

文章编号: 1006-9941(2007)01-0053-03

含能粘合剂 PAMMO 的合成与性能研究

李娜, 甘孝贤, 邢颖, 韩涛
(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 1,4-丁二醇为引发剂, 以三氟化硼乙醚络合物为催化剂, 以 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环 (AMMO) 为单体, 以 CH_2Cl_2 为溶剂, 按阳离子开环聚合机理, 合成了含能粘合剂 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环均聚物 (PAMMO)。重点研究了催化剂用量对聚合反应的影响, 结果表明, 降低催化剂用量有利于实现可控聚合。采用 DCS、TGA、IR 等手段研究了 PAMMO 的结构和性能。PAMMO 的玻璃化转变温度为 $-40.37\text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 有机化学; 含能粘合剂; 氧丁环; 均聚物; 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环均聚物 (PAMMO)

中图分类号: TJ55; V512; O63

文献标识码: A

1 引言

氧丁环单体及其聚合物粘合剂是近几年研究较多的聚醚预聚物, 它的冲击感度低、热稳定性好, 从结构上分析应比 GAP 有更好的机械性能和低温力学性能^[1,2]。

为了合成满足推进剂使用要求的含能聚合物粘合剂, 人们合成了多种含有一 NO_2 、一 ONO_2 、一 N_3 、一 NF_2 、一 $\text{N}-\text{NO}_2$ 等取代基的氧丁环单体, 如 3,3-双叠氮甲基氧丁环 (BAMO)、3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环 (AMMO)、3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环 (NMMO) 等^[3-5], 并在此基础上合成出了它们的聚合物, 其中 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环 (AMMO) 是一种结构不对称的含能氧丁环单体, 由其形成的 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环均聚物 (PAMMO) 在室温条件下为无定形的液态聚合物。PAMMO 不仅是一种优良的含能粘合剂, 还是制备聚醚型含能热塑性弹性体粘合剂较为理想的一种大分子软段成分的预聚物^[6]。含 PAMMO 粘合剂的推进剂力学性能好, 生产方便可行, 又相当钝感, 是一种高比冲、高密度的先进固体火箭推进剂^[7]。国外对于 PAMMO 在应用方面的报道较多, 但未见其合成方面的报道。本文就 PAMMO 的合成、结构和性能作扼要介绍。

2 合成

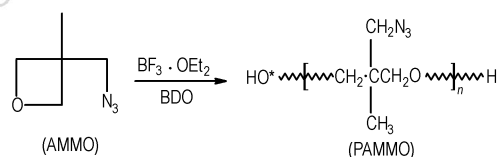
2.1 试剂和仪器

AMMO, 无色透明液体, 沸点 $45\sim 47\text{ }^\circ\text{C}/400\sim 600\text{ Pa}$, 自制; $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, 化学纯, 浙江省黄岩县合成化工厂,

使用前重新蒸馏; 1,4-丁二醇 (BDO), 化学纯 (进口分装), 上海行知化工厂, 使用前在氢化钙存在下减压蒸馏, 加分子筛干燥; CH_2Cl_2 , 分析纯, 天津化学试剂工厂, 加分子筛干燥。

红外光谱 (IR) 用美国 Nicolet 傅立叶变换红外光谱仪测试; ^1H NMR 用 JEOL FX-90Q 仪测定 (TMS 内标); 元素分析用 Italian 1106 型元素分析仪; 玻璃化转变温度及 TGA 热失重曲线, 均用美国 TA 公司 DSC2910 测定, 升温速率分别为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; DSC 热分解曲线用 PE DSC-2C 仪, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 数均分子量用德国公司的 VPO 测试仪测定。

2.2 反应方程式



2.3 聚合

在一个配有机械搅拌、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的四口圆底烧瓶中依次加入 CH_2Cl_2 、BDO 和 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, 在室温下搅拌 30 min 后, 逐滴加入单体 AMMO, 然后室温下反应 2 d。用质量分数 2% 的 Na_2CO_3 水溶液终止反应, 有机相水洗至中性, 减压除去溶剂, 得黄色黏稠液体 PAMMO。

3 结果与讨论

3.1 催化剂用量对聚合反应的影响

为了考察催化剂 ($\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$) 用量对聚合反应的影响, 在聚合时间、温度相同 ($48\text{ h}/0\text{ }^\circ\text{C}$) 的条件下, 合

收稿日期: 2005-10-19; 修回日期: 2006-06-16

基金项目: 中国兵器工业集团总公司预研基金资助项目 (ZC060202-2)

作者简介: 李娜 (1981-), 女, 硕士研究生, 从事含能粘合剂合成研究。

e-mail: hongdou_67@163.com

成出了 4 批聚合物 PAMMO, 结果见表 1。

表 1 催化剂/引发剂摩尔比对聚合反应的影响

Table 1 Effect of molar ratio of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ to BDO on polymerization

No.	$n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2) / n(\text{BDO})$	M_n	hydroxyl equivalent / $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$	functionality	yield / %
1	1.88/1.00	2543	41.01	1.86	86.5
2	0.67/1.00	2922	37.44	1.95	90.2
3	0.50/1.00	3650	30.28	1.97	98.5
4	0.30/1.00	380	98.91	0.67	1.0

Note: The target molecular weight of PAMMO is 3900, hydroxyl equivalent is $28.77 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$.

由表 1 可以看出, 当 $n(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) : n(\text{BDO}) = 0.3 : 1.0$ 时, AMMO 的聚合程度很小, 其原因可能有两个: 一是催化剂用量很少, 形成的活性中心也必然少, 以致聚合速度太慢; 二是体系中残存的微量水分, 使 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 过早失活, 以至于没有活性中心。同样, 催化剂用量过大时, PAMMO 的实测分子量和羟值与理论值相去甚远, 说明聚合反应失控。当 $n(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) : n(\text{BDO}) = 0.50 : 1.00$ 时, PAMMO 的实测分子量和羟值与理论值最接近, 有利于控制聚合反应。

3.2 PAMMO 的化学结构表征

将合成的 PAMMO 进行红外光谱定性测试, 结果如图 1 所示。

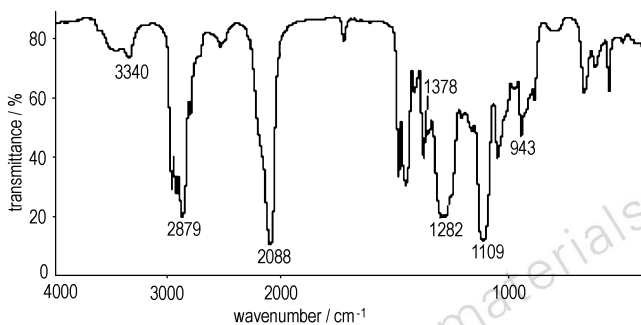


图 1 PAMMO 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of PAMMO

在该聚合物的红外光谱图中完全看不到生成 AMMO 单体的环状醚的吸收峰 (980 cm^{-1}), 而生成 PAMMO 的直链醚的吸收峰 (1109 cm^{-1}) 非常明显。因此, 可以认为 AMMO 单体几乎全部可以开环聚合。除此之外, 在 3340 cm^{-1} 出现了羟基特有的吸收峰。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 3.27 (s, 4H, CH_2CCH_2); 0.95 (s, 3H, CH_3); 3.19 (d, 2H, CH_2N_3)。

元素分析(%): 理论值 C 47.42, H 7.087, N 33.07;

实测值 C 47.10, H 7.291, N 33.15。用三氟化硼醚络合物作聚合催化剂, 虽然担心叠氨基在酸性条件下有可能发生分解, 但是从分析结果看, 叠氨基没有分解, 可以合成叠氮聚合物 PAMMO。

PAMMO 的核磁共振谱图如图 2 所示。

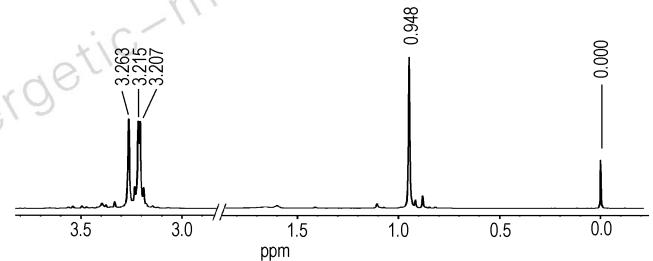


图 2 PAMMO 的核磁共振谱图

Fig. 2 $^1\text{HNMR}$ spectra of PAMMO

3.3 PAMMO 的聚集态与玻璃化转变温度

玻璃化转变温度 (T_g) 是衡量聚合物低温力学性能的一个重要参数, 也是决定聚合物能否得到应用的一个重要依据。在结构上, AMMO 单体的氧丁环母体 3,3 位置上有两个非对称取代基, 不对称取代破坏了聚合物链的规整性, 降低了结晶趋势, 在分子量不太高的情况下为可流动的液态, 所以总体上 PAMMO 的 T_g 较低, 由差热分析扫描仪 (DSC) 测得 PAMMO 的 T_g 为 $-40.37 \text{ }^\circ\text{C}$ (见图 3)。

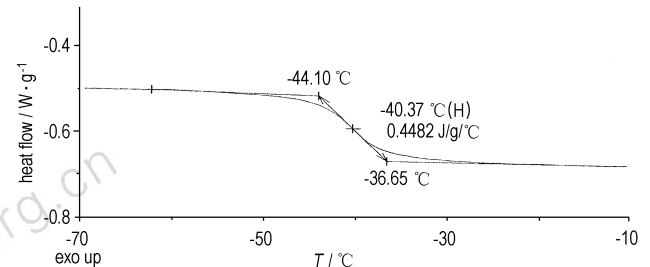


图 3 PAMMO 的 T_g 曲线

Fig. 3 T_g curve of PAMMO

3.4 PAMMO 的热稳定性

PAMMO 的热分解曲线如图 4 所示。

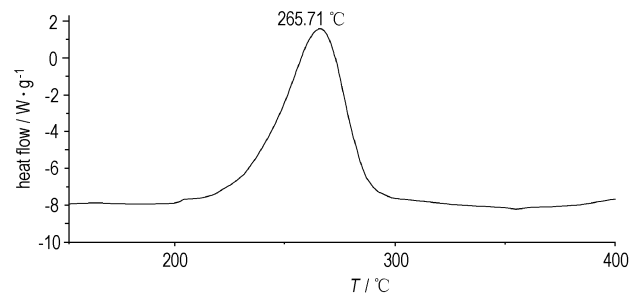


图 4 PAMMO 的热分解曲线

Fig. 4 Thermal decomposition curve of PAMMO

由图 4 可知, PAMMO 在 265.71 °C 时发生热分解, 说明 PAMMO 是较稳定的预聚物。

4 结 论

(1) 以二氯甲烷为溶剂, 丁二醇为引发剂, 三氟化硼乙醚为催化剂, 3-叠氮甲基-3-氧丁环为单体, 成功合成出了含能粘合剂 PAMMO, 并对其进行了结构鉴定和性能表征。

(2) 常温下 PAMMO 的聚集态为无定形粘稠液体。DSC、TGA 表明: PAMMO 均聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 -40 °C, 热分解温度为 265.71 °C, 是较稳定的聚合物。

参考文献:

- [1] Manser G E. High energy binders summary report [R]. RIA-84-U214, 84589, 1984.
- [2] 胡中波, 甘孝贤. 以取代氧丁环为母体制备含能粘合剂[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 62-64.
HU Zhong-bo, GAN Xiao-xian. Energetic binders synthesized from substituted oxetane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (Hanneng Cailiao), 2004, 12(1): 62-64.
- [3] 李娜, 甘孝贤. 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 45-47.
LI Na, GAN Xiao-xian. Property and synthesis of 3,3-azidomethyl-3-methyl oxetane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 27(3): 45-57.
- [4] 卢先明, 甘孝贤. 3,3-双叠氮甲基氧丁环及其均聚物的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2004, 27(3): 49-52.
LU Xian-ming, GAN Xiao-xian. Property and synthesis of 3,3-bisazidomethyl-oxetane homopolymer [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 49-52.
- [5] 甘孝贤, 邢颖, 李娜, 等. 3-叠氮甲基-3-氰乙氧甲基氧丁环及其聚合物的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2004, 27(4): 15-18.
GAN Xiao-xian, XING Ying, LI Na, et al. Property and synthesis of 3-azidomethyl-3-cyanoethoxymethyl oxetane and its homopolymer [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(4): 15-18.
- [6] Talukder M A H. Energetic polyoxetane thermoplastic elastomer synthesis and characterization [R]. AD-A209612, 1998.
- [7] 李辰芳. 含氧杂环丁烷粘合剂的先进固体推进剂[J]. 固体火箭技术, 1997, 20(4): 44-47.
LI Chen-fang. Advanced solid propellants containing oxetane binders [J]. *Chinese Journal of Solid Propellant Techniques*, 1997, 20(4): 44-47.

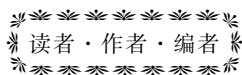
Synthesis and Property of Energetic Binder PAMMO

LI Na, GAN Xiao-xian, XING Ying, HAN Tao

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

Abstract: Using butanediol as initiator, boron-trifluoride etherate as catalyst, 3-azidomethyl-3-methyloxetane homopolymer (PAMMO) was synthesized by the cationic polymerization of 3-azidomethyl-3-methyloxetane (AMMO) which was carried out in dichloromethane. The effect of catalyst concentration on polymerization was studied by experiment. The structure and properties of PAMMO were also characterized by DSC, TGA and IR measurements. The results show that the polymerization can be controlled by decreasing catalyst's concentration. The glass transition temperature (T_g) of PAMMO was 40.3 °C. PAMMO can be used as the liquid energetic binder of cast propellant and the soft segment of energetic thermoplastic elastomer.

Key words: organic chemistry; energetic binder; oxetane; homopolymer; PAMMO



《含能材料》被美国剑桥科学文摘收录

2006年,《含能材料》经评估被美国《剑桥科学文摘:材料信息》收录。

美国剑桥科学文摘(Cambridge Scientific Abstracts, CSA)由美国 Cambridge Scientific Abstracts 公司出版,包含有 60 多个数据库,2300 多万条记录,覆盖水科学与海洋学、生物科学与生物多样性,计算机科学与各工程学科、环境科学、材料科学以及社会科学。目前 CSA 向全世界 1500 多家机构提供服务。该数据库的检索结果为文献的题录及文摘信息。

《含能材料》被 CSA 收录,将会让更多的科技工作者认识《含能材料》、利用《含能材料》,也将会进一步促进《含能材料》参与国际学术交流。