

文章编号: 1006-9941(2015)07-0629-04

# PNIMMO 基热塑性弹性体的合成及表征

莫洪昌, 卢先明, 栗磊, 陈曼, 姬月萍, 汪伟

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(PNIMMO)为软段, 2,4-甲苯二异氰酸酯和 1,4-丁二醇为硬段(含量为 30%~50%), 1,2-二氯乙烷为溶剂, 采用溶液聚合两步法合成了含硝酸酯基热塑性弹性体(NTPE), 确定了异氰酸酯指数为 1.02, 硬段含量为 40%~45%时, 聚合物的力学性能较优。采用红外光谱和核磁共振对 NTPE 的结构进行了表征, 结果表明 NTPE 具有典型的硝酸酯聚醚聚氨酯特征。用差示扫描量热法和热重-微商热重法研究了 NTPE 的热性能, 其玻璃化转变温度为  $-11.71\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 分解峰温为  $220.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 热失重范围为  $175\sim 523.63\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 共失重 84.44%, 热稳定性较好。

**关键词:** 含硝酸酯基热塑性弹性体(NTPE); 溶液聚合; 聚氨酯; 力学性能

**中图分类号:** Tj55; O63

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.004

## 1 引言

含能热塑性弹性体(ETPE)是一类有发展前景的含能粘合剂, 采用 ETPE 作为固体推进剂粘合剂具有力学性能好、加工性能优良、低成本、安全、易回收等优点, 而且可以采用无溶剂加工方法, 不需对现有的设备进行改进, 对于发展新一代高能、不敏感、低易损性、环境友好的弹药有着重要作用<sup>[1-3]</sup>。

目前, 国内外关于 ETPE 的合成研究主要集中在含有叠氮基团的 ETPE, 如 3,3-二叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)基 ETPE, 聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基 ETPE 等<sup>[4-8]</sup>, 而含有硝酸酯基团的 ETPE 报道较少。相对于叠氮基 ETPE 而言, 硝酸酯基 ETPE 具有与硝酸酯增塑剂相容性好、氧含量高、燃气较为洁净、具有更好的力学性能等优点, 因此在固体推进剂中具有良好的应用前景<sup>[9-10]</sup>。本研究采用聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(PNIMMO)为软段, 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和 1,4-丁二醇为硬段, 采用溶液聚合两步法合成出了 PNIMMO 基 ETPE(NTPE), 并对其结构与性能进行了表征, 为其在固体推进剂中的应用研究奠定了基础。

收稿日期: 2014-03-06; 修回日期: 2014-06-05

基金项目: 总装十二五预研项目(40406030101)

作者简介: 莫洪昌(1981-), 男, 高级工程师, 主要从事军用功能材料的合成及应用基础研究。e-mail: hongchangmo@163.com

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂: PNIMMO, 自制, 数均相对分子质量为  $4013\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 羟值为  $23.33\text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 2,4-甲苯二异氰酸酯, 分析纯, 郑州派尼化工试剂厂; 1,4-丁二醇, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂, 使用前重新蒸馏加入分子筛干燥; 1,2-二氯乙烷, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂, 使用前加入氯化钙减压蒸馏然后加入分子筛干燥; 二月桂酸二丁基锡, 分析纯, 天津市化学试剂一厂; 乙醇, 分析纯, 西安化学试剂厂。

仪器: Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; DSC-2910 型差热分析扫描仪(升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 美国 TA 公司; TGA-2950 型热失重分析仪( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 美国 TA 公司; GPC-50 型凝胶渗透色谱仪, 英国 PL 公司(测试条件为色谱柱为 PLgel 5m Mixed-c(7.5 mm $\times$ 300 mm) 三根联用, 排阻范围为 200000 以下, 以聚苯乙烯作标样, 四氢呋喃为溶剂和流动相, 测试温度为  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 流速为  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ); Instron6022 型万能材料试验机。

### 2.2 实验过程

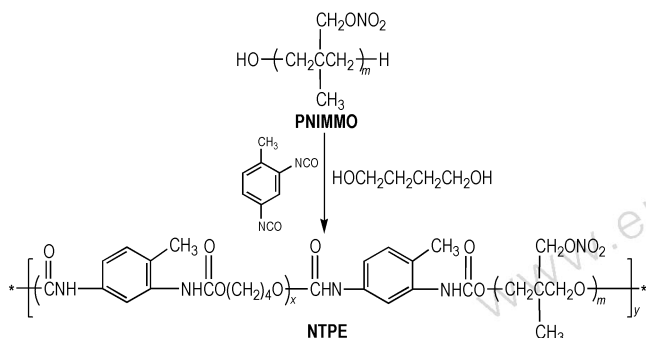
#### 2.2.1 合成路线

NTPE 的聚合两步法合成路线见 Scheme 1。

#### 2.2.2 NTPE 的合成

在一个装有机机械搅拌、温度计的 250 mL 三口瓶中加入 30 g PNIMMO, 安装蒸馏装置, 加热至  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 抽真

空脱气 1 h, 降至室温后, 改为回流装置, 加入 80 mL 二氯乙烷和二月桂酸二丁基锡 2 滴, 搅拌均匀, 然后加入 9 g TDI, 在 85 °C 下反应 2 h 后加入 4g 1,4-丁二醇, 继续保温反应 8 h, 反应完毕后, 将反应液缓慢倾入搅拌的无水乙醇中沉淀, 过滤, 烘干后得到黄色固体 (NTPE)。



**Scheme 1** Synthetic route of nitrate-typed thermoplastic elastomer (NTPE)

### 2.2.3 NTPE 胶片的制备

将橡胶状 NTPE 溶解于丙酮中配成均一溶液, 浇铸于模具中, 让丙酮在室温下缓慢挥发至质量恒重, 脱模, 得到 NTPE 胶片, 将胶片制成哑铃型样, 测试常温下力学性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 聚合方法的确定

相对于本体聚合而言, 溶液聚合具有反应平稳、安全、易于放大等优点。在溶液聚合中, 分别采用两步法和一步法制备了 NTPE。合成过程中发现: 无论采用哪种方法来制备 NTPE, 反应过程中粘度均平稳增加, 从未发生过“爬杆”现象。相对于一步法而言, 两步法制备的弹性体结构较规整, 性能较好<sup>[1]</sup>。因此, 选用溶液聚合两步法来合成 NTPE。

### 3.2 异氰酸酯指数 (R 值) 的确定

R 值是聚氨酯合成中的一个重要参数, 在实验过程中采用同批次的预聚物, 相同的反应条件下, 研究了不同的 R 值对 NTPE 的数均分子量 ( $M_n$ ) 及其分布的影响, 结果见表 1。

由表 1 可见, 随着 R 值的逐渐降低, NTPE 的数均分子量先增加后减小, 而分子量分布先变窄而后变宽。热塑性聚氨酯弹性体的合成属于加聚型逐步聚合反应, 从理论上讲, 当 R 值为 1.0 时, 聚合物的分子量可以达到无限大。但在实际反应中, 由于原料不纯和存在副反应, 在合成中常使异氰酸酯基相对过量。当 R

值为 1.02 时, NTPE 具有最大的数均分子量和最窄的分子量分布。因此, 控制 R 值在 1.02 左右最佳。

**表 1** R 值对 NTPE 数均分子量及其分布的影响

**Table 1** Effect of isocyanate index (R) on number-average molecular weight ( $M_n$ ) and molecular mass distribution ( $M_w/M_n$ ) of NTPE

R	$M_n$	$M_w/M_n$
1.03	46894	2.96
1.02	54872	2.78
1.01	45583	2.99
1.00	37235	3.15

### 3.3 NTPE 的力学性能

力学性能是决定材料能否得到实际应用的一个重要因素, 同惰性热塑性弹性体一样, NTPE 的力学性能与软段分子量、硬段含量等因素有密切关系, 本研究仅考察了硬段含量对 NTPE 力学性能的影响规律, 实验结果见表 2。

**表 2** 不同硬段含量 NTPE 的力学性能

**Table 2** Mechanical properties of NTPE with different hard segment contents

hard segment content / %	$M_n$	$M_w/M_n$	$\sigma_m$ / MPa	$\varepsilon_m$ / %
30	49037	2.67	3.58	870
35	51042	2.69	4.52	735
40	54872	2.78	5.39	640
45	52586	2.89	6.25	550
50	52969	3.02	6.97	356

Note: 1)  $\sigma_m$  is maximum measured stress; 2)  $\varepsilon_m$  is maximum measured strain.

从表 2 可以看出, 随着硬段含量的增加, NTPE 的拉伸强度明显增加, 而断裂伸长率则有降低的趋势, 这是因为在热塑性弹性体中硬段起物理交联的作用, 增加硬段含量就是增加氢键浓度, 也就相当于增加了交联密度, 同时硬段岛区的存在还具有类似碳黑的补强功能, 也正因为此, 才使得硬段含量增加使弹性体的拉伸强度增大。当硬段含量为 40% ~ 45% 时, NTPE 具有较优的力学性能, 拉伸强度大于 5.0 MPa, 断裂伸长率大于 500%, 能满足固体推进剂的使用要求<sup>[11]</sup>。

### 3.4 NTPE 的结构表征

图 1 为 NTPE 的红外光谱图。从图 1 可以看出, 1707, 1532, 1456  $\text{cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯基团中酰胺带的特征吸收峰, 3309  $\text{cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯基团中 —NH— 的伸缩振动吸收峰, 1621, 1275, 851  $\text{cm}^{-1}$  处

为硝酸酯基团的特征吸收峰,在 2969,2885  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-$  的振动吸收峰,1102  $\text{cm}^{-1}$  处为主链聚醚键的特征吸收峰。

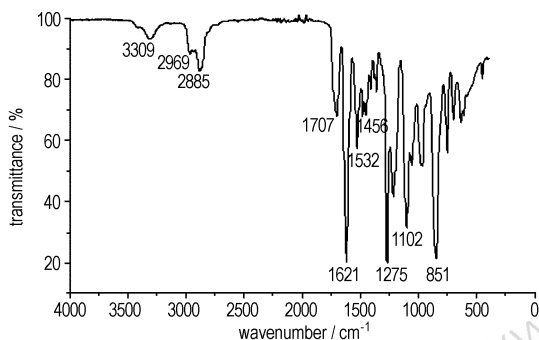


图 1 NTPE 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of NTPE

NTPE 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图如图 2 所示,其化学位移 ( $\delta$ ) 归属如下: 7.0~8.0 之间的吸收峰为苯环上的氢, 2.2 对应于与苯环相连的  $-\text{CH}_3-$  上的氢, 8.6 对应于氨基甲酸酯基团中  $-\text{NH}-$  上的氢, 1.6 对应于丁二醇链段中间  $-\text{CH}_2-$  上的氢, 1.1、3.4、4.5 分别对应于 PNIMMO 链段上  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$  和  $-\text{CH}_2\text{O}-$  上的氢, 4.2 对应于与氨基甲酸酯基团相连的  $-\text{CH}_2-$  上的氢。

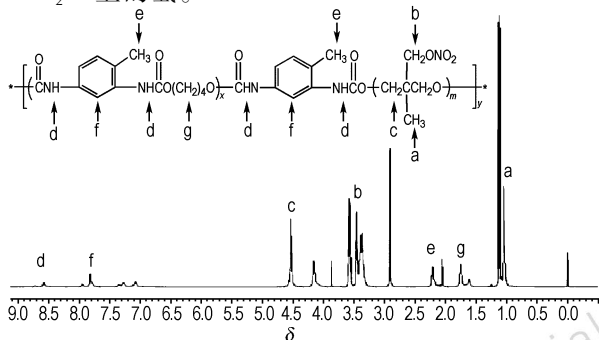


图 2 NTPE 的  $^1\text{H}$  NMR 图

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NTPE

NTPE 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图如图 3 所示,其化学位移 ( $\delta$ ) 归属如下: 114~139 之间的吸收峰为苯环上的碳, 12.8 对应于与苯环相连的  $-\text{CH}_3$  上的碳, 155 处为氨基甲酸酯基团中的碳, 26 对应于丁二醇链段中间  $-\text{CH}_2-$  上的碳, 17、74 分别对应于 PNIMMO 链段中  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$  上的碳, 41 对应于 PNIMMO 链段中的叔碳, 65 对应于与氨基甲酸酯基团相连的  $-\text{CH}_2-$  上的碳。

以上分析结果表明,所合成的目标化合物为 NTPE,具有硝酸酯聚醚聚氨酯的典型特征。



图 3 NTPE 的  $^{13}\text{C}$  NMR 图

Fig. 3  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of NTPE

### 3.5 NTPE 的性能表征

玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 是衡量高聚物低温力学性能的重要参数,采用差示扫描量热法 (DSC) 测定硬段含量为 40% NTPE 的  $T_g$  为  $-11.71\text{ }^\circ\text{C}$  (图 4),而相同硬段含量的 PAMMO 基 ETPE 的  $T_g$  为  $-21.26\text{ }^\circ\text{C}$ , NTPE 的  $T_g$  较高,这主要是由于软链段本身的性质所决定的。为了进一步降低 NTPE 的  $T_g$ ,提高其低温力学性能,可采用在 NTPE 的分子结构中引入低温性能更加优异的 PET 软链段<sup>[12]</sup>。

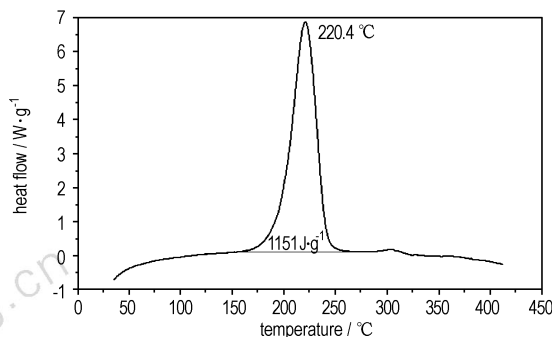


图 4 NTPE 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of NTPE

含能粘合剂的热分解行为是衡量安定性的一个重要技术指标,图 4 为硬段含量为 40% NTPE 的 DSC 曲线。由图 4 可知,NTPE 的分解峰温为  $220.4\text{ }^\circ\text{C}$ ,分解焓为  $1151\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表明其具有良好的热稳定性。图 5 为硬段含量为 40% NTPE 的热重-微量热重 (TG-DTG) 曲线。由图 5 可知,NTPE 的失重主要分为 3 个阶段: 在  $175\sim 244.38\text{ }^\circ\text{C}$  失重 37.67%; 在  $244.38\sim 357.14\text{ }^\circ\text{C}$  失重 32.20%; 在  $357.14\sim 523.63\text{ }^\circ\text{C}$  失重 14.57%,从开始分解到结束共失重 84.44%。可认为第 1 阶段为硝酸酯基团的分解,第 2、3 阶段为硬段和软段主链的分解。

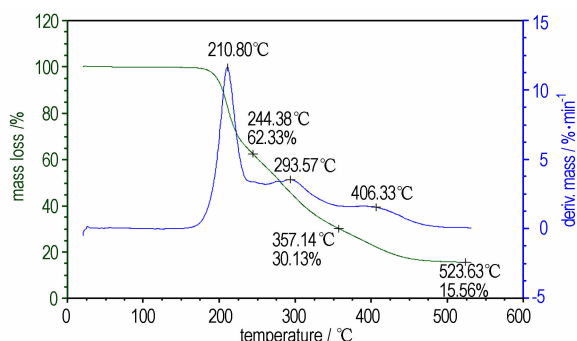


图5 NTPE的TG-DTG曲线

Fig.5 TG-DTG curves of NTPE

## 4 结论

(1) 采用溶液聚合两步法合成了以 PNIMMO 为软段, TDI 和 1,4-丁二醇为硬段的 NTPE, 红外光谱及核磁结果表明 NTPE 具有典型的硝酸酯聚醚聚氨酯的特征。

(2) 当  $R$  值为 1.02 时, NTPE 具有最大的数均分子量(54872)和最窄的分子量分布(2.78)。

(3) 当硬段含量为 40% ~ 45% 时, NTPE 具有较优的力学性能, 拉伸强度大于 5.0 MPa, 断裂伸长率大于 500%, 能满足固体推进剂对力学性能的要求。

(4) NTPE 的玻璃化转变温度为  $-11.71$  °C, 分解峰温为 220.4 °C, 热重变化范围为 175 ~ 523.63 °C, 总共失重 84.44%, 热稳定性较好。

### 参考文献:

- [1] 罗运军, 王晓青, 葛震. 含能聚合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [2] 张勇, 张爱英, 冯增国. 含氧杂环丁烷基叠氮粘合剂的可回收固体推进剂研究进展[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(3): 31-33. ZHANG Yong, ZHANG Ai-ying, FENG Zeng-guo. Progress in recyclable solid propellant containing oxetane-based azide binder [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(3): 31-33.
- [3] 吕勇, 罗运军, 葛震, 等. 含能热塑性弹性体研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(10): 31-33.

- [4] Arun K S, Sreekantha R. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science [J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(10): 31-33.
- [5] 张志刚, 卢先明, 莫洪昌, 等. PBAMO/TGAP 基  $A_nB$  星型 ETPE 的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 691-692. ZHANG Zhi-gang, LU Xian-ming, MO Hong-chang, et al. Synthesis and properties of  $A_nB$  star ETPE based on PBAMO/TGAP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 691-692.
- [6] Xu B P, Lin Y G, James C W C. Energetic ABA and (AB) $_n$  thermoplastic elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 46(9): 1603-1611.
- [7] 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, LU Xian-ming, LI Na, et al. Synthesis and properties of ETPE based on BAMO/AMMO [J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, 2008, 31(2): 81-85.
- [8] 菅晓霞, 肖乐勤, 左海丽, 等. GAP 基热塑性弹性体的合成与表征[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 614-617. JIAN Xiao-xia, XIAO Le-qin, ZUO Hai-li, et al. Synthesis and characterization of GAP-based thermoplastic elastomer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 614-617.
- [9] 王庆法, 米镇涛, 张香文, 等. 硝酸酯类含能黏合剂绿色合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(2): 11-15. WANG Qing-fa, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, et al. Research progress in green synthesis of energetic binders of nitrate esters [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2008, 6(2): 11-15.
- [10] Chris L, David D. Advanced in polyNIMMO composite gun propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 313-316.
- [11] 陈福泰, 多英全, 罗运军, 等. 新型热塑性聚氨酯弹性体粘合剂的合成与表征[J]. 导弹与航天运载技术, 2001(3): 33-37. CHEN Fu-tai, DUO Ying-quan, LUO Yun-jun, et al. Synthesis and characterization of novel thermoplastic polyurethane as thermoplastic elastomers propellant binder [J]. *Missiles and Space Vehicles*, 2001(3): 33-37.
- [12] 酒永斌, 罗运军, 葛震, 等. 以混合聚醚为软段的含能热塑性聚氨酯弹性体的性能研究[J]. 固体火箭技术, 2010, 33(5): 537-540. JIU Yong-bin, LUO Yun-jun, GE Zhen, et al. Studies on properties of ETPEs containing PET and GAP as soft segment [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(5): 537-540.

## Synthesis and Characterization of ETPE Based on PNIMMO

MO Hong-chang, LU Xian-ming, LI Lei, CHEN Man, JI Yue-ping, WANG Wei

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

**Abstract:** A nitrate-typed thermoplastic elastomer (NTPE) was synthesized by using two-step solution polymerization method with dichloroethane as solvent, poly(3-nitratomethyl-3-methyloxetane) as soft segments, toluene 2,4-diisocyanate and 1,4-butanediol as hard segments. Its structure was characterized by infrared radiation and nuclear magnetic resonance and the thermal properties were studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry differential thermogravimetry. Results show that when mass fraction of hard segment is 40%–45% and isocyanate index is 1.02, the mechanic property of NTPE is better than that of others, and NTPE has the typical features of nitratotyped polyetherbased polyurethane. The glass transition temperature and peak decomposition temperature of NTPE is  $-11.71$  °C and 220.4 °C, respectively. The mass loss of overall reaction (175–523.63 °C) is 84.44%, which indicates that NTPE has good thermal stability.

**Key words:** nitrate-typed thermoplastic elastomer (NTPE); solution polymerization; polyurethane; mechanical properties

**CLC number:** TJ55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.004