

文章编号:1006-9941(2024)06-0651-09

端羟基叠氮呋喃醚氧杂丁烷-HTPE嵌段共聚物合成及内增塑性能

温昱佳^{1,2},张婧^{1,2},窦金康^{1,2},谭博军^{1,2},刘宁^{1,2}

(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)

摘要: 针对增塑剂易迁移、渗出进而严重影响聚合物基复合材料物化性能和机械性能的问题,研究通过3-硝基-4-羟基呋喃与3,3-二溴甲基氧杂丁烷(BBMO)偶联合成2种新单体3-(4-硝基呋喃-3-氧甲基)-3-溴甲基氧杂丁烷(BrNFMO)、3,3-二(4-硝基呋喃-3-氧甲基)氧杂丁烷(BNFMO),以端羟基聚醚(HTPE)为大分子引发剂,在三氟化硼乙醚催化下分别与BrNFMO、BNFMO以及对照组BBMO共聚后叠氮化,制备得到三种内增塑嵌段共聚物,对其进行结构、热分解行为、内增塑性能测试,并对所设计目标共聚单元进行量化计算以评估其爆轰性能。最后对共聚工艺进行了优化,通过“假活性”聚合策略对引入嵌段的程度进行控制。结果表明,该系列新型含能共聚单元具有优于现有叠氮基氧杂丁烷单体的能量水平。与直接将叠氮基团引入聚合物相比,通过呋喃醚桥联结构将叠氮基团进行引入能够通过内增塑策略获得具有更低玻璃化转变温度 T_g 与黏度的含能共聚物(T_g 可降低5.27℃,黏度可降低4.90 Pa·s),其热稳定性也得到了提高(T_d 可提高7.3℃)。

关键词: 呋喃含能聚合物;阳离子开环聚合;含能粘合剂;热稳定性;内增塑

中图分类号: TJ55;TQ226

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024022

0 引言

提高能量始终是含能材料研究的重要目标之一,对非含能粘合剂进行赋能以获得兼具力学性能与能量特性的新型含能粘合剂,能够显著提升粘合剂体系密度,使武器系统在相同体积下装载更多的含能材料,从而具备更远的射程、更快的推进速度、更高的毁伤效能^[1-3]。但含能基团的引入无一例外会导致聚合物体系力学性能变差,严重影响其作为粘合剂的应用前景^[4-10]。

高能增塑剂既可提高能量,又能够改善粘合剂基体的加工性能,是提高推进剂能量的一个主要方法。然而,目前所使用的小分子含能增塑剂长期存放后,大都具有较高的迁移性,增塑剂的不断渗出最终将破坏

体系的力学性能和钝感特性。将增塑剂以共价键的形式与聚合物主链相连,通过分子内增塑机理对聚合物进行内增塑^[11-12],可以从根本上杜绝小分子增塑剂的迁移,是含能粘合剂最具前景的发展方向之一^[13-16]。如Reza等^[13]将三唑环通过亚甲基接入端羟基叠氮缩水甘油醚(GAP)侧基,通过分子内增塑机理有效地降低了GAP的玻璃化转变温度 T_g (由-38℃降低至-41℃)和黏度(由5.5 Pa·s降低至3.8 Pa·s);而后Reza^[16]将甲基咪唑离子液体与三唑环一并通过亚甲基接入GAP侧基,同样使GAP的 T_g 由-50℃降低至-59℃,黏度由7 Pa·s降低至2 Pa·s。

现有的高能增塑剂研究中,呋喃结构单元通过醚键连接形成的长链结构不但具有能量密度高、标准生成焓大等特点,而且醚键的形成可以有效地降低呋喃类化合物的熔点,提高氧含量和结构安全性能^[17-18],常被用于制备钝感高能增塑剂^[19],如3,3'-二硝基双呋喃醚(FOF-1)^[20],3,3'-二氰基二呋喃基醚(FOF-2)^[21],3,3'-二(氟偕二硝基)二呋喃基醚(FOF-13)^[22]。因此,本研究设计合成了含有呋喃醚结构的含能共聚单体,通过共聚方法将呋喃醚结构以共价键的形式引入聚合物中,同时采用正交试验探究了

收稿日期:2024-01-16;修回日期:2024-02-26

网络出版日期:2024-05-28

基金项目:国家自然科学基金(22175139,22105156)

作者简介:温昱佳(1998-),男,硕士研究生,主要从事含能粘合剂研究。e-mail:www.wenyujia@qq.com

通信联系人:刘宁(1984-),男,研究员,主要从事含能材料设计、合成及性能研究。e-mail:flackliu@sina.com

引用本文:温昱佳,张婧,窦金康,等.端羟基叠氮呋喃醚氧杂丁烷-HTPE嵌段共聚物合成及内增塑性能[J].含能材料,2024,32(6):651-659.

WEN Yu-jia, ZHANG Jing, DOU Jin-kang, et al. Synthesis and Internal Plasticization of (Azidofurazan-ether based Oxetane)-HTPE Copolymer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6):651-659.

呋喃醚结构对聚合物的内增塑效果及其生效规律和机制,以期获得具有更高能量水平、更优加工性和安全性的含能粘合剂体系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:3,4-二氨基呋喃(DAF),浓硫酸,碳酸氢钠,十水合碳酸钠,氯化钠,无水碳酸钾,二氯甲烷,乙腈,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),三氟化硼乙醚($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$),以上均为分析纯,购自国药集团;端羟基聚醚(HTPE,数均分子量 $M_n=5000$),3,3-二溴甲基氧杂环丁烷(BBMO),以上均为工业纯,购自洛阳黎明化工院;去离子水,自制。

仪器:傅里叶变换红外光谱仪(Therm Fisher Nicolet 155型,赛默飞世尔科技公司);超导核磁共振仪(AV 500型,瑞士BRUKER公司);全自动元素分析仪(Vario Micro Cube型,德国Elementar公司);飞行时间质谱仪(micrOTOF-Q II 10280,德国布鲁克公司);凝胶渗透色谱仪(GPC-50型凝胶渗透色谱仪,英国PL公司);差热分析扫描仪(DSC-214型差热分析扫描仪,德国耐驰公司);锥板黏度计(CAP2000+锥板黏度计,美国Brookfield公司)。

1.2 呋喃含能单体的制备

1.2.1 3,4-二硝基呋喃的制备

参照参考文献[22-24]路线合成。

^{13}C NMR(167 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 152.75; IR(KBr, v/cm^{-1}): 1605(s, $-\text{NO}_2$), 1367(m, $-\text{NO}_2$), 1209(s, $-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$), 1035(m, $-\text{N}-\text{O}-\text{N}-$), 835(s, $-\text{N}-\text{O}-\text{N}-$)。

1.2.2 3-硝基-4-羟基呋喃的制备

参照参考文献[25]路线合成。

^{13}C NMR(167 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 158.11, 153.38; IR(KBr, v/cm^{-1}): 3474(w, $-\text{OH}$), 1605(s, $-\text{NO}_2$), 1367(m, $-\text{NO}_2$), 1209(s, $-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$), 1035(m, $-\text{N}-\text{O}-\text{N}-$), 835(s, $-\text{N}-\text{O}-\text{N}-$)。

1.2.3 3-(4-硝基呋喃-3-氧甲基)-3-溴甲基氧杂环丁烷(BrNFMO)的制备

将3-硝基-4-羟基呋喃(2.62 g, 0.02 mol)、BBMO(4.88 g, 0.02 mol)、无水碳酸钾(5.52 g, 0.04 mol),在室温下加入DMF(30 mL)中,充分搅拌,在75 °C下反应1.5 h,反应结束后,加入水以及二氯甲烷萃取,然后经水洗、无水硫酸镁干燥、过滤、蒸干溶剂、重结晶,

得到最终产物淡黄色晶体(6.08 g, 收率81%)。

^1H NMR(500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 4.73(s, 2H), 4.55(d, $J=6.4$ Hz, 2H), 4.43(d, $J=6.4$ Hz, 2H), 3.99(s, 2H); ^{13}C NMR(167 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 158.79, 152.69, 74.94, 74.15, 43.37, 36.44; IR(KBr, v/cm^{-1}): 2939(s, $-\text{CH}_2-$), 2860(s, $-\text{CH}_2-$), 1605(s, $-\text{NO}_2$), 1367(m, $-\text{NO}_2$), 1209(s, $-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$), 1035(m, $-\text{N}-\text{O}-\text{N}-$), 835(s, $-\text{N}-\text{O}-\text{N}-$), 985(s, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$); Anal. calcd for $\text{C}_7\text{H}_8\text{BrN}_3\text{O}_5$: C 28.59, H 2.74, N 14.29, O 27.20; found C 28.62, H 2.72, N 14.30, O 27.22; m/z (ESI+): 315.9559 [$\text{C}_7\text{H}_8\text{BrN}_3\text{O}_5+\text{Na}$]。

1.2.4 3,3-二(4-硝基呋喃-3-氧甲基)氧杂环丁烷(BNFMO)的制备

将3-硝基-4-羟基呋喃(2.62 g, 0.02 mol)、BBMO(2.44 g, 0.01 mol)、无水碳酸钾(2.76 g, 0.02 mol),在室温下加入DMF(30 mL)中,充分搅拌,在75 °C下反应2 h,反应结束后,加入水以及二氯甲烷萃取,然后经水洗、无水硫酸镁干燥、过滤、蒸干溶剂、重结晶,得到最终产物淡黄色晶体(3.80 g, 收率75%)。

^1H NMR(500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 4.80(s, 4H), 4.64(s, 4H); ^{13}C NMR(167 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 158.77, 152.65, 73.42, 73.33, 42.68; IR(KBr, v/cm^{-1}): 2939(s, $-\text{CH}_2-$), 2860(s, $-\text{CH}_2-$), 1605(s, $-\text{NO}_2$), 1367(m, $-\text{NO}_2$), 1209(s, $-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$), 1035(m, $-\text{N}-\text{O}-\text{N}-$), 835(s, $-\text{N}-\text{O}-\text{N}-$), 985(s, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$); Anal. calcd for $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_9$: C 31.41, H 2.34, N 24.42, O 41.83; found C 31.38, H 2.37, N 24.43, O 41.82; m/z (ESI+): 367.0249 [$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_9+\text{Na}$]。

1.3 呋喃醚含能共聚物的制备

1.3.1 合成路线

为了评估呋喃醚结构的内增塑效果,设计了3种含有或不含有呋喃醚结构的聚合单元:含叠氮基但不含呋喃醚结构的氧杂环丁烷共聚单体3,3-二叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)为对照组;在BAMO基础上对单侧与双侧叠氮基引入呋喃醚结构,分别得到含叠氮呋喃醚结构的2种氧杂环丁烷新型共聚单体AFAMO和BAFAMO为实验组。

HTPE粘合剂是目前唯一可通过低易损性项指标考核的复合固体推进剂用粘合剂,出于适用性的考虑,本研究采用HTPE作为母体聚合物。将HTPE在 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 催化下分别与BBMO、BrNFMO、BNFMO呋喃含能单

体共聚后再进行叠氮化,采用间接法制备得到3种内增塑嵌段共聚物。单体合成及聚合路线如图1所示。

为考察呋喃醚结构的引入以及引入量对共聚物黏

度和玻璃化转变温度的影响,研究通过控制变量法改变共聚单元与大分子引发剂的比例,对每种共聚单体分别合成了2种共聚链含量的嵌段共聚物。

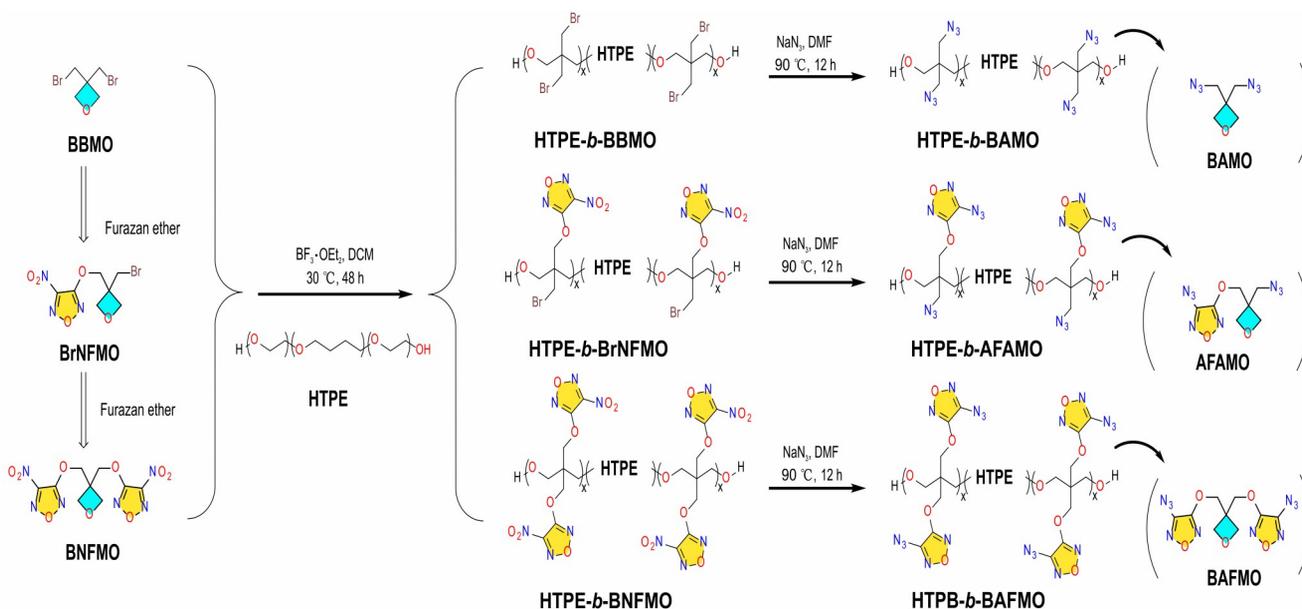


图1 呋喃醚含能共聚物的合成路线

Fig.1 Polymerization route of the furazan ether energetic copolymers

1.3.2 呋喃含能嵌段共聚物中间体的制备

称取3份脱气处理的5000分子量大大分子引发剂HTPE(10 g, 0.002 mol)、催化剂 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.576 g, 0.003 mol),在室温下分别加入溶剂二氯甲烷30 mL中,充分搅拌,在25 °C下活化1 h。体系活化完成后依次向3份HTPE引发体系中分别缓慢滴加呋喃含能单体:①BBMO(4.0 g, 0.016 mol),②BrNFMO(4.7 g, 0.016 mol),③BAFMO(5.5 g, 0.016 mol)的二氯甲烷溶液(10 mL),滴加完成后在25 °C下搅拌反应36 h。反应结束后加入碳酸氢钠饱和水溶液中和体系酸性,而后水洗除去杂质。再用水和二氯甲烷萃取、蒸干,得到嵌段共聚物。

①HTPE-*b*-BBMO(13.75 g, 收率98%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 3.51, 3.33, 1.50; IR (KBr, v/cm^{-1}): 3456(w, —OH), 2939(s, — CH_2 —), 2861(s, — CH_2 —), 668(w, —Br)。

②HTPE-*b*-BrNFMO(13.97 g, 收率95%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 3.51, 3.33, 3.32, 1.50; IR (KBr, v/cm^{-1}): 3456(w, —OH), 2939(s, — CH_2 —), 2861(s, — CH_2 —), 1604(m, — NO_2), 1367(m, — NO_2), 1206(w, —C—C—N—), 1112(s, —C—O—C—), 1035(m, —N—O—N—), 835(m, —N—O—N—)。

③HTPE-*b*-BNFMO(14.42 g, 收率93%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 3.51, 3.33, 3.32, 1.50; IR (KBr, v/cm^{-1}): 3474(w, —OH), 2939(s, — CH_2 —), 2860(s, — CH_2 —), 1603(m, — NO_2), 1365(m, — NO_2), 1207(w, —C—C—N—), 1112(s, —C—O—C—), 1036(m, —N—O—N—), 835(m, —N—O—N—)。

而后改变呋喃含能单体引入量为上述实验的1/2,得到第二种共聚链含量的嵌段共聚物。

1.3.3 呋喃含能嵌段共聚物的制备

称取嵌段共聚物①HTPE-*b*-BBMO(14.0 g, 0.002 mol),②HTPE-*b*-BrNFMO(14.7 g, 0.002 mol),③HTPE-*b*-BNFMO(15.5 g, 0.002 mol),分别溶于25 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中,加入叠氮化钠(3.25 g, 0.05 mol),在80 °C下反应4 h。反应结束后加入水和二氯甲烷萃取,而后充分水洗去除未反应的叠氮化钠,蒸干得到叠氮化的嵌段共聚物:

①HTPE-*b*-BAMO(12.54 g, 收率95%)。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C) δ : 3.51, 3.33, 3.31, 1.50; IR (KBr, v/cm^{-1}): 3485(w, —OH), 2939(s, — CH_2 —), 2860(s, — CH_2 —), 2109(w, —C— N_3 —), 1102(s, —C—O—C—)。

②HTPE-*b*-AFAMO(13.52 g, 收率96%)。 $^1\text{H NMR}$

(500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 3.51, 3.33, 3.31, 1.50; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3485 (w, —OH), 2939 (s, —CH₂—), 2860 (s, —CH—), 2142 (w, furazan—N₃), 2104 (w, —C—N₃), 1208 (w, —C—C—N—), 1113 (s, —C—O—C—), 1036 (m, —N—O—N—), 835 (m, —N—O—N—)。

③HTPE-*b*-BAFMO(14.85 g, 收率97%)。¹H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 3.51, 3.33, 3.31, 1.50; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3482 (w, —OH), 2939 (s, —CH₂—), 2860 (s, —CH—), 2142 (w, furazan—N₃), 2104 (w, —C—N₃), 1208 (w, —C—C—N—), 1113 (s, —C—O—C—), 1036 (m, —N—O—N—), 835 (m, —N—O—N—)。

1.4 性能表征

对上述单体及共聚物的红外光谱、核磁共振光谱进行分析测试;对上述单体进行元素分析和高分辨质谱分析;采用凝胶渗透色谱仪对上述共聚物的分子量进行测试,测试条件为以聚乙二醇作标样,四氢呋喃为流动相,测量温度为40 °C,流速为1 mL·min⁻¹;采用差热分析扫描仪对上述共聚物的热分解温度以及玻璃化转变温度进行测试,升温速度10 °C·min⁻¹,降温速度1 °C·min⁻¹,测试温度区间为-170~500 °C;采用锥板黏度计对上述共聚物的黏度进行测试,测试温度50, 65, 80 °C。

1.5 工艺优化

采用单因素试验法对呋喃含能单体共聚反应进行工艺优化,以HTPE-*b*-BNFMO共聚物为模板,控制实验过程其他因素不变,分别调整反应溶剂种类、引发体系中催化剂BF₃·OEt₂与引发剂HTPE的摩尔比、反应温度、投料方式,以探究不同条件对最终产物聚合度、分子量分布的影响,获得较优的共聚条件。其中聚合度及分子量分布通过凝胶渗透色谱仪进行表征。

反应溶剂种类的影响:在反应温度25 °C,反应时间48 h,BNFMO、BF₃·OEt₂与HTPE摩尔比为8:2:1的条件下,探究5种反应溶剂对共聚反应的影响,选用溶剂分别为二氯甲烷(DCM)、二氯乙烷(EDC)、三氯甲烷(CHCl₃)、二甲基亚砷(DMSO)以及*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)。

BF₃·OEt₂与HTPE摩尔比的影响:在溶剂为二氯甲烷,反应时间为48 h,反应温度为25 °C,BNFMO与HTPE摩尔比为8:1的条件下研究催化剂用量对共聚反应的影响(BF₃·OEt₂与HTPE摩尔比为0.3:1, 0.5:1, 0.75:1, 1:1, 1.5:1, 2:1)。

反应温度的影响:在溶剂为二氯甲烷,反应时间为48 h,BNFMO、BF₃·OEt₂与HTPE摩尔比为8:2:1的条件下,探究不同反应温度(10, 15, 20, 25, 30 °C和35 °C)对共聚反应的影响,

投料方式的影响:在溶剂为二氯甲烷,反应时间为48 h,反应温度为25 °C, BF₃·OEt₂与HTPE摩尔比为2:1的条件下,探究5种投料方式对共聚反应的影响。选用的投料方式分别为:(1)引发剂、催化剂、聚合单体混合投料;(2)向引发剂、催化剂体系中快速滴加聚合单体(2 h);(3)向引发剂、催化剂体系中缓慢滴加聚合单体(12 h);(4)向活化1 h后的引发剂、催化剂体系中快速滴加聚合单体(2 h);(5)向活化1 h后的引发剂、催化剂体系中缓慢滴加聚合单体(12 h)。

2 结果与讨论

2.1 叠氮呋喃含能单体的性能预测

采用Gaussian^[26]软件在CBS-QB3基组下对系列含能单体进行生成焓预测,并采用Multiwfn^[27]基于MT算法进行分子表面静电势校正后得到较为可信的理论密度^[28],同时通过EXPLO5^[29]软件进行了能量预测,结果如表1所示。由表1可知,在含2个叠氮基团的BAMO的基础上,通过向叠氮基与氧杂环丁烷之间逐渐引入呋喃醚作为桥联结构(AFAMO为在BAMO基础上对单侧叠氮基引入呋喃醚结构、BAFMO为在BAMO基础上双侧叠氮基均引入呋喃醚结构),新型单体的密度与爆轰性能均逐渐提高,BAFMO的密度以及爆轰性能甚至优于GA,表现出优于现有叠氮聚合单体的能量性能。

2.2 呋喃含能共聚物性能表征

2.2.1 呋喃含能共聚物结构分析

为研究系列共聚物中叠氮呋喃醚的引入情况,对

表1 呋喃含能单体爆轰性能预测

Table 1 Prediction of the detonation performance for furazan energetic monomers

monomers	density / g·cm ⁻³	$\Delta_f H$ / kJ·mol ⁻¹	v_d / km·s ⁻¹	P_d / GPa
GA ^[3]	1.30	154.60	6.05	13.30
AMMO ^[33]	1.06	43.00	4.59	6.51
BAMO ^[33]	1.20	446.9	5.85	11.7
AFAMO	1.51	-132.32	5.56	12.5
BAFMO	1.62	-137.65	6.11	15.8

Note: $\Delta_f H$ is heat of formation. v_d is detonation velocity. P_d is detonation pressure.

研究合成的共聚物与母体 HTPE 进行了红外谱图测试,结果如图 2 所示。由图 2 可知,所有样品均在 2939, 2860, 1112 cm^{-1} 存在 HTPE 特征吸收峰,但共聚物出现新的叠氨基特征峰(含有 AFAMO 与 BAFMO 共聚单元的共聚物在 2142 cm^{-1} 处出现呋喃上叠氨基的特征峰,含有 AFAMO 与 BAMO 共聚单元的共聚物在 2104 cm^{-1} 处出现烷基上叠氮的特征峰),且峰强随含能基团引入量的增加而变强,说明叠氮呋喃醚结构被成功引入共聚物中。

对 3 种共聚物与母体 HTPE 进行了核磁共振氢谱分析,结果如图 3 所示,可知相较于大分子引发剂 HTPE (δ : 3.50, 3.33, 1.50),所有共聚物样品均在 δ : 3.31 处出现新的特征峰(系与叠氮呋喃醚或叠氮基团相连亚甲基的特征峰)。对图 3 进行积分可知,以母

体 HTPE 积分面积为对照,共聚物在 δ : 3.50~3.31 处与 1.50 处积分面积比例增加,说明系列聚合单体均成功引入 HTPE 两侧,且聚合可控性良好。

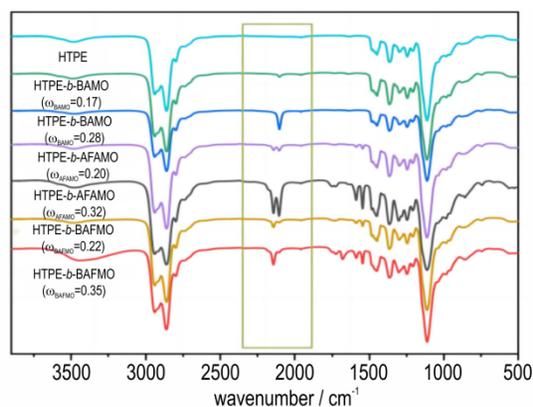


图 2 呋喃含能共聚物红外谱图

Fig.2 FT-IR spectra of the furazan energetic polymers

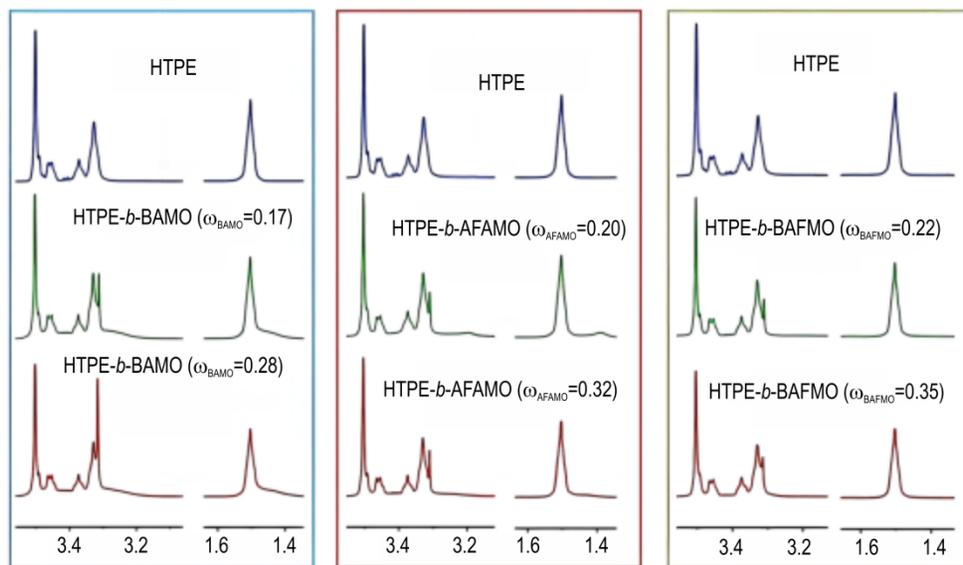


图 3 呋喃含能共聚物核磁共振氢谱图

Fig.3 ^1H NMR spectra of furazan energetic polymers

2.2.2 呋喃含能共聚物热分解行为分析

对研究合成的共聚物与母体 HTPE 进行 DSC 测试,得到相应的 DSC 曲线如图 4 所示。由图 4 可知,对于含有 2 个相同叠氮呋喃醚基团的 HTPE-b-BAFMO 系列嵌段共聚物而言,其热分解行为主要由 3 部分组成,首先是归属于呋喃所连叠氮基热分解的 192 $^{\circ}\text{C}$ 附近明显的放热峰;然后在 200~275 $^{\circ}\text{C}$ 范围内有一个宽的放热峰,分析为残留呋喃环脱去取代基后的进行分解导致的;最后 300~350 $^{\circ}\text{C}$ 内出现的平缓分解峰属于 HTPE 嵌段部分在 320 $^{\circ}\text{C}$ 左右的热分解^[30]。

对于同时含有叠氮呋喃以及烷基叠氮基团的

HTPE-b-AFAMO 系列嵌段共聚物而言,其热分解行为同样由三部分组成,首先同样是在 186 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现明显的放热峰,归属于呋喃所连叠氮基的热分解;然后在 200~275 $^{\circ}\text{C}$ 范围内有一个宽的包状放热肩峰,分析为烷基叠氮的热分解峰以及残留呋喃环脱去取代基后的分解,这二者叠加所共同导致的;最后在 300~350 $^{\circ}\text{C}$ 内出现的平缓分解峰属于 HTPE 嵌段在 320 $^{\circ}\text{C}$ 左右的热分解^[30]。

呋喃含能共聚物的热分解行为表明,呋喃醚桥联结构的引入在一定程度上通过共轭效应稳定了叠氮基团,赋予了共聚物更好的热稳定性。

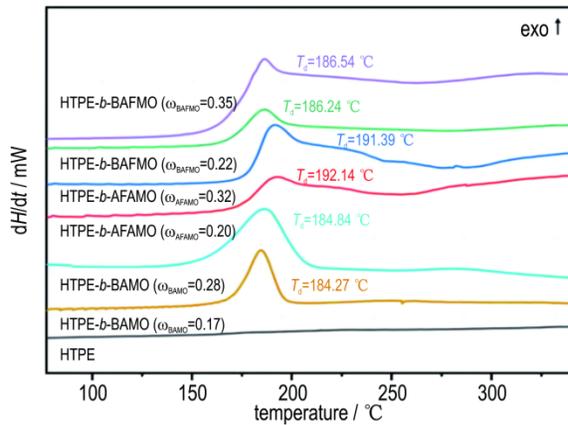


图4 呋咱含能共聚物的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of the furazan energetic polymers

表2 呋咱含能共聚物玻璃化转变温度及黏度对比

Table 2 T_g and viscosity of the furazan energetic polymers

copolymerization unit	n	$M_{n(\text{exp})}$	M_n	PDI	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g / ^\circ\text{C}$	viscosity at 50 $^\circ\text{C} / \text{Pa}\cdot\text{s}$	viscosity at 65 $^\circ\text{C} / \text{Pa}\cdot\text{s}$	viscosity at 80 $^\circ\text{C} / \text{Pa}\cdot\text{s}$	
—			4995	1.68	-76.88	0	18.20	10.55	6.62	
HTPE ($M_n=5000$)	BAMO	4	5672	1.65	-74.92	+1.96	28.62	17.66	11.48	
		8	6345	1.58	-73.97	+2.91	41.63	23.44	14.05	
	AFAMO	4	6009	6170	1.64	-77.88	-1.00	26.16	15.07	9.51
		8	7018	7278	1.99	-72.65	+4.23	71.81	40.13	23.81
	BAFMO	4	6344	6476	1.98	-80.19	-3.31	23.72	14.73	9.26
		8	7690	7714	1.77	-73.13	+3.75	94.95	63.22	36.82

Note: M_n is number average molecular weight. $M_{n(\text{exp})}$ is expected number average molecular weight. PDI is polymer dispersity index. T_g is glass transition temperature.

同时由表2可知,引发剂HTPE的 T_g 为 -76.88°C ,以仅在氧杂环丁烷侧基上引入一对叠氮甲基的BAMO单体共聚物为对照组,对照组在共聚过程中PBAMO结构单元中存在2个对称的强极性叠氮甲基侧基,分子结构的规整性使其具有较高的结晶性,不利于加工^[1,31]。在引入20%质量分数的呋咱醚共聚单元后,尽管HTPE-b-AFAMO和HTPE-b-BAFMO的分子量分别增大至6009与6344,但其 T_g 显著低于仅仅引入叠氮含能基团的HTPE-b-BAMO(分别低 2.96°C 和 5.27°C),甚至低于未引入共聚单元的HTPE(分别低 1.00°C 和 3.31°C)。这是因为呋咱醚基含能共聚单体具有由高柔顺性醚键连接的叠氮呋咱侧基,其增塑机理分析如下:(1)通过引入第二单体破坏聚合物分子链的规整性,从而降低聚合物的结晶趋势,减弱分子间的作用力,起到增塑的作用;(2)通过引入具有一定柔顺性的支链,降低聚合物链与链之间的作用力,从而增加聚合物的塑性。

由表2还可以看出,在引入20%质量分数的呋咱醚共聚单元后,尽管HTPE-b-AFAMO和HTPE-b-BAFMO

2.3 内增塑效果分析

为考察共聚链含量对聚合物黏度和玻璃化转变温度的影响,采用3种共聚单体,以5000分子量HTPE作为引发剂,对每种共聚单体分别合成了2种共聚链含量的嵌段共聚物,并与参照的HTPE作对比,结果展示在表2中。

由表2可知,测得的共聚物分子量($M_n=6009\sim 7690$)均较引发剂HTPE($M_n=5000$)有所提升,且与根据投料比计算的引入量较为符合,佐证了核磁共振氢谱的积分结果。这说明系列聚合单体均可通过聚醚引发剂的氧杂丁烷开环聚合反应引入聚醚两端形成嵌段共聚物,且可人为设计控制引入嵌段的程度。

的分子量有所上升,但其黏度相较HTPE变化并不大(变化率均小于50%),更是低于仅引入叠氮含能基团的HTPE-b-BAMO,同样说明了所制备的呋咱醚基含能共聚单体具有良好的内增塑效果。

但当增大共聚链的含量,连续引入过多的呋咱醚结构时,此时连续出现的呋咱醚侧基形成高度规整的结构,堆砌效果显著提升,反而严重影响分子链的柔顺性,导致了高共聚链含量共聚物 T_g 和黏度的骤增。

反常的是,不同于氧杂环丁烷类聚合物^[1],规整度更差的不对称取代AFAMO进行共聚后,其 T_g 及黏度反而较规整度更高的对称取代BAFMO共聚物更高。说明在引入呋咱醚共聚单元的增塑机理中,占据主导地位的并不是通过降低聚合物的规整度,而主要是通过引入具有一定增塑效果的侧基发挥了内增塑效果。

2.4 工艺优化

2.4.1 反应溶剂对共聚反应的影响

通过控制实验过程其他因素不变,仅改变反应溶剂种类探究反应溶剂对聚合反应的影响。结果表明:卤代烃族溶剂DCM、DCE、 CHCl_3 不易吸水,不会破坏

三氟化硼乙醚活性中心,均可获得预期分子量的共聚物,且几乎无残留单体,具有较高的反应效率,为该共聚反应的良好溶剂,但后处理难度随溶剂沸点的上升而升高。DMSO与DMF虽对聚合物有极佳的溶解性,但其极易吸水,需预先进行除水处理,大大增加了反应成本与难度,在给定的反应条件下几乎无法进行反应,在后处理时也难以除去。此外,DMF呈弱碱性,会导致催化剂三氟化硼乙醚的淬灭,严重影响共聚反应的进行。综上所述,该共聚反应最优的溶剂为二氯甲烷/二氯乙烷,可根据反应温度进行灵活选择。

2.4.2 引发体系摩尔比对共聚反应的影响

为实现阳离子聚合的可控聚合,催化剂与引发剂的用量需适中,一方面要防止共聚反应速度过快而导致失控(聚合物分散性指数PDI过大),又要保证共聚反应能顺利启动(分子量符合预期)且诱导期尽可能短(避免前期滴加单体过量累积导致暴聚)。引发体系摩尔比对聚合反应的影响结果见图5。由图5可以看出:当 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 与HTPE的摩尔比小于或等于0.5时,共聚反应不能启动,原因一是催化剂用量很少,形成的活性中心也必然少以致聚合速度太慢,二是引入 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 过少,体系中残存的微量水分使如此微量的 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 全部失活,以至于没有活性中心;当 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 与HTPE的摩尔比位于0.5~2之间时,引发诱导期过长,前期滴加单体累积过多,一旦启动时反而难以控制,容易形成暴聚导致分子量下降,分子量分布变宽;当 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 与HTPE的摩尔比大于2时,分子量几乎不变,分子量分布略微变宽,聚合较为可控。因此确定 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 与HTPE的摩尔比为2。

2.4.3 反应温度对共聚反应的影响

反应温度对聚合反应结果如图6所示。由图6可知在10~35℃内,随着温度的升高,共聚物的PDI显

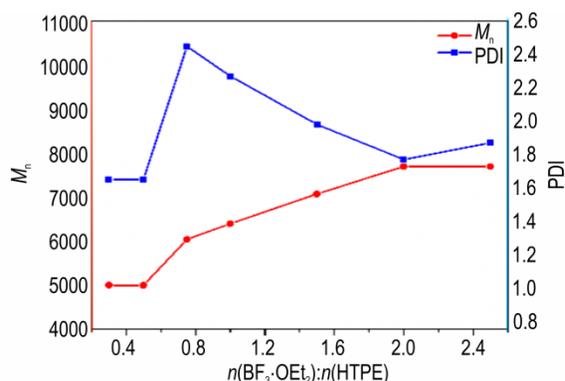


图5 引发体系摩尔比对共聚反应的影响

Fig.5 Effect of molar ratio of initiating system on the copolymerization

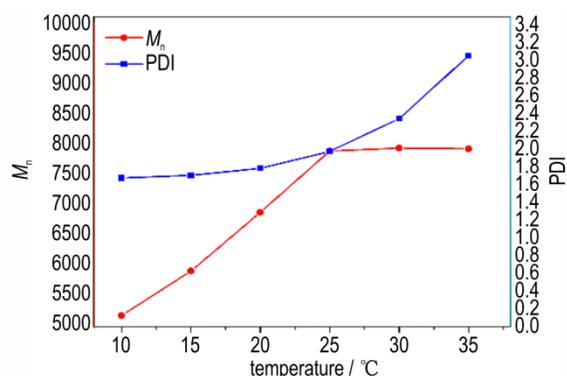


图6 反应温度对共聚反应的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature on the copolymerization

著上升,而共聚物的分子量先随温度升高而上升,在25℃后几乎不变。说明随着温度的升高,阳离子开环聚合的可控性显著下降;且呋喃含能单体的聚合能力略差于常规氧杂环丁烷单体^[1],在低温下反应极慢,有大量单体未反应,需要一定的外加温度才可顺利进行聚合,最终选定最宜的反应温度为25℃。

2.4.4 投料方式对共聚反应的影响

投料方式对聚合反应的影响结果见图7。由图7可以看出:传统阳离子聚合方法(1、2、3)的PDI接近或大于2.5,难以实现可控聚合,无法得到满足粘合剂需求的共聚物,故对于此类大分子引发剂引发的阳离子开环聚合反应需要进行引发剂与催化剂的预混活化,否则会导致前期滴加单体累积过多,一旦启动时反而难以控制,容易形成暴聚导致分子量下降,分子量分布变宽。

同时由4、5投料方式对比可知,实现阳离子聚合的可控聚合需要控制单体滴加的速率必须足够慢,使其小于单体质子化的速率以及质子化单体与羟基反应的速率,以促进以氧鎓离子-活性单体机理为主的反应,避免自聚和环化的竞争反应,即可通过预先对引发

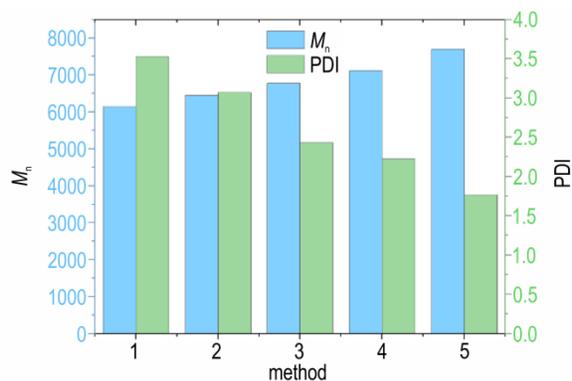


图7 投料方式对共聚反应的影响

Fig.7 Effect of feeding method on the copolymerization

剂、催化剂体系进行活化,而后缓慢滴加聚合单体的方式,实现“假活性”可控阳离子聚合。

3 结论

研究针对增塑剂易迁移、渗出进而严重影响聚合物基复合材料物化性能和机械性能的问题,制备得到3种新型内增塑嵌段共聚物,测试研究其结构、热分解行为、内增塑性能,同时对共聚工艺进行优化。得到结论如下:

(1)对所设计单体结构进行量化计算评估其爆轰性能,在氧杂环丁烷结构中引入叠氮呋喃基团可提高含能单体密度与理论爆轰性能,可获得能量水平较BAMO更高的叠氨基氧杂环丁烷含能聚合单体。

(2)在含有叠氮含能基团的HTPE-*b*-BAMO嵌段共聚物基础上,引入适量呋喃醚结构后嵌段共聚物的玻璃化转变温度以及黏度均显著降低。但当连续引入过多的呋喃醚结构时,侧基的堆砌效果显著提升,严重影响分子链的活动性,导致黏度与玻璃化转变温度骤增。

(3)含能呋喃醚基氧杂环丁烷单体聚合反应活性较差,需要一定的外加温度才可顺利进行聚合,可以通过预先对引发剂、催化剂体系进行活化而后缓慢滴加单体的方式实现“假活性”聚合。

参考文献:

- [1] WEN Y, MO H, TAN B, et al. Progress in synthesis and properties of oxetane-based energetic polymers[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 194: 112161.
- [2] LYSIEN K, STOLARCZYK A, JAROSZ T, et al. Energetic polyoxetanes as high-performance binders for energetic composites: A critical review[J]. *Polymers*, 2022, 14(21): 4651.
- [3] 罗运军,葛震. 含能黏合剂化学与工艺学[M]. 北京:国防工业出版社,2020.
LUO Yun-jun, GE Zhen. Chemistry and technology of energetic binders[M]. Beijing: National Defense Industry, 2020.
- [4] ANNIYAPPAN M, TALAWAR M, SINHA R, et al. Review on advanced energetic materials for insensitive munition formulations[J]. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2020, 56(5): 459-519.
- [5] TANG G, WANG D, LUO Y, et al. Novel azide-rich fluorinated energetic polyurethane with excellent mechanical properties by a one-pot facile strategy[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 177: 111428.
- [6] 罗运军,丁善军,张弛. 含能热塑性弹性体研究进展[J]. 中国材料进展,2022,41(2): 117-128.
LUO Yun-jun, DING Shan-jun, ZHANG Chi. Research progress on energetic thermoplastic elastomers[J]. *Materials China*, 2022, 41(2): 117-128.
- [7] WINGARD L, GUZMAN P, JOHNSON E, et al. Synthesis of bis-isoxazole-bis-methylene dinitrate: A potential nitrate plasticizer and melt-castable energetic material [J]. *Chem Plus Chem*, 2017, 82(2): 195-198.
- [8] 符立言,蒿银伟,冰晶,等. 含能增塑剂的设计研究进展[J]. 固体火箭技术,2023,46(4): 565-580.
FU Li-yan, HAO Yin-wei, BING Jing, et al. Recent research progress of energetic plasticizers [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2023, 46(4): 565-580.
- [9] KLAHN M, KRISHNAN R, PHANG J, et al. Effect of external and internal plasticization on the glass transition temperature of (Meth)acrylate polymers studied with molecular dynamics simulations and calorimetry [J]. *POLYMER*, 2019, 179: 121635.
- [10] BONIFACIO A, BONETTI L, PIANTANIDA E, et al. Plasticizer design strategies enabling advanced applications of cellulose acetate[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 197: 112360.
- [11] SKELLY P, LI L, BRASLAU R. Internal plasticization of PVC[J]. *Polymer Reviews*, 2021, 62(3): 485-528.
- [12] JIA P, XIA H, TANG K, et al. Plasticizers derived from biomass resources: A short review[J]. *Polymers*, 2018, 10(12): 1303.
- [13] REZA F, NAJMEH J, MANSOUR S, et al. Reactive plasticizers covalently linked to glycidyl azide polymer via catalyst-free Huisgen azide-alkyne cycloaddition [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43: 893-897.
- [14] MINGYANG M, YECHEN S, YOUNGHWAN K, et al. Reactive energetic plasticizers for energetic polyurethane binders prepared via simultaneous Huisgen azide-alkyne cycloaddition and polyurethane reaction [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41: 746-756.
- [15] ASGHAR B. An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers [J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2020, 31: 355-367.
- [16] REZA F, JMEH J, ANSOUR S, al. Post modification of poly glycidyl azide with ionic-liquid-based reactive plasticizer through catalyst-free click reaction [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3: 6617-6621.
- [17] 张寿忠,冯晓晶,朱天兵,等. 新型含能材料呋喃类化合物的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2013,11(2): 1-5.
ZHANG Shou-zhong, FENG Xiao-jing, ZHU Tian-bing, et al. Research progress in novel energetic materials-furazan-based compounds [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(2): 1-5.
- [18] GRIBOV P, KONDAKOVA N, IL'ICHEVA N, et al. Energetic polymer possessing furazan, 1, 2, 3-triazole, and nitramine subunits [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(11): 9645.
- [19] 王伯周,李辉,李亚南,等. 呋喃醚含能化合物研究进展[J]. 含能材料,2012,20(4): 385-390.
WANG Bo-zhou, LI Hui, LI Ya-nan, et al. Research progress on energetic compounds of furazan ether [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 385-390.
- [20] 王锡杰,廉鹏,葛忠学,等. 3,3'-二硝基双呋喃醚(FOF-1)合成、晶体结构及理论研究[J]. 化学学报,2010,68(6): 557-563.
WANG Xi-jie, LIAN Peng, GE Zhong-xue, et al. Synthesis, characterization and theoretical research of 3,3'-dinitrodifurazan ether [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(6): 557-563.

- [21] 范艳洁,王伯周,来蔚鹏,等. 3,3'-二氰基二呋喃基醚(FOF-2)的合成、表征及量子化学研究[J]. 有机化学, 2009, 29(6): 416-462.
FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry of 3, 3'-dicyanodifurazan ether (FOF-2) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(6): 416-462.
- [22] NOVIKOVA T S, MEL'NIKOVA T M, KHARITONOVA O V, et al. An effective method for oxidation of amino furazans to nitrofurazans[J]. *Mendeleev Commun*, 1994, 4(4): 138-140
- [23] IVANOVA O A, AVERINA E B, KUZNETSOVA T S, et al. Synthesis of new 3, 4-disubstituted furazans[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2000, 36(9): 1091-1096.
- [24] SHEREMETEV A B, MANTSEVA E V, ALEKSANDROVA N, et al. Reaction of nitrofurazans with sulfur nucleophiles[J]. *Mendeleev Commun*, 1995, 5: 25-27.
- [25] SHEREMETEV A, ALEKSANDROVA N. An efficient synthesis of hydroxyfurazans [J]. *Mendeleev Commun*, 1998, 8: 207-245.
- [26] CHEN F, WANG Y, ZHANG Q. Recent advances in the synthesis and properties of energetic plasticizers[J]. *New Journal Chemistry*, 2022, 46: 20540-20553.
- [27] LU T, CHEN F. Multifwn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33: 580-592.
- [28] POLITZER P, MARTINEZ J. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction [J]. *Molecular Physics*, 2009, 107: 2095.
- [29] SUCESKA M. In Proc of 32nd Int Annual Conference of ICT [C]//Karlsruhe, Germany, 2001.
- [30] 夏敏,罗运军,毛科铸. HTPe黏合剂的热分解机理及其对AP热分解特性的影响研究[C]//中国兵工学会爆炸与安全技术专业委员会. 2014(第六届)含能材料与钝感弹药技术学术研讨会. 成都: 2014: 347-350.
XIA Min, LUO Yun-jun, MAO Ke-zhu. Research on thermal decomposition mechanism of HTPe adhesive and its thermal decomposition characteristics of AP[C]//2014 (6th) Academic Seminar on Energy-containing Materials and Insensitive Ammunition Technology. Chengdu: 2014: 347-350.
- [31] 张弛,李杰,罗运军,等. 3,3'-双叠氮甲基环氧丁烷-3-叠氮甲基-3'-甲基环氧丁烷无规共聚物的合成与结构表征[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(11): 2685-2690.
ZHANG Chi, LI Jie, LUO Yun-jun, et al. Synthesis and structure characterization of 3, 3'-bis-azidomethyloxetane-3-azidomethyl-3'-methyloxetane random copolymer [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011, 32(11): 2685-2690.

Synthesis and Internal Plasticization of (Azidofurazan-ether based Oxetane)-HTPE Copolymer

WEN Yu-jia^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, DOU Jin-kang^{1,2}, TAN Bo-jun^{1,2}, LIU Ning^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China.)

Abstract: Migration and leaching of plasticizers will severely affect the physical and mechanical properties of polymers. In this study, two new monomers, 3-(4-nitrofurazan-3-oxy-methyl)-3-bromomethyl oxetane (BrNFMO) and 3, 3-bis(4-nitrofurazan-3-oxy-methyl) oxetane (BNFMO), were synthesized by the combination of 3-nitro-4-hydroxy-furazan and dibromomethyl oxetane (BBMO). Using hydroxy-terminated polyether (HTPE) as macromolecular initiator, three block copolymers containing azide groups were synthesized by polymerization of BrNFMO, BNFMO and BBMO under the catalysis of boron trifluoride ether followed by azidation process. Then the detonation performance of the designed monomer structure was evaluated by quantum chemistry. Besides, the copolymerization process was optimized by the control variate method, and better copolymerization conditions were obtained. The results show that this series of novel energetic copolymers can further improve the energy level of the binders, and the intramolecular plasticizing strategy can result in energetic polymers with lower glass transition temperature (T_g) and viscosity by introducing azide groups into the polymer through the structure of azidofurazan ether, compared with directly introducing azide groups into the polymer. T_g can be reduced by 5.27 °C, viscosity can be reduced by 4.90 Pa·s, and its thermal stability is also improved (thermal decomposition temperature (T_d) can be increased by 7.3 °C).

Key words: furazan based energetic polymers; cationic ring-opening polymerization; energetic binder; thermal stability; internal plasticization

CLC number: TJ55;TQ226

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024022

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22175139, 22105156)

(责编: 卢学敏)