

文章编号: 1006-9941(2016)10-0947-06

PBAMO/APP 基星型含能热塑性弹性体的合成与应用

卢先明¹, 莫洪昌¹, 丁峰¹, 刘亚静¹, 徐明辉¹, 李娜^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 燃烧与爆炸技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了降低星型含能热塑性弹性体(SETPE)的玻璃化温度,提高其柔顺性,以单官能度 PBAMO(UPBAMO)为硬段,数均分子量(M_n)为 4000~6000 的聚四氢呋喃改性三官能度聚叠氮缩水甘油醚(APP)为软段,2,4-甲苯二异氰酸酯为偶联剂,通过预聚体偶联法合成出聚四氢呋喃改性 PBAMO/APP 基 A_nB 星型 ETPE(TSETPE)。确定了 UPBAMO 封端反应时间为 2 h 的优化合成条件。采用红外、核磁共振、凝胶渗透色谱和力学性能测试对其进行了表征。所合成的 TSETPE M_n 为 15000~19000,与 M_n 相近的 SETPE 相比, TSETPE 的玻璃化温度由 $-16.9\text{ }^\circ\text{C}$ 下降到 $-24.3\text{ }^\circ\text{C}$,常温延伸率则由 44.5% 提升到 652%~919%。应用研究表明 TSETPE 与黑索今、铝粉、硝化甘油等火炸药常用材料均具有良好的相容性,以其为粘合剂制备的 TSETPE 基熔铸高聚物粘结炸药(PBX)具有高能特性,爆热可达 $7411\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 聚 3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(PBAMO); 含能热塑性弹性体(ETPE); 四氢呋喃

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.004

1 引言

含能热塑性弹性体(ETPE)侧基上含有 $-\text{N}_3$, $-\text{ONO}_2$, $-\text{NO}_2$ 等能量基团^[1-2],其取代制式粘合剂硝化棉(NC)、端羟基聚丁二烯(HTPB)后,可以敏捷制造高能、钝感的枪炮发射药、固体推进剂和高聚物粘结炸药(PBX),使高能、钝感、环境相容性三者实现统一,因此 ETPE 是未来火炸药的首选粘合剂。ETPE 可分为线型 ETPE(LETPE)和星型 ETPE(SETPE)^[1-4],美国 Sanderson 等^[1]报道了线形聚叠氮缩水甘油醚(GAP)/聚 3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(PBAMO)型 ETPE 的制备方法和燃烧性能。张志刚等^[5]于 2013 年合成出了 PBAMO/TGAP 基 A_nB 星型 ETPE(SETPE)。与组分相同、分子量相似的 LETPE 相比,SETPE 具有较低的熔融指数和熔体粘度,但该 SETPE 合成所用软段三官能度聚叠氮缩水甘油醚(TGAP)^[6]玻璃化温度(T_g)较高($-43.9\text{ }^\circ\text{C}$),数均分子量(M_n)又较小(仅为 2000~3000),致使整个弹性体中硬段含量过高,弹性体玻璃化温度偏高,刚性有余,柔性不足,难以在固体推进剂中获得应用。

基于此,本研究在软段 TGAP 中引入柔顺性极佳的聚四氢呋喃(PTMG)链段(T_g 为 $-75\text{ }^\circ\text{C}$)合成出相对分子质量高达 4000~6000 的 PTMG 改性三官能度叠氮缩水甘油醚软段(APP, T_g 为 $-65\text{ }^\circ\text{C}$),PTMG 再与单官能度 PBAMO(UPBAMO)^[7]经 2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)偶联制备出 PTMG 改性 SETPE(TSETPE),以期通过降低 SETPE 的玻璃化温度和硬段含量,提高弹性体的柔性。此外还开展了 TSETPE 的结构性能表征与应用研究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1,4-丁二醇(1,4-BDO)、1,2-二氯乙烷、无水乙醇、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷、苄醇、丙烯醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)^[8]、GAP、铝粉为实验室自制;三氟化硼乙醚($\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$),浙江省黄岩合成化工厂,用前重蒸;二月桂酸二丁基锡(T_{12})、无水 Na_2CO_3 、石油醚($60\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$)、异丙醇,分析纯,西安化学试剂厂;端羟基聚丁二烯(HTPB),黎明化工院;黑索今(RDX),工业品,兵器 805 厂;2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI),化学纯,上海化学试剂厂;1,3,5-三羟乙基异氰脲酸酯(THIC),工业品,常州市华安精细化工厂;叠氮化钠(NaN_3),工业品,

收稿日期: 2016-01-28; 修回日期: 2016-03-22

基金项目: 国家自然科学基金资助(21573173)

作者简介: 卢先明(1969-),男,研究员,主要从事含能粘合剂研究。

e-mail: luxianming1220@126.com

西安市庆华精细化工厂; 其中二氯乙烷在使用前分子筛干燥, 1,4-BDO 使用前在氯化钙存在下减压蒸馏提纯。

红外 (FT-IR) 分析: 美国 Nicolet 公司 60SXR 型红外光谱仪, 溴化钾压片法测试; 核磁 (^1H NMR, ^{13}C NMR) 分析: 德国 Bruker 公司 AVANCE AV500 型核磁共振仪; 热分析: 美国 TA 公司 DSC910S 差示扫描量热仪测量聚合物的 T_g 和热分解温度, 升温程序为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 羟值分析: 上海精密科学仪器有限公司 ZDJ-4A 型自动电位滴定仪测定; 数均分子量分析: 采用英国 PL 公司 GPC-50 型凝胶渗透色谱仪测试, 色谱柱为 PLgel M IXED-E 串联色谱柱, 以聚乙二醇 (PEG) 为标样, 流动相为 THF, 柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$; 氮含量分析: 采用德国 ELEMENTAR 公司 Vario III 元素分析仪测定; 粘度分析: 采用美国 Brookfield 公司 CAP2000+ 椎板粘度计测定, 测试温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$; 力学性能分析: 采用美国 Instron 公司 Instron 6022 型万能材料试验机测试。

2.2 分析测试方法

羟值 (OH): 采用吡啶-醋酐法, 按照 Q/AY001-2002 标准测定; 力学性能: 采用 Instron 6022 型万能材料试验机测试, 依据 GB/T 528-1998 标准测定; 相容性: 采用 DSC 法, 依据 GJB772A-1997 502.1 标准测定; 爆热: 采用爆热量热计测试, 依据 GJB772A-1997 701.1 标准测定。

2.3 实验过程

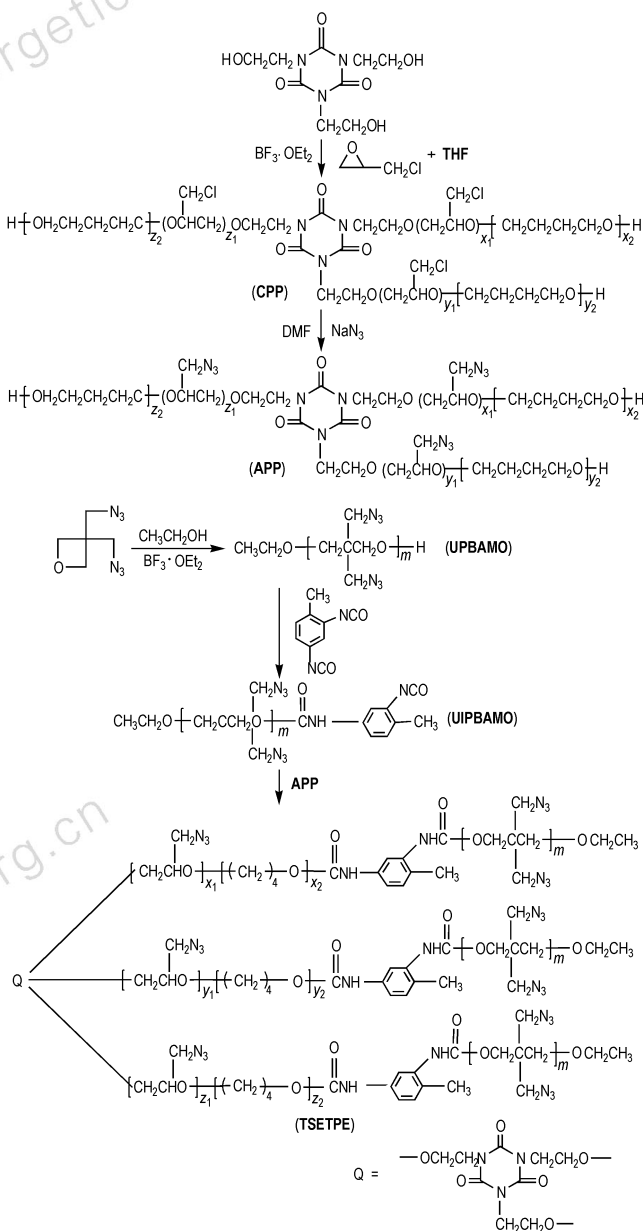
2.3.1 合成路线

TSETPE 的合成路线见 Scheme 1。

2.3.2 CPP 的合成

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的 500 mL 四口瓶中, 加入起始剂 THEIC 13.05 g (0.05 mol) 和溶剂 1,2-二氯乙烷 200 mL。搅拌升温至 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$, 滴加催化剂 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 1.0 mL (0.008 mol), 待分散均匀后, 滴加 ECH 单体 46.3 g (0.5 mol); 当起始剂固体消失时略降温并控温 $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 继续滴加单体 (约 5 h)。然后降温到 $-2\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$, 滴加由 THF 54 g (0.75 mol) 和剩余 ECH 单体 92.5 g (1.0 mol) 组成的混合单体 (约 10 h), 滴完后维持 $-2\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ 聚合反应 40~45 h。先用质量分数为 1.0% 的 Na_2CO_3 水溶液 (200 mL) 中和洗涤, 再用质量分数为 5% 的盐水 (200 mL/每次) 洗涤 2 次, 最后用蒸馏水 (200 mL/每次) 洗涤 1~3 次, 直至洗涤水相呈中性。有机相减压蒸出溶剂, 得 CPP 粗品。粗产物用石

油醚与异丙醇组成的混合溶剂 (体积比为 1:1) 萃取。萃取剂与粗 PECH 体积比为 1:1, 搅拌回流 0.5 h, 静止分层, 待温度降到室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 时分出上层萃取液。再重复 2 次, 脱去萃取剂后得淡黄色透明粘稠液体 CPP 178.0 g, 收率 86.5%。IR (KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3448 (—OH), 1695, 1461, 764 (氮杂环结构), 1117 (C—O—C), 746, 706 (C—Cl); M_n 为 4277; 羟值为 37.90 mgKOH/g; 平均官能度 2.89。



Scheme 1 Synthetic route of TSETPE

2.3.3 APP 的合成

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 60 mL 和

CPP 30 g (0.0071 mol), 搅拌均匀后升温到 60 °C, 边搅拌边分批加入叠氮化钠 18 g (0.2769 mol), 加毕后升温到 95 °C 搅拌反应 40 h。反应完成后趁热过滤除去固体杂质, 减压蒸出滤液中的大部分的 DMF, 加入 150 mL 二氯甲烷溶剂, 然后每次用水 100 mL 洗除残存 DMF, 共洗涤 7~8 次。减压蒸除有机相溶剂, 得淡红色粘稠透明液体 APP 28.47 g, 收率 90.7%。IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3449 (—OH), 2101, 1282 (—N₃); 1693, 1463, 764 (氮杂环结构); 1125 (C—O—C); M_n 为 4223; 羟值为 37.77 mgKOH/g; 平均官能度 2.85; T_g 为 -65 °C。

2.3.4 UPBAMO 的合成

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的 500 mL 四口瓶中加入起始剂无水乙醇 0.69 g (0.015 mol) 和溶剂二氯甲烷 130 mL, 搅匀后加入 BF₃·OEt₂ 催化剂 0.95 mL (0.0075 mol), 待分散均匀后滴加 BAMO 100.8 g (0.6 mol), 控制滴加速度以使反应温度不超过 30 °C, 滴加完后室温反应 30 h。反应完毕后, 先用质量分数为 2% 的 Na₂CO₃ 水溶液 100 mL 中和洗涤, 分出有机相后用质量分数为 5% 的盐水洗涤两次, 然后用蒸馏水洗涤 1~3 次, 每次水量均为 100 mL, 直至水相呈中性。分出有机相, 减压蒸除大部分溶剂至粘稠时缓慢倾入搅拌的无水乙醇中沉淀, 得淡黄色固体 89.1 g, 收率为 87.8%。IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3387 (—OH), 2109, 1290 (—N₃), 1099 (C—O—C)。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 3.330 (s; 4H, 2CH₂N₃), 3.343 (s; 4H, —CH₂OCH₂—)。 M_n 为 5366, 分布指数为 1.79; 羟值为 11.81 mgKOH/g; 平均官能度为 1.13; 氮含量 48.8%; T_g 为 -32.1 °C; DSC 热分解温度为 255.3 °C; 100 °C 时熔融粘度为 5.9 Pa·s。

2.3.5 TSETPE 的合成

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的 250 mL 四口瓶中, 加入 2,4-TDI 1.05 g (0.006 mol)、溶剂二氯乙烷 20 mL 和催化剂二月桂酸二丁基锡 0.11 g (1.8×10^{-4} mol), 搅拌升温到 50~60 °C 后滴加 UPBAMO 32.2 g (0.006 mol) 的二氯乙烷溶液 80 mL, 控制滴加速度。2 h 滴加完后恒温 60 °C 反应 2 h。然后加入 APP 8.45 g (0.002 mol) 的二氯乙烷溶液 20 mL, 加热升温到 80 °C, 回流反应 30 h 后蒸出大部分溶剂 (约 80 mL), 至反应液粘稠时缓慢倾入搅拌的无水乙醇之中沉淀, 过滤得淡黄色固体 TSETPE 39.9 g, 收率 95.7%。IR (KBr, $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2108,

1290 (—N₃), 1722 (胺基甲酸酯结构), 1694、1455、763 (氮杂环结构), 1099 (C—O—C); M_n 为 19045; 氮含量 43.07%; 密度为 1.298 g·cm⁻³; T_g 为 -24.6 °C; 热分解温度为 257.2 °C; 熔化温度 83.6 °C; 100 °C 时熔融粘度 49.4 Pa·s, 产品可溶于四氢呋喃、二氯乙烷等溶剂中。

2.3.6 TSETPE 纯胶片的制备

扩链反应结束后, 将所合成 TSETPE 的二氯乙烷溶液趁热倒入表面皿中, 依据固含量的大小确定浇片的高度以获得符合测试标准厚度的纯胶片。为了得到致密, 不带气孔的纯胶片, 浇片初期可用滤纸将表面皿盖住, 以防溶剂挥发过快产生气孔。20~30 天脱模后可将纯胶片置于 60~70 °C 下驱溶 3~4 h 以驱除残余的二氯乙烷溶剂, 然后冲压成标准测试件。

3 结果与讨论

3.1 UPBAMO 起始剂的选择

以 BAMO 为单体, BF₃·OEt₂ 为催化剂, 固定试验条件为 $n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)/n(\text{起始剂})/n(\text{BAMO}) = 0.5/1/30$, 室温下滴加单体 (滴加时间为 5 h) 后继续聚合 30 h, 研究了苄醇、丙烯醇和乙醇三种起始剂对聚合反应的影响, 结果见表 1。

表 1 起始剂对 BAMO 聚合反应的影响

Table 1 Effect of initiator on the polymerization of BAMO

initiator	$M_n^{1)}$ _{theory}	test results			yield/%
		M_n	OH ²⁾ /mgKOH·g ⁻¹	$f^{3)}$	
benzyl alcohol	5148	2628	13.31	0.62	84.1
propenol	5098	gel	—	—	83.5
ethanol	5086	3667	14.91	1.02	88.7

Note: 1) M_n is the number average molecular mass; 2) OH is the hydroxyl value; 3) f is the average functionality.

由表 1 可以看出, 以丙烯醇为起始剂时, 所得产品易凝胶, 这可能是因为: (1) 丙烯醇的烯键易发生自由基聚合; (2) 丙烯醇的烯键易与叠氮基发生 1,3-偶极加成反应^[9], 因此可率先排除。以乙醇为起始剂时, 所得产品的数均分子量、平均官能度和收率均优于以苄醇为起始剂所得产品, 因此确定以乙醇作为起始剂。

3.2 单体投料比对 BAMO 聚合反应的影响

以乙醇为起始剂, 固定 $n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)/n(\text{EtOH}) = 0.50/1$, 室温下滴加单体且单体滴加完后室温聚合

30 h, 研究了单体与起始剂的摩尔比对聚合反应的影响, 结果见表 2。

由表 2 可看出, 随着单体与起始剂的摩尔比的增加, 所得聚合物的数均分子量也逐步增加, 且数均分子量与相应理论值的偏差也同时扩大, 当单体与起始剂的摩尔比为 20/1、30/1 时, 偏差 ≤ 1000 ; 当单体与起

始剂的摩尔比为 40/1 时, 偏差 ≥ 1000 ; 当单体与起始剂的摩尔比为 50/1 时, 偏差 ≥ 2000 。这表明随着聚合物分子链长的增长, 链末端发生回咬生成环状冠醚或发生链转移生成小分子齐聚物的概率也在增加。为了获得数均分子量较高且聚合相对可控的 UPBAMO 产品, 确定单体与起始剂的摩尔比为 40/1。

表 2 单体与起始剂的摩尔比对 BAMO 聚合反应的影响

Table 2 Effect of $n(\text{BAMO})/n(\text{EtOH})$ on the polymerization of BAMO

$n(\text{BAMO})/n(\text{EtOH})$	addition time/h	$M_{n\text{theory}}$	test results			yield/%
			M_n	OH/mgKOH · g ⁻¹	f	
20/1	3.0	3406	3198	16.91	0.96	87.4
30/1	4.5	5086	4432	12.69	1.01	86.6
40/1	6.0	6766	5366	11.87	1.13	87.8
50/1	7.5	8446	6026	12.02	1.29	78.1

3.3 UPBAMO 封端反应时间的影响

固定 $n(\text{TDI})/n(\text{UPBAMO})/n(\text{T}_{12}) = 1/1/0.03$, 50 ~ 60 °C 下滴加 UPBAMO 的二氯乙烷溶液, 滴加时间为 2 h, 滴后维持 60 °C, 每隔 1 h 取样测试异氰酸根质量分数 (NCO%), 以确定封端反应的最佳反应时间, 结果见表 3。

表 3 反应时间对 UPBAMO 封端反应的影响

Table 3 Effect of reaction time on the blocking reaction of UPBAMO

reaction time/h	NCO/%
0	0.187
1	0.168
2	0.162
3	0.158
4	0.156

Note: NCO is the mass fraction of isocyanate group.

由表 3 可看出, 滴加完毕初始实测异氰酸根质量分数为 0.187%, 略高于理论值 (0.163%), 表明尚有部分 TDI 未能即时反应。滴后的 1 h 内异氰酸根含量下降幅度最大; 2 h 内异氰酸根含量下降幅度趋缓, 且异氰酸根含量已接近并略低于理论值, 表明封端反应已趋于完成; 在随后的 3, 4 h 内异氰酸根含量继续缓慢下降, 这可能是由于环境中的水分进一步与预留的异氰酸酯基发生副反应所引起的, 因此确定该条件下封端反应最佳时间为 2 h。

3.4 TSETPE 合成的平行试验

固定 $n(\text{TDI})/n(\text{UPBAMO})/n(\text{T}_{12}) = 1/1/0.03$,

50 ~ 60 °C 下滴加 UPBAMO 的二氯乙烷溶液, 滴加时间为 2 h, 滴后维持 60 °C 反应 2 h, 然后按 $n(\text{TDI})/n(\text{APP}) = 3/1$ 的比例加入 APP 的二氯乙烷溶液, 升温回流反应 30 h, 开展 TSETPE 的合成研究, 其中试验所用 APP 的 M_n 均为 4223, TS-1、TS-2、TS-3 试验所用 UPBAMO 的 M_n 均为 5530, 试验 TS-4 所用 UPBAMO 的 M_n 为 6476, 结果见表 4。

表 4 TSETPE 合成的平行试验

Table 4 The parallel experiment of the synthesis of TSETPE

sample	$M_{n\text{theory}}$	M_n	$M_w^{1)}$	PD ²⁾	yield/%
TS-1	21334	15668	34338	2.1916	95.4
TS-2	21334	19045	44126	2.3169	95.7
TS-3	21334	17424	43261	2.4828	94.8
TS-4	24172	18335	43074	2.3493	95.3

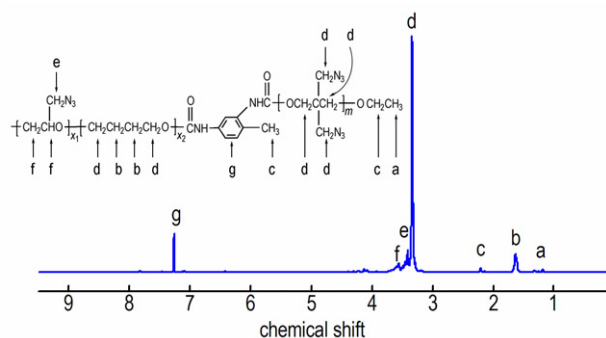
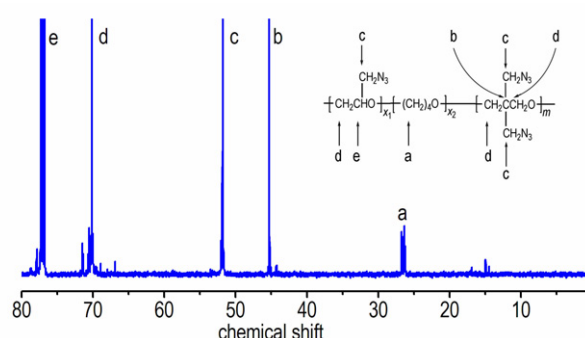
Note: 1) M_w is the mass average molecular mass; 2) PD is the molecular mass distribution.

由表 4 可看出, TSETPE 的收率较高, 均大于 94%; 实测 M_n 达到 15000 ~ 19000, 与相应理论值接近; 分子量分布 (PD) 较窄, 位于 2.1 ~ 2.5。

3.5 TSETPE 的主链结构分析

图 1 和图 2 分别为 TSETPE 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 图谱。

由图 1 与图 2 可知, 目标物质的所有特征氢化学位移峰和特征碳化学位移峰与聚合物的结构均相对应, 结合前面给出的红外、GPC 等数据可知所合成的聚合物为 PTMG 改性的 PBAMO/APP 基 TSETPE。

图1 TSETPE 的¹H NMR 图谱Fig. 1 ¹H NMR spectrum of TSETPE图2 TSETPE 的¹³C NMR 图谱Fig. 2 ¹³C NMR spectrum of TSETPE

3.6 SETPE 的性能表征

测试了所合成 TSETPE 的部分性能,其与 M_n 相近的 PBAMO/TGAP 基 SETPE 均可溶于四氢呋喃、二氯乙烷等溶剂中,其他性能比较结果见表 5。

由表 5 可看出,所合成的 TSETPE 熔点为 82.5 ~ 84.5 °C,100 °C 的熔融粘度为 47.1 ~ 50.3 Pa·s,具有热塑性弹性体可熔化可溶解的特性;玻璃化温度为

-24.3 ~ -24.7 °C,与 SETPE 相比有所降低;TSETPE 拉伸强度较好,20 °C 时达 5.29 ~ 9.15 MPa,与 PTMG 改性前的 5.28 MPa 基本相当;延伸率为 652% ~ 919%,较 THF 改性前的 44.5% 则有大幅度的提高;说明引入柔顺性极佳的 PTMG 改性并合成出高分子量的软段后 TSETPE 的弹性明显增强,力学性能更为优异。

表 5 TSETPE 与 SETPE 性能比较

Table 5 Comparison of the properties of TSETPE and SETPE

sample	M_n	$T_{m.p.}^{1)}$ /°C	melt viscosity /Pa·s(100 °C)	N ²⁾ /%	$T_d^{3)}$ /°C	$T_g^{4)}$ /°C	$\sigma_m^{5)}$ /MPa(20 °C)	$\epsilon_m^{6)}$ /(20 °C)
TS-1	15668	82.5	47.1	43.11	257.5	-24.7	-	-
TS-2	19045	83.6	49.4	43.07	257.2	-24.6	9.15	652
TS-3	17424	84.4	47.9	43.06	258.1	-24.5	-	-
TS-4	18335	83.8	50.3	43.09	257.8	-24.3	5.29	919
SETPE	20255	84.5	41.6	46.53	257.7	-16.9	5.28	44.5

Note: 1) $T_{m.p.}$ is the melting point; 2) N is the mass fraction of nitrogen element; 3) T_d is the decomposition temperature; 4) T_g is the glass temperature; 5) σ_m is the maximum measured stress; 6) ϵ_m is the maximum measured strain.

3.7 TSETPE 的应用研究

对所合成的 TSETPE 与火炸药常用材料的相容性进行了研究,结果见表 6。

表 6 TSETPE 的 DSC 相容性数据

Table 6 Compatibility of the SETPE by DSC

mixed system	contrast medium	T_{p1} /°C	T_{p2} /°C	ΔT_p /°C	compatibility estimated ¹⁾
TSETPE/RDX	TSETPE	257.7	259.4	-1.7	compatible
TSETPE/HMX	TSETPE	257.3	259.1	-1.8	compatible
CL-20/TSETPE	CL-20	251.0	251.2	-0.2	compatible
TSETPE/Al	TSETPE	257.2	258.9	-1.7	compatible
NG/TSETPE	NG	203.5	203.2	0.3	compatible
GAPE ¹⁾ /TSETPE	GAPE	253.4	255.2	-1.8	compatible

Note: GAPE was oligomer of GAP with ester terminal.

差热分析和差示扫描量热法评价相容性的判据^[10]为:混合体系与含能材料峰温 T_p 之差的绝对值 ($|\Delta T_p| \leq 2$ °C, 相容; 3 °C $\leq |\Delta T_p| \leq 5$ °C, 轻微敏感; 6 °C $\leq |\Delta T_p| \leq 15$ °C, 敏感; $|\Delta T_p| > 15$ °C, 危险。由表 6 可见,混合体系的 ΔT_p 均位于 -2 ~ 2 °C, 因此 TSETPE 与火炸药常用材料如 RDX、HMX、CL-20、Al、NG、GAPE 等都具有良好的相容性。

以 TSETPE/GAPE 体系 (GAPE 为端酯基 GAP 齐聚物增塑剂) 作为粘合剂体系制备了 TSETPE 基熔铸 PBX, 并和 HTPB/TDI 与 GAP/N-100 两种粘合剂体系做了对比,三者基础配方与实测爆热参数见表 7。

由表 7 可见 TSETPE 基熔铸 PBX 能量较高,比相近配方 GAP 基浇铸 PBX 爆热提高约 6.5%,比惰性粘

合剂 HTPB 体系的浇铸 PBX 爆热提高约 14.8%。

表 7 TSETPE 基 PBX 基础配方与爆热参数

Table 7 Basic formula and heat of detonation for PBX explosive based on the TSETPE

adhesive system	basic formula	heat /J · g ⁻¹
HTPB/TDI	HTPB/TDI/RDX/AL(15/1/64/20)	6450
GAP/N-100	GAP/N-100/RDX/AL(12.5/3.5/64/20)	6957
TSETPE/GAPE	SETPE/GAPE/RDX/AL(3.2/12.8/64/20)	7411

4 结 论

(1) 以 M_n 为 4000 ~ 6000 的单官能度 PBAMO 为硬段, M_n 为 4000 ~ 6000 的聚四氢呋喃改性三官能度聚叠氮缩水甘油醚为软段, 2,4-TDI 为偶联剂, 通过预聚体偶联法合成出了 PBAMO/APP 基 TSETPE。

(2) 单体 BAMO 与起始剂乙醇的摩尔比为 40/1 时可获得数均分子量较高且聚合相对可控的 UPBAMO 产品, UPBAMO 与 2,4-TDI 的异氰酸酯基封端反应优化时间为 2 h。

(3) 所合成的 TSETPE M_n 为 15000 ~ 19000, 熔点为 82.5 ~ 84.5 °C, 可溶于四氢呋喃、二氯乙烷等溶剂中, 具有热塑性弹性体可熔化可溶解的特性。

(4) M_n 相近的 TSETPE 与 SETPE 相比其玻璃化温度由 -16.9 °C 下降到 -24.3 °C, 常温延伸率则由 44.5% 提升到 652% ~ 919%, 表明 PTMG 改性后 TSETPE 的柔顺性有较大提高。

(5) TSETPE 与 RDX、Al、NG 等火炸药常用材料均具有良好的相容性, 所制备的 TSETPE 基熔铸 PBX 爆热为 7411 J · g⁻¹, 具有高能特性。

Synthesis and Application of PBAMO/APP-based Star ETPE

LU Xian-ming¹, MO Hong-chang¹, DING Feng¹, LIU Ya-jing¹, XU Ming-hui¹, LI Na^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to reduce the glass temperature of star type energetic thermoplastic elastomers (SETPE) and enhance its pliability, a novel A_nB star type energetic thermoplastic elastomers (TSETPE) based on PBAMO/APP was prepared via a urethane reaction of functional prepolymers, using UPBAMO (monofunctionality poly(3,3-bis-azidomethyl oxetane)) as hard blocks, APP (trifunctionality glycidyl azide polymer modified by polytetrahydrofuran with the number average molecular mass (M_n) of 4000 ~ 6000) as soft blocks, toluene 2,4-diisocyanate as linking compound. The optimized time of blocking reaction of UPBAMO was determined as 2 h. Its performance were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, gel permeation chromatograph and mechanical property test. The number average molecular mass (M_n) of synthesized TSETPE was 15000 ~ 19000, the glass temperature of TSETPE decreased from -16.9 °C to -24.3 °C and the elongation (20 °C) of TSETPE improved from 44.5% to 652% ~ 919% as compared with SETPE which had similar M_n . The application study show that the TSETPE has good compatibility with commonly used energetic materials such as hexogen, aluminum powder, nitroglycerine, etc. The melt cast PBX explosive based on the TSETPE holds high energetic characteristics, and its heat of detonation can reach 7411 J · g⁻¹.

Key words: poly(3,3-bis-azidomethyl oxetane) (PBAMO); thermoplastic elastomers (ETPE); tetrahydrofuran

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.004

参考文献:

- [1] Sanderson A J, Wardle R B, Braith W P, et al. The synthesis and combustion of high energy thermoplastic elastomer binders [C] // 32th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2001: 9/1-9/6.
- [2] 甘孝贤, 李娜, 卢先明, 等. BAMO/AMMO 基 ETPE 合成研究 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 81-85.
GAN Xiao-xian, LI Na, LU Xian-ming, et al. Synthesis and properties of ETPE based on BAMO/AMMO [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant (Hanneng Cailiao)*, 2008, 31(2): 81-85.
- [3] Wardle R B, Hinshaw J C, Edwards W W. Synthesis of ABA triblock polymers and A_nB star polymers from cyclic ethers: USP 4952644 [P], 1990.
- [4] Wardle R B, Edwards W W, Hinshaw J C. Method of producing thermoplastic elastomers having alternate crystalline structure such as polyoxetane ABA or star block copolymers by a block linking process; USP5516854 [P], 1996.
- [5] 张志刚, 卢先明, 莫洪昌, 等. PBAMO/TGAP 基 A_nB 星型 ETPE 的合成研究 [J]. 含能材料, 2013, 21(5): 691-692.
ZHANG Zhi-gang, LU Xian-ming, MO Hong-chang, et al. Synthesis of A_nB star ETPE based on PBAMO/TGAP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 691-692.
- [6] 卢先明, 姬月萍, 李娜, 等. 端羟基 P(GA-b-AMMO) 的合成与表征 [J]. 含能材料, 2013, 21(3): 313-318.
LU Xian-ming, JI Yue-ping, LI Na, et al. Synthesis and characterization of hydroxy-terminated glycidyl azide-b-(3-azidomethyl-3-methyloxetane) copolymers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 313-318.
- [7] 卢先明, 莫洪昌, 李建康, 等. PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE 的偶联法合成研究 [J]. 含能材料, 2012, 20(3): 380-381.
LU Xian-ming, MO Hong-chang, LI Jian-kang, et al. Synthesis of ABA tri-block ETPE based on PBAMO/GAP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 380-381.
- [8] 卢先明, 甘宁, 邢颖, 等. 高能热塑性粘合剂 CE-PBAMO 的合成 [J]. 含能材料, 2010, 18(3): 261-265.
LU Xian-ming, GAN Ning, XING Ying, et al. Synthesis of high energy thermoplastic binder CE-PBAMO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 261-265.
- [9] Rostovtsev V V, Green L G, Fokin V V, et al. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper (I) catalyzed regioselective "ligation" of azide and terminal alkynes. *Angew Chem Int. Ed.*, 2002, 41: 2596-2599.
- [10] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 22.
LIU Zi-ru. Thermal analyses for energetic materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 22.