triazolium nitrate-synthesis and characterization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(9): 1119-1128.