

文章编号:1006-9941(2019)07-0603-06

三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂的合成与固化

王晓川,卢先明,莫洪昌,徐明辉,舒远杰,刘 宁

(西安近代化学研究所,陕西西安 710065)

摘要: 以三羟甲基丙烷(TMP)为引发剂,三氟化硼·乙醚络合物为催化剂,使四氢呋喃(THF)和 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NIMMO)开环聚合,得到了三官能度的 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷与四氢呋喃的无规共聚醚(三官能度 NIMMO-THF 共聚醚)含能粘合剂。采用红外光谱、核磁共振和差示扫描量热(DSC)对产物进行了表征。以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为固化剂固化合成的三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂,按照六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸根与三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂羟基的物质的量之比(R 值)分别为 0.8、0.9、1.0、1.1 和 1.2 制备出了弹性体,研究了弹性体的力学性能和热性能。结果表明,10 °C·min⁻¹时,三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂 DSC 的分解峰温在 216 °C;当 R 值为 1.1 时,弹性体拉伸强度最高,为 1.32 MPa,10 °C·min⁻¹时,弹性体 DSC 的分解峰温为 203 °C。

关键词: 含能粘合剂;共聚醚;六亚甲基二异氰酸酯;固化

中图分类号: Tj55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018207

1 引言

聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂丁环(PNIMMO)侧链上带有一ONO₂,与硝酸酯有良好的相容性,而且其含氧量高,可大大改善推进剂燃烧过程中的氧平衡,但其玻璃化转变温度偏高(约为-30 °C)^[1-4]。共聚改性是含能粘合剂最常见的一种改性方法,所形成的聚合物含有两种或多种单体单元,其产物为共聚物。可采用加入增塑剂或与其他单体(如四氢呋喃)形成共聚物的方法改善 PNIMMO 的低温性能^[5-6]。

单体四氢呋喃(THF)与 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NIMMO)类似,也可开环聚合,THF 在含能粘合剂合成过程中,主要是起调节含能聚合物力学性能的作用^[7-9]。例如,聚叠氮缩水甘油醚(GAP)-THF

共聚物,主链上引入了柔性链段,破坏了 GAP 均聚物结构的规整性,降低了玻璃化转变温度,使 GAP 的常温和低温力学性能得到了很大的改善^[10]。BAMO(3,3-二叠氮甲基氧杂丁环)-THF 共聚物具有良好的燃烧性能和低温力学性能^[11]。莫洪昌等^[12-13]研究了两官能度的 NIMMO-THF 共聚醚,研究表明引入四氢呋喃进行共聚可打破主链链结构的规整性,抑制环状齐聚物的生成,有利于分子链的线性增长,提高链承载系数,降低聚合物的玻璃化转变温度,提高其低温力学性能。

为解决三官能度聚 NIMMO 低温力学性能和工艺性能不佳的问题,本研究将 THF 引入分子链段,制备三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂,表征了其性能,并研究了其与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)固化形成的弹性体的力学性能和热性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:三羟甲基丙烷(TMP),化学纯,上海化学试剂有限公司试剂一厂;四氢呋喃,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;三氟化硼·乙醚络合物,化学纯,成都市科隆化工试剂厂;3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷

收稿日期:2018-07-26;修回日期:2018-09-25

网络出版日期:2019-03-20

基金项目:国家自然科学基金资助(51373159)

作者简介:王晓川(1985-),男,助理研究员,主要从事含能粘合剂的合成研究。e-mail:365200401@163.com

通信联系人:卢先明(1970-),男,研究员,主要从事军用高分子材料的合成研究。e-mail:luxianming1220@126.com

引用本文: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 (Hanneng Cailiao), 2019, 27(7):603-608.

(NIMMO), 自制^[12]; 二氯甲烷, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 六亚甲基二异氰酸酯(HDI), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 碳酸钠, 分析纯, 天津市百世化工有限公司。

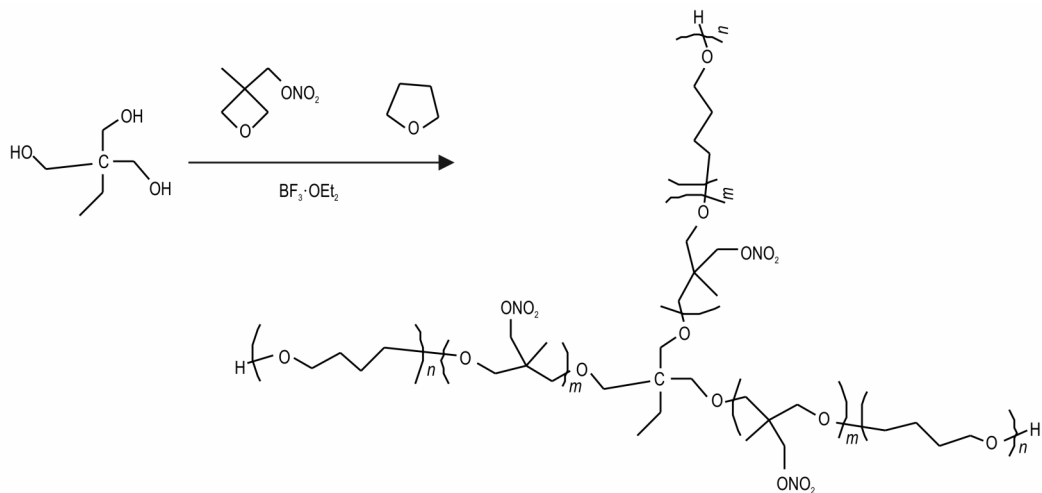
仪器: GPC-50型凝胶渗透色谱仪, 英国PL公司; Nicolet 5700型傅里叶变换红外光谱仪, 美国Nicolet公司; AVANCE AV500型核磁共振仪, 德国Bruker公司; CAP 2000+型锥板黏度计, 美国Brookfield公司; DSC Q2000差示扫描量热仪, 美国TA仪器公司; TGA/DSC 2热重及同步热分析仪, 瑞士梅特勒-托利多国际有限公司; 弹性体力学性能测试采用Instron 4505型万能材料试验机, 美国Instron公司。

2.2 实验过程

2.2.1 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的合成

在配有机械搅拌、温度计、滴液漏斗的100 mL三口圆底烧瓶中依次加入0.65 g三羟甲基丙烷, 5.4 g四氢呋喃, 2.1 g三氟化硼·乙醚络合物, 搅拌30 min, 室温下缓慢滴加11 g的NIMMO单体, 滴加时间为2 h, 滴完在室温下搅拌24 h。加入50 mL二氯甲烷溶解, 用饱和碳酸钠水溶液终止反应, 纯水洗涤三次。分离出有机相, 减压除去二氯甲烷, 得到15.17 g无色透明的粘稠液体。经GPC法测得其数均相对分子质量3600, 与理论计算值(3420)相近。

三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of tri-functionality NIMMO-THF copolyether

其中 $m=n=5$ 。

2.2.2 弹性体的制备

以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为固化剂固化合成的三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂。定义 R 值为固化剂六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸根与三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂羟基的物质的量之比, $R=n(\text{NCO})/n(\text{OH})$ 。弹性体的具体制备过程为:

在一个配有机械搅拌、温度计、减压蒸馏装置的三口瓶中加入三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂, 60 °C下真空脱气1 h后, 加入计量的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)固化剂, 搅拌下继续脱气30 min, 然后浇注于聚四氟乙烯模具中, 放入真空烘箱中, 在60 °C下固化一周, 脱模, 将得到的弹性体冲压成哑铃状试样, 室温下测试力学性能。弹性体制备过程的示意图如图1所示。

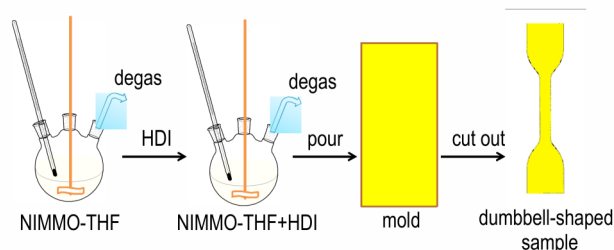


图1 弹性体制备过程的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of elastomer

3 结果与讨论

3.1 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的结构表征

3.1.1 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的红外光谱

图2为三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的红外吸收光谱。由图2可知, 3453 cm^{-1} 处的宽吸收峰为羟基的特征吸收, 2940、2865 cm^{-1} 为侧链甲基和主链亚甲基

的特征吸收, 1632、1280、867 cm^{-1} 的强吸收峰为硝酸酯基团的特征吸收, 1111 cm^{-1} 的强吸收峰为主链上醚键的特征吸收峰。

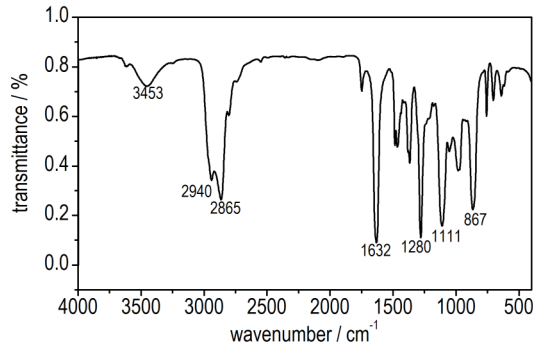


图2 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的红外光谱

Fig.2 IR spectrum of tri-functionality NIMMO-THF copolyether

3.1.2 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的核磁共振

图3为三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的核磁共振氢谱。由图3可知, 化学位移 1.0 处的单峰为侧链上甲基氢的特征吸收峰, 1.6 为主链上 THF 链段中间 $-\text{CH}_2-$ 上氢的特征吸收峰^[14], 4.4 为侧链上次甲基 ($-\text{CH}_2\text{ONO}_2$) 中氢的特征吸收峰, 3.2~3.4 为主链上与氧相连的 $-\text{CH}_2-$ 上氢的特征吸收峰。由于单体 NIMMO:THF 投料的摩尔比是 1:1, 氢谱上述各峰积分面积约为 3:2:2:4, 与三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的分子各基团氢的数目高度吻合, 充分说明了单体 NIMMO 与 THF 的链节比约为 1:1。

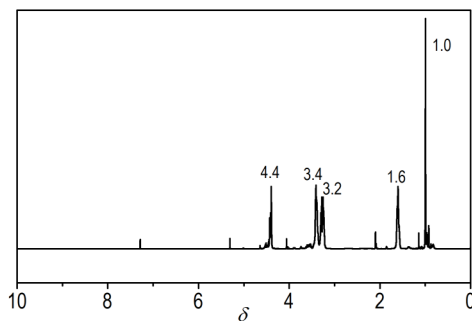


图3 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的核磁共振氢谱

Fig.3 ^1H NMR spectrum of tri-functionality NIMMO-THF copolyether

图4为三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的核磁共振碳谱。由图4可知, 化学位移 17.3 处的单峰为侧链上甲基碳的特征吸收峰, 26.5 为主链上 THF 中间 $-\text{CH}_2-$ 上碳的特征吸收峰, 40.3 为主链重复单元 ($-\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{O}-$) 中季碳的特征吸收峰, 75.3 为侧链上次甲基 ($-\text{CH}_2\text{ONO}_2$) 中碳的特征吸收峰, 70.6~

73.7 的两组峰为主链上与氧相连的 $-\text{CH}_2-$ 上碳的特征吸收峰, 代表 THF 链节封端的羟丁基醚的特征吸收峰 (30.4) 没有出现, 可认为三官能度 NIMMO-THF 共聚醚是以 NIMMO 链节封端的。

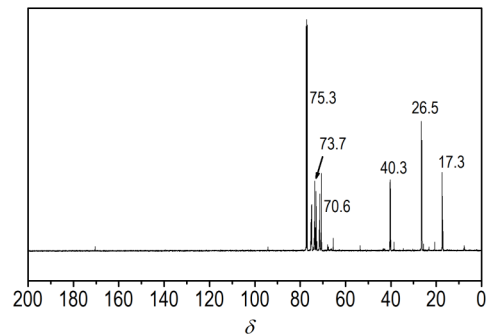


图4 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的核磁共振碳谱

Fig.4 ^{13}C NMR spectrum of tri-functionality NIMMO-THF copolyether

综合红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振碳谱信息, 各吸收峰数据与三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的分子结构高度吻合, 可确认所得为三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂。

3.2 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的性能

3.2.1 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的黏度

黏度是含能粘合剂的重要性能指标, 黏度低, 浇铸时容易与其它组分混合均匀, 有利于固含量的提高。测试了不同温度下相近分子量三官能度 PNIMMO (T-PNIMMO)^[15] 和三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的黏度。测试条件: 低温型锥板黏度计, 6号转子。结果如表1所示。

表1 温度对含能粘合剂黏度的影响

Table 1 Effect of temperature on the viscosity of energetic binders

temperature / $^{\circ}\text{C}$	viscosity / $\text{Pa}\cdot\text{s}$	
	T-PNIMMO	NIMMO-THF
20	54.00	27.92
30	21.50	12.25
40	9.42	5.84
50	4.60	2.98
60	2.47	1.62

从表1可以看出, 随着温度的升高, 三官能度 PNIMMO 和三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的黏度都明显变小。相同温度下, 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的黏度较三官能度 PNIMMO 的黏度明显减小, 原因是引入四氢呋喃进行共聚可打破主链链结构的规整

性,四氢呋喃共聚后形成的醚氧键,所受空间位阻小,易于自由旋转,提高了分子链的柔顺性;同时降低了硝酸酯基团在分子中的比例,减少了氢键形成的概率,所以明显降低了三官能度 NIMMO-THF 共聚醚分子的黏度。

3.2.2 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的玻璃化转变温度

图 5 为三官能度 NIMMO-THF 共聚醚 (NIMMO-THF) 和三官能度 PNIMMO (T-PNIMMO) 的低温 DSC 曲线。由图 5 可知,三官能度 PNIMMO 的玻璃化转变温度为 $-42.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的玻璃化转变温度为 $-53.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,引入 THF 共聚后,粘合剂的玻璃化转变温度有了明显的降低。这是因为四氢呋喃共聚后形成的醚氧键,所受空间位阻小,易于自由旋转,提高了分子链的柔顺性,从而降低了整个分子的玻璃化转变温度。

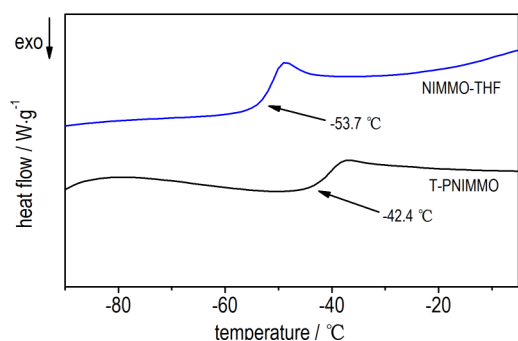


图 5 T-PNIMMO 和三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的玻璃化转变温度

Fig. 5 Glass transition temperature of T-PNIMMO and tri-functionality NIMMO-THF copolyether

3.2.3 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的热分解性能

采用差示扫描量热分析 (DSC) 和热重分析 (TG) 研究了 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的热分解性能,温度测定范围为 $30\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,在升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的 DSC 和 TG 曲线如图 6 所示。

从图 6 可以看出,三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的分解峰温为 $216\text{ }^{\circ}\text{C}$,这主要是含能基团硝酸酯的特征分解放热产生的^[12],表明粘合剂具有良好的热稳定性。在三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的 TG 曲线中可看出,开始升温时,质量有些许损失,可能是残余溶剂二氯甲烷挥发导致。当温度升到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,分解明显加快,至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,质量损失达 50%,硝酸酯基团完全分解。升温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,仅余约 20% 的残渣。

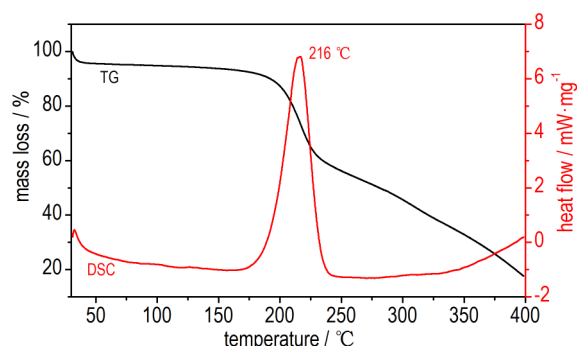


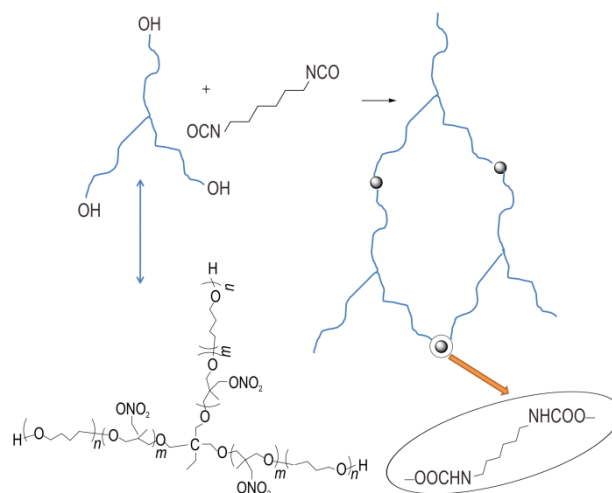
图 6 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的 DSC 和 TG 曲线

Fig. 6 DSC and TG curves of tri-functionality NIMMO-THF copolyether

3.3 三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的交联固化

3.3.1 交联固化的原理

三官能度 NIMMO-THF 共聚醚与异氰酸酯发生交联的原理如 Scheme 2 所示,固化剂 HDI 的异氰酸酯基团与三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的羟基反应,生成氨基甲酸酯,使体系成为三维立体网络结构。



Scheme 2 Formation of cross-linked network

3.3.2 弹性体的力学性能

R 值对弹性体力学性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出,当 $R=0.8$ 时,弹性体的拉伸强度

表 2 R 值对弹性体力学性能的影响

Table 2 Effects of R value on mechanics properties of elastomer

R value	breaking strength / MPa	fracture strain / %
0.8	1.16	150
0.9	1.20	130
1.0	1.28	125
1.1	1.32	100
1.2	1.26	80

较差,应是还有未参与反应的粘合剂残留。随着 R 值的变大,拉伸强度逐渐增加,延伸率相应减小。当 $R=1.1$ 时,弹性体的固化效果最好,拉伸强度达到最大。当 $R=1.2$ 时,固化剂过量,交联体系会形成较多缺陷。

3.3.3 弹性体的红外光谱

图7为粘合剂 R 值为 1.1 的固化剂与粘合剂的混合物和固化后的弹性体在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱。弹性体的红外光谱为反射(OMNI/HATR)红外。由图7可知,固化剂与粘合剂的混合物的红外光谱上, 2275 cm^{-1} 为异氰酸酯基团—NCO的特征吸收峰。在固化后的弹性体的反射红外吸收谱上, 3453 cm^{-1} 处末端羟基的特征吸收峰和 2275 cm^{-1} 处异氰酸酯基团—NCO的特征吸收峰完全消失,说明他们都参加了固化反应,且反应完全。

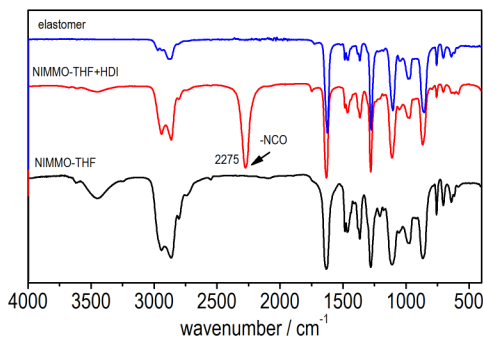


图7 弹性体的红外光谱

Fig.7 IR spectra of elastomers

3.3.4 弹性体的热性能

采用差式扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)研究了 R 值为 1.1 的弹性体(HDI固化三官能度 NIMMO-THF 共聚醚)的热分解性能,温度测定范围为 $50\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,在升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, R 值为 1.1 的弹性体 DSC 和 TG 曲线如图 8 所示。

从图 8 的 DSC 曲线可以看出, HDI 固化三官能度

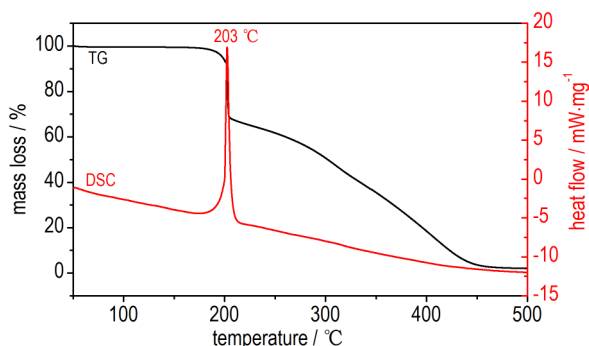


图8 NIMMO-THF 共聚醚弹性体的 TG 和 DSC 曲线

Fig.8 TG and DSC curves of NIMMO-THF copolyether elastomer

NIMMO-THF 共聚醚弹性体的分解峰温为 $203\text{ }^{\circ}\text{C}$,这同样是由含能基团硝酸酯的特征分解放热产生的,弹性体的分解峰比三官能度 NIMMO-THF 共聚醚的分解峰更加的尖锐和提前,表明固化后的弹性体容易集中放热。从 TG 曲线中可看出,当温度升到 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,分解明显加快,在约 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,硝酸酯基团分解完全,升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,仅余 2% 的残渣。

4 结论

(1)以三羟甲基丙烷(TMP)为引发剂,三氟化硼·乙醚络合物为催化剂,使四氢呋喃(THF)和 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NIMMO)开环共聚,得到了三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂。

(2)合成的三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂室温下为液态,黏度($20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $27.92\text{ Pa}\cdot\text{s}$)较三官能度的聚 NIMMO 明显降低,三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂热稳定性能良好, DSC 的分解峰温在 $216\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3)以六亚甲基二异氰酸酯为固化剂固化三官能度 NIMMO-THF 共聚醚含能粘合剂, R 值为 1.1 时,得到的弹性体拉伸强度最高可达 1.32 MPa ,延伸率 100%,弹性体耐热性能良好, DSC 的分解温度为 $203\text{ }^{\circ}\text{C}$,有望在复合固体推进剂得到应用。

致谢:感谢西南科技大学材料科学与工程学院雷永林副教授给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] 罗运军,王晓青,葛震.含能聚合物[M].国防工业出版社,2011:31,121.
LUO Yun-jun, WANG Xiao-qing, GE Zhen. Energetic Polymer [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 31, 121.
- [2] 莫洪昌,甘孝贤,邢颖,等.含能粘合剂 PNIMMO 的合成与性能[J].火炸药学报,2008,31(5):24-27.
MO Hong-chang, GAN Xiao-xian, XING ying, et al. Synthesis and properties of energetic binder PNIMMO [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(5): 24-27.
- [3] 廖林泉,郑亚,李吉祯. NIMMO 及其聚合物的合成、性能及应用研究进展[J].含能材料,2011,19(1):113-118.
LIAO Lin-quan, ZHENG Ya, LI Ji-zhen. Review on synthesis, properties and applications of NIMMO and its polymer [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2011, 19(1): 113-118.
- [4] Desai H J, Cunliffe A V, Hamid J, et al. Synthesis and characterization of α, ω -hydroxy and nitratotelechelic oligomers of 3, 3-(nitratomethyl) methyl oxetane (NIMMO) and glycidyl nitrate (GLYN) [J]. Polymer, 1996, 37(15): 3461-3469.
- [5] 李欢,秦叶军,李金华,等.氧杂环丁烷系列含能粘合剂的合成研

- 究进展[J]. 化学通报, 2013, 76(9): 771-777.
- LI Huan, QIN Ye-jun, LI Jin-hua, et al. Progress in the synthesis of oxetane-based energetic binders [J]. *Chemistry*, 2013, 76(9): 771-777.
- [6] Kimura E, Oyumi Y, Kawasaki H, et al. Characterization of BAMO/NMMO copolymers. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1994, 19(5): 270-275.
- [7] 张轩, 范伟伟, 廖小卿, 等. 具有窄分子量分布的聚(四氢呋喃/环氧乙烷)嵌段共聚醚的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(6): 37-40.
- ZHANG Xuan, FAN Wei-wei, LIAOXiao-qing, et al. Synthesis process of poly(ethylene oxide)-poly(tetrahydrofuran)-poly(ethylene oxide) block copolymers with narrow molecular weight distribution [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(6): 37-45.
- [8] 毛科铸, 罗运军, 夏敏. 聚乙二醇对四氢呋喃共聚醚/多官能度异氰酸酯粘合剂体系固化反应动力学和力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(8): 34-37.
- MAO Ke-zhu, LUO Yun-jun, XIA Min. Effect of polyethylene glycol on curing kinetic and mechanical properties of polyether of ethylene oxide and tetrahydrofuran/polyfunctionalisocyanate N-100 binder system [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(8): 34-37.
- [9] 莫洪昌, 卢先明, 姬月萍, 等. 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚醚的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2012, 35(5): 25-28.
- MO Hong-chang, LU Xian-ming, JI Yue-ping, et al. Synthesis and characterization of the copolyether of 3-azidemethyl-3-methyloxetane and tetrahydrofuran [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(5): 25-28.
- [10] 曹一林, 张九轩. 四氢呋喃共聚型 GAP 黏合剂研究[J]. 固体火箭技术, 1997, 20(1): 45-51.
- CAO Yi-lin, ZHANG Jiu-xuan. Study on the tetrahydrofuran copolymerized GAP binder [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1997, 20(1): 45-51.
- [11] 初立秋, 陈煜, 周浩泽, 等. BAMO-THF 叠氮型热塑性聚氨酯弹性体的合成与表征[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(4): 430-434.
- CHU Li-qiu, CHEN Yu, ZHOU Hao-ze, et al. Synthesis and characterization of BAMO-THF azido-typed thermoplastic polyurethane elastomer [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(4): 430-434.
- [12] 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 (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 172-175.
- [13] 卢先明, 莫洪昌, 李娜, 等. 端羟基 ECH-THF 共聚醚合成的可控性研究[J]. 聚氨酯工业, 2011, 26(6): 9-12.
- LU Xian-ming, MO Hong-chang, LI Na, et al. Controllable polymerization of hydroxy-terminated ECH-THF copolymers [J]. *Polyurethane Industry*, 2011, 26(6): 9-12.
- [14] 莫洪昌, 王晓川, 徐明辉, 等. 端羟基 PAGE-PTMEG-PAGE 嵌段共聚醚的合成及表征[J]. 含能材料, 2018, 26(9): 749-752.
- MO Hong-chang, WANG Xiao-chuan, XU Ming-hui, et al. Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated block copolyether of PAGE-PTMEG-PAGE [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 749-752.
- [15] 王晓川, 卢先明, 舒远杰, 等. 烯基聚醚含能黏合剂的合成与固化[J]. 精细化工, 2019, 36(2): 348-353.
- WANG Xiao-chuan, LU xian-ming, SHU yuan-jie, et al. Synthesis and curing of alkenylene energetic binder [J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(2): 348-353.

Synthesis and Curing of Tri-functionality NIMMO-THF Copolyether Energetic Binder

WANG Xiao-chuan, LU Xian-ming, MO Hong-chang, XU Ming-hui, SHU Yuan-jie, LIU Ning

(Xi' an Modern Chemistry Research Institute, Xi' an 710065, China)

Abstract: Tri-functional random copolyether of NIMMO and THF (tri-functionality NIMMO-THF copolyether) energetic binder was synthesized by the ring opening polymerization of NIMMO (3-nitratomethyl-3-methyloxetane) and THF (tetrahydrofuran) using trimethylolpropane (TMP) as initiator, boron trifluoride ether complex $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ as catalyst. The products were characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetry (DSC). Taking tri-functionality NIMMO-THF copolyether energetic binder curried and synthesized by hexamethylenediisocyanate (HDI) as curing agent, a series of elastomers were prepared according to the molar ratio of $-\text{NCO}$ of hexamethylenediisocyanate (HDI) to $-\text{OH}$ of tri-functionality NIMMO-THF (R value) as $R=0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2$ respectively. The mechanical properties and thermal properties of elastomers were investigated. The results show that the temperature of exothermic peak of the tri-functionality NIMMO-THF copolyether energetic binder obtained by DSC at $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ is $216\text{ }^\circ\text{C}$. When R value is 1.1, the tensile strength of the elastomer is the highest, which is 1.32 MPa and the temperature of exothermic peak of the elastomer obtained by DSC at $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ is $203\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: energetic binder; copolyether; hexamethylenediisocyanate; curing

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018207

(责编:张琪)