

文章编号: 1006-9941(2017)08-0651-05

无规嵌段型含氟 PAMMO 基热塑性弹性体的合成与表征

徐明辉^{1,2}, 卢先明¹, 莫洪昌¹, 葛忠学¹, 胡怀明³

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065; 3. 西北大学化学系, 陕西 西安 710069)

摘要: 为提高聚 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(PAMMO)基粘合剂的综合性能,利用阳离子开环聚合合成聚 3,3-二(三氟乙醇甲基)氧丁环(PBFMO),与 PAMMO 共同作为原料,甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)作为偶联剂,进一步合成无规嵌段型 PAMMO 基热塑性弹性体。分别采用 FT-IR, NMR, GPC, DSC, TG/DTG, 万能材料试验机对其化学结构、相对分子质量、热稳定性和力学性能进行表征。结果表明无规嵌段型 PAMMO 基热塑性弹性体的数均相对分子质量为 38200,热分解温度大于 220 °C,断裂强度为 15 MPa,断裂伸长率为 700%,具有良好的热稳定性和优异的力学性能。

关键词: 聚 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(PAMMO); 含氟; 热塑性弹性体; 力学性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.006

1 引言

叠氮类含能聚合物因具有正的生成热、燃烧快、燃气污染小、成气量大、密度较大、热稳定性好等特点而被广泛研究,主要包括聚叠氮缩水甘油醚(GAP),聚 3,3-双叠氮甲基氧丁环(PBAMO),聚 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(PAMMO)等^[1-2]。近年来,研究者热衷于开发基于叠氮类聚合物的含能热塑性弹性体(ETPE)^[3-4]。含能热塑性弹性体由硬段和软段组成,在室温条件下,软段和硬段之间出现微相分离,软段为无定形结构,提高材料的韧性;硬段为结晶态,聚集在一起形成物理交联点,提高材料的强度。在高于加工温度时,材料中软段分子链运动加强,不再受硬段束缚,从而实现塑性流动,使材料可循环使用^[5-6]。

当前国内外研究者开发了一系列以 GAP、PAMMO 等为软段, PBAMO、小分子二元醇、二异氰酸酯等为硬段的 ETPE。Reddy 等^[7]利用 PBAMO 为硬段、PAMMO 为软段制备了力学性能较好的无规嵌段型 PBAMO/PAMMO 基热塑性弹性体,但是 PAMMO 和 PBAMO 较大的反应活性差异严重限制了其力学性能的提高。李冰珺等^[8]利用 PBAMO 为硬段, GAP 为

软段,合成了 PBAMO/GAP 基热塑性弹性体,然而该弹性体中 PBAMO 链段的结晶能力明显弱于其在 PBAMO/PAMMO 共聚物中的结晶能力,导致整体力学性能不够理想。目前含能热塑性弹性体存在硬段材料种类少、结晶能力弱、功能性不足的缺点。

氟元素作为电负性最大的元素,是比氧更强的氧化剂,在化合物中通常以氧化剂的形式出现,因而能够有效提高富燃料炸药和推进剂中硼和铝的燃烧效率。现在研究表明含氟高聚物具有优异的理化稳定性、良好的耐热性和耐老化性、较低的机械感度以及较好的相容性,成为火炸药粘合剂的研究热点^[9-11]。因此,利用氟橡胶作为粘合剂制备的含氟炸药不仅爆炸性能、耐热性能好,其机械感度也较低。

本研究利用 PAMMO 作为软段,聚 3,3-二(三氟乙醇甲基)氧丁环(PBFMO)作为硬段,甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)作为偶联剂,制备无规嵌段型含氟 PAMMO 基热塑性弹性体,并表征其化学结构和力学性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

PAMMO($M_n=3600$,羟值,34.98 mg KOH · g⁻¹),自制; 3,3-二(溴甲基)氧丁环(BBMO),自制; TDI、三氟乙醇、三氟化硼乙醚,二月桂酸二丁基锡均为分析纯,成都科龙试剂试剂有限公司; 四丁基溴化铵(TBAB)、二氯甲烷、二氯乙烷、1,4-丁二醇(BDO)、乙

收稿日期: 2016-12-21; 修回日期: 2017-03-28

基金项目: 中国博士后基金资助项目(2016M592851)

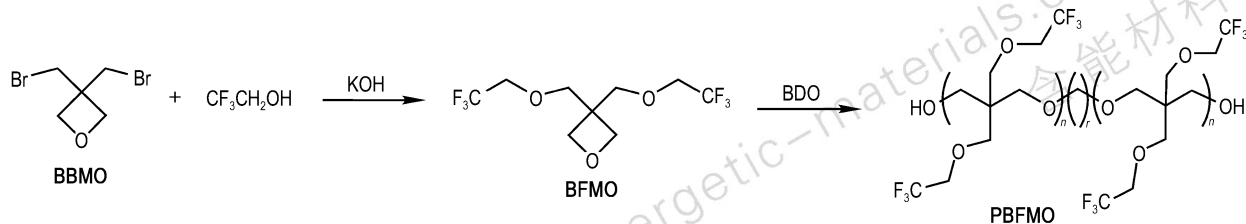
作者简介: 徐明辉(1987-)男,博士,从事含能粘合剂合成研究。

e-mail: mhuixu@163.com

醇均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

红外光谱 (FT-IR) 用美国 Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱测试 (KBr 压片法); NMR 谱用 Bruker 500MHz 测试 (CDCl_3 为溶剂); 热分析用美国 TA 公

司的 DSC-2910 型差热分析扫描仪和 TGA-2950 型热失重分析仪测试 (升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$); 力学性能用日本岛津 Shimadzu AG-X Plus 电子万能测试机测试 (测试温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 拉伸速度 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$)。



Scheme 1

2.2 PBFMO 的合成

根据 Scheme 1 合成路线制备 PBFMO。首先参考文献 [12] 合成 3,3-二(三氟乙醇甲醚基)氧丁环 (BFMO): 将 BBMO、三氟乙醇、TBAB 和 45% 的 KOH 溶液以一定比例溶解在烧瓶中, 于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h。反应结束后分离出油相, 油相经洗涤、干燥和减压蒸馏后得到产物即 BFMO。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 4.48 (s, 4H, $2\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3.89 (s, 4H, $2\text{CCH}_2\text{O}$); 3.87 (s, 4H, CH_2OCH_2)。

其次以 BFMO 为单体, 利用阳离子开环聚合制备 PBFMO, 具体操作过程如下: 在 250 mL 反应瓶中依次加入 BDO (0.45 g, 5 mmol)、二氯甲烷 (30 mL) 和三氟化硼乙醚 (0.43 g, 3 mmol), 于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 30 min, 利用恒压滴定漏斗逐滴加入 BFMO 单体 (35.25 g, 0.125 mol), 控制滴加时间为 8 h, 形成反应体系。反应体系于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 48 h, 反应完毕后加入碳酸钠的水溶液 (0.23 g 无水碳酸钠溶于 30 mL 水中) 终止反应。分出有机层, 利用蒸馏水洗涤三次、经干燥、蒸馏除去溶剂后得到 PBFMO, 产率为 98.5%。GPC (THF): $M_n=6850$, $\text{PD}=1.22$ 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 3.77 (s, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$); 3.55 (s, CCH_2O); 3.34 (s, CH_2OCH_2)。

2.3 粘合剂胶片的制备

在带有机机械搅拌杆、温度计及回流冷凝管的 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 PBFMO (15 g, 2.6 mmol), PAMMO (37.2 g, 10.4 mmol) 和 150 mL 二氯乙烷, 水浴加热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。在机械搅拌下加入 TDI (11.35 g) 和二月桂酸二丁基锡 ($10\text{ }\mu\text{L}$), 继续加入 1,4-丁二醇 (BDO) (4.68 g, 52 mmol), 控制 R 值 (异氰酸基 ($-\text{NCO}$) 与羟基 ($-\text{OH}$) 的比值) 为 1.0, 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中反应 3 h, 可观察到反应体系出现爬杆现象, 此时

终止反应。将反应液倒入 $100\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ 的模具中, 放置一个月自然挥发除去溶剂, 取出放入烘箱于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 48 h, 随后进行测试。调整反应原料 PAMMO/PBFMO 的摩尔比为 8 和 12, $R=1.0$ 作为对照组, 表征其胶片的力学性能。

3 结果与讨论

3.1 含氟 PAMMO 基 ETPE 的化学结构表征

将合成的 PBFMO、PAMMO 和含氟 PAMMO 基 ETPE 进行红外光谱定性测试, 结果如图 1 所示。

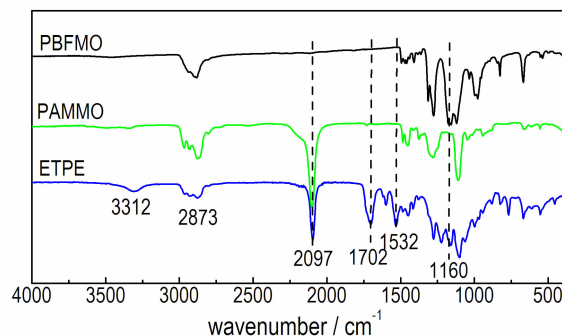


图 1 PBFMO、PAMMO 和含氟 PAMMO 基 ETPE 的红外图谱
Fig. 1 FT-IR spectra of PBFMO, PAMMO and fluorine-containing PAMMO based ETPE

在 3300 cm^{-1} 左右的宽峰为氢键键合的 $-\text{NH}$ 伸缩振动峰; 在 2873 cm^{-1} 和 2930 cm^{-1} 处出现了亚甲基的伸缩振动双肩吸收峰; 在 2097 cm^{-1} 的吸收峰为 PAMMO 链段上 $-\text{N}_3$ 官能团的特征吸收峰^[13-14]; 在 1160 cm^{-1} 的吸收峰是 PBFMO 链段上 $-\text{CF}_3$ 的特征吸收峰^[15-16]; 在 1102 cm^{-1} 的吸收峰是分子链中醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰^[17]; 1702 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰^[18], 1532 cm^{-1} 和 1376 cm^{-1} 分别对

应于酰胺 II 带和 III 带的吸收峰,证实 PAMMO 和 PBFMO 形成氨基甲酸酯键而有效连接。因此可以确定成功合成了含氟 PAMMO 基 ETPE。

含氟 PAMMO 基 ETPE 的核磁共振图谱如图 2 所示。

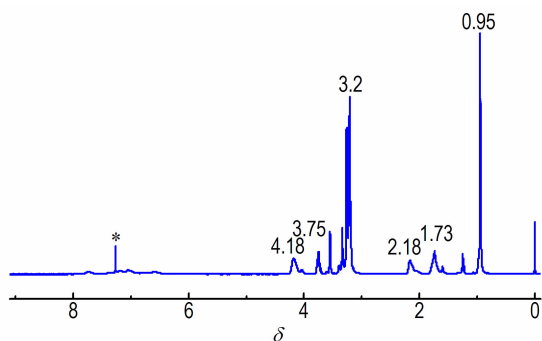


图 2 含氟 PAMMO 基 ETPE 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 2 ¹H NMR of fluorine-containing PAMMO based ETPE

图 2 中化学位移 0.95 ppm 处的吸收峰是 PAMMO 结构单元上甲基的质子峰^[14,19], 3.2 是 PAMMO 链段中主链上亚甲基上的质子峰; 3.75 是 PBFMO 链段上与氧相连的亚甲基的质子峰^[15]; 1.73 和 2.18 ppm 是 1,4-丁二醇上亚甲基的质子峰; 4.18 是主链上氨基酯键连接的亚甲基的质子峰; 6.6 ~ 7.7 ppm 为 TDI 苯环上的质子峰。根据图 2 中 PAMMO 结构单元上甲基和 PBFMO 亚甲基的质子峰积分面积可以计算出聚合物中 PAMMO 与 PBFMO 的摩尔比为 3.9, 这与反应原料摩尔比例 (4.0) 基本一致。因此可以证明 PBFMO 和 PAMMO 发生了扩链反应, 生成了无规嵌段型含氟 PAMMO 基 ETPE。

3.2 含氟 PAMMO 基 ETPE 相对分子质量的测定

含氟 PAMMO 基 ETPE 的 GPC 测试曲线如图 3 所示。

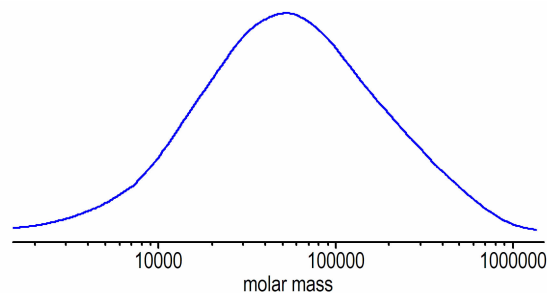


图 3 含氟 PAMMO 基 ETPE (PAMMO/PBFMO=4) 相对分子质量测定

Fig. 3 GPC elution curve of fluorine-containing PAMMO based ETPE (PAMMO/PBFMO=4)

相对分子质量是 ETPE 粘合剂的重要性能指标之

一, 本研究采用凝胶渗透色谱 (GPC) 对样品进行了相对分子质量测定。测试条件: 四氢呋喃为流动相, 流量为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。从图 3 可以看出, 当 PAMMO/PBFMO=4 时, 制备的无规嵌段型含氟 PAMMO 基 ETPE 主峰为比较对称的单峰, 其数均相对分子质量为 38200, PD=3.61。

3.3 力学性能分析

含氟 PAMMO 基 ETPE 的拉伸试验测试曲线如图 4 所示。

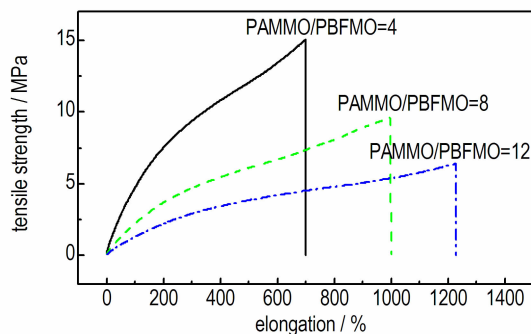


图 4 不同投料比例的含氟 PAMMO 基 ETPE 拉伸试验

Fig. 4 Tensile testing of fluorine-containing PAMMO based ETPE on different feed ratio

从图 4 可以看出, 随着 PBFMO 组分的增加, 含氟 PAMMO 基 ETPE 胶片的断裂强度由 6.4 MPa 提高到 15 MPa, 断裂伸长率由 1230% 降为 700%, 整体表现出较好的力学性能。这是因为 PBFMO 预聚物分子结构对称性好, 容易结晶; 将 PBFMO 作为硬段引入至含氟 PAMMO 基 ETPE 中可以促进其微相分离; 随着硬段含量的增加, PAMMO 基 ETPE 的拉伸强度大大提高。当 PAMMO 和 PBFMO 摩尔比例为 4 时拉伸强度可达到 15 MPa, 延伸率同时满足应用要求, 具有潜在应用价值。因此, 选取 PAMMO 和 PBFMO 摩尔比例为 4 时的含氟 PAMMO 基 ETPE 用于后续热稳定性分析实验。

3.4 热稳定性分析

聚氨酯弹性体用作固体推进剂的粘合剂时, 要求聚氨酯具有一定的热稳定性, 应能够满足在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下不出现明显的热分解现象^[20-21]。含氟 PAMMO 基 ETPE 的 DSC 曲线和 TG/DTG 曲线分别如图 5 和图 6 所示。从图 5 和图 6 可以看出, 含氟 PAMMO 基 ETPE 在受热分解过程中出现了三个失重阶段, 第一段失重对应的是 PAMMO 链段的叠氮基团的热分解, 热分解温度为 $220 \sim 290 \text{ }^\circ\text{C}$, 在 $258 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现放热峰, 这略低于

纯 PAMMO 聚合物的热分解温度 (265 °C)^[14]; 第二段和第三段失重阶段分段不明显, 但是从 DTG 曲线可以看出第二段的最快失重温度为 408.5 °C, 对应的是 PBFMO 侧链上的 C—F 和主链上醚键的热分解^[22], 分解温度范围是 360 ~ 450 °C。第三段最快失重温度为 464 °C, 分解温度范围是 450 ~ 490 °C, 对应的是聚氨酯主链结构中氨基甲酸酯键的热分解。从热分解的分析结果可以看出, 含氟 PAMMO 基 ETPE 具有良好的热稳定性。

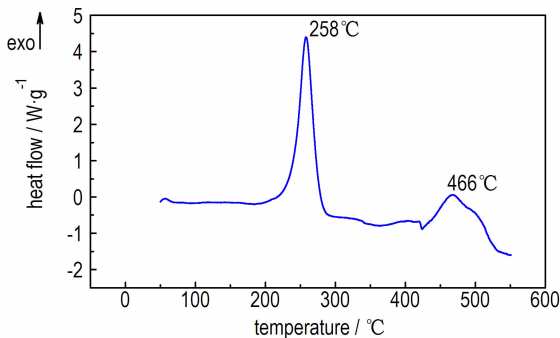


图5 含氟 PAMMO 基热塑性弹性体 (PAMMO/PBFMO=4) 的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of fluorine-containing PAMMO based ETPE (PAMMO/PBFMO=4)

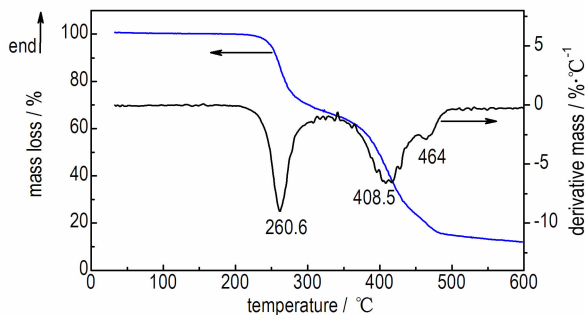


图6 含氟 PAMMO 基热塑性弹性体 (PAMMO/PBFMO=4) 的 TG/DTG 曲线

Fig.6 TG/DTG curves of fluorine-containing PAMMO based ETPE (PAMMO/PBFMO=4)

4 结论

(1) 合成 PBFMO 均聚物, 与 PAMMO 共作为预聚物, BDO 作为扩链剂, 成功制备出了一种含氟 PAMMO 基 ETPE, 并对其结构和性能进行表征。

(2) 在 PAMMO 和 PBFMO 摩尔比例为 4 时制备的含氟 PAMMO 基 ETPE 断裂强度达到 15 MPa, 断裂伸长率达到 700%, 综合力学性能优异。

(3) DSC、TGA 试验表明含氟 PAMMO 基 ETPE 的热分解放热峰为 258 °C, 热稳定性好 ($T_d > 220$ °C), 满足固体推进剂的使用要求。

参考文献:

- [1] Zhang C, Luo Y J, Jiao Q J, et al. Application of the BAMMO-AMMO alternative block energetic thermoplastic elastomer in composite propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(5): 689-693.
- [2] Reddy T S, Nair J K, Satpute R S et al. Rheological studies on energetic thermoplastic elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(4): 2365-2368.
- [3] Sikder A K, Reddy S. Review on energetic thermoplastic elastomers (ETPEs) for military science[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(1): 14-28.
- [4] Sanghavi R R, Asthana S N, Singh H. Thermoplastic elastomers (TPEs) as binders for futuristic propellants and explosives: A review[J]. *Journal of Polymer Materials*, 2000, 17(3): 221-232.
- [5] Xiao Z G, He W D, Ying S J, et al. Current trends in energetic thermoplastic elastomers as binders in high energy insensitive propellants in China[J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2014, 75(1-2): 37-43.
- [6] Lü Y, Luo Y J, Ge Z. Research development of energetic thermoplastic elastomers[J]. *New Chemical Materials*, 2008, 36(10): 31-33.
- [7] Reddy T S, Nair J K, Satpute R S, et al. Rheological studies on energetic thermoplastic elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(4): 2365-2368.
- [8] 李冰珺, 赵一搏, 李小萌, 等. 无规嵌段型 PBAMO/GAP 含能热塑性弹性体的合成与表征[J]. *含能材料*, 2015, 23(7): 624-628.
- [9] LI Bing-jun, ZHAO Yi-bo, LI Xiao-meng, et al. Synthesis and characterization of PBAMO/GAP random block ETPE[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(7): 624-628.
- [9] Rider K B, Little B K, Emery S B, et al. Thermal analysis of magnesium/perfluoropolyether pyrolants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(3): 433-440.
- [10] Dattelbaum D M, Sheffield S A, Stahl D, et al. Equation of state and high pressure properties of a fluorinated terpolymer: THV 500[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(11): 113525-113536.
- [11] Liu T K, Shyu I M, Hsia Y S. Effect of fluorinated graphite on combustion of boron and boron-based fuel-rich propellants[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1996, 12(1): 26-33.
- [12] Jiang W C, Huang Y G, Gu G T, et al. A novel waterborne polyurethane containing short fluoroalkyl chains: Synthesis, characterization and its application on cotton fabrics surface[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 2304-2309.
- [13] Barbieri U, Polacco G, Keicher T, et al. Preliminary characterization of propellants based on p(GA/BAMO) and PAMMO binders[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(5): 427-435.
- [14] 李娜, 甘孝贤, 邢颖, 等. 含能粘合剂 PAMMO 的合成与性能研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(1): 53-55.
- LI Na, GAN Xiao-xian, XING Ying, HAN Tao. Synthesis and

- property of energetic binder PAMMO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 53–55.
- [15] Cai T, Yang W J, Neoh K G, et al. Poly(vinylidene fluoride) membranes with hyperbranched antifouling and antibacterial polymer brushes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(49): 15962–15973.
- [16] Xiong J S, Jin Y Q, Shentu B Q et al. Preparation and fluorine enrichment behavior of fluorinated polyester[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, 10(5): 621–629.
- [17] 莫洪昌, 甘孝贤. 3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环及其均聚物的合成与性能[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 313–315.
MO Hong-chang, GAN Xiao-xian. Synthesis and properties of 3-Nitratomethyl-3-ethyloxetane and its homopolymer[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 313–315.
- [18] Jiang W C, Huang Y G, Gu G T, et al. A novel waterborne polyurethane containing short fluoroalkyl chains: Synthesis, characterization and its application on cotton fabrics surface[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(4): 2304–2309.
- [19] Li N, Gan XX, Xing Y, et al. Synthesis and property of energetic binder PAMMO[J]. *Energetic Materials*, 2007, 15(1): 53–55.
- [20] Selim K, Ozkar S, Yilmaz L. Thermal characterization of glycidyl azide polymer(GAP) and GAP-based binders for composite propellants[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(3): 538–546.
- [21] Celina M, Graham A C, Gillen K T, et al. Thermal degradation studies of a polyurethane propellant binder[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, 73(4): 678–693.
- [22] 高大元, 何碧, 何松伟, 等. 氟橡胶 F2314 黏结剂的热分解动力学[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 29–31.
GAO Da-yuan, HE Bi, HE Song-wei, et al. Thermal decomposition kinetics of F2314 bonder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(5): 29–31.

Synthesis and Characterization of Random Block Fluorine-Containing PAMMO Based Thermoplastic Elastomers

XU Ming-hui^{1,2}, LU Xian-ming¹, MO Hong-chang¹, GE Zhong-xue¹, HU Huai-ming³

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China; 3. College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: The fluorine-containing 3-azidomethyl-3-Methyloxetane (PAMMO) based thermoplastic elastomers were developed using PAMMO and the poly[3,3-bis(2,2,2-trifluoro-ethoxymethyl)oxetane] glycol (PBFMO) preparing from a cationic polymerization as the raw materials, toluene-2,4-diisocyanate (TDI) as the coupling agent to enhance its comprehensive properties. The molecular structure, relative molecular mass and mechanical properties of thermoplastic elastomers were confirmed by FT-IR, NMR, GPC, DSC, TG/DTG and universal testing machine respectively. The results show that the number average relative molecular mass of the thermoplastic elastomers was 38200, the decomposition temperature (T_d) was found to be 220 °C, the tensile strength at break was 15 MPa, and the corresponding elongation was 700%. Therefore, the thermoplastic elastomers exhibited good thermal stability and mechanical properties.

Key words: fluorine-containing 3-azidomethyl-3-methyloxetane (PAMMO); fluorine-containing; thermoplastic elastomers; mechanical properties

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.006