

文章编号: 1006-9941(2015)07-0624-05

# 无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的合成与表征

李冰琚, 赵一搏, 李晓萌, 罗运军

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 采用聚 3,3-双叠氮甲基氧丁环(PBAMO)为硬段预聚物,聚叠氮缩水甘油醚(GAP)为软段预聚物,甲苯二异氰酸酯(TDI)为固化剂,1,4-丁二醇(BDO)为扩链剂,通过溶液聚合反应合成了无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体(ETPE)。采用红外(IR)、凝胶渗透色谱(GPC)及 X 射线衍射仪(XRD)表征了其结构。结果表明,共聚物的数均分子量可达 34000 以上。该弹性体中氨基甲酸酯中的亚氨基与叠氮基团形成氢键,共聚物中 PBAMO 的结晶度为 16.6%。优化其合成工艺,得到最佳的实验条件为:扩链阶段  $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=40\text{ h}$ ,  $M_n(\text{PBAMO})=4100$ ,  $m(\text{PBAMO}):m(\text{GAP})=1:1$ ,  $R=1.0$ ,  $w(\text{TDI+BDO})=30\%$ 。

**关键词:** 含能粘合剂; 含能热塑性弹性体; 聚 3,3-双叠氮甲基氧丁环(PBAMO); 聚叠氮缩水甘油醚(GAP)

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.003

## 1 引言

随着现代武器技术的发展,未来武器装备将会对固体火箭推进剂的能量和力学性能提出更高的要求。含能粘合剂被认为是推动整个推进剂领域发展的关键技术之一<sup>[1]</sup>,因此开展新型粘合剂的研究具有重要意义。

Sanderson 等<sup>[2-4]</sup>在一系列专利中提出,含能热塑性弹性体可以由具有结晶性和不具有结晶性的两段预聚物合成。聚 3,3-双叠氮甲基氧丁环(PBAMO)是制备含能热塑性弹性体的理想硬段材料,但常温下是脆性的半结晶固体,故不能直接应用于推进剂的粘合剂中,应对其进行改性<sup>[5-6]</sup>。目前采用 PBAMO 为结晶硬段,PAMMO 为软段制备热塑性弹性体的研究已有较多报道<sup>[7-9]</sup>,研究人员已经可以制备出数均分子量大于 30000,拉伸强度大于 9 MPa,延伸率大于 400%的 PBAMO-PAMMO 含能热塑性弹性体。

聚叠氮缩水甘油醚(GAP)作为目前研究较多的含能聚合物,常温下为液体,利于加工,且能量水平高于 PAMMO,故可代替 PAMMO 作为含能热塑性弹性体的软段使用<sup>[10-12]</sup>。且采用 PBAMO 为硬段,GAP 为软段合成的热塑性弹性体,比 PBAMO/PAMMO 含

能热塑性弹性体具有更高的能量水平。PBAMO 和 GAP 相结合制备为嵌段聚合物,二者取长补短,使其具有较高能量水平的同时,具有良好的力学性能,是一类具有重要应用前景的含能粘合剂。

本研究分别以 PBAMO 和 GAP 为预聚体,利用甲苯二异氰酸酯(TDI)封端,加入 1,4-丁二醇(BDO)作为扩链剂,合成无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体(ETPE),并优化工艺条件,表征其结构。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

PBAMO,数均分子量 4100,官能度 2.0,实验室自制;GAP,数均分子量 3100,羟值  $0.646\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,官能度 2.0,黎明化工研究设计院有限责任公司;甲苯二异氰酸酯(TDI),化学纯,北京化学试剂公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,北京化工厂;1,4-丁二醇:北京化工厂,减压蒸馏后分子筛干燥备用;二月硅酸二丁基锡(T12),分析纯,北京化工厂。

### 2.2 实验仪器及测试条件

Thermo 公司 Nicolet FTIR-8700 型红外光谱仪(KBr);岛津公司 LC-20A 型凝胶色谱仪,四氢呋喃(THF)为流动相,流速  $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;PANalytical 公司 X'Pert PRO MPD 型 X-射线衍射仪,波长  $0.15406\text{ nm}$ ,弯曲石墨晶体单色器进行单色化,电压  $40\text{ kV}$ ,电流  $40\text{ mA}$ ,扫描速度  $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ ,扫描角度  $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

收稿日期: 2014-10-27; 修回日期: 2014-11-16

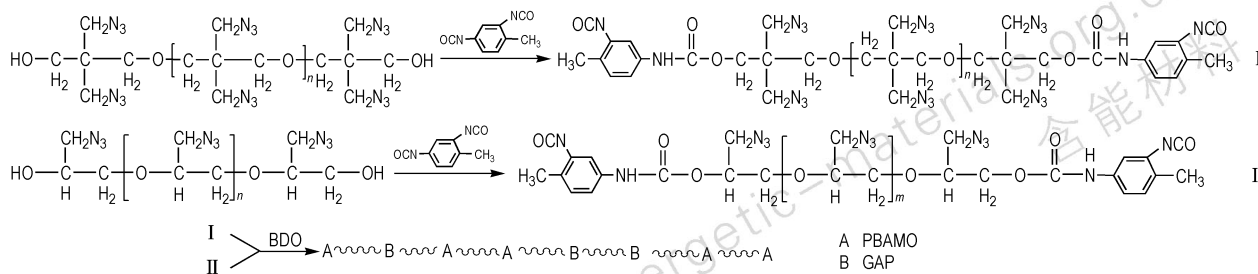
作者简介: 李冰琚(1991-),女,博士研究生,主要从事含能粘合剂的合成和应用研究。e-mail: bjl1991@163.com

通信联系人: 罗运军(1964-),男,教授,主要从事含能材料和高分子材料研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

## 2.3 无规嵌段型 PBAMO/GAP 热塑性弹性体的合成

### 2.3.1 合成路线

无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的



Scheme 1 Synthetic route of the PBAMO/GAP random block ETPE

### 2.3.2 实验步骤

将质量比为 1 : 1 的 PBAMO (8.1 g) 和 GAP (8.1 g) 加入 100 mL 斜三口烧瓶中, 升温至 60 °C, 搅拌下抽真空脱气 2 h; 加入 40 mL 干燥的 DMF, 在 60 °C 条件下加入 4.9 g TDI, 搅拌回流反应 2 h 后将 2.1 g BDO 溶于 5 mL DMF 中, 高速搅拌下缓慢加入混合物中, 反应 1 h 后加入 4 滴 T12 溶液, 升温至 130 °C 扩链反应 40 h。反应结束后将产物倒入 500 mL 乙醇中沉淀, 抽滤得到产物放置真空干燥箱真空烘干得到 20.9 g 棕褐色固体, 产率为 90.1%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的表征

#### 3.1.1 无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的 FT-IR 表征

实验所得无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的 FT-IR 谱图如图 1 所示。

图 1 中, 2102  $\text{cm}^{-1}$  处是  $\text{-N}_3$  的特征吸收峰, 1720  $\text{cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯结构中羰基的特征吸收峰, 1600  $\text{cm}^{-1}$  处是苯环的特征吸收峰。

如图 1 中小图所示, 3100 ~ 3600  $\text{cm}^{-1}$  之间宽峰的分峰拟合表明该峰由三个峰组成, 从左至右依次为: 自由氨基 3529  $\text{cm}^{-1}$ , 部分氢键键合的氨基 3473  $\text{cm}^{-1}$  和氢键键合的氨基 3320  $\text{cm}^{-1}$ , 三者的积分面积比例为 1 : 4.8 : 30, 表明 PBAMO/GAP 热塑性弹性体中大部分氨基甲酸酯中的亚氨基是以氢键键合的形式存在。

根据文献[13], 未发生氢键作用的羰基的特征吸收峰位于 1720 ~ 1747  $\text{cm}^{-1}$ , 无规嵌段型 PBAMO/GAP 热塑性弹性体的羰基吸收峰位于 1720  $\text{cm}^{-1}$ , 并且呈

合成采用两步法, 首先利用 TDI 对 PBAMO 和 GAP 的端羟基进行封端, 之后加入 BDO 进行扩链, 反应过程如 Scheme 1 所示。

现单峰, 因此在无规嵌段型 PBAMO/GAP 热塑性弹性体中氨基甲酸酯的亚氨基并未和羰基之间形成氢键作用, 由此验证了无规嵌段型 PBAMO/GAP 热塑性弹性体中的氢键主要是由叠氮基团与氨基甲酸酯中的亚氨基之间形成的。

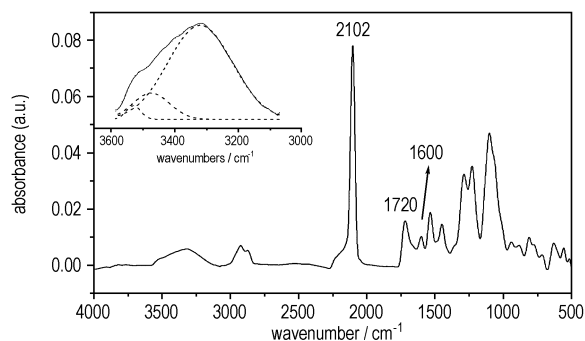


图 1 无规嵌段型 BAMO/GAP 含能热塑性弹性体的 FT-IR 谱图  
Fig. 1 FT-IR spectra of the PBAMO/GAP random block ETPE

#### 3.1.2 无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的 XRD 表征

PBAMO 具有一定的结晶性, 可在热塑性弹性体结构中作为硬段, 形成物理交联点, 以增强热塑性弹性体的力学性能, 因此对 PBAMO/GAP 热塑性弹性体进行了 XRD 表征, 以验证结构中 PBAMO 的结晶性。无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的 XRD 谱图如图 2 所示。

XRD 结果表明, PBAMO/GAP 热塑性弹性体中 PBAMO 链段的结晶性明显降低。根据文献[8], PBAMO 均聚物的结晶度为 80.3%, BAMO-AMMO 共聚物中 PBAMO 链段的结晶度为 74.81%。通过 Jade 软件对 PBAMO/GAP 热塑性弹性体的 XRD 谱图进行全谱拟合, 拟合结果如图 3 所示, 计算得其结晶度

为 16.6%, 结晶能力明显弱于前两者。这是由于: 一方面在 PBAMO/GAP 热塑性弹性体的结构中, TDI 和 BDO 形成的硬段结构对 PBAMO 的链段运动具有一定的限制作用, 且氨基与叠氮基团之间存在着大量的氢键, 阻碍了其结晶过程; 另一方面, GAP 软段对共聚物的结晶能力影响较大, 导致共聚产物结晶度较 PBAMO 均聚物低。

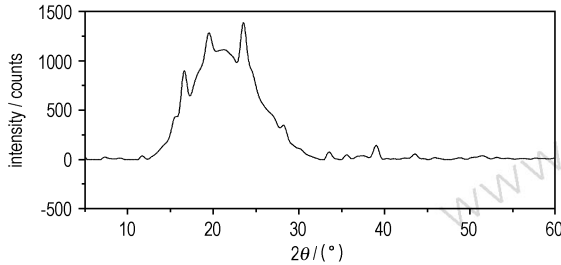


图 2 无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD pattern of the PBAMO/GAP random block ETPE

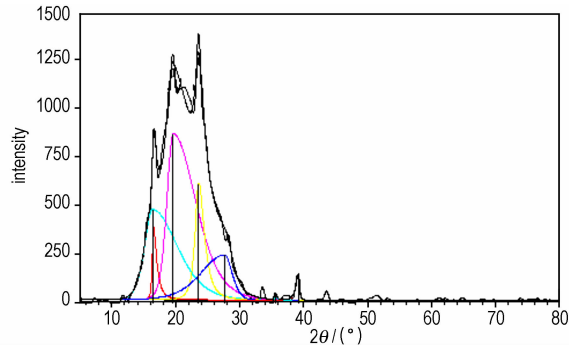


图 3 无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的 XRD 全谱拟合图  
Fig. 3 XRD whole pattern fitting chart of the PBAMO/GAP random block ETPE

### 3.2 实验条件优化

#### 3.2.1 R 值对无规嵌段型 ETPE 分子量的影响

$R = [\text{NCO}] / [\text{OH}]$  对聚氨酯反应产物的分子量具有较大的影响, 理论上,  $R = 1$  时产物具有最高的分子量, 但是由于反应过程中往往存在副反应, 在实验中需要按照反应过程和原料的不同对  $R$  值进行调节。根据文献报道<sup>[9,14]</sup>, 制备聚氨酯弹性体时,  $R$  值一般选取范围为 0.97~1.05, 在扩链反应温度为 130 °C, 反应时间为 36 h 的条件下, 研究了  $R$  值对 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的合成分子量的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 当  $R < 1$  时, 产物的分子量随  $R$  值的增大而提高, 当  $R > 1$  时, 产物的分子量反而出现下降的趋势, 因此选择最佳实验条件  $R = 1$ 。

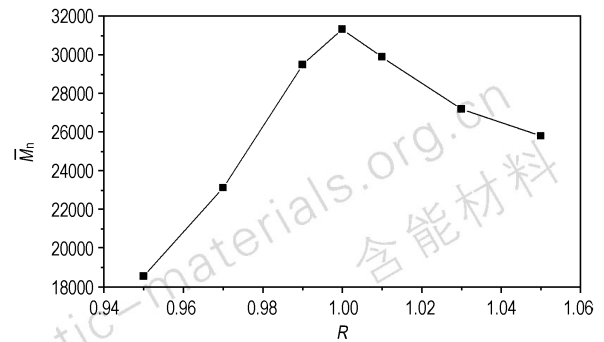


图 4 R 值对无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体分子量的影响

Fig. 4 Effect of isocyanate index ( $R$ ) value on the molecular mass of PBAMO/GAP random block ETPE

#### 3.2.2 扩链反应温度对无规嵌段型 ETPE 分子量的影响

在  $R = 1$ , 扩链阶段反应时间为 36 h 条件下, 研究了扩链反应温度对无规嵌段型 ETPE 合成反应的影响。试验温度为 90, 100, 110, 120, 130, 140 °C 时所得 ETPE 的产物数均分子量如图 5 所示。

图 5 表明, 扩链反应温度低于 130 °C 时, ETPE 的分子量随反应温度的升高而增加, 当反应温度高于 130 °C, 异氰酸酯的副反应开始增多, 从而阻碍了分子量的增长, 体系中出现部分交联, 对产物的结构和性能造成不良的影响。

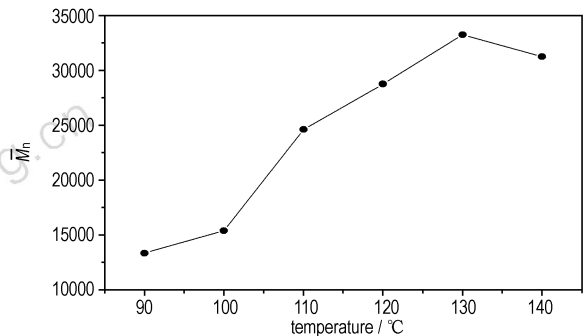


图 5 反应温度对无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体分子量的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on the molecular mass of PBAMO/GAP random block ETPE

#### 3.2.3 扩链反应时间对无规嵌段型 ETPE 分子量的影响

根据前面的实验结果, 选定  $R = 1$ , 试验温度为 130 °C, 在扩链阶段反应时间分别为 24, 30, 36, 40, 48 h 条件下产物的数据分子量如图 6 所示。ETPE 的

分子量随反应时间的增长而呈增加的趋势,当扩链阶段反应时间在 40 h 以上时产物分子量趋于稳定,所得产物分子量大于 34000。

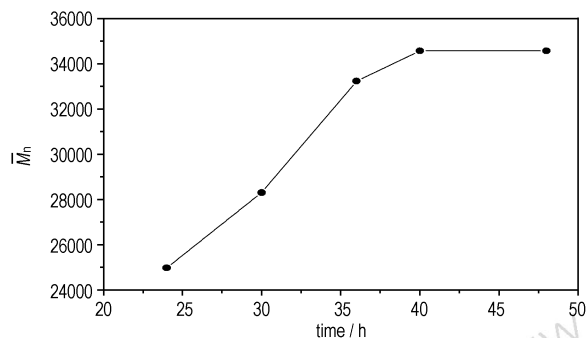


图 6 反应时间对无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体分子量的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on the molecular mass of PBAMO/GAP random block ETPE

### 3.2.4 PBAMO 预聚物分子量对无规嵌段型 ETPE 分子量的影响

按照上述优化的反应条件,  $R=1$ , 反应温度 130 °C, 反应时间 40 h, 分别采用分子量为 4100、6400 和 7800 的 PBAMO 作为预聚物制备了 ETPE 并对其分子量进行了表征, 表征结果见表 1。

表 1 PBAMO 预聚物分子量对无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体分子量的影响

Table 1 Effect of the molecular mass of PBAMO on that of PBAMO/GAP random block ETPE

$\bar{M}_n$ (PBAMO)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
4100	34570	57040	1.65
6400	23980	40290	1.68
7800	17560	30380	1.73

当采用分子量较高的预聚物时, 由于链段运动能力较差, 活性端基容易包埋在聚合物链段中, 影响到链增长反应的进行, 所以产物的分子量随着预聚物分子量的增加而降低, 因此采用较低分子量的预聚物时得到的 ETPE 的分子量较高。

### 3.2.5 PBAMO 与 GAP 的质量比对无规嵌段型 ETPE 分子量的影响

根据以上优化条件, 在  $R=1$ , 扩链阶段反应温度 130 °C, 反应时间 40 h, PBAMO 预聚物分子量为 4100 条件下, 研究了 PBAMO 与 GAP 质量比对 ETPE 的分子量影响, 结果见表 2。

PBAMO 与 GAP 链段中的叠氮基团与氨基甲酸酯基中 N—H 上的氢会形成氢键, 导致活性端基被包埋在聚醚链段中, 从而影响分子量的提高。PBAMO 叠氮基团密度较大, 会形成更为稳定的氢键结构; 而 GAP 的链段运动能力比 PBAMO 好, 其端基更易反应。故当体系中 PBAMO 含量较多时, 体系中明显的氢键作用影响了 PBAMO/GAP 热塑性弹性体的分子量; 随着 PBAMO 含量的减少, 体系中氢键作用逐渐减弱, 因此分子量随之增加。但 GAP 的端基为仲羟基, 其活性低于 PBAMO 的伯羟基, 因此体系中 GAP 含量太高, 产物的分子量会降低。故当 PBAMO 与 GAP 质量比为 1 : 1 时所得的热塑性弹性体具有最高的分子量, 为  $\bar{M}_n=34570$ 。

表 2 PBAMO 和 GAP 质量比对无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体分子量的影响

Table 2 Effect of PBAMO/GAP mass ratio on the molecular mass of random block ETPE

$m$ (PBAMO) / $m$ (GAP)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
3 : 1	19830	35700	1.80
2 : 1	29450	51830	1.76
1 : 1	34570	57040	1.65
1 : 2	24960	42930	1.72
1 : 3	23770	41590	1.75

### 3.2.6 TDI 和 BDO 含量对无规嵌段型 ETPE 分子量的影响

采用分子量为 4100 的 PBAMO 作为预聚物, 在 PBAMO 与 GAP 质量比为 1 : 1,  $R=1$ , 扩链阶段反应温度 130 °C, 反应时间 40 h, TDI 和 BDO 质量分数分别为 10%、20%、30%、40% 的条件下, 制备无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体, 结果见表 3。表 3 表明, 随着 TDI 和 BDO 含量的增加, 弹性体的分子量逐渐增大, 但二者含量过大, 会形成三元嵌段聚合物, 故选取 TDI 和 BDO 的质量分数为 30% 较合适。

表 3 TDI 和 BDO 含量对无规嵌段型 PBAMO/GAP 热塑性弹性体分子量的影响

Table 3 Effect of TDI and BDO contents on the molecular mass of PBAMO/GAP random block ETPE

$w$ (TDI+BDO) / %	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
10	26830	44000	1.64
20	30400	50400	1.66
30	34570	57040	1.65
40	35100	57900	1.65

## 4 结 论

以 PBAMO 和 GAP 为预聚物, 用溶液法制备出 PABMO 为硬段, GAP 为软段的无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体。红外光谱结果显示该弹性体结构中大部分氨基甲酸酯的亚氨基与叠氮基团形成氢键; XRD 测试计算得到该弹性体中 PBAMO 链段的结晶度为 16.6%, 结晶能力明显弱于 PBAMO 均聚物和 PABMO/PAMMO 共聚物。经实验条件优化确定的最佳实验条件为: 采用数均分子量为 4100 的 PBAMO 预聚物, PBAMO 与 GAP 的质量比为 1:1,  $R=1.0$ , TDI 与 BDO 质量分数为 30%, 扩链阶段的反应温度为 130 °C, 反应时间为 40 h。

### 参考文献:

- [1] Arun Kanti Sikder, Sreekantha Reddy. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science[J]. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38:14-28.
- [2] Robert B. Wardle, W. Wayne Edwards, Jerald C. Method of producing thermoplastic elastomers having alternate crystalline structure such as polyoxetane ABA or star block copolymers by a block linking process: US 5516854[P], 1990.
- [3] Thelma G. Manning, Joseph L. Prezelski, Sam Moy. High energy thermoplastic elastomer propellant: US 6997996[P], 2006.
- [4] Andrew J. Sanderson, Wayne Edwards, Louis F. Cannizzo. Synthesis of energetic thermoplastic elastomers containing both polyoxirane and polyoxetane blocks: US 7101955[P], 2006.
- [5] 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. Synthesis and properties of 3,3-diazidomethyloxetane and its polymer[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(3): 49-52.
- [6] 葛震, 罗运军, 郭凯. BAMO 均聚物及共聚物合成研究进展[J]. *含能材料*, 2009, 17(6): 745-750.  
GE Zhen, LUO Yun-jun, GUO Kai. Review on synthesis of BAMO homopolymer and copolymers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 745-750.
- [7] Sanderson A J. Method for the Synthesis of Energetic Thermoplastic Elastomers in Non-Halogenated Solvents: US, 6997997[P], 2006.
- [8] 张弛. BAMO-AMMO 含能粘合剂的合成、表征及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2011.  
ZHANG Chi. Synthesis, Characterization and application of BAMO-AMMO energetic binder[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2011.
- [9] 金光泰, 金日光, 汤宗汤, 等. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.  
JI Guang-tai, JI Ri-guang, TANG Zong-tang, et al. *Energetic Thermoplastic Elastomer*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983.
- [10] Frankel M, Grant L and Flanagan J. Historical development of GAP[C]//AI ANASME/SAE/ASEE 25th Joint Propulsion Conference. Monterey, CA, 1989.
- [11] Frankel M. Energetic hydroxy-terminated azide polymer: US 4268450[P], 1981.
- [12] 宋晓庆, 周集义, 王文浩. 聚叠氮缩水甘油醚改性研究进展[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 426-430.  
SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao. Research progress of glycidyl azide polymers modification[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 426-430.
- [13] 甘孝贤, 李娜, 卢先明, 等. BAMO/AMMO 基 ETPE 的合成与性能[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 & Propellants*, 2008, 31(2): 81-85.
- [14] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 49-51.  
PAN Zu-ren. *Polymer Chemistry*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 49-51.

## Synthesis and Characterization of PBAMO/GAP Random Block ETPE

LI Bing-jun, ZHAO Yi-bo, LI Xiao-meng, LUO Yun-jun

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

**Abstract:** The PBAMO/GAP random block energetic thermoplastic elastomer (ETPE) was synthesized via a solution polymerization using poly(3,3-bis(azidomethyl)oxetane) (PBAMO) as hard segment prepolymer, glycidyl azide polymer (GAP) as soft segment prepolymer, toluene diisocyanate (TDI) as curing agent, 1,4-butanediol (BDO) as chain extender. The structure of the ETPE was characterized by IR, gel permeation chromatography (GPC) and X-ray diffractometer (XRD). Results show that, the number average molecular weight of the copolymer can be up to above 34000. The imino groups of carbamate in the elastomer form the hydrogen bond with azido group, and the crystallinity of PBAMO in copolymer is 16.6%. The optimal experimental conditions obtained by optimizing the synthesis process are determined as: in the chain extension stage,  $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=40\text{ h}$ ,  $M_n(\text{PBAMO})=4100$ ,  $m(\text{PBAMO}):m(\text{GAP})=1:1$ ,  $R=1.0$ ,  $w(\text{TDI+BDO})=30\%$ .

**Key words:** energetic binders; energetic thermoplastic elastomer (ETPE); poly(3,3-bis(azidomethyl)oxetane) (PBAMO); glycidyl azide polymer (GAP)

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.003