

文章编号: 1006-9941(2004)01-0062-03

## 以取代氧丁环为母体制备含能粘合剂

胡中波, 甘孝贤

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 分析了3,3-双取代氧丁环上两个取代基的类型对其均聚物聚集态的影响, 认为在3,3-位进行不对称取代可获得液态含能粘合剂。提出了在含能粘合剂分子结构中引入氰基的设想。

**关键词:** 有机化学; 氧丁环; 含能粘合剂; 固体推进剂

**中图分类号:** O62

**文献标识码:** A

### 1 引言

聚乙二醇(PEG)、四氢呋喃与环氧乙烷的共聚物(PTE)和聚己内酯(PEG/PCP)的混合物是高能固体推进剂配方中常采用的粘合剂, 这些粘合剂一般用硝酸酯(如: NG)增塑剂来增塑。因为粘合剂本身能量相对较低, 所以人们不断努力开发具有较高能量的粘合剂。当代高能固体推进剂就是以含能粘合剂为显著特征的。含能粘合剂有着惰性粘合剂不可取代的一系列优点, 因而这一领域的研究极为活跃。现阶段, 在研究层次、深度和应用范围上探讨最多是以聚醚为骨架, 侧基为叠氮基团的“叠氮类粘合剂”。这类预聚物具有能量高、密度高、生成热为正值、热稳定性好、特征信号低、燃温低、感度低、燃烧产物分子量低等一系列优点, 因而有着潜在的应用前景<sup>[1]</sup>。GAP、BAMO(3,3-双叠氮甲基氧丁环)就是其中的代表<sup>[2]</sup>。

GAP是最早开发成功的叠氮粘合剂, 虽然它在制备方法与能量方面得天独厚, 但由于其本身结构上的缺陷, 它的力学性能与粘结性能先天不足, 给固体推进剂配方力学性能的调节带来了很大困难。

如以BAMO之类的氧丁环为单体所制备的预聚物是近年来新开发的一类新型含能粘合剂。它们除了具有高能特点之外, 从结构上分析应比GAP有更好的机械性能和低温性能, 具体表现在以下几个方面: 1) 四原子氧丁环比三原子的氧丙环在聚合时更容易对聚合物分子量和官能度加以控制; 2) 可以合成出带有不同能量基团的氧丁环单体; 3) 与三元环相比, 四元

环骨架上增加了一个碳原子之后, 能够聚合成延伸率大于以三元环单体为基础单体所形成的聚合物。所以在现阶段, 最有发展前途的是以氧丁环为基本母体结构, 含有叠氮基或硝酸酯基或二氟胺基等能量基团的含能单体, 及由其出发制备的含能预聚物。它们的合成与应用代表了含能粘合剂的发展方向之一。

本文叙述了3,3-双取代氧丁环类含能粘合剂的制备, 主要分析了3,3-位置上的取代基对粘合剂性能的影响, 并提出了在含能粘合剂分子结构中引入氰基的设想。

### 2 研究现状及分析

对于硝酸酯增塑的固体推进剂来说, 理想的粘合剂必须具备以下几个特点: 1) 在室温下为可流动的液体; 2) 有足够的能量; 3) 相当好的化学稳定性; 4) 与硝酸酯增塑剂的混溶性好; 5) 较低的玻璃化转变温度; 6) 用合适的异氰酸酯固化剂固化后能形成高温抗拉强度、低温延伸率好的网络结构。

为了实现高能化, 将 $-N_3$ 、 $-O-NO_2$ 、 $-N-NO_2$ 、 $-C-NO_2$ 、 $-NF_2$ 等含能基团引入到氧丁环母体的3,3-位置上。在这方面美国航空公司做了大量研究工作, 已合成出多种此类氧丁环衍生物及其含能粘合剂。

将上述含能基团引入到氧丁环母体的3,3-位置上, 所形成的氧丁环衍生物可以分为两类: 一是两个取代基相同的对称取代产物; 二是两个取代基不同的不对称取代产物。通过对文献资料的分析, 得到如下规律: 当两个取代基相同时, 通过聚合往往得到结晶性的均聚物; 当两个取代基不同时, 通常形成无定型的粘性液体均聚物。表1和表2清楚地反映出了这种规律。

收稿日期: 2003-06-10; 修回日期: 2003-09-11

作者简介: 胡中波(1978-), 女, 硕士研究生, 从事功能高分子材料合成研究。

表1 取代基相同时均聚物的熔点

Table 1 Melting point of heteropolymers with the same substituents

单体缩写	取代基	均聚物熔点/°C	参考文献
OXETA	—H	25	[3]
BMMO	—CH <sub>3</sub>	47	[3]
BFMO	—CH <sub>2</sub> F	135	[3]
BCMO	—CH <sub>2</sub> Cl	180	[3]
BBMO	—CH <sub>2</sub> Br	220	[3]
BIMO	—CH <sub>2</sub> I	290	[3]
BEMO	—CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	[4]
BCYMO	—CH <sub>2</sub> CN	固体	
BAMO	—CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	78	[5]
BNMO	—CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	固体	[6]
DFAMO	—CH <sub>2</sub> NF <sub>2</sub>	158	[7]

注: OXETA 为氧丁环; BMMO 为 3,3-双甲基氧丁环; BFMO 为 3,3-双氟甲基氧丁环; BCMO 为 3,3-双氯甲基氧丁环; BBMO 为 3,3-双溴甲基氧丁环; BIMO 为 3,3-双碘甲基氧丁环; BEMO 为 3,3-二乙氧甲基氧丁环; BCYMO 为 3,3-二氰甲基氧丁环; BNMO 为 3,3-二硝酸酯甲基氧丁环; DFAMO 为 3,3-二氟氮甲基氧丁环。

从表1中可以看出,取代基相同的氧丁环的均聚物在室温下均为固体,而且改变分子量对熔点降低影响不大<sup>[6]</sup>,因而无法作为浇铸用的含能粘合剂。为了得到液体产物,唯一的技术途径是将它们与其它单体进行共聚。如 BAMO 与等摩尔的 THF 共聚,得到在室温下为可流动的液体<sup>[5]</sup>。然而,由于 THF 是惰性的,在改善这类共聚物工艺性能的同时,伴随而来的问题是:① 能量大幅度下降,例如在同配方的推进剂中,它的比冲下降至接近 AMMO 的水平<sup>[8]</sup>。② 与硝酸酯增塑剂的混溶性变差。BAMO 亦可和 AMMO、NMMO 之类的含能单体共聚,获得液体化产物。但在此方案中,首先要解决两个问题:① 合成另一种氧丁环单体,这就必然增加成本和技术难度,如合成 AMMO、NMMO 时,首先要制备国内无商品的 1,1,1-三羟甲基乙烷[CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>];② 需要嵌段性尽可能小的共聚技术,换言之,在共聚体系中必须保证两者的竞聚率都要小于1,这样方可得到重现较好的共聚物,但迄今为止,未见满足该条件的公开报道。

表2所示的结果说明:氧丁环-3,3-位置上的取代基不相同,破坏了分子的有规立构,阻碍了结晶,因而所得到的均聚物是液体化的产物。其典型的例子有 AMMO、NMMO、AMNMO,前两者为含能基团单取代物,第三个为含能基团双取代物。这种规律为合成液

体类新型含能粘合剂提供了重要的分子设计依据。

表2 取代基不同时聚合物的聚集态

Table 1 State of heteropolymers with different substituents

单体缩写	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	均聚物的聚集态
AMMO	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	液体 <sup>[11]</sup>
NMMO	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	液体 <sup>[6]</sup>
FAMMO	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> NF <sub>2</sub>	液体 <sup>[7]</sup>
AMNMO	—CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	液体 <sup>[10]</sup>
CYMMO	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> CN	液体

注: AMMO 为 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环; NMMO 为 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环; FAMMO 为 3-氟氮甲基-3-甲基氧丁环; AMNMO 为 3-叠氮甲基-3-硝酸酯甲基氧丁环; CYMMO 为 3-氰甲基-3-甲基氧丁环。

叠氮粘合剂用于推进剂研究至今,力学性能一直不太令人满意。原因固然很多,叠氮粘合剂与增塑剂相溶性不好恐怕是一个重要因素。为了改善与硝酸酯增塑剂的混溶性,近年来出现了以下几条技术途径:① BAMO 与带有硝酸酯基团单取代的氧丁环单体共聚(例如: NMMO);② 对 BAMO 分子结构进行修饰,即将其中的一个叠氮基团改变为硝酸酯基团(如: AMNMO);③ 在惰性粘合剂的分子链中引入氰基。前两条的技术思路是:在同一个分子链中既有叠氮基团,又有硝酸酯基团,不但可以保证体系的含氮量,又可通过硝酸酯基团对叠氮基进行氧平衡调节,还能按照相似相溶原理改善与硝酸酯的混溶性。在第三条技术途径中,Hinshaw<sup>[9]</sup>将 CYMMO 与 THF 共聚,得到主链上悬挂着氰侧基的惰性粘合剂,发现此聚合物与硝酸酯增塑剂有着良好的混溶性。

### 3 建议

含能粘合剂虽然在配方调节上与惰性粘合剂相比有许多优点,但在赋予粘合剂能量的同时,往往以牺牲力学性能为代价。因此我们认为含能粘合剂的合成不能仅追求高能量,而首先应考虑保证推进剂的力学性能,然后在此基础上适度地引入一定浓度的叠氮基团,从而在能量、与增塑剂的混溶性、力学性能、加工性能等几个方面找到一个最佳的平衡点。

为改善与硝酸酯的混溶性,在惰性粘合剂分子中引入氰基,这是近年来出现的一条行之有效的技术途径。但目前尚无在含能粘合剂分子中引入氰基的公开报道。叠氮类粘合剂由于分子结构的特点,具有较低的溶解度参数,例如 GAP 仅为 18 ~ 18.8 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>,而常见的硝酸酯增塑剂的溶解度参数比较高,一般在

23 ~ 24 ( $\text{J}/\text{cm}^3$ )<sup>0.5</sup>之间。如此大的差别注定它们之间的混溶性不太理想,譬如,硝酸酯/GAP 只有在 1 : 1 时才能形成稳定状态,随着比值的增大,将会出现沉析或浑浊现象。我们认为在叠氮粘合剂分子结构中引入氰基后可使其溶解度参数增大,从而极大程度地改善与硝酸酯的混溶性。

综上所述,我们建议在进行氧丁环单体分子结构设计时,可从下面几个方面入手:在氧丁环的 3,3-位置上进行不对称取代;其中的一个用叠氮基或硝酸酯基取代以作为能量基团;另外一个位置用氰基取代作为功能基团。此种结构的氧丁环单体经阳离子开环聚合后便可得既有含能基团,又有功能基团的新型液体含能粘合剂。氰基的溶解度参数较高,预计它的引入不但可以提高粘合剂与硝酸酯增塑剂的混溶性,而且还能增强粘合剂与固体氧化剂之间的相互作用,有助于改善推进剂中氧化剂晶体的“脱湿”问题。

#### 参考文献:

- [1] Arthur Provas. Energetic polymers and plasticisers for explosives formations - A review of recent rdvance [R]. ADA 377866,2000.
- [2] 沙恒,杨红梅. 新型含能粘合剂 BAMO[J]. 火炸药, 1995,(4): 34 - 36.
- [3] Sorenson Wayne R, Campbell Tod W. Preparative Methods of Polymer Chemistry [M]. New York: International Publisher,1961. 251 - 252.
- [4] Robert B. Method of producing thermoplastic elastomers having for use as bindings in high-energy compositions [P]. USP 4 806 613,1989.
- [5] Manser Gerald E. Energetic copolymers and method of making same [P]. USP 4 483 978,1984.
- [6] Manser G E, Hajik R M. Method of synthesizing nitrate alkyl polyoxetanes [P]. USP 5 214 166,1993.
- [7] Archibald T G, Manser G E, Immoos J E. Difluoroamino oxetanes and polymers formed therefrom for use in energetic formulation [P]. USP 5 272 249,1993.
- [8] 王永寿,译. BAMO 系聚合物的合成与特征评价 [J]. 固体火箭技术,1992,(4): 67 - 76.
- [9] Hinshow Jerald C. Nitrate ester-miscible polyether polymers [P]. USP 4 804 424,1989.
- [10] Manser Gerald E. 3-Azidomethyl-3-nitratomethyloxetane and polymers formed therefrom [P]. WO 05615,1994.
- [11] 沙恒. 新型含能粘合剂 AMMO 及其应用研究 [J]. 火炸药,1995,(1): 36 - 39.

## Synthesis of Energetic Bingers from Substituted Oxetanes

HU Zhong-bo, GAN Xiao-xian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Effects of different substituent groups in 3,3-disubstituted oxetane monomer on the condense state of its homopolymer were analyzed. The energetic oxetane-based binder will be liquid when two substituent groups are different at 3,3-place of oxetane. It was pointed out that introduction of cyano group into chain of the energetic binder could improve mechanical properties of solid propellant with it.

**Key words:** organic chemistry; oxetane; energetic binder; solid propellant