

文章编号: 1006-9941(2013)01-0064-04

## BAMO/GAP 无规共聚物/N100/IPDI 体系胶片性能研究

赵一搏, 罗运军, 张弛

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 采用 3,3-双叠氮甲基氧丁环(BAMO)/叠氮缩水甘油醚(GAP)无规共聚物为预聚物,多异氰酸酯(N100)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为固化剂,1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂合成了 BAMO/GAP 无规共聚物/N100/IPDI 体系的粘合剂胶片,并对其进行了 FT-IR、DSC、TG-DTG 表征和力学性能测试。实验表明,所得的粘合剂胶片拉伸强度可达 0.87 MPa,断裂延伸率大于 106%,玻璃化转变温度在  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右,热分解起始温度为  $217.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,具有较好的热稳定性。

**关键词:** 高分子化学; 含能粘合剂; 3,3-双叠氮甲基氧丁环(BAMO); 叠氮缩水甘油醚(GAP); 共聚

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.015

## 1 引言

叠氮类含能聚合物是目前研究较多的一类含能聚合物,这主要是因为叠氮基团能量高,热分解先于主链且独立进行,在火炸药中不仅可以提高能量,还能起到加速火炸药分解的作用<sup>[1]</sup>。

聚 3,3-双叠氮甲基氧丁环(PBAMO)是目前能量水平最高的叠氮类含能聚合物,它具有能量水平高、低易损性、无污染等优点,但是由于 PBAMO 链段规整度较高,结晶度较高,在常温下为固体,限制了它在推进剂中的应用。为了降低 PBAMO 的结晶度,使其更好地应用于固体推进剂,Msaner 和 Hsiue H J 等<sup>[2-3]</sup>分别采用四氢呋喃(THF)与 BAMO 共聚,所得的 BAMO/THF 无规共聚物在常温下是可流动液体,玻璃化转变温度( $T_g$ )低于  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Young 等<sup>[4]</sup>通过 BAMO 和 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(AMMO)的无规共聚,获得了在常温下为液体的 BAMO/AMMO 无规共聚物,成功地破坏了 PBAMO 的结晶性; Juiter 等<sup>[5]</sup>合成了聚 3,3-双叠氮甲基氧丁环/己内酯(BAMO/CL)的无规共聚物,当 BAMO 含量为 40%~50%时,共聚物的  $T_g$  保持在  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下。

通过与不含能单体共聚,虽然破坏了 PBAMO 的

结晶性,但也导致含能粘合剂整体能量水平的下降,而与 PAMMO 相比,叠氮缩水甘油醚(GAP)的能量较高,因此采用 GAP 与 BAMO 进行无规共聚,可以在改善 PBAMO 力学性能的同时获得更高的能量水平。

本研究以自制的数均分子量为 1750 的 BAMO/GAP 无规共聚物为预聚物,制备了 BAMO/GAP 无规共聚物/N100/IPDI 体系的粘合剂胶片,并对其化学结构、热性能及力学性能进行了表征。

## 2 实验部分

## 2.1 原料

BAMO/GAP 无规共聚物: 数均分子量 1750,羟值  $0.91\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,自制;多异氰酸酯(N100):  $-\text{NCO}$  为  $5.29\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,洛阳黎明化工研究院; IPDI: 德国 Huls 公司,纯度大于 99.9%; 1,4-丁二醇(BDO): 北京化工厂,减压蒸馏后分子筛干燥保存; 三苯基铋(TPB): 上海有机化学研究所,配成邻苯二甲酸二丁酯溶液。

## 2.2 测试仪器及条件

Thermo 公司 Nicolet FTIR-8700 型红外光谱仪(KBr); 力学性能测试: WD-4005 电子万能测试机,测试温度  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,拉伸速度  $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ; Mettler-toledo 公司 DSC1/500/578 型差示扫描量热仪,升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围  $-100\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{N}_2$  保护,流量  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; Mettler-toledo 公司 TGA/DSC1SF/417-2 型热失重分析仪,升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度范围  $50\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{N}_2$  保护,流量  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

收稿日期: 2011-12-08; 修回日期: 2012-01-16

基金项目: 总装预研项目资助(62201060101)

作者简介: 赵一搏(1985-),博士研究生,主要研究方向为含能粘合剂的合成和应用。e-mail: yeste@bit.edu.cn

通讯作者: 罗运军,教授,主要研究方向为含能材料和高分子材料。

e-mail: yjluo@bit.edu.cn

### 2.3 粘合剂胶片的制备

将 BAMO/GAP 无规共聚物、N100、IPDI、BDO 按比例混合,加入少量 TPB 溶液,搅拌均匀,真空除去气泡,然后浇入 100 mm × 80 mm × 2 mm 的模具内,于 60 °C 恒温固化 7 天成胶片,取出放入干燥器中静置一周后,进行测试。

### 2.4 粘合剂胶片溶胀参数的测定

将粘合剂胶片分别取 1 g,浸泡在溶胀参数不同的乙酸乙酯、1,2-二氯乙烷、丙酮、吡啶、*N,N*-二甲基甲酰胺、乙醇、甲醇七种溶剂中,待溶胀平衡后,称量溶胀胶片的质量,测量溶胀平衡时的溶胀系数  $Q$ ,并与相应溶剂的溶胀参数  $\delta$  作图, $Q$  值最大处所对应的溶胀参数就是该粘合剂胶片的溶胀参数<sup>[6]</sup>。

溶胀系数  $Q$  定义为:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \times \frac{1}{\rho_s}$$

式中, $m$  为溶胀后胶片的质量, $m_0$  为胶片溶胀前的质量, $\rho_s$  为溶剂的密度。

## 3 结果及讨论

### 3.1 固化胶片的 FT-IR 表征

BAMO/GAP 无规共聚物-N100 固化胶片的 FT-IR 谱图如图 1 所示。图中,3320  $\text{cm}^{-1}$  为 N—H 键伸缩振动峰,2933  $\text{cm}^{-1}$  为 C—H 键伸缩振动峰,2100  $\text{cm}^{-1}$  和 1283  $\text{cm}^{-1}$  为叠氮甲基的特征吸收峰,1725  $\text{cm}^{-1}$ 、1521  $\text{cm}^{-1}$  和 1320  $\text{cm}^{-1}$  分别是酰胺 I 带、酰胺 II 带和酰胺 III 带的特征吸收峰,证明胶片结构中存在氨基甲酸酯结构,1109  $\text{cm}^{-1}$  为聚醚主链 C—O—C 键的特征吸收峰。—NCO 基团在 2270  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰消失,证明异氰酸根与羟基反应完全。

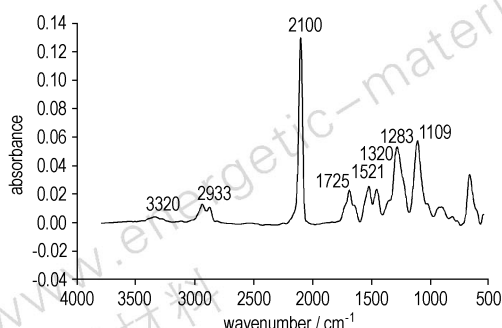


图 1 粘合剂胶片的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of the binder film

#### 3.1.1 IPDI 与 N100 比例对胶片力学性能的影响

N100 是一种平均官能度大于 3.5 的多异氰酸酯

固化剂。在胶片中,除了以化学键作用(一级交联)外,又有部分通过氢键作用形成六元环结构并产生二级交联作用,弹性体的力学性能是一级交联和二级交联的综合结果。但二级交联的作用是可逆的,受外界条件影响较大<sup>[7-9]</sup>。向反应体系中加入 IPDI 与 N100 作为固化剂共同使用,可以在一定程度上提高胶片的力学性能。选取  $R$  值为 1.4,不同 N100 与 IPDI 比例条件下胶片的力学性能如表 1 所示。

表 1 N100 与 IPDI 比例对胶片力学性能的影响

Table 1 Effect of N100/IPDI ratio on mechanical properties of the binder film ( $R=1.4$ )

$n(\text{N100})/n(\text{IPDI})$	tensile strength/MPa	elongation at break/%
1/0	0.69	70.1
3/1	0.72	100.2
2/1	0.70	131.3
1/1	0.62	143.2
2/3	0.58	145.5
1/2	0.43	152.2

IPDI 是双官能度的异氰酸酯,与预聚物反应增加了交联点间高分子链段的分子量,因此当 IPDI 在固化剂中所占的比例较小时,IPDI 的加入使得胶片的拉伸强度和断裂延伸率同时增加,而当 IPDI 在固化剂中所占比例较高时,IPDI 对 N100 的二级交联结构产生了影响,使得胶片的拉伸强度开始出现下降的趋势,同时交联点间高分子链段的分子量随 IPDI 所占比例增加而增加,胶片的延伸率随之增大。

#### 3.1.2 扩链剂 BDO 对胶片力学性能的影响

为了进一步提高弹性体的力学性能,研究了采用 BDO 作为扩链剂时胶片的力学性能。在  $R=1.4$ 、 $n(\text{N100})/n(\text{IPDI})=2/1$  的反应条件下,按照不同 BDO 与预聚物羟值比例制备的胶片的力学性能如图 2 所示( $r=n(\text{BDO 所含羟基})/n(\text{预聚物中所含羟基})$ )。

BDO 在胶片中与 IPDI 和 N100 构成硬段结构。随着 BDO 含量的增加,胶片中硬段含量随之增加,从而增加了分子间的作用力,其拉伸强度也随之增加,但由于 BDO 与 IPDI 和 N100 形成的交联结构具有一定的脆性,当硬段含量增加到一定程度时胶片的力学性能出现下降。BDO 含量的增加会使得软段 BAMO/GAP 无规共聚物在弹性体中整体含量降低,同时,由于 BDO 是小分子二元醇,活性高于预聚物的羟基,优先与 N100 和 IPDI 反应,所以导致交联点间链段的分子量降低<sup>[10]</sup>,所以胶片的断裂延伸率随 BDO 含量的增加而降低。

当  $0.3 \leq r \leq 0.4$  时, 制备的粘合剂胶片的拉伸强度可达  $0.87 \text{ MPa}$ , 延伸率大于  $106\%$ 。

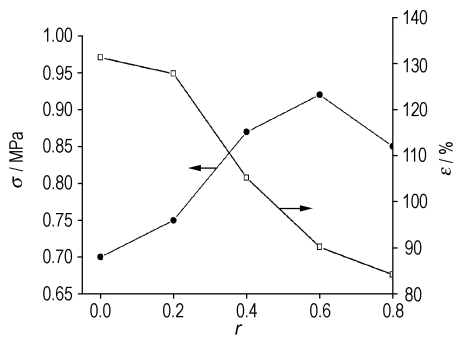


图2 扩链剂 BDO 的含量对胶片力学性能的影响

Fig. 2 Effect of BDO content on mechanical properties of the binder film

### 3.2 粘合剂胶片溶度参数的测定

BAMO/GAP 无规共聚物胶片的溶度参数采用溶胀法测定<sup>[6]</sup>, 结果如图 3 所示。图 3 从左到右的溶剂分别是乙酸乙酯、1,2-二氯乙烷、丙酮、吡啶、*N,N*-二甲基甲酰胺、乙醇和甲醇。由试验可得胶片的溶度参数为  $22.92 \text{ J}^{1/2}/(\text{cm}^3)^{-1}$ 。

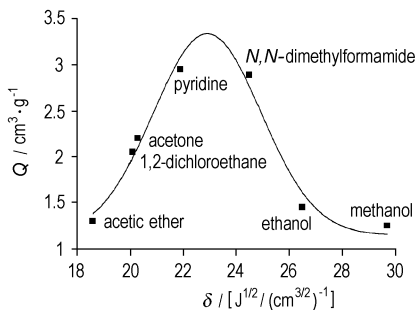


图3 粘合剂胶片在不同溶剂中的溶胀度

Fig. 3 Swell degree of the binder film in different solvent

表 2 列出了 BAMO/GAP 无规共聚物/N100/IPDI/BDO 胶片与固体推进剂中常用的增塑剂的溶度参数。根据溶度参数相似原则<sup>[10]</sup>, 胶片与推进剂常用增塑剂的  $\Delta\delta$  均小于  $3 \text{ J}^{1/2}/(\text{cm}^3)^{-1}$ , 表明其具有良好的相容性。

### 3.3 粘合剂胶片的 DSC 表征

在  $R=1.4$ ,  $n(\text{N100})/n(\text{IPDI})=2/1$ , BDO 含量不同条件下胶片的 DSC 曲线如图 4 所示。图 4 中, 胶片的玻璃化转变温度在  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  左右。软段的玻璃化转变温度随着 BDO 含量的增加而升高。这是因为: 一方面, BDO 与异氰酸酯反应, 形成了氨基甲酸酯结构, 其

中氨基上的氢原子可以分别与硬段中的羰基和 BAMO/GAP 无规共聚物侧链上的叠氮基团形成氢键, 氨基与叠氮基团之间的氢键在一定程度上限制了软段分子的自由运动; 另一方面, BDO 的加入会增加交联点间的分子链长度, 通过氢键作用促进软硬段间的相互作用, 使硬段的排列松散, 更多的软段穿过硬段微区, 从而增加了胶片软、硬段相微区的相容性, 这种相容性的增强会增加软硬段相结合力, 硬段相对软段相的锚固作用增大, 提高胶片的硬度, 同时也会限制软段的自由运动<sup>[10]</sup>, 从而导致胶片的玻璃化转变温度升高。

表 2 粘合剂胶片和常用推进剂含能增塑剂的溶度参数

Table 2 Solubility parameter of BAMO-r-GAP copolymer/N100/IPDI/BDO binder and energetic plastifier commonly used in propellant

material	$\delta/[\text{J}^{1/2}/(\text{cm}^3)^{-1}]$	$\Delta\delta/[\text{J}^{1/2}/(\text{cm}^3)^{-1}]$
binder film	22.92	0
NG	23.10	0.56
DEGDN	21.40	2.26
BTTN	23.42	0.24
TEGDN	21.31	2.35

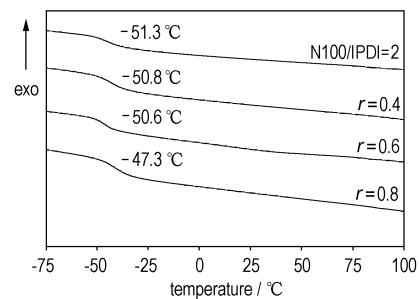


图4 BDO 含量不同条件下胶片的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of the binder film with different contents of BDO

### 3.4 粘合剂胶片的 TG 分析

为了研究胶片的热稳定性, 对 BAMO/GAP 无规共聚物的胶片进行了 TG 表征, 其 TG-DTG 曲线如图 5 所示。胶片的热分解分为两个阶段, 第一阶段失重为侧链叠氮基团的分解, 起始温度为  $217.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , 在  $247.6 \text{ }^\circ\text{C}$  时失重速率达到最大, 质量损失为  $41.9\%$ ; 第二阶段是聚醚主链和聚氨酯结构的热分解, 第二阶段分解与第一阶段连续发生, 在  $401.6 \text{ }^\circ\text{C}$  时失重速率达到最大,  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  时质量损失为  $90.5\%$ 。由此可见, BAMO/GAP 无规共聚物胶片的热稳定性较好, 可以满足推进剂对粘合剂的要求。

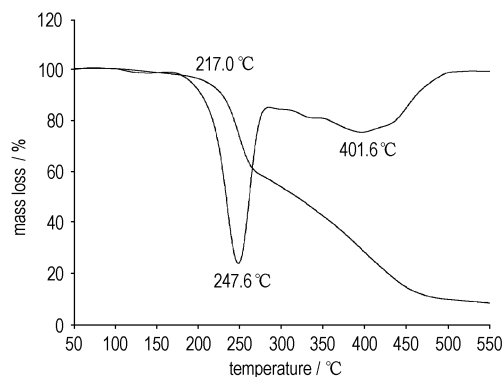


图5 粘合剂胶片的TG-DTG曲线

Fig.5 TG-DTG curves of the binder film

## 4 结论

(1) 成功制备了 BAMO/GAP 无规共聚物/N100/IPDI/BDO 体系的胶片,红外结果证明异氰酸酯反应完全。通过调节 N100、IPDI 和 BDO 在体系中的含量,最佳反应条件下胶片的拉伸强度可达 0.87 MPa,延伸率大于 106%。

(2) 通过溶胀法测定了胶片的溶度参数,粘合剂胶片的溶度参数为  $23.66 \text{ J}^{1/2} / (\text{cm}^{3/2})^{-1}$ ,与推进剂常用增塑剂的具有较好的物理相容性。

(3) DSC 结果证明,胶片的玻璃化转变温度在  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  左右;TG-DTG 结果证明,粘合剂胶片的热稳定性较好,可以满足推进剂的要求。

### 参考文献:

- [1] 葛震,罗运军,郭凯. BAMO 均聚物及共聚物合成研究进展[J]. 含能材料,2009(12): 745-750.  
GE Zhen, LUO Yun-jun, GUO Kai. Review on synthesis of BAMO homopolymer and copolymers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009(12): 745-750.

- [2] Manser G E, Fletcher R W, Shaw G C. High energetic binders, summary report to office of naval research. ONR N-0014-82-C-0800 [R]. 1984.
- [3] Hsiue H J, Liu Y L, Chiu Y S. Tetrahydrofuran and 3,3-bis(chloromethyl) oxetane triblock copolymers synthesized by two-end living cationic polymerization[J]. *J PolySci: Part A*, 1993, 31: 3371-3376.
- [4] Young Joo Lee, Thomas A Litzinger. Thermal decomposition of BAMO/AMMO with and without  $\text{TiO}_2$  [J]. *Thermochemica Acta*, 2002, 384: 121-135.
- [5] Jean-Jacques Jutier, Ane Mone De Gunzbourg, Robert E Prud Homme. Synthesis and characterization of poly(3,3-bis(azidomethyl) oxetane-co- $\epsilon$ -caprolactone)s [J]. *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37: 1027-1039.
- [6] Seefried C G, Koleske J V, Critchfield F E. Thermoplastic urethane elastomers I. Effects of soft-segment variations [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1975, 19(9): 2493-2502.
- [7] 李旭利,甘孝贤,苏艳玲,等. 粘合剂系统对 XLDB 推进剂性能影响的研究[J]. 推进技术,1997,18(3): 98-102.  
LI Xu-li, GAN Xiao-xian, SU Yan-ling, et al. A study on effect of binder system on mechanical properties of XLDB propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1997, 18(3): 98-102.
- [8] 刘晶如,罗运军,杨寅. GAP 推进剂粘合剂固化体系力学性能的研究[J]. 精细化工,2007,24(11): 1128-1135.  
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Study of mechanical properties of GAP propellant binder curing system [J]. *Fine Chemical*, 2007, 24(11): 1128-1135.
- [9] 李平,陈强,李旭利,等. GAP 共聚体系静态力学性能研究[J]. 火炸药学报,2000(2): 23-28.  
LI Ping, CHEN Qiang, LI Xu-li, et al. Research on the mechanical property of GAP copolymer elastomer [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000(2): 23-28.
- [10] 王旭朋,罗运军,葛震. GAP/PET 聚氨酯粘合剂胶片的制备及其性能研究[J]. 化工新材料,2009,37(12): 74-77.  
WANG Xu-peng, LUO Yun-jun, GE Zhen. Study on properties of GAP/PET polyurethane binder films [J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(12): 74-77.
- [11] Kin S K, Kim S C. Polyurethane-polystyrene interpenetrating polymer networks synthesized in the presence of a common solvent [J]. *Polymer Bulletin*, 1990, 23: 141-148.

## Performances of the Binder Film of BAMO-r-GAP Copolymer/N100/IPDI Curing System

ZHAO Yi-bo, LUO Yun-jun, ZHANG Chi

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The binder film of 3,3-bis(azidomethyl) oxetane-r-(glycidyl azide) (BAMO-r-GAP) copolymer/N100/IPDI system was synthesized using BAMO-r-GAP copolymer as pre-polymer, N100 and IPDI as curing agent and BDO as chain extended agent. The Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG) were used to characterize the binder film, and the mechanical properties was also measured. Results show that the tensile strength of the binder film is raised to 0.87 MPa, and the breaking elongation is above 106%. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of the binder film is about  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  and the thermal decomposition starts at  $217.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , which means the binder film has good thermal stability.

**Key words:** polymer chemistry; energetic binder; 3,3-bis(azidomethyl) oxetane (BAMO); glycidyl azide (GAP); copolymerization

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.015