

文章编号: 1006-9941(2012)03-0380-02

## PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE 的偶联法合成研究

卢先明, 莫洪昌, 李建康, 姚逸伦, 栗磊, 李娜

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

## 1 引言

新型战术武器的发展对含能材料提出了高能、钝感和低特征信号的要求。为了适应这种要求,在研的军用粘合剂大都显示出了从惰性粘合剂到含能热固性粘合剂再到含能热塑性弹性体(ETPE)的研究趋势。

ETPE 是指侧基上含有一 $N_3$ , — $ONO_2$ , — $NO_2$  等能量基团的热塑性弹性体,以 ETPE 为基的含能材料不仅满足高能、钝感、低特征信号和柔性制造的要求,还具有鲜明的 3R 特性(recycle, recover, reuse)<sup>[1-2]</sup>,可以说 ETPE 是未来含能材料的首选粘合剂。

ETPE 一般是 ABA 三嵌段或  $(AB)_n$  无规嵌段聚合物,目前其合成主要有三种方法:1) 官能团预聚体法;2) 活性顺序聚合;3) 大分子引发法<sup>[3]</sup>,如 Sanderson 等人<sup>[4]</sup>通过官能团预聚体法制备出了聚 3,3-二叠氮甲基氧丁环(PBAMO)/聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基  $(AB)_n$  型 ETPE。本研究在国内首次以单官能度 PBAMO(UPBAMO)<sup>[5]</sup>为硬段,GAP 为软段,2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)为扩链剂,通过官能团预聚体偶联法合成出了 PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE。

## 2 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  $BF_3 \cdot OEt_2$  催化剂 0.95 mL (0.0075 mol),待分散均匀后滴加 BAMO 126 g (0.75 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 48 h。反应完毕,先用质量分数为 2% 的  $Na_2CO_3$  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 105.0 g,收率为 82.9%。反应方程式见 Scheme 1。IR,  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 3387 (—OH), 2109, 1290 (— $N_3$ ), 1099 (C—O—C)。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 3.330 (s; 4H, 2 $CH_2N_3$ ), 3.343 (s; 4H, — $CH_2OCH_2$ —)。 $M_{nGPC}$  为 5137,分散度为 1.77; OH 为 10.02 mg KOH/g;  $f$  为 0.92; 氮含量 48.9%;  $T_g$  为 -32.1 °C; DSC 热分解温度为 255.8 °C; 100 °C 时熔融粘度为 5.8 Pa·s。

## 3 PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE 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(瓶 A)中加入 0.7 g (0.004 mol) TDI、溶剂二氯乙烷 10 mL 和催化剂二月桂酸二丁基锡 0.05 g,搅拌升温到 50~60 °C 后滴加 20.55 g (0.004 mol) UPBAMO 的二氯乙烷(70 mL)溶液,滴加时间为 2 h。滴加完后再在 60 °C 下恒温反应 2 h。与此同时在另一 250 mL 四口瓶(瓶 B)中加入 33.0 g (0.01 mol) GAP ( $M_{nGPC}$  为 3301,分散度为 1.51,  $f$  为 1.71)、15 mL 二氯乙烷,搅拌均匀后加入 1.4 g (0.008 mol) TDI 和催化剂二月桂酸二丁基锡 0.1 g,升温到 60 °C 反应 1 h,然后升温到 85 °C 回流反应 2 h。最终将瓶 A 中的反应液加入到已熟化反应 2 h 的瓶 B 中,然后升温到 85 °C 回流反应 24 h。反应完毕后蒸出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 54.3 g,收率为 97.6%。合成路线见 Scheme 1。IR,  $\nu_{max}$  ( $cm^{-1}$ ): 2106, 1289 (— $N_3$ ),

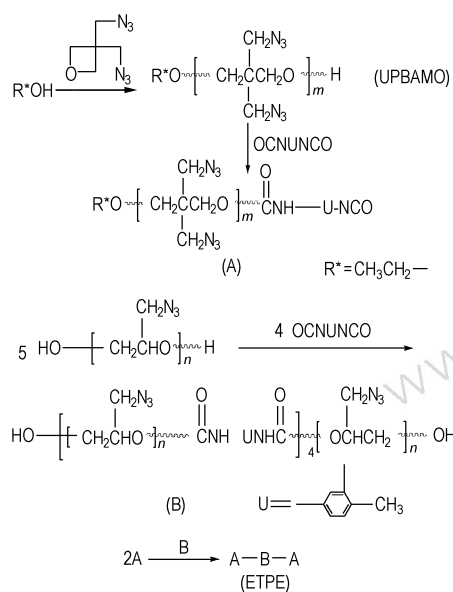
1735 ( $\overset{O}{\parallel}NHC$ ), 1104 (C—O—C)。  $M_{nGPC}$  为 21515,分散度为 3.54; 氮含量 42.6%; 熔化温度为 81.5 °C;  $T_g$  为 -21.4 °C; DSC 热分解温度为 256.3 °C; 20 °C

收稿日期: 2011-12-27; 修回日期: 2012-01-17

基金项目: 总装十二五预研项目(No. 62201070101)

作者简介: 卢先明(1969-),男,高级工程师,主要从事含能粘合剂合成研究。e-mail: luxianming1220@126.com

时拉伸强度为 3.2 MPa,延伸率为 62.4%; 100 °C 时熔融粘度为 11.48 Pa·s。



Scheme 1 Synthetic route of ETPE

#### 4 主链结构分析

聚合物的主链结构可用<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 图谱来推测。图 1 和图 2 分别为 PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE 的<sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 图谱。

由图 1 可知,化学位移  $\delta 1.67$  和  $\delta 2.14 \sim 2.20$  处分别为 UPBAMO 链节中起始剂乙醇的 $-\text{CH}_3$  和 $-\text{CH}_2-$  的共振峰, $\delta 3.32 \sim 3.40$  处为 UPBAMO 和 GAP 链节中 $-\text{CH}_2\text{N}_3$  的共振峰, $\delta 3.61 \sim 3.78$  处为 UPBAMO 和 GAP 中 $-\text{CH}_2\text{O}-$  或  $>\text{CHO}-$  的共振峰, $\delta 7.10$  处为氨基甲酸酯结构中酰胺的共振峰, $\delta 7.26$  处为扩链剂 TDI 中苯环的共振峰。

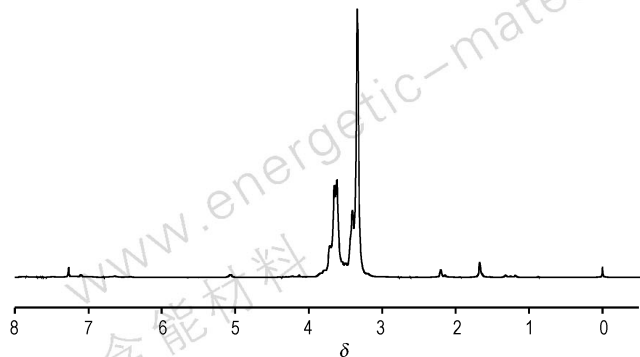


图 1 ETPE 的<sup>1</sup>H NMR 图谱

Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectrum of ETPE

为了进一步确定聚合物的结构,进行了<sup>13</sup>C NMR 图谱分析,各特征碳化学位移峰归属如图 2 所示。所有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、核磁、GPC 等分析数据可知所合成的聚合物为 PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE。

本实验所合成的 PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE 熔化温度适中,熔融粘度较低,具有较高的能量特性和热稳定性<sup>[4]</sup>,可用于高能钝感弹药的绿色制备。

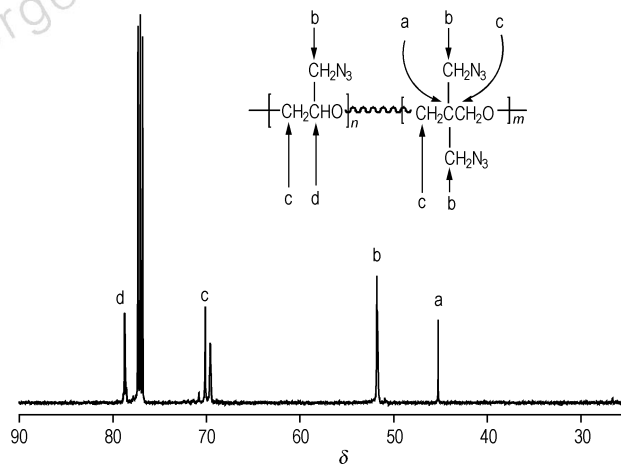


图 2 ETPE 的<sup>13</sup>C NMR 图谱

Fig. 2 <sup>13</sup>C NMR spectrum of ETPE

#### 参考文献:

- [1] 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 Propellants*, 2008, 31(2): 81-85.
- [2] 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,2008,18(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)*, 2008, 18(3): 261-265.
- [3] 葛震,罗运军,李国平,等. 活性聚合合法合成含能聚合物的研究进展[J]. 火炸药学报,2011,34(4): 57-61.  
GE Zhen, LUO Yun-jun, LI Guo-ping, et al. Progress of study in synthesis of energetic polymer by living polymerization[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(4): 57-61.
- [4] Sanderson A J, Wardle R B, Braithwaite 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.
- [5] Wardle R B, Hinshaw J C, Edwards W W. Synthesis of ABA triblock polymers and A<sub>n</sub>B star polymers from cyclic ethers: USP 4952644[P], 1990.

关键词: 高分子化学; 聚叠氮缩水甘油醚(GAP); 聚 3,3-二叠氮甲基氧丁环(PBAMO); 含能热塑性弹性体(ETPE)

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.024