

文章编号: 1006-9941(2013)05-0691-02

PBAMO/TGAP 基 A_nB 星型 ETPE 的合成与性能研究

张志刚, 卢先明, 莫洪昌, 栗磊, 姚逸伦, 刘亚静

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

含能热塑性弹性体 (ETPE) 可分为线型 ETPE (LETPE) 和星型 ETPE (SETPE)^[1-4]。与组分相同、分子量相似的 LETPE 相比, SETPE 具有许多独特的优点, 如较低的熔融指数和熔体粘度, 加工性能和力学性能均较好, 能允许添加更多的固体填料等^[3-4]。由此可见 SETPE 在先进含能材料的研制上极具应用潜力。本实验以单官能度聚 3,3-双叠氮甲基氧丁环 (UPBAMO, $M_n = 5133$) 为硬段^[5], 三官能度聚叠氮缩水甘油醚 (TGAP, $M_n = 2850$) 为软段^[6], 2,4-甲苯二异氰酸酯 (2,4-TDI) 为偶联剂, 通过官能团预聚体偶联法合成出了一种未见文献报道的 PBAMO/TGAP 基 A_nB 星型 ETPE (SETPE)。合成路线见 Scheme 1。

(1) SETPE 的合成方法

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的 250 mL 四口瓶中, 加入 2,4-TDI 1.05 g (0.006 mol)、溶剂二氯乙烷 20 mL 和催化剂二月桂酸二丁基锡两滴, 搅拌升温到 50 ~ 60 °C 后滴加 UPBAMO 30.8 g (0.006 mol) 的二氯乙烷溶液 60 mL, 控制滴加速度。滴加完后恒温 60 °C 反应 2 h。然后加入 TGAP 5.7 g (0.002 mol) 的二氯乙烷溶液 20 mL, 升温到 80 °C 回流反应 30 h 后蒸出大部分溶剂 (约 80 mL), 至粘稠时缓慢倾入搅拌的 500 mL 无水乙醇中沉淀, 过滤、烘干后得淡黄色固体 SETPE 34.1 g。收率为 94.1%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2102, 1285 (—N₃); 1722 (胺基甲酸酯结构); 1693, 1463, 764 (氮杂环结构); 1125 (C—O—C)。数均相对分子质量 ($M_{n, \text{GPC}}$) 20255; 氮质量分数 46.5%; T_g 为 -16.9 °C; 热分解温度为 257.7 °C; 熔化温度 84.5 °C; 100 °C 时熔融粘度 41.6 Pa·s。

(2) SETPE 的主链结构分析与性能

收稿日期: 2013-03-15; 修回日期: 2013-04-03

基金项目: 总装十二五预研项目 (62201070101)

作者简介: 张志刚 (1972 -), 男, 工程师, 从事含能粘合剂合成研究。

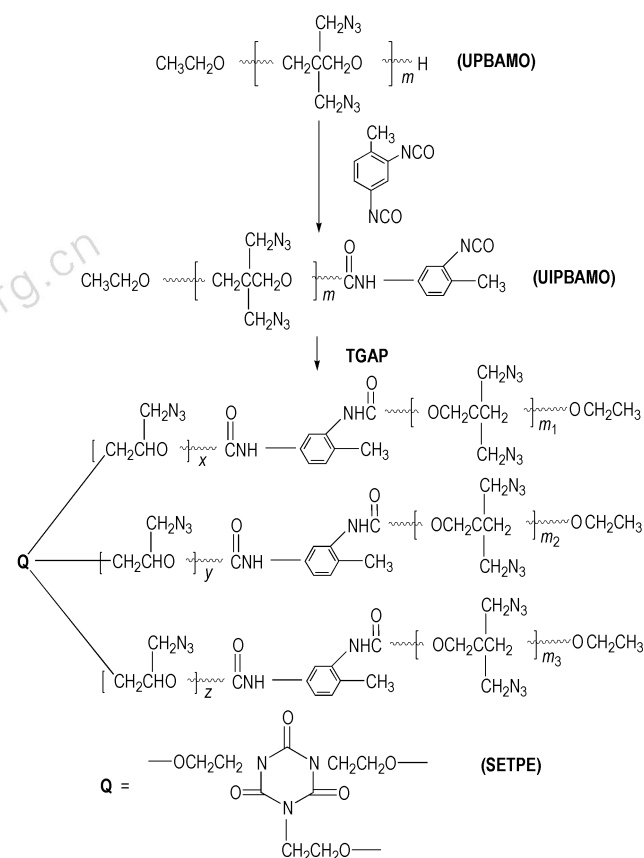
e-mail: zhangzhigang6725@126.com

通讯联系人: 卢先明 (1969 -), 男, 研究员, 从事含能粘合剂合成研究。

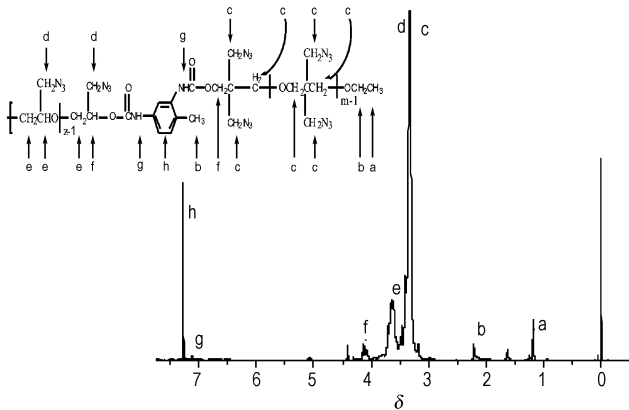
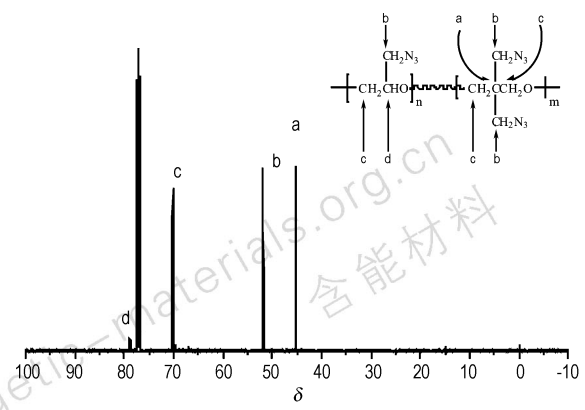
e-mail: luxianming1220@126.com

图 1 和图 2 分别为 SETPE 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 图谱。由图 1 与图 2 可知所有特征氢化学位移峰和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、凝胶渗透色谱 (GPC) 等分析数据可知所合成的聚合物为 PBAMO/TGAP 基 A_nB 型 SETPE。

测试了 SETPE 的部分性能, 其与 M_n 相近, 组成相似的线形 GAP/PBAMO 型 ETPE 比较结果见表 1。由表 1 可见, 组成相似, M_n 相近的 SETPE 与 LETPE 相比具有较低的熔化温度、熔融粘度和较好的拉伸强度。本实验所合成的 SETPE 可采用无溶剂双螺杆挤出工艺用于高固体含量推进剂、发射药等先进含能材料的连续化制备^[2-4]。



Scheme 1 Synthetic routes of SETPE

图 1 SETPE 的¹H NMR 图谱Fig. 1 ¹H NMR spectrum of SETPE图 2 SETPE 的¹³C NMR 图谱Fig. 2 ¹³C NMR spectrum of SETPE表 1 SETPE 与 LETPE 性能比较¹⁾Table 1 Properties of the SETPE and LETPE¹⁾

sample	M_n	melting temperature/°C	mlet viscosity/Pa · s(100 °C)	$\sigma_m^{2)}$ /MPa(20 °C)	$\epsilon_m^{3)}$ /%(20 °C)
LETPE	20210	96.2	75.6	3.92	42.4
SETPE	20255	84.5	41.6	5.28	44.5

Note: 1) LETPE was synthesized by GAP, PBAMO and 2,4-TDI. 2) σ_m is maximum measured stress. 3) ϵ_m is maximum measured strain.

参考文献:

- [1] Sanderson A J, Wardle R B, Braith W 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.
- [2] 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 Propellant*, 2008, 31(2): 81-85.
- [3] Wardle R B, Hinshaw J C, Edwards W W. Synthesis of ABA Triblock Polymers and AnB Star Polymers from Cyclic Ethers: USP 4952644[P], 1990.
- [4] Wardle R B, Edwards W W, Hinshaw J C. Method of Producing Thermoplastic Elastomers Having Alternate Crystalline Structure Such as Polyoxtane ABA or Star Block Copolymers by a block Linking Process: USP5516854[P], 1996.
- [5] 卢先明, 莫洪昌, 李建康, 等. PBAMO/GAP 基 ABA 型 ETPE 的偶联法合成研究[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 380-381.
LU Xian-ming, MO Hong-chang, LI Jian-kang, et al. Synthesis of ABA tri-block ETPE based on PBAMO/GAP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 380-381.
- [6] 卢先明, 甘孝贤, 韩涛, 等. 含氮杂环结构叠氮固化剂的合成与性能[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(2): 197-201.
LU Xian-ming, GAN Xiao-xian, HAN Tao, et al. Synthesis and properties of azide curing agent with nitrogen heterocyclic ring[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(2): 197-201.

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.1006-9941.2013.05.027