

文章编号:1006-9941(2009)02-0131-06

基团加和法估算含能热塑性聚氨酯弹性体的生成焓

吕 勇, 罗运军, 葛 震

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:采用基团加和法估算了以聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、聚硝酸酯缩水甘油醚(PGN)、聚 2,2-双叠氮甲基氧杂环丁烷(PBAMO)、聚 2-甲基-2-硝酸酯基氧杂环丁烷(PNIMMO)、2,2-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)2-叠氮甲基 2-甲基氧杂环丁烷(AMMO)共聚物(PBAMO/AMMO)等为软段,以二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异氰酸酯二异氰酸酯等为硬段,1,4-丁二醇为扩链剂的含能热塑性聚氨酯弹性体(ETPE)的生成焓。结果表明,随着硬段含量的增加,ETPE 的生成焓降低,当硬段为 MDI 时,所制备的 ETPE 的生成焓高于其他硬段聚合物,叠氮化合物为软段的 ETPE 生成焓高于硝酸酯类化合物的。故通过对 ETPE 的能量预估和结构推断可以为设计具有高能量水平的 ETPE 提供依据。

关键词:物理化学; 固体推进剂; 含能热塑性聚氨酯弹性体(ETPE); 生成焓

中图分类号:TJ55; O64; TQ013.1

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.002

1 引 言

聚氨酯弹性体是一种主链上含有较多氨基甲酸酯基团的高分子合成材料,一般是由聚酯、聚醚、聚烯烃等端基低聚物与异氰酸酯及低分子醇类或胺类逐步聚合而成,既具有橡胶的高弹性,又具有塑料的高强度。故在固体推进剂中采用热塑性聚氨酯弹性体为粘合剂,可以解决传统热固性推进剂加工余料和超期服役推进剂难以回收利用、生产效率低下、批间重复性差的问题,并且使其具有优异的高低温力学性能^[1-3]。如果将含能基团引入到热塑性聚氨酯弹性体中,不仅能保持优异的力学性能,而且弥补使用惰性粘合剂对推进剂能量带来的损失^[4-6]。

推进剂的能量特性是评价推进剂性能指标的一个重要参数。通过对推进剂能量水平的预估,可以初步断定该推进剂的能量水平,为配方设计提供理论基础。将含能热塑性聚氨酯弹性体(ETPE)应用于复合推进剂时,由于其它组分的热性能、化学式都已经确定,因此精确估算出 ETPE 在推进剂中的潜能(也就是其生成焓),推断其假定化学式组成是计算推进剂能量的关键。

人们很早就认识到已知的有机化合物只有很少部分测定了其热力学性质,而对于化学反应不管是聚合反应

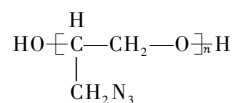
还是降解、置换反应,了解生成焓的数值都是很重要的,因此需要找出计算它们的方法。应用基团贡献法提供了强有力的工具,从事这方面工作的是 Anderson(1944), Bremner(1948), Souders(1949)及 Franklin(1949),最完整的基团贡献系统由 Van Krevelen 和 Chermin(1951)提出,并在文献[7]中进行了详细介绍和总结。

Robert D. Schmidt^[1]通过 BAMO/AMMO, BAMO/NMNO, 和 BNMO/NMNO 含能热塑性弹性体的燃烧热计算了其生成焓。Emmanuela Diaz^[2]也是通过燃烧热的实验值计算了 GAP, PolyNIMMO 和 PGN 预聚物以及和 MDI、2,4-戊二醇(PDO)生成的弹性体的生成焓。多英全^[8]采用基团加和法对热塑性聚氨酯弹性体的生成焓进行了估算。本文结合 ETPE 分子结构的研究,采用基团估算法对含能 ETPE 生成焓进行估算,并与文献中的相关数据进行了比较。

2 ETPE 生成焓的估算

2.1 ETPE 的结构和假定化学式

相同软段不同硬段合成热塑性聚氨酯弹性体。以聚叠氮缩水甘油醚(GAP)为软段、1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂,分别以 MDI、IPDI 和 TDI 为硬段的 ETPE 的结构式图 1~图 3 所示。其中 GAP 的结构式为



选择异氰酸酯指数(反应物中异氰酸酯与多元醇物质的量比值) $R = 1$,由于硬段含量 H_s (聚氨酯弹性

收稿日期:2008-07-28;修回日期:2008-11-27

作者简介:吕勇(1969-),男,博士研究生,高级工程师,主要研究方向为固体推进剂。e-mail: ly245@163.com

通讯联系人:罗运军(1964-),男,教授,研究方向为含能材料、高分子材料。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

体中异氰酸酯与扩链剂在总组分的百分含量)与异氰酸酯物质的量 n 存在定量关系,根据反应物的组成可以确定二者的数量关系。

固化参数 $R = \frac{-\text{NCO}}{[\text{OH}]} = 1.0$ 时,上述 ETPE 硬段含量

(H_s) 与 n 值之间的关系 (GAP 分子量 2380):

$$\text{MDI: } n = \frac{2290H_s + 90}{340(1 - H_s)}; \text{ TDI: } n = \frac{2290H_s + 90}{264(1 - H_s)};$$

$$\text{IPDI: } n = \frac{2290H_s + 90}{312(1 - H_s)}$$

结合图 1,2,3 中 ETPE 的结构式,以及 n 与 H_s 的关系式,可以计算出 H_s 为 50% 时上述 ETPE 的假定化学式 (见表 1)。

在实际应用中,不同硬段含量的 ETPE 的性能有很大差异,故在此以 MDI/GAP/BDO 的 ETPE (图 1) 为例,计算出不同硬段含量的 ETPE 的假定化学式 (见表 2)。结果表明,随硬段含量增高,分子量逐渐增加。

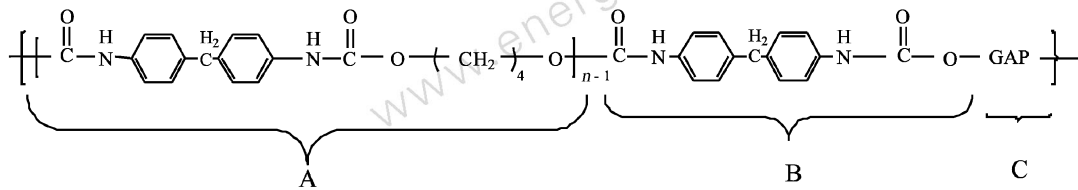


图 1 GAP/MDI/BDO 理论结构单元 (GAP : MDI : BDO = 1 : n : (n - 1))

Fig. 1 Theoretical structure unit of GAP/MDI/BDO

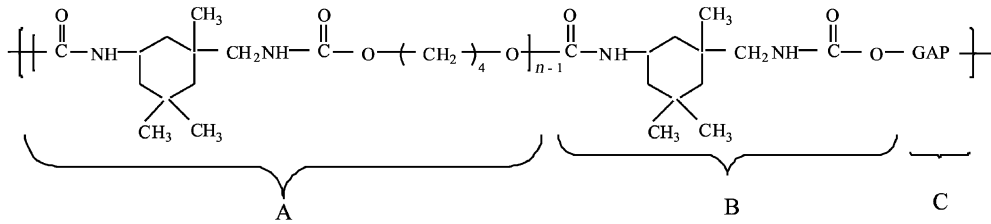


图 2 GAP/IPDI/BDO 结构单元 (GAP : IPDI : BDO = 1 : n : (n - 1))

Fig. 2 Theoretical structure unit of GAP/IPDI/BDO

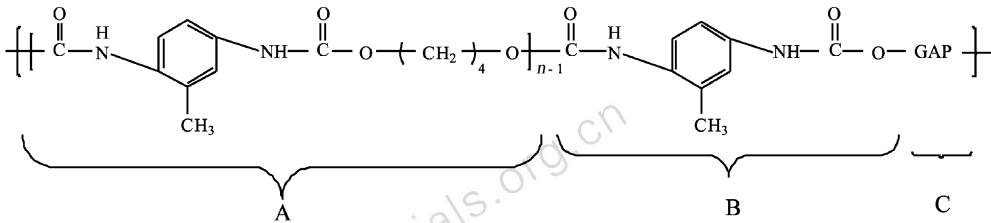


图 3 GAP/TDI/BDO 结构单元 (GAP : TDI : BDO = 1 : n : (n - 1))

Fig. 3 Theoretical structure unit of GAP/TDI/BDO

表 1 不同硬段含能弹性体结构单元 n 值及假定化学式

Table 1 n values and assumed formula of different hard segments ETPE units

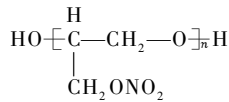
elastomer	H_s	n	C	H	O	N	M_w
MDI/GAP	0.50	6.2058	214.3118	318.9176	57.62353	113.8118	5406
TDI/GAP	0.50	7.9924	201.3015	323.6788	64.7697	117.3848	5419
IPDI/GAP	0.50	6.7628	205.6051	384.159	59.85128	114.9256	5418

表 2 不同硬段含量含能弹性体结构单元 n 值及假定的化学式

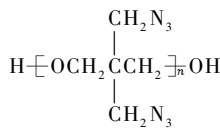
Table 2 n values and assumed formula of different hard segment contents ETPE units

elastomer	H_s	n	C	H	O	N	M_w
MDI/GAP	0.35	3.2194	157.5697	259.1891	45.67783	107.8389	4390
MDI/GAP	0.40	4.049	173.3314	275.7804	48.99608	109.498	4672
MDI/GAP	0.45	5.0294	191.9588	295.3882	52.91765	111.4588	5006
MDI/GAP	0.50	6.2058	214.3118	318.9176	57.62353	113.8118	5406
MDI/GAP	0.55	7.6437	241.632	347.6758	63.37516	116.6876	5895

以 MDI 为硬段, BDO 为扩链剂, 分别以聚硝酸酯缩水甘油醚 (PGN)、聚 2,2-双叠氮甲基氧杂环丁烷 (PBAMO)、聚 2-甲基-2-硝酸酯基氧杂环丁烷 (PNIMMO)、BAMO/AMMO 共聚物 (PBAMO/AMMO) 为软段的 ETPE 的结构式如图 4~7 所示。其中 PGN 的结构式为:

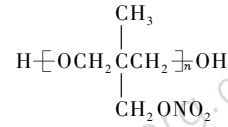


重复单元为: $(\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}-\text{NO}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 或者 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, 分子量 119。其中 PBAMO 的结构式为:

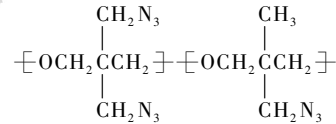


重复单元为: $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 或者

$\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_6$, 分子量 168。其中 PNIMMO 的结构式为



重复单元为: $(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 或者 $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, 分子量 147。其中 PBAMO/AMMO 的结构式为



重复单元为: $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{N}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-)(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{N}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-)$ 或者 $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_9$, 分子量 295。

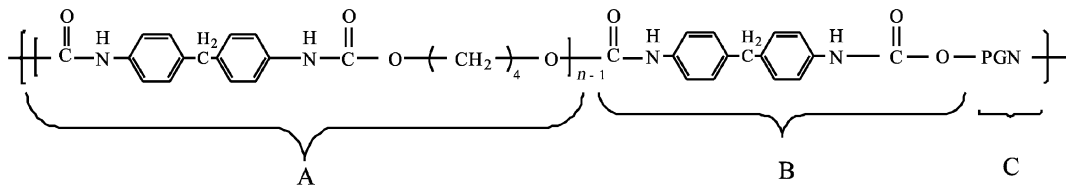


图 4 PGN/MDI/BDO 结构单元 (PGN : MDI : BDO = 1 : n : (n - 1))

Fig. 4 Theoretical structure unit of PGN/MDI/BDO

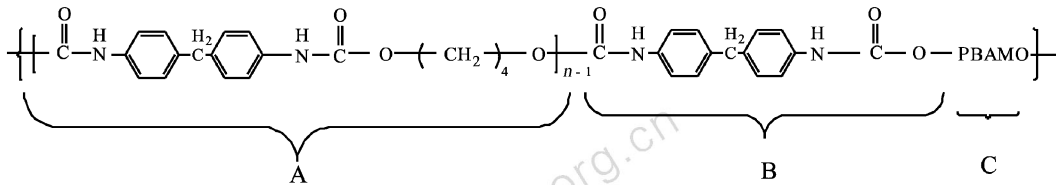


图 5 PBAMO/MDI/BDO 结构单元 (PBAMO : MDI : BDO = 1 : n : (n - 1))

Fig. 5 Theoretical structure unit of PBAMO/MDI/BDO

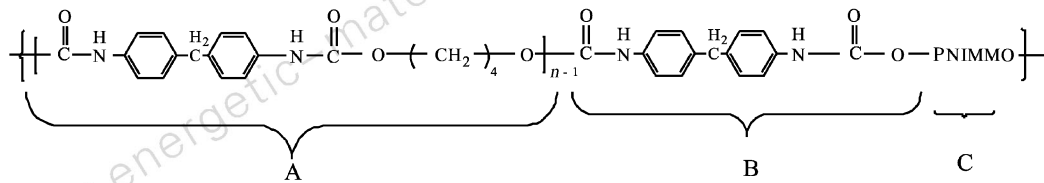


图 6 PNIMMO/MDI/BDO 结构单元 (PNIMMO : MDI : BDO = 1 : n : (n - 1))

Fig. 6 Theoretical structure unit of PNIMMO/MDI/BDO

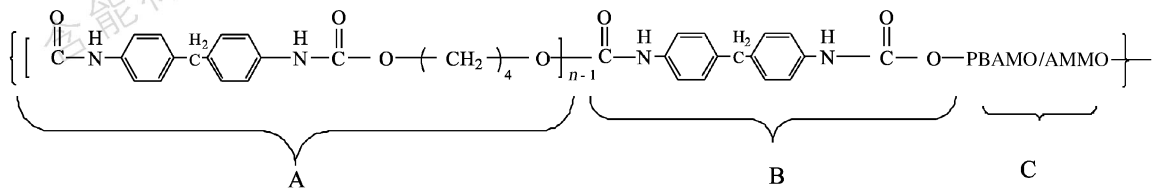


图 7 PBAMO/AMMO 为软段的 ETPE 结构单元 (PBAMO/AMMO : MDI : BDO = 1 : n : (n - 1))

Fig. 7 Theoretical structure unit of PBAMO-AMMO/MDI/BDO

当 $R = \frac{[-\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = 1.0$, 假定图 4, 5, 6, 7 中 ETPE 的醚软段分子量均为 3000, 则 $n = \frac{2910H_s + 90}{340(1 - H_s)}$, 故 $H_s = 50\%$ 时, 计算可得到上述 ETPE 的假定化学式见表 3。





表 3 不同软段含能聚氨酯弹性体结构单元的假定化学式

Table 3 n values and assumed formula of different soft segments ETPE units

elastomer	H_s	n	C	H	O	N	M_w
MDL/PGN	0.50	9.0882	243.3067	299.8151	136.1933	43.38655	6006
MDI/BAMO	0.50	9.0882	256.9622	316.6218	53.21008	125.3193	6006
MDI/NIMMO	0.50	9.0882	269.7173	357.4382	116.9856	38.58463	6006
BAMO/AMMO	0.50	9.0882	254.3476	375.107	55.48717	108.7805	5838
MDL/GAP	0.50	6.2058	214.3118	318.9176	57.62353	113.8118	5406

表 4 不同基团对聚合物分子的自由能和生成焓的贡献^[7]

Table 4 Contributions of groups to enthalpy of formation of polymer^[7]

group	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
—CH ₃	-46
—CH ₂ —	-22
—CH—	-2.7
—C—	+20
	-337
—NH—	+58
	-132
—O—	-120
—ONO ₂ —	-88
	-3
—N ₃ ^[9]	+356
 ^[10]	+100

按照基团贡献的方法^[7], 计算出图 1~5 中大结构单元中 A、B、C 各部分的生成焓, 结合各自的假定化学式计算出各类 ETPE 摩尔生成焓, 通过相应的换算得到 1 kg ETPE 的生成焓, 结果见表 5。

从表 5 可以看出, 硬段化合物的化学结构对 ETPE 生成焓影响较大, 主要是因为苯环(见表 4)可以产生正生成热, 而其它烷烃基团均是吸热的, 故 IPDI 为硬段的 ETPE 的生成焓最低, 而 MDI 有两个苯环, 以其为硬段的 ETPE 生成焓最高。故下面以 MDI 为硬段, 讨论硬段含量、软段类型对 ETPE 生成热的影响。

2.2 基团加和法估算 ETPE 的生成焓

根据上述 ETPE 的假定化学式(表 1, 2, 3), 采用 Van Krevelen 和 Chermin 基团估算法可以对聚合物生成焓进行评估^[7]。不同基团对聚合物分子的自由能和生成焓的贡献见表 4。

由表 6 可知随硬段含量增加, ETPE 的生成焓降低。主要是因为聚氨酯中氨酯键的生成焓为负值, 因此随着硬段含量增加, 氨酯键的数量增加, 尽管相应的苯环数目也增加, 但由于苯环的正生成焓增加小于因氨酯键的数量增加引起的负生成焓, 且 ETPE 的分子量增加, 从而导致 ETPE 的生成焓降低。硬段含量增加, 弹性体的强度会增加, 但同时也会较大程度的降低弹性体的能量, 故在实际弹性体的配方设计中, 选择合适的硬度含量非常重要。

用不同的含能化合物作为软段, 也会对 ETPE 的能量产生较大的影响(见表 7)。叠氮基的化合物, 由于叠氮基的生成焓为正值, 因此当叠氮化合物中叠氮基所占的比例越大时, ETPE 的生成焓越高, 故相同条件下, 以 PBAMO 为软段的 ETPE 的生成焓高于含 GAP 的 ETPE。硝基类化合物由于硝基的生成焓为负值, 最终导致以其为软段的 ETPE 的热值为负值。在设计应用于固体推进剂粘合剂的含能热塑性弹性体时, 最好选用以叠氮类化合物作为软段。

文献中对含能热塑性弹性体的生成焓有所研究, 采用这种方法对文献[2]报道的一种 GAP/MDI/PDO 硬段含量为 16% 的 ETPE 进行理论计算, 该实验采用燃烧热计算生成焓。

文献报道该 ETPE 的分子量为 35600, 燃烧热 $-21.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 生成焓 $0.13 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

该化合物的结构如图 8 所示。

$R = \frac{[-\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = 1.0$ 时, 上述 ETPE 硬段含量(H_s)与 n 值之间的关系(GAP 分子量 2900)为

$$n = \frac{2796H_s + 104}{354(1 - H_s)}$$

由 $H_s = 16\%$, 可得 $n = 1.85$ 由结构式可以得到假定化学式组成: $C_{119}H_{210.65}O_{35.4}N_{90.7}$, 结构单元分子量 $M_w = 3474.85$ 。

根据结构式可求出生成焓 $\Delta H_f = 4402.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据文献[2]提供的弹性体分子量为 35600, 得到的生成焓为 $0.124 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 与文献[2]值 $0.13 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 符合较好, 因此基团估算法在分子量确定情况下, 能较好地预测热塑性弹性体的生成焓。

表 5 不同硬段种类弹性体结构单元的理论生成焓

Table 5 Theoretical enthalpies of formatin of different hard segments ETPE units

elastomer	A/kJ · mol ⁻¹	B/kJ · mol ⁻¹	C/kJ · mol ⁻¹	enthalpy of formatin/kJ · mol ⁻¹
TDI/GAP50	-3545.16	-299	5746	1901.84
IPDI/GAP50	-5062.52	-516	5746	167.49
MDI/GAP50	-1993.85	-175	5746	3577.15

表 6 不同硬段含量弹性体结构单元的理论生成焓

Table 6 Theoretical enthalpies of formatin of different hard segments ETPE units

elastomer	H_s	A/kJ · mol ⁻¹	B/kJ · mol ⁻¹	C/kJ · mol ⁻¹	enthalpy of formatin/kJ · mol ⁻¹
MDI/GAP	0.35	-850.052	-175	5746	4720.95
MDI/GAP	0.40	-1167.77	-175	5746	4403.23
MDI/GAP	0.45	-1543.26	-175	5746	4027.74
MDI/GAP	0.50	-1993.85	-175	5746	3577.15
MDI/GAP	0.55	-2544.57	-175	5746	3026.43

表 7 硬段含量为 50% 不同含能软段结构单元的生成焓

Table 7 Theoretical enthalpies of formatin of different hard segments ETPE units

elastomer	H_s	A/kJ · mol ⁻¹	B/kJ · mol ⁻¹	C/kJ · mol ⁻¹	enthalpy of formatin/kJ · mol ⁻¹
MDI/PGN	0.50	-1993.85	-175	-6421.01	-8589.86
MDI/GAP	0.50	-1993.85	-175	5746.00	3577.15
MDI/BAMO	0.50	-1993.85	-175	9357.143	7188.29
MDI/NIMMO	0.50	-1993.85	-175	-6122.45	-8291.3
BAMO/AMMO	0.50	-1993.85	-175	6523.49	4529.637

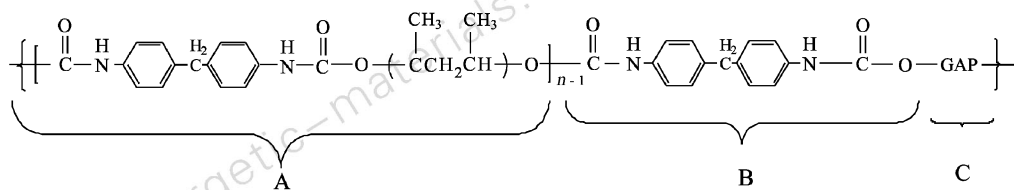


图 8 GAP/MDI/PDO 的理论结构单元

Fig. 8 Theoretical structure unit of GAP/MDI/PDO

3 结 论

分别计算出了不同硬段、不同软段以及不同硬段含量的弹性体的假定化学式, 并用基团贡献法分别计算其理论生成焓。

(1) MDI 由于含有正生成焓的苯环, 因此以 MDI 为硬段的 ETPE 的生成焓较含 IPDI、TDI 的 ETPE 的高。

(2) 随着硬段含量的增加, ETPE 的热值下降。

(3) 软段种类对 ETPE 的生成焓影响最大, 叠氮

类聚醚的生成焓为正值, 硝酸酯类聚醚弹性体生成焓为负值。

在实际设计应用于固体推进剂粘合剂体系的 ETPE 时, 应选择以叠氮类化合物为软段, MDI 为硬段, 并考虑合适的硬段含量。

参考文献:

- [1] Robert D Schmidt, Gerald E Manser. Heats of formation of energetic oxetane monomers and polymers [C] // 32nd International Annual

- Conference of Institute of Chemical Technologies, Karlsruhe, Germany, 2001, 140.1 - 140.8.
- [2] Emmanuela Diaz, Patrick Brousseau, Guy Ampleman, et al. Heats of combustion and formation of new energetic thermoplastic elastomers based on GAP, PolyNIMMO and PolyGLYN [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 101 - 106.
- [3] 陈福泰, 多英全, 罗善国. 硝酸酯增塑的热塑性聚氨酯弹性体推进剂[J]. *推进技术*, 2000, 21(2): 64 - 67.
CHEN Fu-tai, DUO Ying-quan, LUO Shan-guo. Nitrate ester plasticized thermoplastic polyurethane elastomers propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(2): 64 - 67.
- [4] 何吉宇. 推进剂用热塑性聚氨酯弹性体的合成及表征[J]. *推进技术*, 2004, 25(3): 271 - 273.
HE Ji-yu, TAN Hui-min. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane elastomer for propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(3): 271 - 273.
- [5] 庞爱民, 郑剑. 高能固体推进剂技术未来发展展望[J]. *固体火箭技术*, 2004, 27(4): 289 - 293.
PANG ai-min, ZHENG Jian. Prospect of the research and development of high energy solid propellant technology[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(4): 289 - 293.
- [6] 何吉宇. 热塑性聚氨酯弹性体的合成、性质及其在固体推进剂中的应用[D]. 北京: 北京理工大学, 2003.
HE Ji-yu. Synthesis, characterization and application of thermoplastic polyurethane elastomer for solid propellants [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2003.
- [7] 范克雷维伦. 聚合物的性质: 性质的估算及其与化学结构的关系[M]. 许元泽等译. 北京: 科学技术出版社, 1981: 336 - 340.
- [8] 多英全, 陈福泰, 罗运军. 热塑性聚氨酯弹性体及推进剂生成焓的估算[J]. *推进技术*, 2000, 21(6): 79 - 82.
DUO Ying-quan, CHEN Fu-tai, LUO Yun-jun. Estimation of formation enthalpy of thermoplastic polyurethane binder for novel thermoplastic propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(6): 79 - 82.
- [9] 王飞俊, 邵自强. 新型含能材料—叠氮纤维素硝酸酯合成表征[J]. *含能材料*, 2004, 12(1): 150 - 152.
WANG Fei-jun, SHAO zi-qiang. Synthesis and characterization of azidodeoxycellulose nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 150 - 152.
- [10] 张宝艳. 固体推进剂用热塑性聚氨酯弹性体的合成、性质及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1996.
ZHANG Bao-yan. Synthesis, characterization and application of thermoplastic polyurethane elastomer for solid propellants [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1996.

Estimation of Enthalpy of Formation for Energetic Thermoplastic Polyurethane Elastomers by Group Additivity Method

Lü Yong, LUO Yun-jun, GE Zhen

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The enthalpies of formation for energetic thermoplastic polyurethane elastomers (ETPE) based on glycidyl azide polymer (GAP), poly glycidyl nitrate (PGN), poly bis-azidomethyl oxetane (PBAMO), poly (3-nitratomethyl-3-methyloxetane) (PNIMMO), bis-azidomethyl oxetane-azidomethyl methyl oxetane (BAMO/AMMO) copolymer as soft segments, diphenylmethane diisocyanate (MDI), toluene diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI) as hard segments and butadiene (BDO) as chain extender were estimated by group additivity method. The results show that the enthalpies are affected by the different soft segment type, hard segment type and the hard segment contents. The enthalpies of formation of the ETPE reduce with the increasing of the hard segments contents. The enthalpy of formation of MDI based ETPE is higher than that of the other isocyanates. The enthalpies of formation of azide polymers based ETPEs are higher than that of nitrate ester polymers. The estimated enthalpies data of ETPEs can help to design high energy propellants.

Key words: physical chemistry; solid propellant; energetic thermoplastic polyurethane elastomers (ETPE); enthalpy of formation