

文章编号:1006-9941(2021)11-1039-10

叠氮超支化共聚物的制备、表征及其增塑 GAP-ETPE 推进剂的应用

张光普¹, 罗运军²

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 以 3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷(BCMO)和 3-乙基-3-氧杂丁环甲醇(EHO)为原料,通过调节单体 BCMO、EHO 混合摩尔比 m ,再经阳离子开环聚合和叠氮化反应制备了一系列叠氮超支化共聚物(r -POB- m)。采用红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)和元素分析等对其结构进行了表征,结果表明该共聚物具有高分子量($>4400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)、高含氮量(达到 43%)且支化度可控。采用 X 射线衍射仪(XRD)、哈克流变仪及差示扫描量热仪(DSC)分别对其结晶性、黏度和化学相容性进行了测试,结果表明当 $m=4$ 时, r -POB-4 为无定形态且工艺黏度最低,同时与推进剂主要组分相容性良好,适合作为增塑剂。 r -POB-4 增塑 GAP 基含能热塑性弹性体(GAP-ETPE)推进剂时,推进剂的断裂延伸率提高了约 70%,稠度系数降低了约 49%,粘流活化能降低了约 20%,且优于端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚(GAPA)增塑剂,表明叠氮超支化共聚物作为增塑剂可有效改善 ETPE 推进剂的力学性能和工艺性能。

关键词: 增塑剂;超支化;叠氮聚合物;ETPE 推进剂;流变

中图分类号: Tj55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021116

1 引言

以聚叠氮缩水甘油醚基含能热塑性弹性体(GAP-ETPE)为粘合剂的推进剂主要采用压伸或挤出成型工艺,即在合适的塑化温度下通过压力作用成型。但为了追求高能量,一般 GAP-ETPE 推进剂的固含量在 70% 以上,这就要求更高的成型温度,而温度越高加工安全性越低,因此需要加入增塑剂对工艺进行调节^[1]。

目前,为提高能量,含能增塑剂在固体推进剂领域被广泛应用^[2]。常用的含能增塑剂有硝化甘油(NG)、 N -丁基硝氧乙基硝酸胺(Bu-NENA)、三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)、双(2,2-二硝基丙基)缩甲醛与双(2,2-二硝基丙基)缩乙醛的等质量比混合物(A3)等。

但这些小分子增塑剂要么感度高,要么挥发性较大,在推进剂加工和储存过程中容易迁移,影响推进剂的力学性能和能量水平^[3]。与含能小分子相比,含能聚合物增塑剂具有良好的抗迁移和抗挥发性,并且分子量越大抗迁移性能越好^[4]。但为了满足加工性能,线性聚合物增塑剂的分子量一般较低,比如常用的 GAPA 增塑剂分子量约为 $500\sim 700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。孙启利等^[5]采用 GAPA 增塑 GAP-ETPE 推进剂,一定程度上改善了推进剂的加工工艺。

不同于线性聚合物,超支化聚合物具有三维类球形分子空间排布,不仅分子量大、难迁移挥发,而且在受力挤出或压延时易于发生形变,可起到良好的润滑效果,以改善材料的流变特性。Tong 等^[6]通过蓖麻油合成了生物基超支化聚酯,并将其作为聚氯乙烯(PVC)的增塑剂。与邻苯二甲酸二辛酯(DOP)增塑的 PVC 相比,含超支化增塑剂的 PVC 具有更低的 T_g ($23 \text{ }^\circ\text{C}$),且耐溶剂萃取和耐挥发性优于 DOP 增塑剂。Lee 等^[7]制备了超支化多臂聚己内酯共聚物(hbPCL),并将其应用于 PVC 体系,PVC/hbPCL 体系的柔韧性与 PVC/DOP 体系相当,但 hbPCL 的抗迁移性远优于 DOP。Song 等^[8]将硬脂酸酯封端超支化聚

收稿日期: 2021-05-06; 修回日期: 2021-06-14

网络出版日期: 2021-06-24

基金项目: 江苏省自然科学基金资助(BK20200471)

作者简介: 张光普(1986-),男,讲师,主要从事新型含能聚合物的合成及应用研究。e-mail: gpzhang@njjust.edu.cn

通信联系人: 罗运军(1964-),男,教授,主要从事含能材料及推进剂的研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

引用本文: 张光普,罗运军. 叠氮超支化共聚物的制备、表征及其增塑 GAP-ETPE 推进剂的应用[J]. 含能材料,2021,29(11):1039-1048.

ZHANG Guang-pu, LUO Yun-jun. Preparation, Characterization and Plasticizing GAP-ETPE Propellants of Azide Hyperbranched Copolymer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1039-1048.

酯(SHPE)应用于丁羟复合固体推进剂(HTPB)中,发现SHPE/HTPB互穿网络推进剂力学性能比空白HTPB推进剂提高了至少20%,表现出良好的增塑作用。但是这些超支化聚合物并不具有含能基团,不适合用于高能推进剂体系。为此作者前期已经制备了一系列以超支化聚醚为核,线性叠氮聚合物为臂的叠氮超支化多臂共聚物,并表现出了低黏度、低 T_g 、高分子量和高能量等特点,适合作为推进剂的增塑剂^[9-12]。

为了能够更加有效地发挥超支化结构在GAP-ETPE推进剂中的作用,本研究拟采用阳离子开环聚合和叠氮化反应,合成一系列高含氮量、高支化度、高分子量的叠氮超支化共聚物,并将其作为增塑剂应用于GAP-ETPT推进剂,研究其对推进剂力学及工艺性能的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

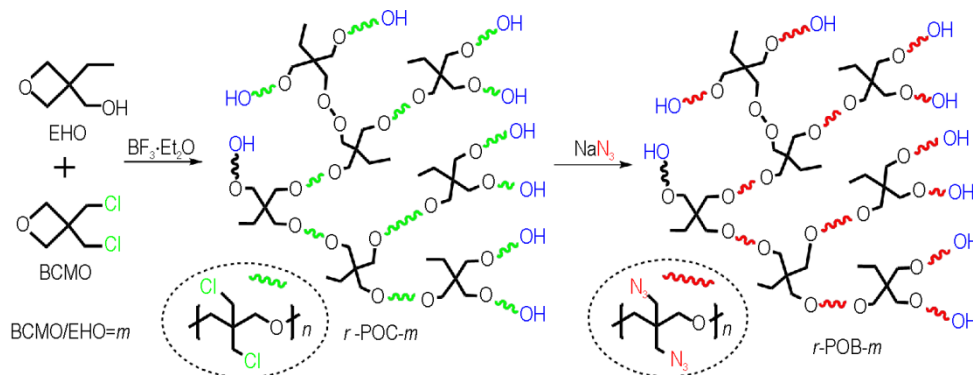
3,3-二(氯甲基)氧杂环丁烷(BCMO),分析纯,南京康满林化工;3-乙基-3-氧杂丁环甲醇(EHO),分析纯,麦克林;三氟化硼乙醚($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$),分析纯,国药集团化学试剂;叠氮化钠(NaN_3),分析纯,派尼化工;GAP基含能热塑性弹性体(GAP-ETPE),分子量 $30500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,实验室自制;黑索今(RDX),工业级,银光化工厂;铝粉,工业级,湖南金天铝业;端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚(GAPA),分子量 $760 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,黎明化工研究院;其他通用溶剂均为分析纯,国药集团

化学试剂。 Nicolet FTIR-8700型傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo公司);LC-20A型凝胶色谱仪(日本Shimadzu公司);AV-500核磁共振仪(瑞士BRUKER公司, ^1H 和 ^{13}C ,测试温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,TMS为内标, $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂;定量碳谱采用反向门控和质子去耦脉冲序列进行测试);Vario EL III元素分析仪(测试元素C、H、N、O,CHN精度为0.1%);HAAKE MARS II旋转流变仪(美国Thermo公司);DSC 1型差示扫描量热仪(METTLER TOLEDO,在 N_2 保护下,温度范围 $-80 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$);TA-60WS型DSC(日本岛津,在 N_2 保护下,温度 $40 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$);XH-401C开炼机(东莞市锡化精密检测仪器有限公司);DZ-100T平板硫化机(郑州大众机械制造有限公司);AGS-J型电子万能试验机(日本Shimadzu公司);Parr6200型氧弹式量热仪(美国Parr公司,按照GJB770B-2005火药实验方法701.1进行测试);CGY-3撞击感度测试仪(根据国军标GJB772A-97 601.2方法测试);MGY-2摩擦感度测试仪(根据国军标GJB772A-97 602.1方法测试)。

2.2 实验过程

2.2.1 超支化叠氮增塑剂(r -POB)的合成

超支化叠氮增塑剂(r -POB)的合成主要包括两个阶段,第一阶段在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化剂的作用下,通过BCMO和EHO混合单体的阳离子开环聚合得到PEHO/PBCMO无规共聚物 r -POC;第二阶段通过 r -POC中氯基的叠氮化反应得到超支化叠氮增塑剂 r -POB,如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthetic route of r -POB

2.2.2 r -POB的合成

将实验所用的玻璃仪器彻底去除水分。在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,于氮气保护的三口瓶中,将 0.1 mol $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 溶于 80 mL 1,2-二氯乙烷(DCE),搅拌状态下将DCE稀释的

0.1 mol EHO和 0.2 mol BCMO的混合溶液缓慢滴加至三口瓶后,继续搅拌 48 h ,加水终止。将混合液用大量去离子水洗涤至中性分离有机相,减压蒸馏除去溶剂得到粗产物,将粗产物用15%乙醇冲洗至少三次,在

85 °C 下真空干燥 12 h, 得到无色或白色固体产物。根据单体混合摩尔比 $m(m=n(\text{BCMO})/n(\text{EHO})=2, 4, 8)$ 将产物命名为 $r\text{-POB-}m(m=2, 4, 8)$ 。

在 70 °C 下, 于氮气保护的三口烧瓶中, 将 3.8 g NaN_3 (叠氮基与 $r\text{-POC-}m$ 中 -Cl 的摩尔比为 1.25, $r\text{-POC-}2, 4, 8$ 对应用量分别为 3.8、4.4、4.8 g) 溶于 50 mL DMSO 中。然后, 向溶液中加入 5 g $r\text{-POC-}2$ (或 $r\text{-POC-}4, 8$), 升温至 120 °C 持续搅拌 36 h。反应结束后, 过滤去除不溶物, 将滤液用冰水反沉淀, 再用二氯甲烷萃取, 分离有机相, 减压蒸馏得到粗产物。将粗产物在 85 °C 下真空干燥 12 h, 得到棕色粘稠液体。按照对应的 $r\text{-POC-}m$, 将叠氮化产物命名为 $r\text{-POB-}m(m=2, 4, 8, m$ 为 BAMO 与 EHO 理论摩尔比与单体混合摩尔比一致)。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3, δ): 0.84 (m, 3H, -CH_3); 1.35~1.36 (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{CH}_3$); 3.27 (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{O-}$); 3.32~3.34 (m, 2H, CH_2N_3); 3.39~3.41 (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{OH}$); 3.54~3.57 (m, 2H, $\text{-CCH}_2\text{O-}$, PBAMO); 4.43~4.45 (m, 1H, -OH)。 $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3, δ): 7.76 (-CH_3); 23.1~23.4 ($\text{-CH}_2\text{CH}_3$); 43.3, 45.3 (-C-); 51.1, 51.9 ($\text{-CH}_2\text{N}_3$); 62.6~62.8 ($\text{-CH}_2\text{OH}$); 69.0, 70.2 ($\text{-CH}_2\text{O-}$)。 IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3400, 2950~2800, 1100, 2100。 Anal. calcd for $r\text{-POB-}2/4/8$: C 43.9/40.4/38.1, H 6.5/5.8/5.2, N 34.4/41.0/45.6; found C 42.6/39.7/37.6, H 6.9/6.0/5.4, N 32.9/40.2/43.4。

2.2.3 $r\text{-POB}$ 增塑 GAP-ETPE 推进剂的制备

在 40 °C 搅拌状态下, 先将推进剂配方所需的 GAP-ETPE 粘合剂和增塑剂溶于四氢呋喃 (THF) 中, 再将含能固体组分及其它功能助剂分散于溶液中, 搅拌 30 min。然后, 将推进剂混合物在 40 °C 下减压去除 THF 溶剂, 得到推进剂复合料。最后, 将推进剂复合料通过开炼机压延和平板硫化机成型, 得到 GAP-ETPE 推进剂样品并进行相关测试。

表 1 $r\text{-POB-}m$ 的结构参数

Table 1 Molecular characteristics of $r\text{-POB-}m$

sample	m	R_c	$\omega_{\text{BAMO}} / \%$	DB / %	$\text{AD}_b / \%$	$\text{AD}_d / \%$	SL_b	SL_d	$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PDI
$r\text{-POB-}2$	2	1.53	60.5	39.5	47.6	76.9	2.1	1.30	4410	1.67
$r\text{-POB-}4$	4	3.16	76.0	24.0	31.2	80.6	3.2	1.24	6330	1.61
$r\text{-POB-}8$	8	7.10	87.6	12.4	18.2	84.1	5.5	1.19	7260	1.56

Note: m is feeding mole ratio of BCMO to EHO; R_c is copolymerization ratio of PBAMO to PEHO, obtained by quantitative $^{13}\text{C NMR}$; ω_{BAMO} is the molar fraction of BAMO in $r\text{-POB}$; DB is degree of branched; AD_b is alternation degree of BAMO in copolymer; AD_d is alternation degree of branching unit in copolymer; SL_b is sequence length of BAMO in copolymer; SL_d is sequence length of branching unit in copolymer.

3 结果与讨论

3.1 $r\text{-POB}$ 的结构表征

为了确定 $r\text{-POB-}m$ 结构的定量参数, 图 1 给出了 $r\text{-POB-}m$ 的定量碳谱。由图 1 可知, 在所有定量碳谱中, 化学位移 7.76 处为 PEHO 核中甲基碳的特征峰, 51.8 附近为 PBAMO 链段中叠氮甲基碳的特征峰, 因此可以根据式 (1) 估算出 $r\text{-POB-}m$ 的共聚比 R_c , 结果见表 1。

$$R_c = \frac{S_{-\text{CH}_2\text{N}_3}}{2 \times S_{-\text{CH}_3}} \quad (1)$$

式中, $S_{-\text{CH}_2\text{N}_3}$ 和 $S_{-\text{CH}_3}$ 分别是定量碳谱中叠氮甲基碳的峰面积和甲基碳的峰面积, R_c 为 $r\text{-POB-}m$ 的共聚比。

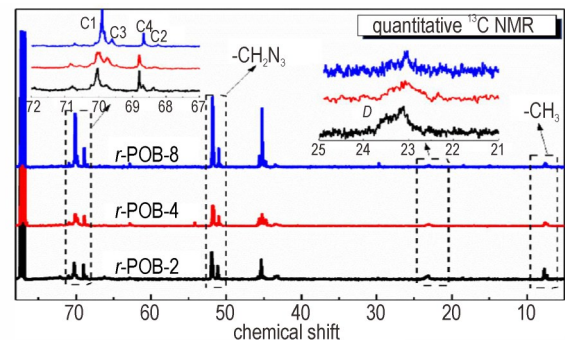


图 1 $r\text{-POB-}m$ 的定量 $^{13}\text{C NMR}$ 谱图

Fig.1 Quantitative $^{13}\text{C NMR}$ spectrum of $r\text{-POB-}m$

由表 1 可知, 随 m 的增加, $r\text{-POB}$ 的 R_c 逐渐增大, 且与 m 接近, 说明通过单体混合比的控制可以得到相应共聚比的 $r\text{-POB}$ 。进一步根据 R_c 值可以得到 $r\text{-POB-}m$ 中 BAMO 的摩尔百分含量 (ω_{BAMO}), 结果见表 1 所示。可以看出, 在 $m \geq 4$ 时, $\omega_{\text{BAMO}} > 76\%$, 说明 $r\text{-POB}$ 共聚物中 BAMO 含量较高, 可使其具有高的能量水平。

EHO 在开环聚合物时会产生三种可能的结构单元, 分别是含两个羟基的端基单元 (T)、含一个羟基的

线性单元(L)和不含羟基的支化单元(D),它们在核磁共振谱中,化学位移22~23处会产生三个特征峰^[10]。但是,从图1可以看出,在化学位移22~23处仅出现了支化单元(D)的特征峰,说明在*r*-POB-*m*共聚物中EHO单体开环后主要产生了支化结构。因此,可以用共聚物中支化单元的百分含量表示*r*-POB-*m*的支化度(DB),结果见表1。由表1可知,支化度随共聚比的增大而减小,其原因是当共聚比增大时,共聚物中性线性PBAMO的含量增多,而支化单元的含量减少。

此外,在*r*-POB无规共聚物中,存在两种基本结构单元,支化单元(d)和线性BAMO单元(b),它们之间可形成共聚(bd)或均聚(bb和dd)链段,其二元结构序列如图2所示。由图1定量碳谱可知,b和d单元主链亚甲基出现了四个特征峰(C1、C2、C3和C4),分别对应图2中不同的序列单元。因此,可以根据式(2)和式(3)分别计算出BAMO单元及支化单元的交替度(AD_b和AD_d)和平均序列长度(SL_b和SL_d)^[13],结果见表1所示。由表1可知,所有共聚物中支化单元的交替度均在80%左右,平均序列长度约为1.2,说明支化单元更倾向于共聚,主要以单一结构单元无规分布于共聚物中形成支化点;线性单元BAMO的交替度随共聚比增加而降低,平均序列长度也随之增大,其原因是共聚比增加共聚物中BAMO单元含量增加,导致线性均聚链段增加。

$$AD_b = \frac{S_{C3}}{S_{C3} + S_{C1}}, \quad AD_d = \frac{S_{C4}}{S_{C4} + S_{C2}} \quad (2)$$

$$SL_b = \frac{1}{AD_b}, \quad SL_d = \frac{1}{AD_d} \quad (3)$$

式中,AD_b和AD_d分别为共聚物中BAMO单元和支化单元的交替度,S_{C1}、S_{C2}、S_{C3}和S_{C4}分别为不同二元序列中亚甲基定量碳谱特征峰的面积,SL_b和SL_d分别为共聚物中BAMO链段和支化单元的平均序列长度。

采用GPC测量*r*-POB的分子量及其分布,结果见表1。由表1可知,*r*-POB-*m*的分子量随*m*的增加而增大,这是因为当*m*增加时,*r*-POB-*m*中性线性PBAMO的含量增大,导致支化度降低(从39%到12%),共聚物从超支化类球形结构趋近于线性结构,由于超支化聚合物流体力学体积小于相应的线性聚合物^[14-15],所以共聚物中性线性结构含量增多,其相对分子量有所增大。

综上所述,通过EHO和BCMO的阳离子聚合和叠氮化反应,成功得到高分子量的PBAMO基超支化

无规共聚物*r*-POB。

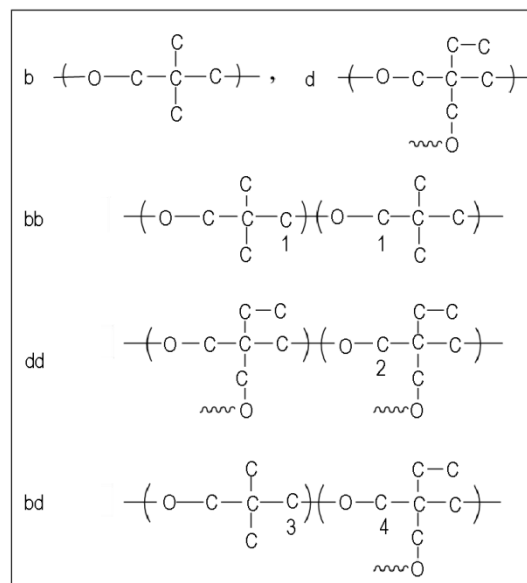


图2 *r*-POB的结构序列单元

Fig.2 Chemical structures of the units in *r*-POB

3.2 *r*-POB的基本性能

3.2.1 *r*-POB的结晶特性

图3为*r*-POB-*m*和线性3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷聚合物(PBAMO)的XRD谱图。由图3可知,*r*-POB-2和*r*-POB-4为无定形态,*r*-POB-8为半结晶态,随*m*增加,BAMO含量上升,链段规整性增加,*r*-POB-*m*的结晶性增强。与高度结晶的PBAMO相比,PEHO/PBAMO超支化无规共聚物可有效降低或消除BAMO单元的结晶性,这将有利于其作为增塑剂使用。

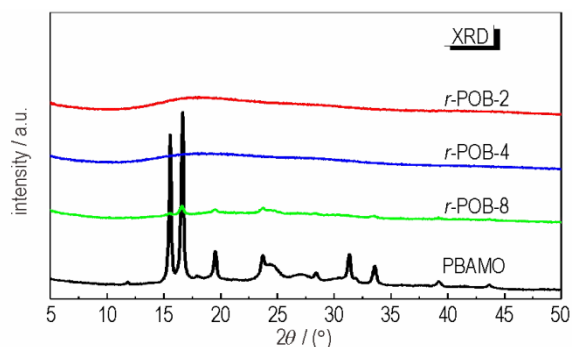


图3 *r*-POB-*m*和PBAMO的XRD谱图

Fig.3 XRD spectra of *r*-POB-*m*和PBAMO

3.2.2 *r*-POB的黏度

图4为*r*-POB-*m*分别在30℃和60℃时黏度与剪切速率的关系曲线。由图4可知,在30℃时,*r*-POB-4的黏度远小于*r*-POB-2,而*r*-POB-8的黏度大于

r-POB-4。这是因为 *r*-POB-2 中 PEHO 支化单元含量高(约 40%),刚性强,同时其羟基含量多,氢键和极性很强,这些限制了分子链的运动,所以共聚物的黏度高;*r*-POB-4 的羟基减少,氢键和极性减弱,同时适量 PEHO 支化单元为 BAMO 线性链的运动提供了空间,所以其黏度较低;*r*-POB-8 中线性 BAMO 含量显著增大(约为 88%),支化度降低(约 12%),导致分子链的缠结作用增强,并且有少量结晶所以其黏度有所增大。在 60 °C 时,*r*-POB-*m* 的黏度随 *m* 增大而缓慢增大。这是因为升高温度氢键和结晶作用减弱,但是随 *m* 增大共聚物的支化度降低(39.5%~12.4%),线性结构含量增加,分子量增大,导致分子链的缠结作用增强,所以共聚物的黏度逐渐增大。

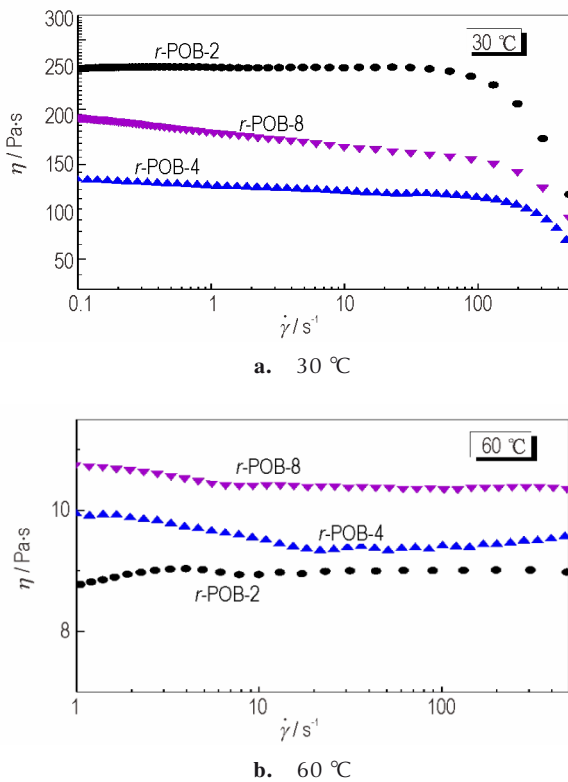


图 4 30 °C 和 60 °C 时 *r*-POB-*m* 的表观黏度曲线
Fig.4 Apparent viscosity of *r*-POB-*m* at 30 °C and 60 °C

3.2.3 *r*-POB 的玻璃化转变温度 (T_g)

从图 5 中 T_g 数据可知,随 *m* 的增加,*r*-POB-*m* 的 T_g 先减小后增大。分析其原因是:*r*-POB-2 中 PBAMO 单元含量少($\omega_{\text{BAMO}}=60.5\%$),高 T_g (约 38 °C) 的 PEHO 含量较多,体系中羟基含量大,易形成氢键,一定程度上限制了链段的运动^[10-11],所以共聚物的 T_g 较高。*r*-POB-4 中线性 PBAMO 含量较多($\omega_{\text{BAMO}}=76\%$),柔性增加,适量 PEHO 支化结构为线性链段的运动提供了

空间,链段运动增强,因而共聚物的 T_g 降低;*r*-POB-8 中线性 PBAMO 含量较多(约 88%),而 PEHO 支化单元少(支化度为 12.4%),导致分子链缠结增强且出现结晶,链段运动能力减弱,共聚物的 T_g 略有升高。

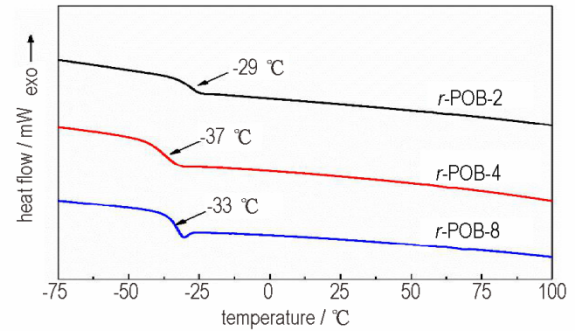


图 5 *r*-POB-*m* 的玻璃化转变温度
Fig.5 T_g of *r*-POB-*m*

3.2.4 *r*-POB 的热稳定性

图 6 为 *r*-POB-*m* 的 TG 和 DTG 曲线。由图 6 可知,*r*-POB-*m* 的热分解主要包括两个阶段,第一阶段的分解温度约为 220~285 °C,主要为叠氮基的分解;第二阶段的分解温度约为 285~460 °C,主要为残余主链的分解,其对应的热分解参数见表 2。由表 2 可知,①

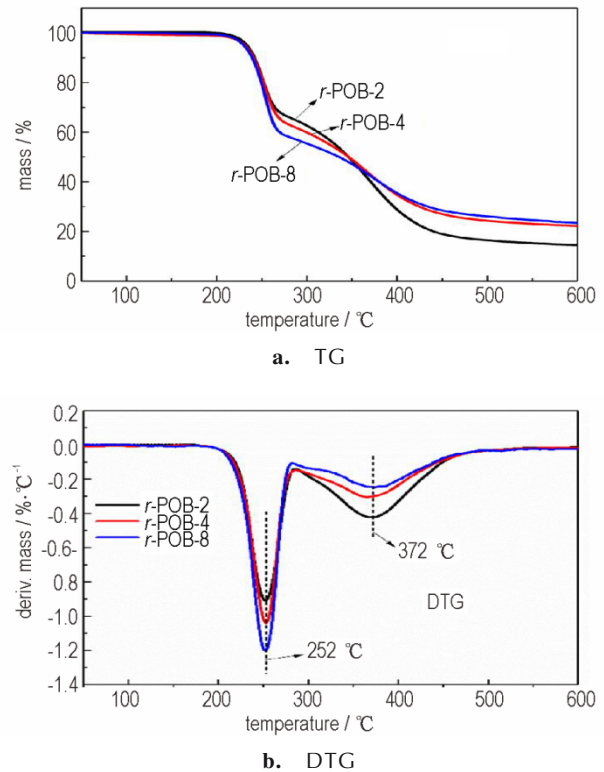


图 6 *r*-POB 系列 TG 与 DTG 曲线
Fig.6 TG and DTG curves of *r*-POBs

表2 *r*-POB的热分解参数Table 2 Thermal decomposition results of *r*-POB

sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p2}/^{\circ}\text{C}$	$W/\%$	$N/\%$	residue/%
<i>r</i> -POB-2	232	243	253	371	35.6	32.9	14.8
<i>r</i> -POB-4	233	242	252	372	41.3	40.2	19.7
<i>r</i> -POB-8	231	242	253	371	44.2	43.4	22.4

Note: $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$ are the temperatures at which 5% and 10% mass loss occurred during TGA. T_{p1} and T_{p2} are the temperatures at which the maximum degradation rate occurred during DTG in the first and second stages. W is the mass loss of the first stage. N is nitrogen content of *r*-POB- m .

随 m 的增加, *r*-POB- m 第一阶段热分解失重量 (W) 逐渐增大, 这是因为该阶段主要为叠氮基的分解, 当 m 增加时, 共聚物中叠氮基的含量增大, 故失重量增大; ② *r*-POB- m 的残炭量随 m 的增加而增大, 原因在于共聚物中氧含量逐渐降低 (17.6%~13.6%), 氧化气态产物量相应减少; ③ *r*-POB 系列 $T_{5\%} \approx 232^{\circ}\text{C}$, $T_{10\%} \approx 242^{\circ}\text{C}$, 说明其具有良好的热稳定性。

3.2.5 *r*-POB 与 ETPE 推进剂主要成分相容性

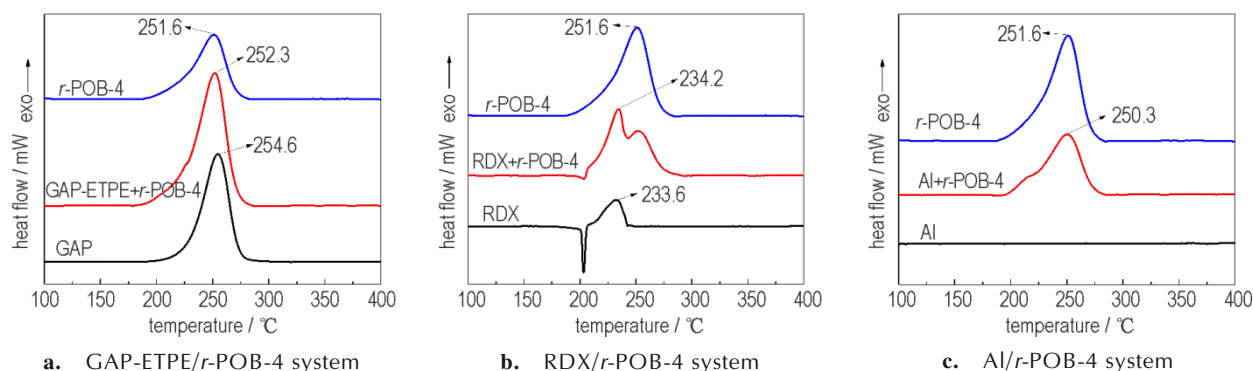
对于新型含能增塑剂, 良好的相容性是其作为推进剂中应用的前提。本研究采用量热法对 *r*-POB 与 ETPE 推进剂主要组分的相容性进行评价。由于

r-POB 系列结构相似, 仅共聚单元含量不同, 而化学相容性主要与结构相关, 所以选 *r*-POB-4 为例进行研究。

图 7 分别为 *r*-POB-4、ETPE 推进剂主要组分 (GAP-ETPE、RDX 和铝粉) 以及它们混合物的 DSC 曲线。由图 7 可知, 所有混合物的 DSC 曲线均类似于两个纯组分 DSC 的叠加, 说明 *r*-POB-4 与 GAP-ETPE、RDX 和铝粉之间没有发生化学反应。根据国军标 GJB 770B-2005 502.1 相容性等级判定标准, *r*-POB-4 分别与 GAP-ETPE、RDX 和铝粉混合体系的 ΔT_p 值均小于 2°C , 等级均为 A, 说明它们之间具有良好的化学相容性。

3.2.6 *r*-POB 与常用含能增塑剂综合性能对比

表 3 给出了 *r*-POB- m 与常用含能增塑剂的性能参数。由表 3 可知, 相比于传统的小分子和低聚物含能增塑剂, *r*-POB 在能量水平和低感度方面具有一定的优势, 但玻璃化转变温度相对较高。虽然小分子增塑剂具有更低的玻璃化转变温度, 但是其在使用温度下更容易挥发和迁移^[16]。一般由于小分子和低聚物增塑剂粘度小, 易于扩散, 主要通过溶胀聚合物基体, 减少缠结起到增塑作用, 而超支化结构则是利用自身具有大的自由体积, 在基体中会起到类似于滑珠的作用,

图7 *r*-POB-4 与 ETPE 推进剂常用组分 DSC 曲线Fig.7 DSC curves of the mixture of *r*-POB-4 and common components in solid propellants表3 *r*-POB- m 与常用含能增塑剂性能参数表Table 3 Comparison of *r*-POB- m and common energetic plasticizers

plasticizers	$M_n/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$N\%$	$\Delta_f H^0/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	IS	FS	molecular structure	structural property	literature
<i>r</i> -POB-2	4410	32.9	+0.40	-29	>110 cm	0			
<i>r</i> -POB-4	6330	40.2	+1.66	-37	>110 cm	0	hyperbranched	big free volume ^[18]	This work
<i>r</i> -POB-8	7260	43.4	+2.03	-33	>110 cm	0			
GAPA	810	46.1	+0.8	-67	54 J	>360 N	linear	swelling	Ref.[19-20]
Bu-NENA	207	20.3	+0.81	-84	40 J	108 N			Ref.[9,21]
A3	319	17.6	-6.09	-65	85 cm	>360 N	micromolecule	swelling, migration	Ref.[9,22-23]

Note: $\Delta_f H^0$ is the enthalpy of formation, obtained by combustion heat; IS is the impact insensitivity, H_{50} (cm) or impact energy (J); FS is the friction insensitivity, explosion probability (%) or force (N).

以改善加工性能^[17]。

3.3 r-POB 增塑 GAP-ETPE 推进剂性能

含能增塑剂应该满足的条件有:高能量、不挥发、热稳定且与基体组分无化学反应^[21]。按照该条件,选择 r-POB-m 中最适合作为增塑剂的 r-POB-4 开展进一步研究。本研究选择固含量为 80% 的经典配方(Al 含量 6%,RDX 含量 70%,粘合剂 16%,增塑剂 4%,其他 4%)作为基础配方,并以低聚物 GAPA 增塑剂作为对比,详细配方如表 4 所示。

表 4 含有不同增塑剂的 GAP-ETPE 推进剂配方

Table 4 GAP-ETPE propellant formulations with different plasticizers %

sample	plasticizer	plasticizer	GAP-ETPE	Al	RDX	additive
P0	-	0	20	6	70	4
P1	GAPA	4	16	6	70	4
P2	r-POB-4	4	16	6	70	4

3.3.1 r-POB 增塑 ETPE 推进剂的力学性能

推进剂的力学性能直接关系到其生产、储存、运输和使用。在推进剂中,增塑剂的改变对其力学性能的影响十分显著。图 8 给出了含不同增塑剂 GAP-ETPT 推进剂的力学性能参数。由图 8 可知,与不含增塑剂的 P0 相比,含增塑剂的 P1 和 P2 推进剂的 σ_m 有所降低,但延伸率明显增加,尤其是含 r-POB-4 增塑剂的 P2 延伸率增加了约 70%,说明叠氮超支化共聚物可有效改善 GAP-ETPE 推进剂的力学,且效果明显优于线性低聚物 GAPA,可作为增塑剂使用。

3.3.2 r-POB 增塑 ETPE 推进剂的流变特性

本研究所制备的 GAP-ETPE 推进剂固含量为 80%,黏度较大,难以实现稳态流变测试,因此采用动态流变测试,再根据 Cox-Merz 定律^[24]对动态结果进

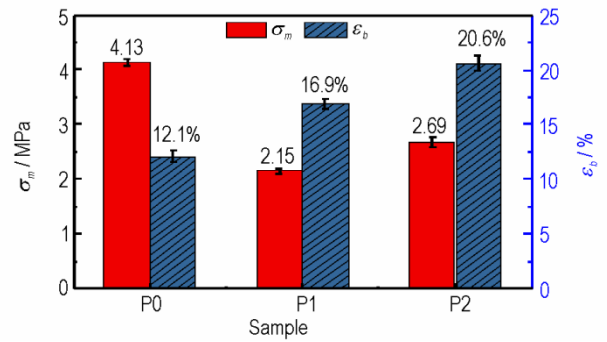


图 8 不同推进剂的力学性能

Fig.8 Mechanical properties of different propellants

行相应的转换,即可得推进剂黏度与剪切速率的关系。Cox-Merz 定律是指在低剪切速率和低频率下动态黏度和稳态黏度可以互相转换,即稳态剪切测试中的剪切速率($\dot{\gamma}$)与小幅振荡动态测试中的角频率(ω)对应相等^[24],如式(3)所示。

$$\eta^*(\omega) = \sqrt{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2} = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (3)$$

式中,复数黏度 $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; ω 为角频率, $rad \cdot s^{-1}$ 。

图 9 为采用 Cox-Merz 定律得到的 P0、P1 和 P2 推进剂的黏度与剪切速率的关系曲线。

由图 9 可以看出,所有 GAP-ETPE 推进剂的黏度随剪切速率的增大而减小,均呈现假塑性流体特征。这是因为当剪切速率增大时,剪切作用增强,不仅破坏了粘合剂分子链间的缠结和物理交联网络结构,而且破坏了高分子链段与固体颗粒之间的相互作用(如氢键),此时这种破坏的速度远大于重建的速度,所以黏度降低。同时,随着温度的升高,推进剂的黏度逐渐降低,原因在于温度越高,粘合剂分子链运动能力越强,高分子链与固体填料间的相互作用减弱,所以推进剂黏度降低。

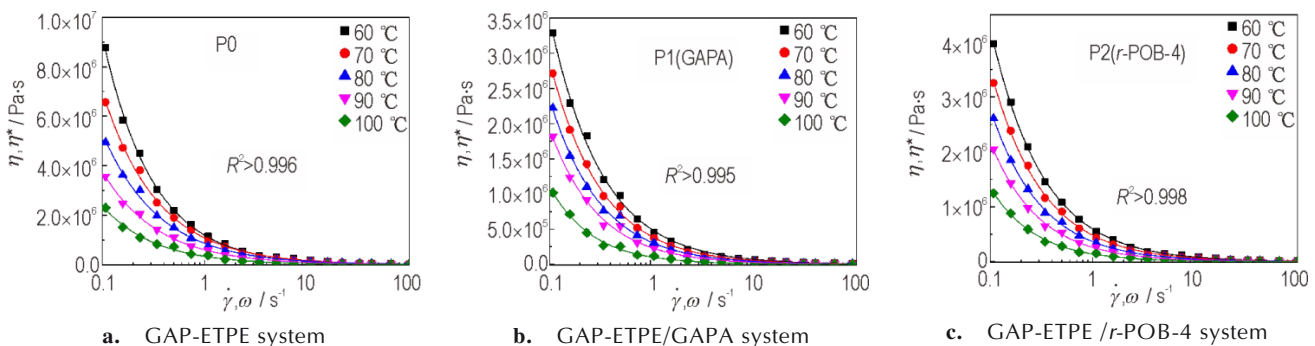


图 9 不同推进剂的流变曲线

Fig.9 Rheological curves of different propellants

进一步从图9可以看出,所有推进剂的黏度与剪切速率呈指数关系,因此选择Ostwald de Wale幂率模型^[25]对推进剂的黏度-剪切速率关系进行描述。

Ostwald de Wale幂率模型如式(4)所示。

$$\eta_a = k \times \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4)$$

式中, η_a 为表观黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$, k 为稠度系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{n}$, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} , n 为流变指数。其中稠度系数 k 为黏度的量度,但不等于黏度,黏度越大则 k 值越大;流变指数 $n < 1$ 时为假塑性流体, $n-1$ 的值反映材料偏离牛顿

流体的程度,即非线性性能的强弱。根据式(4)对图9中实验数据进行拟合得到不同推进剂的幂律模型参数,结果如表5所示。由表5可知,与P0相比,在工艺温度(60℃)下,P1和P2的 k 值显著降低,降低程度分别约为57%和49%,说明增塑剂的加入能有效降低推进剂的工艺黏度,推进剂工艺黏度越低,流动性越好,在压力作用下更易加工成型,所以叠氮超支化共聚物可作为GAP-ETPE推进剂的增塑剂以改善其加工性能。

表5 不同推进剂的流变参数

Table 5 Rheological parameters of different propellants

sample	$k \times 10^5$					$n-1$					$E_\eta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	60℃	70℃	80℃	90℃	100℃	60℃	70℃	80℃	90℃	100℃	
P0	11.94	10.81	8.63	6.00	3.36	-0.89	-0.85	-0.81	-0.79	-0.78	31.8
P1	5.07	4.05	3.19	2.41	1.06	-0.90	-0.87	-0.84	-0.82	-0.80	28.1
P2	6.06	5.32	4.65	3.60	2.10	-0.89	-0.87	-0.86	-0.85	-0.81	25.5

进一步由表5可知,不同温度时各推进剂的稠度系数和流变指数均不同,说明推进剂的黏度不仅与剪切速率有关,也与温度有关。相关研究^[26]表明,推进剂的黏度与温度的关系符合Arrhenius方程,如式(5)所示。

$$\eta = A \times \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (5)$$

式中, η 为黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;A为指前因子, s^{-1} ; E_η 为粘流活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, T 为温度, K^{-1} , R 为摩尔气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。 E_η 是描述材料黏-温依赖性的物理量,反映材料黏度随温度变化的敏感程度, E_η 越大材料的黏度对温度越敏感。通常聚合物材料的分子链极性越强,刚性越大,或含大侧基越多,则 E_η 越高,与此相反,分子链柔性越好,则 E_η 越低。

图10为在 $\dot{\gamma}=1\text{ s}^{-1}$ 时不同GAP-ETPE推进剂 $\ln\eta \sim 1/T$ 的关系曲线。由图10可知,不同GAP-ETPE推进

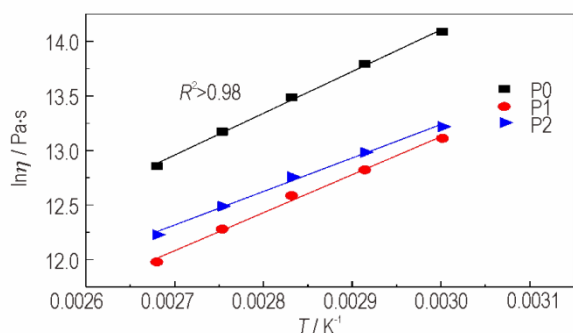


图10 在剪切速率为 1 s^{-1} 时不同推进剂 $\ln\eta \sim 1/T$ 的关系曲线
Fig.10 The curves of $\ln\eta \sim 1/T$ relationship at $\dot{\gamma}=1\text{ s}^{-1}$ for different propellants

剂均具有良好的拟合程度($R^2 > 0.98$),因此可由拟合曲线斜率得到相应的 E_η ,结果如表5所示。由表5可知:与P0相比,P1和P2的 E_η 均有降低,且P2降低最为显著,说明 r -POB-4的加入可有效降低GAP-ETPE推进剂的粘流活化能,减小黏度对温度的敏感性,从而降低了工艺温度变化对推进剂流动性的影响,提高加工操作性和产物质量的稳定性。

4 结论

成功合成了叠氮超支化共聚物 r -POB并将其作为增塑剂应用于GAP-ETPE推进剂中,主要结论如下:

(1)采用阳离子开环聚合和叠氮化反应,通过控制共聚单体的混合摩尔比,成功合成了不同支化度、高含氮量(可达43.4%)、低感度、高分子量($>4400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)的叠氮超支化共聚物 r -POB。

(2)当单体混合比 $m=2,4$ 时, r -POB为无定形聚合物,且黏度较低, $m=8$ 时, r -POB为半结晶共聚物; r -POB系列热失重5%时的温度约为230℃,均具有良好的热稳定性,同时与GAP-ETPE粘合剂、RDX和AI具有良好的相容性。

(3)采用 r -POB-4增塑固含量为80%的GAP-ETPE推进剂,推进剂的断裂延伸率从12.1%增加至20.6%,工艺黏度降低了约49%,粘流活化能从 $31.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降低至 $25.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,均优于线性GAPA增塑的ETPE推进剂。

参考文献:

- [1] 罗运军, 葛震. 含能黏合剂化学与工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2020: 198-235.
LUO Yun-jun, GE Zhen. Chemistry and technology of energetic adhesives [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2020: 198-235.
- [2] Kumari D, Balaksh R, Banerjee S, et al. Energetic plasticizers for gun & rocket propellants[J]. *Review Journal of Chemistry*, 2012, 2(3): 240-262.
- [3] Ma M, Shen Y, Kwon Y, et al. Reactive energetic plasticizers for energetic polyurethane binders prepared via simultaneous huisgen azide-alkyne cycloaddition and polyurethane reaction [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41 (4): 746-756.
- [4] Ashrafi M, Fakhraian H, Dehnavi M A. Synthesis, characterization and properties of nitropolybutadiene as energetic plasticizer for NHTPB binder [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2017, 42(3): 269-275.
- [5] 孙启利. GAP 基含能热塑性弹性体推进剂的制备及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2018.
SUN Qi-li. Preparation and properties of GAP based energetic thermoplastic elastomer propellant [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2018.
- [6] Tong H, Hai J. Sustainable synthesis of bio-based hyperbranched ester and its application for preparing soft polyvinyl chloride materials [J]. *Polymer International*, 2019, 68 (3): 456-463.
- [7] Lee K W, Chung J W, Kwak S. Highly branched polycaprolactone/glycidol copolymeric green plasticizer by one-pot solvent-free polymerization [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 9006-9017.
- [8] Song X, Luo Y. Effect of hyperbranched polyesters on HTPB polyurethane curing kinetic [J]. *Materials Research-ibero-american Journal of Materials*, 2014, 17(1): 78-82.
- [9] Zhang G, Li J, Sun S, et al. Azido-terminated hyperbranched multi-arm copolymer as energetic macromolecular plasticizer [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2019, 44 (3): 345-354.
- [10] Zhang G, Zhang T, Li J, et al. Core-shell type multi-arm azide polymers based on hyperbranched copolyether as potential energetic materials in solid propellants [J]. *Polymer International*, 2018, 67(1): 68-77.
- [11] Zhang G, Chen G, Li J, et al. High azide content hyperbranched star copolymer as energetic materials [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (42): 13962-13972.
- [12] Zhang G, Li J, Zhang M, et al. Multistep pyrolysis behavior of core-shell type hyperbranched azide copolymer: Kinetics and reaction mechanism via experiment and simulation [J]. *Fuel*, 2018, 224: 311-322.
- [13] 张弛, 李杰, 罗运军, 等. 3,3'-双叠氮甲基环氧丁烷-3-叠氮甲基-3'-甲基环氧丁烷无规共聚物的合成与结构表征 [J]. 高等学校化学学报, 2011(11): 2685-2690.
ZHANG Chi, LI Jie, LUO Yun-jun, et al. Synthesis and structure characterization of 3,3'-Bisazidomethyloxetane-3-azido-methyl-3'-methyloxetane random copolymer [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011(11): 2685-2690.
- [14] Malmström E, Johansson M, Hult A. Hyperbranched aliphatic polyesters [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(5): 1698-1703.
- [15] Uhrich K E, Hawker C J, Frechet J, et al. One-pot synthesis of hyperbranched polyethers [J]. *Macromolecules*, 1992, 25 (18): 4583-4587.
- [16] Ma M, Shen Y, Kwon Y, et al. Reactive Energetic Plasticizers for Energetic Polyurethane Binders Prepared via Simultaneous Huisgen Azide-Alkyne Cycloaddition and Polyurethane Reaction [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41 (4): 746-756.
- [17] 胡蕊. 超支化聚酯共混改性聚氯乙烯研究进展 [J]. 当代化工研究, 2020(15): 142-144.
Hu Rui. Research progress of hyperbranched polyester blending modified PVC [J]. *Modern Chemical Research*, 2020(15): 142-144.
- [18] 麦亦勇. 超支化聚酯的合成、表征及自组装研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
MAI Yi-yong. Synthesis, characterizations and self-assembly of hyperbranched polyethers [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2007.
- [19] 王静刚, 刘丹, 曹光宇, 等. GAP 增塑剂合成研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007(5): 16-23.
WANG Jing-gang, LIU Dan, CAO Guang-yu, et al. Research advances in synthesis of glycidyl azide polymer plasticizers [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2007(5): 16-23.
- [20] 董军, 欧江阳, 朱林, 等. 端叠氮聚叠氮缩水甘油醚的热分解动力学 [J]. 含能材料, 2016, 24(6): 555-559.
DONG Jun, OU Jiang-yang, ZHU Lin, et al. Thermal decomposition kinetic study of azido-terminated glycidyl azide-polymer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 555-559.
- [21] Hafner S, Hartdegen V A, Hofmayer M S, et al. Potential energetic plasticizers on the basis of 2,2-dinitropropane-1,3-diol and 2,2-bis (azidomethyl) propane-1,3-diol [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 806-813.
- [22] 刘长波, 朱天兵, 马英华, 等. BDNPF/A 增塑剂的性能及其应用 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(1): 23-27.
LIU Chang-bo, ZHU Tian-bing, MA Ying-hua, et al. Properties and its application of BDNPF/a plasticizer [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(1): 23-27.
- [23] 薛金强, 尚丙坤, 王连心, 等. 含能增塑剂的研究新进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(6): 7-13.
XUE Jin-qiang, SHANG Bing-kun, WANG Lian-xin, et al. New advance in research of energetic plasticizers [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(6): 7-13.
- [24] Gleissle W, Hochstein B. Validity of the Cox Merz rule for concentrated suspensions [J]. *Journal of Rheology*, 2003, 47 (4): 897-910.
- [25] 金日光, 华幼卿. 高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 202-204.
JIN Ri-guang, HUA You-qin. Polymer Physics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 202-204.
- [26] 王真. GAP 基含能热塑性弹性体推进剂的流变性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
WANG Zhen. Research on rheological properties of GAP-based ETPE propellant [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.

Preparation, Characterization and Plasticizing GAP-ETPE Propellants of Azide Hyperbranched Copolymer

ZHANG Guang-pu¹, LUO Yun-jun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A mixture of 3,3-bis(chloromethyl)oxetane (BCMO) and 3-ethyl-3-oxetane methanol (EHO) were used to synthesis the azide hyperbranched copolymers (*r*-POB-*m*) via cationic ring-opening polymerization and azidation reaction with different monomer molar ratio (BCMO/EHO=*m*). The chemical structures were characterized with Infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC) and elemental analysis. The results showed that the copolymer has high molecular weight ($>4400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), high nitrogen content (up to 43%) and controllable branching structure. X-ray diffractometer (XRD), Hacker rheometer and differential scanning calorimeter (DSC) were utilized to characterize crystallinity, viscosity and chemical compatibility respectively. When $m=4$, *r*-POB-4 is amorphous, possesses the lowest process viscosity and has good compatibility with the main components of the propellant, indicating that it is a potential candidate for plasticizer. In addition, compared with the GAPA plasticizer, the energetic thermoplastic elastomer (ETPE)-based propellant with *r*-POB-4 plasticizer exhibits higher elongation at break, lower consistency coefficient and lower viscous flow activation energy, suggesting that the azide hyperbranched copolymer could be applied as the plasticizer to effectively improve the mechanical properties and processing properties of the propellant.

Key words: plasticizer; hyperbranched; azide polymer; energetic thermoplastic elastomer propellant; rheological

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021116

(责编: 姜梅)