

文章编号:1006-9941(2021)11-1025-06

共聚型含氟 GAP 基热塑性弹性体的合成与性能

徐明辉^{1,2}, 莫洪昌¹, 陈 淼¹, 刘 宁¹, 卢先明¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为提高聚叠氮缩水甘油醚(GAP)的综合性能,利用共聚型含氟 GAP 二元醇为预聚物,丁二醇(BDO)为扩链剂,甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)作为固化剂,合成共聚型含氟 GAP 基热塑性弹性体。分别采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、差示扫描量热分析(DSC)、热重分析(TG/DTG)、拉伸试验和扫描电镜(SEM)对其化学结构、相对分子质量、玻璃化转变温度、热稳定性和力学性能进行表征。结果表明共聚型含氟 GAP 基热塑性弹性体的数均相对分子质量为 33520,玻璃化转变温度为-33.3 °C,热分解温度大于 220 °C,断裂强度为 5.94 MPa,断裂伸长率为 886%,具有良好的热稳定性和优异的力学性能。此外,利用慢烤燃法研究了共聚型含氟 GAP 基热塑性弹性体/铝粉的热分解特性,结果证实共聚型含氟 GAP 基热塑性弹性体/铝粉烤燃响应温度达到 301 °C,热分解反应可释放更多热量。

关键词: 聚叠氮缩水甘油醚(GAP);含氟;热塑性弹性体;力学性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021082

1 引言

1972 年 Vandenberg^[1]首次合成聚叠氮缩水甘油醚(Glycidyl Azide Polymer, GAP), GAP 具有较高的生成热、密度和燃速,良好的相容性与稳定性、特征信号低等特点^[2-4],成为火炸药用含能粘结剂领域的研究热点。但 GAP 分子结构中存在较大的侧叠氮甲基(-CH₂N₃),侧基的体积位阻效应和极性导致链节单元柔性不足,所制备的嵌段聚合物的力学性能不佳,且其玻璃化转变温度较高,使其应用范围受到限制。在保证 GAP 基粘结剂配方能量的同时,提高其综合性能是当前该领域的研究重点。

通过单体共聚的方法合成共聚型 GAP,一方面可以破坏 GAP 聚合物的规整性,一定程度上降低其玻璃化转变温度(T_g);另一方面还能避免预聚物端羟基活性差异问题,提高固化反应的均匀性,改良 GAP 综合

性能^[5-6]。Soman 等^[7]利用环氧氯丙烷和四氢呋喃共聚,经叠氮化后得到 GAP-THF 共聚物,实验证实 GAP/THF 的摩尔比为 3 时,该共聚物 T_g 可降低至 -63 °C;而当该比例降低至 1 时, T_g 随之降低至 -68 °C。罗运军等^[8-13]通过调控软硬段比例及改进工艺制备了系列 GAP 基热塑性弹性体,获得了力学性能更加优良的 GAP 基粘合剂。但是,当前研究中仍存在着共聚单体种类少、功能性不足等问题,严重制约了 GAP 的发展。

含氟聚合物作为一种活性粘合剂,广泛应用于核武器和先进常规武器的制备中,能有效提高富燃料炸药和推进剂中硼和铝的燃烧效率^[14-15]。Rider 等^[16]在研究中发现,含 Mg 和氟橡胶(Teflon 和 Viton)炸药配方的放热量达 9.2 kJ·g⁻¹,远远高于同样配方下含铝炸药的放热量(TNT 配方:3.72 kJ·g⁻¹,RDX 配方:6.57 kJ·g⁻¹)。赵凤起等^[17]利用含氟化合物包覆纳米 Al 粉,研究发现在激光点火燃烧过程中,含氟化合物和铝反应生成 AlF₃,同时放出大量的热,使燃烧反应更剧烈、更充分。因此,利用氟聚物作为粘合剂有望提升含铝炸药/推进剂的燃烧效率。

为此,本研究以共聚型含氟 GAP 二元醇(poly(TFEE-*r*-GA))为预聚物,丁二醇为扩链剂,甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)作为固化剂,制备了共聚型含氟

收稿日期:2021-04-11;修回日期:2021-06-03

网络出版日期:2021-08-24

基金项目:中国博士后基金资助项目(2016M592851)

作者简介:徐明辉(1987-)男,博士,副研究员,从事功能化粘合剂合成研究。e-mail:mhuixu@163.com

通信联系人:卢先明(1969-),男,研究员,从事含能粘合剂合成研究。e-mail:luxianming@126.com

引用本文:徐明辉,莫洪昌,陈淼,等. 共聚型含氟 GAP 基热塑性弹性体的合成与性能[J]. 含能材料,2021,29(11):1025-1030.

XU Ming-hui, MO Hong-chang, CHEN Miao, et al. Synthesis and Properties of Fluorine-containing GAP Copolymer-based Thermoplastic Elastomers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11):1025-1030.

GAP基热塑性弹性体(含氟GAP基TPE),对其分子结构、相对分子量、玻璃化转变温度、热稳定性和力学性能进行了研究,并采用慢烤燃实验评估了弹性体与铝粉的反应性能。

2 实验部分

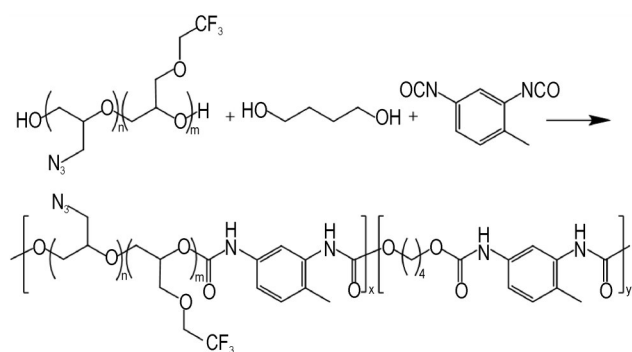
2.1 试剂与仪器

共聚型含氟GAP二元醇(poly(TFEE-*r*-GA),含氟量:10.3%), $M_n=2900$,羟值,39.1 mg KOH·g⁻¹,采用文献^[18]自制;TDI、二月桂酸二丁基锡均为分析纯,成都科龙试剂试剂有限公司;二氯乙烷、1,4-丁二醇(BDO)、乙醇均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

红外光谱(FT-IR)使用美国Nicolet6700傅里叶变换红外光谱仪测试(KBr压片法);NMR谱使用Bruker 500 MHz测试(CDCl₃为溶剂);相对分子量使用美国Waters GPC凝胶色谱仪测试(THF为流动相,流量为1 mL·min⁻¹,柱温为40 °C);热分析使用美国TA公司的DSC-2910型差热分析扫描仪和TGA-2950型热失重分析仪测试(升温速率10 °C·min⁻¹)。

2.2 共聚型含氟GAP基TPE的制备

共聚型含氟GAP基TPE合成路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthesis route of fluorine-containing GAP based thermoplastic elastomers

在带有聚四氟乙烯搅拌杆、水银温度计及球形冷凝管的500 mL圆底烧瓶中,依次加入poly(TFEE-*r*-GA)(37.2 g, 10.4 mmol)和150 mL二氯乙烷,水浴加热至70 °C。在机械搅拌下加入固化剂TDI(11.35 g)和催化剂二月桂酸二丁基锡(10 μL),继续加入扩链剂1,4-丁二醇(BDO)(4.68 g, 52 mmol),控制异氰酸基(—NCO)与羟基(—OH)的比值*R*为1.0,于80 °C反应2.5 h后终止反应。将反应液倒入100 mm×80 mm的聚四氟乙烯模具中,放置一个月自然挥发除去溶剂,

然后取出共聚型含氟GAP基TPE放入烘箱,40 °C真空干燥48 h,进行测试,其理论含氟量为7.2%。

以分子量为2900的GAP替换poly(TFEE-*r*-GA),*R*=1.0,制备GAP基热塑性弹性体(GAP基TPE),作为对照组。

2.3 力学性能测试

共聚型含氟GAP基TPE的力学性能测试依照GB/T 528-2009进行,日本岛津Shimadzu AG-X Plus电子万能测试机。用裁刀将共聚型含氟GAP基TPE样品和GAP基TPE样品剪裁成哑铃状试样,20 °C下,设置拉伸速度500 mm·min⁻¹,每组试验5个样品,取平均值。

2.4 微观形态观察

扫描电镜分析(SEM, S-3400N型),用液氮脆断法获得平整的样品断面后,喷金处理,置于电镜下观察共聚型含氟GAP基TPE样品和GAP基TPE样品的表面形貌。

2.5 共聚型含氟GAP基TPE/Al烤燃实验

用刀片将共聚型含氟GAP基TPE切成粒状胶体,与铝粉充分混匀后制备GAP基TPE/铝粉混合物,采用自制烤燃实验装置(如图1所示)进行烤燃实验(GAP基TPE样品作为对照组)。通过外温度计控制试样环境温度升温速率为1 K·min⁻¹,利用内温度计监测试样实际温度,获得试样的温度—时间历程曲线,进而研究分析共聚型含氟GAP基TPE和Al的热分解特性。

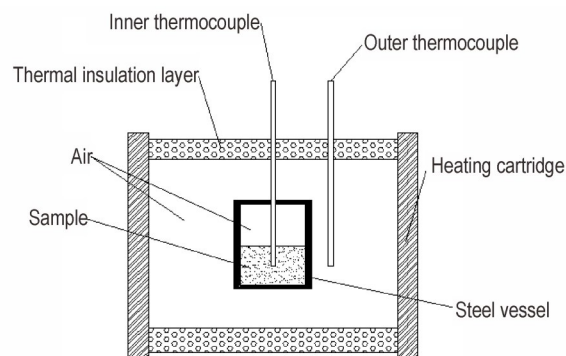


图1 慢烤燃试验装置示意图

Fig.1 Schematic setup for the cook-off test

3 结果与讨论

3.1 共聚型含氟GAP基TPE的分子结构表征

将所得共聚型含氟GAP基TPE进行红外光谱定性测试,结果如图2所示。

由图2可以看出,含氟GAP基TPE在2096 cm⁻¹

的吸收峰为主链段上—N₃官能团的特征吸收峰^[19],在 1279 cm⁻¹处的吸收峰是侧链段上—CF₃的特征吸收峰^[20-21],在 1100 cm⁻¹的吸收峰是分子主链中醚键 C—O—C 的特征吸收峰;与图 2 中 poly(TFEE-*r*-GA) 相比,含氟 GAP 基 TPE 在 3307 cm⁻¹左右出现氢键键合的—NH 伸缩振动峰;于 1706 cm⁻¹出现 C—O 的伸缩振动吸收峰^[22],而 1531 cm⁻¹和 1376 cm⁻¹分别对应于酰胺 II 带和 III 带的吸收峰,证实氨基甲酸酯键的形成,由此,可确定该化合物为共聚型含氟 GAP 基 TPE。

图 3 为共聚型含氟 GAP 基 TPE 的核磁共振图谱。

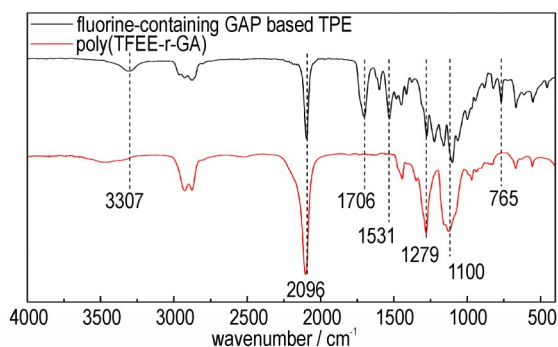


图 2 共聚型含氟 GAP 基 TPE 和 poly(TFEE-*r*-GA) 的红外图谱
Fig.2 FT-IR spectra of fluorine-containing GAP-based TPE and poly(TFEE-*r*-GA)

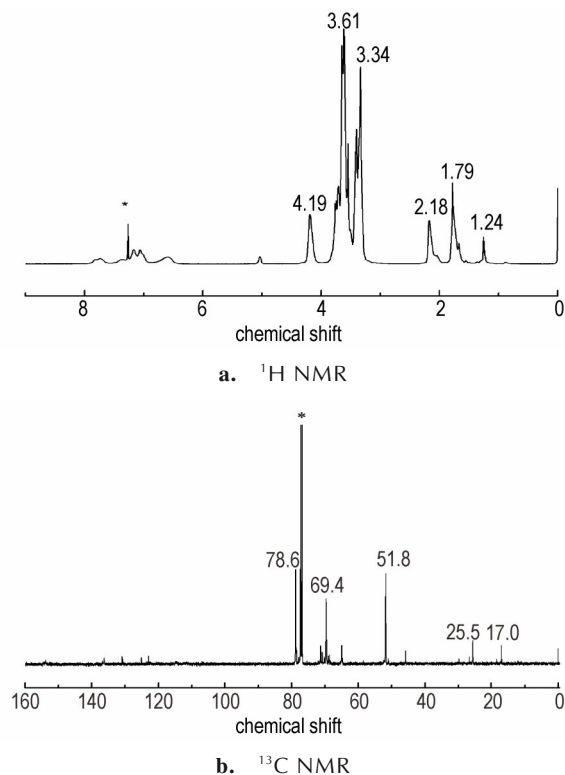


图 3 共聚型含氟 GAP 基 TPE 的 NMR 图谱
Fig.3 ¹H NMR and ¹³C NMR spectra of the fluorine-containing GAP-based TPE

图 3a 中化学位移 3.61 处是主链亚甲基上的质子峰,3.34 处是与叠氮基团连接的亚甲基上的质子峰;1.79 和 2.18 处是 1,4-丁二醇上亚甲基的质子峰;4.19 处是主链上氨基酯键连接的亚甲基的质子峰;1.24 和 6.6~7.7 处分别为 TDI 上甲基和苯环的质子峰^[23]。图 3b 中 78.6 处是主链上次甲基的碳峰,69.4 处是主链亚甲基和与三氟甲基连接侧链中亚甲基的碳峰,51.8 处是与叠氮基连接的亚甲基上碳峰,25.5 处是 BDO 上亚甲基碳峰,17.0 处为 TDI 上甲基的碳峰,120~127 处是三氟甲基上碳峰^[19],说明该化合物为共聚型含氟 GAP 基 TPE。

3.2 共聚型含氟 GAP 基 TPE 相对分子质量和玻璃化转变温度的测定

采用凝胶渗透色谱(GPC)进行产物相对分子质量测定,结果表明所制备的共聚型含氟 GAP 基 TPE 近似正态分布,主峰为比较对称的单峰,其数均相对分子质量为 33520,分散指数为 3.45。

玻璃化转变温度作为粘合剂的重要性能参数,决定了粘合剂的应用温度范围,为此,本研究利用差示扫描量热分析(DSC)法对比研究了共聚型含氟 GAP 基 TPE 和 GAP 基 TPE 的玻璃化转变温度,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,共聚型含氟 GAP 基 TPE 的玻璃化转变温度为 -33.3 °C,低于 GAP 基 TPE(-30.5 °C)。分析认为这可能因为共聚而改善了原主链结构的规整性,增加了分子链的柔顺性所致。

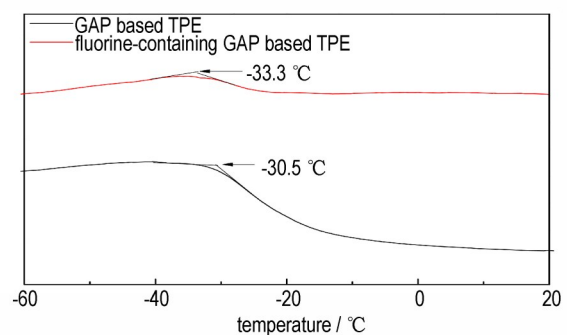


图 4 共聚型含氟 GAP 基 TPE 与 GAP 基 TPE 的 DSC 曲线
Fig.4 DSC curve of the GAP-based TPE and fluorine-containing GAP-based TPE

3.3 共聚型含氟 GAP 基 TPE 力学性能

共聚型含氟 GAP 基 TPE 和 GAP 基 TPE 的拉伸试验测试结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,共聚型含氟 GAP 基 TPE 的断裂强度为 5.94 MPa,断裂伸长率为 886%,相比于 GAP 基 TPE(断裂强度 5.02 MPa,断裂伸长率 609%)有明

显提升,整体表现出较好的力学性能。

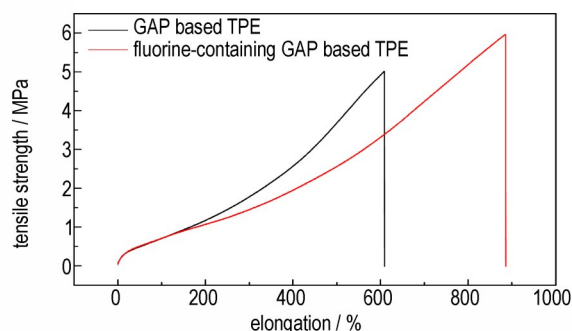
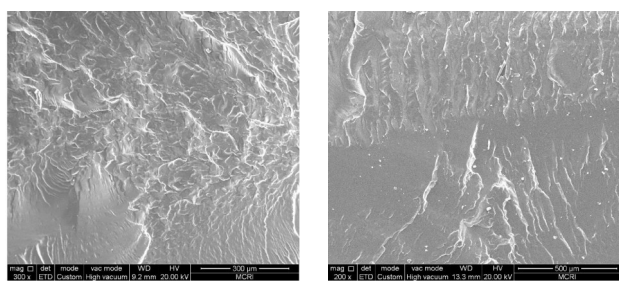


图5 共聚型含氟GAP基TPE与GAP基TPE的拉伸曲线

Fig.5 Tensile test results of the fluorine-containing GAP-based TPE and GAP-based TPE

为进一步分析共聚型含氟GAP基TPE与GAP基TPE力学性能差异原因,本研究采用SEM观察了不同样品断裂面的形态,结果如图6所示。由图6可以看出,相比于GAP基TPE(图6b),共聚型含氟GAP基TPE表面(图6a)有规结晶(较亮部分)软段与无定形态(较暗部分)的微相分离界面形貌更加明显,相态结构分散状态更加均匀。一般认为,有规结晶在聚氨酯中起物理交联点作用,当聚氨酯承受应力时这些晶体像高模量的填充物一样成为应力集中点,使聚氨酯具有一定的强度;而无定型相态的软段与有规晶体的界面相互作用(微相分离)为聚氨酯提供韧性和弹性,而更好的微相分离和均匀的分散可提升聚氨酯的力学性能^[24-25]。因此,氟元素的引入改善了共聚型含氟GAP基TPE微相分离状态,进而提升了其力学性能。



a. fluorine-containing GAP-based TPE

b. GAP-based TPE

图6 共聚型含氟GAP基TPE与GAP基TPE的扫描图片

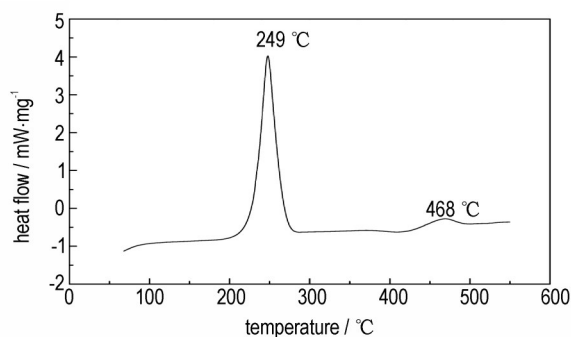
Fig.6 SEM images of the fracture surface of the films from the fluorine-containing GAP-based TPE and GAP-based TPE

3.4 共聚型含氟GAP基TPE热稳定性

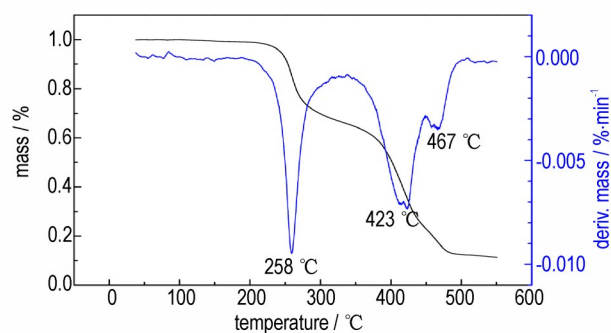
共聚型含氟GAP基TPE的DSC曲线和TG/DTG曲线如图7所示。

含能聚合物作为粘合剂需要具备一定的热稳定

性,即200℃下不发生明显热分解^[26],采用DSC和TG/DTG研究共聚型含氟GAP基TPE的热稳定性。由图7b可以看出,共聚型含氟GAP基TPE在受热分解过程中出现了三个失重阶段,第一段失重对应的是侧链上叠氮基团的热分解,热分解温度为230~300℃,其对应图7a中DSC的放热峰出现在249℃;第二段和第三段失重阶段分段不明显,但是从DTG曲线可以看出第二段的最快失重温度为423℃,对应的是侧链上的C—F和主链上醚键的热分解^[27],分解温度范围是360~450℃。第三段最快是失重温度为467℃,分解温度范围是450~490℃,对应的是聚氨酯主链结构中氨基甲酸酯键的热分解,其对应图7a中DSC的放热峰出现在468℃。可以看出,共聚型含氟GAP基TPE初始分解温度大于220℃,具有良好的热稳定性,满足火炸药配方的使用要求^[28]。



a. DSC curve



b. TG/DTG curves

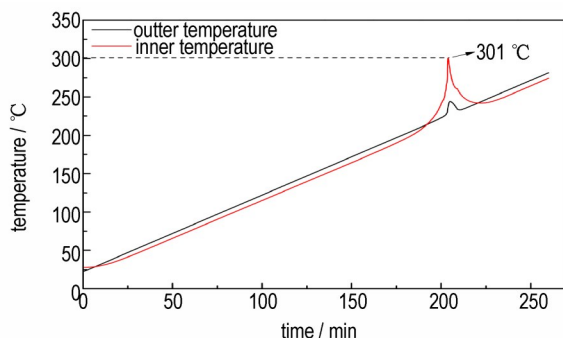
图7 共聚型含氟GAP基TPE的DSC曲线与TG/DTG曲线

Fig.7 DSC and TG/DTG curves of the fluorine-containing GAP-based TPE

3.5 共聚型含氟GAP基TPE慢烤燃实验

粘结剂/铝粉的热分解特性与烤燃响应温度具有密切联系,放热反应越剧烈,烤燃响应温度峰值越高^[29-30],为此,开展了共聚型含氟GAP基TPE/铝粉的慢烤燃实验研究(GAP基TPE/铝粉作为对照组)。图8

为粘合剂/铝粉烤燃曲线,其中内部温度即样品温度的峰值即为烤燃响应温度。从图 8 可以看出,GAP 基 TPE/铝粉烤燃响应温度为 276 °C,共聚型含氟 GAP 基 TPE/Al 的烤燃响应温度达到 301 °C。分析认为这是由



于 GAP 基 TPE/铝粉中的粘合剂中叠氮基团的分解放热使其烤燃响应温度为 276 °C;而共聚型含氟 GAP 基 TPE 不但进行叠氮基团的分解,其分解产物还与 Al 粉发生放热反应,释放更多热量,使其烤燃响应温度更高。

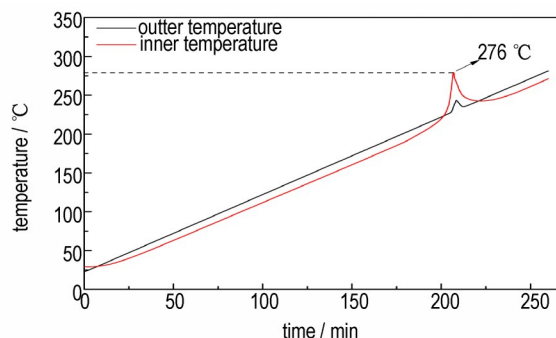


图 8 共聚型含氟 GAP 基 TPE/Al 与 GAP 基 TPE /Al 的烤燃曲线

Fig.8 Cook-off curves of the fluorine-containing GAP-based TPE/Al, and GAP-based TPE/Al

4 结论

(1)以 poly(TFEE-*r*-GA)作为预聚物,BDO 作为扩链剂,TDI 为固化剂,成功制备出分子量为 33520,玻璃化转变温度为-33.3 °C 的共聚型含氟 GAP 基 TPE。

(2)共聚型含氟 GAP 基 TPE 热分解温度高于 220 °C,断裂强度为 5.94 MPa,断裂伸长率为 886%,具有良好的热稳定性和优异的力学性能。

(3)共聚型含氟 GAP 基 TPE/Al 慢烤燃响应温度达到 301 °C,说明共聚型含氟 GAP 基 TPE/Al 热分解更剧烈。

参考文献:

- [1] Vandenberg E J. Based cleavage of epichlorohydrin polymers [J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 1972, 10: 2903-2912.
- [2] Luo Y J, Ge Z. Progress in the research into azide energetic binders[J]. *Fine Chemicals*, 2013, 30: 374-377.
- [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] Selim K, Ozkar S, Yilmaz L. Thermal characterization of glycidyl azide polymer (GAP) and GAP-based binders for composite propellants[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77: 538-546.
- [5] Boopathi S K, Hadjichristidis N, Gnanou Y, et al. Direct access to poly(glycidyl azide) and its copolymers through anionic (co-)polymerization of glycidyl azide[J]. *Nature Communications*, 2019, 10 (1): 293-301.
- [6] Kawamoto A M, Holanda J A S, Barbieri U, et al. Synthesis and characterization of glycidyl azide-*r*-(3,3-bis(azidomethyl)

oxetane) copolymers [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33: 365-372.

- [7] Soman R R, Agawane N T, Hazarika A, Sharma K J, et al. Synthesis, characterization and thermal degradation of glycidyl azide polymer-tetrahydrofuran (GAP-THF) copolymer [J]. *Journal of Polymer Materials*, 2003, 20: 423-433.
- [8] 吕勇,罗运军,葛震. 含能热塑性弹性体研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(10): 31-33.
LV Yong, LUO Yun-jun, GE Zhen. Research development of energetic thermoplastic elastomers[J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(10): 31-33.
- [9] 赵一搏,罗运军,李晓萌,等. PBAMO/GAP 三嵌段共聚物的合成和表征[J]. 火炸药学报,2012,35(2):58-61.
ZHAO Yi-bo, LUO Yun-jun, LI Xiao-meng, et al. Synthesis and characterization of PBAMO/GAP tri-block copolymer [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(2):58-61.
- [10] 赵一搏,罗运军,张弛. BAMO/GAP 无规共聚物/N100/IPDI 体系胶片性能研究[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 64-67.
ZHAO Yi-bo, LUO Yun-jun, ZHANG Chi. Performances of the binder film of BAMO-*r*-GAP copolymer/N100/IPDI curing system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 64-67.
- [11] Zhang Z J, Luo N, Deng J K, et al. A kind of bonding functional energetic thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymer[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2016, 48(8): 728-738.
- [12] Wang Z, Zhang T F, Zhang Z J, et al. Effect of hard-segment content on rheological properties of glycidyl azide polyol-based energetic thermoplastic polyurethane elastomers [J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(11): 3095-3104.
- [13] Zhang Z J, Wang G, Wang Z, et al. Synthesis and characterization of novel energetic thermoplastic elastomers based on glycidyl azide polymer (GAP) with bonding functions [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(8): 1835-1847.
- [14] Yan Q L, Zeman S, Elbeih A. Thermal behavior and decomposition kinetics of viton A bonded explosives containing attractive cyclic nitramines[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 562: 56-64.
- [15] 邹美帅,郭晓燕,杨荣杰,等. 氟橡胶/镁/硝酸钠富燃料体系的热分析[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 56-59.

- ZOU Mei-shuai, GUO Xiao-yan, YANG Rong-jie, et al. Thermal analysis of viton A/Mg/NaNO₃ fuel rich system [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(4): 56–59.
- [16] Rider K B, Little B K, Emery S B, et al. Thermal analysis of magnesium/perfluoropolyether pyrolants[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2013, 38: 433–440.
- [17] 姚二岗, 赵凤起, 郝海霞, 等. 全氟十四酸包覆纳米铝粉的制备及点火燃烧性能[J]. 火炸药学报, 2012, 35(6): 70–75.
YAO Er-gang, ZHAO Feng-qi, HAO Hai-xia, et al. Preparation of aluminum nanopowders coated with perfluorotetradecanoic acid and its ignition and combustion characteristics[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6): 70–75.
- [18] Xu M H, Ge Z X, Lu X M, et al. Fluorinated glycidyl azide polymers as potential energetic binders [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 47271–47278.
- [19] Xu M H, Ge Z X, Lu X M, et al. Structure and mechanical properties of fluorine-containing glycidyl azide polymer-based energetic binders[J]. *Polymer International*, 2017, 66: 1318–1323.
- [20] Cai T, Yang W J, Neoh K G, et al. Poly(vinylidene fluoride) membranes with hyperbranched antifouling and antibacterial polymer brushes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(49): 15962–15973.
- [21] Xiong J S, Jin Y Q, Shentu B Q, et al. Preparation and fluorine enrichment behavior of fluorinated polyester [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, 10(5): 621–629.
- [22] Jiang W C, Huang Y G, Gu G T, et al. A novel waterborne polyurethane containing short fluoroalkyl chains: Synthesis, characterization and its application on cotton fabrics surface [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 2304–2309.
- [23] 徐明辉, 卢先明, 莫洪昌, 等. 无规嵌段型含氟PAMMO基热塑性弹性体的合成与表征[J]. 含能材料, 2017, 25(8): 651–655.
XU Ming-hui, LU Xian-ming, MO Hong-chang, et al. Synthesis and characterization of random block fluorine-containing PAMMO based thermoplastic elastomers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(8): 651–655.
- [24] 郑譔, 马宁, 张群朝, 等. 不同1,4-丁二醇含量聚酯醚PBT/PTMG的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2013, 2: 149–156.
ZHENG Xuan, MA Ning, ZHANG Qun-chao, et al. Preparation and properties of PBT/PTMG block poly (ether ester) with different molar ratio of BDO [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 2: 149–156.
- [25] 倪冰, 覃光明, 冉秀伦. GAP/HTPB共混粘合剂体系的力学性能研究[J]. 含能材料, 2010, 2: 167–173.
NI Bing, QIN Guan-gming, RAN Xiu-lun. Mechanical properties of GAP/HTPB blend binders[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 2: 167–173.
- [26] Celina M, Graham A C, Gillen K T, et al. Thermal degradation studies of a polyurethane propellant binder [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, 73(4): 678–693.
- [27] 高大元, 何碧, 何松伟, 等. 氟橡胶F2314黏结剂的热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 29–31.
GAO Da-yuan, HE Bi, HE Song-wei, et al. Thermal decomposition kinetics of F2314 bonder [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 29–31.
- [28] Selim K, Ozkar S, Yilmaz L. Thermal characterization of glycidyl azide polymer (GAP) and GAP-based binders for composite propellants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(3): 538–546.
- [29] 李军强, 樊学忠, 唐秋凡, 等. HTPB推进剂慢速烤燃及其热分解特性[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(5): 597–603.
LI Jun-qiang, FAN Xue-zhong, TANG Qiu-fan, et al. Slow cook-off behavior and thermal decomposition characteristics of HTPB propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2019, 42(5): 597–603.
- [30] 袁俊明, 张林炎, 唐鑫, 等. 小型传爆装置慢燃实验及数值计算[J]. 兵工学报, 2017, 38(8): 1541–1546.
YUAN Jun-ming, ZHANG Lin-yan, TANG Xin, et al. Cook-off test and numerical simulation of small booster device of fuze [J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(8): 1541–1546.

Synthesis and Properties of Fluorine-containing GAP Copolymer-based Thermoplastic Elastomers

XU Ming-hui^{1,2}, MO Hong-chang¹, CHEN Miao¹, LIU Ning¹, LU Xian-ming¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to enhance the comprehensive properties of glycidyl azide polymer (GAP), the fluorine-containing GAP copolymer-based thermoplastic elastomers were developed using fluorine-containing GAP copolymer as prepolymer, butylene glycol (BDO) as chain extender and the toluene diisocyanate (TDI) as the curing agent. The molecular structure, relative molecular mass, glass transition temperature, thermal stability and mechanical properties of thermoplastic elastomers were explored via FT-IR, NMR, GPC, DSC, TG/DTG, tensile test and SEM characterizations, respectively. The number-average molecular weight of the thermoplastic elastomers was determined to be 33520 g·mol⁻¹. The glass transition temperature (T_g) and decomposition temperature (T_d) were found to be -33.3 °C and 220 °C, respectively. The tensile strength at break was 5.94 MPa, and the corresponding elongation was 886%. Therefore, the thermoplastic elastomers exhibited good thermal stability and mechanical properties. Cook-off test was employed to investigate the thermal decomposition characteristics of the fluorine-containing GAP copolymer-based elastomers/Al composite, the response temperature peak of the composite was 301 °C, suggesting an enhanced exothermal process.

Key words: glycidyl azide polymer (GAP); fluorine-containing; thermoplastic elastomers; mechanical properties

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021082

(责编: 姜梅)