论文

GAPA 及 GAPA/P(BAMO/AMMO)含能热塑性弹性体的热性能

王刚, 葛震, 李霄羽, 罗运军*

北京理工大学材料学院, 北京 100081

*通讯作者, E-mail: yjluo@bit.edu.cn

收稿日期: 2015-02-04; 接受日期: 2015-03-24; 网络发表日期: 2015-06-29

doi: 10.1360/N032015-00020

摘要 采用 TG/DSC-IR-MS 联用技术对端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚(GAPA)及其增塑聚(3,3'-二叠氮甲基环氧丁烷/3-叠氮甲基-3'-甲基环氧丁烷) (PBA)的热分解特性进行研究. 结果表明, GAPA、GAPA/PBA 的热分解主要经历两个阶段, 即叠氮基团的分解和聚醚主链的分解, GAPA 可以降低 PBA 的分解温度, 并且提高体系表观分解热; GAPA、GAPA/PBA 分解的主要气相产物有 N_2 、 NH_3 、 HCN 、 CH_2O 、 N_2O 、 CO_2 、 NO 等; GAPA 可以促进 PBA 的热分解, GAPA/PBA 产物中 CHO 、 HCN 在热分解第一阶段的离子强度远高于第二阶段.

关键词叠氮聚合物
含能增塑剂
TG-IR-MS
热分解

1 引言

热塑性弹性体(TPE)基推进剂具有良好的加工性能、优异的力学性能、可回收、可重复利用等优点, 是一种绿色环保型推进剂^[1]. 在热塑性弹性体中引入硝酸酯基($-ONO_2$)、硝基($-NO_2$)、硝胺基($-NNO_2$)、叠氮基($-N_3$)、二氟胺基($-NF_2$)等含能基团作为含能热塑性弹性体(ETPE)可以提高其能量水平, 使其在固体推进剂中有良好的应用前景^[2-4]. 其中叠氮类 ETPE 具有放热量大、分解时不需要耗氧、分解产物分子量低, 并且与硝胺类炸药有良好相容性等优点, 引起了广泛关注^[5-8]. 目前, 有应用价值的叠氮类 ETPE 主要包括基于聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、3,3'-双叠氮甲基环氧丁烷(BAMO)、3-叠氮甲基-3'-甲基环氧丁烷(AMMO)的聚合物. 其中, 聚(3,3'-二叠氮甲基环氧丁烷/3-叠氮甲基-3'-甲基环氧丁烷) ETPE (P(BAMO/AMMO) ETPE, 简称 PBA)具有较高的能量水平、良好的力学性能和加工性能, 被喻为下一代固体推进剂和发射药首选含能黏合剂^[9].

P(BAMO/AMMO)在实际应用中需要加入增塑剂来改善其低温力学性能及加工性能. 端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚(GAPA)是近年来含能增塑剂的研究热点之一^[10,11]. GAPA 具有能量高、与叠氮黏合剂有较好相容性的特点, 同时可解决小分子增塑剂易迁移、易挥发等缺点, 是 PBA 黏合剂较理想的增塑剂^[12,13]. 王晓等^[12]以不同多元醇为起始剂合成出一系列 GAPA, 并初步研究了其热分解特性, 发现 GAPA 的热分解与叠氮聚合物类似, 叠氮基团的分解独立于主链的热分解. 徐若千等^[14]制备出了两种三臂型 GAPA, 玻璃化转变温度为 -52.86°C , 热分解温度为 247.9°C . GAPA 与 GAP 有着类似的结构, GAP 的合成改进决定着 GAPA 的合成进展. 目前许多研究者针对 GAP 的合成优化、热分解、燃烧、应用等性能进行了大量研究, 而关于 GAPA 的研究则较少, 尤其是其热分解特性. 叠氮预聚物中另两个非常重要的是 PBAMO 和 PAMMO. 同为叠氮聚醚, 它们的分解历程有着相似之处, 研究普遍认为, 叠氮聚醚的

分解主要经历两个阶段: (1) 叠氮基团的分解放出氮气并形成氮宾, 氮宾迅速经过分子内、分子间环化形成亚胺, 并分解生成 NH_3 (C-N 键断裂)、HCN (C-C 键断裂)、 CH_2O 、 N_2O 、 CO_2 和 NO 等气体产物; (2) 温度进一步升高, 聚合物主链发生缓慢分解生成 CH_2O 、HCN、 CO_2 、烯烃和烷烃等气体^[10,11,15-21]。但是不同的叠氮聚合物有其独特的分解方式, PBAMO 与 PAMMO 主链结构一致, 但是 PBAMO 的侧链多了一个对称的叠氮甲基。赵一搏等^[15]的研究表明, PBAMO 在第一阶段的分解过程中伴随有 HN_3 的生成, 而 PAMMO 的第一阶段分解过程中没有, 这正是由于 PBAMO 中大量叠氮基团的存在导致分解不完全。对比 GAPA 与 GAP 可知, 相对分子质量较小的 GAP 中同样存在大量的叠氮基团, 端基叠氮对 GAPA 的分解是否有影响, 目前尚未有相关的研究报道。本文采用热重分析(TG)、扫描量热(DSC)与红外(IR)、质谱(MS)联用, 对 GAPA 分解历程及分解产物进行研究, 初步得到了 GAPA 的热分解反应机理, 为其在推进剂中的应用奠定了基础。同时, 本文首次将 GAPA 应用到 PBA 黏合剂中, 并探讨 GAPA 对 PBA 热分解特性的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

PBA, 其中 PBAMO 质量分数为 40%, PAMMO 为 40%, 异氰酸酯指数 $r=[\text{NCO}]/[\text{OH}]=1.03$, 硬段(甲苯二异氰酸酯与 1,4-丁二醇)的质量分数为 20%, 合成步骤参照文献[22], 所得 P(BAMO/AMMO) ETPE 相对分子质量为 30100 g/mol; GAPA, 数均相对分子质量为 800 g/mol (黎明化工研究院, 中国), 80℃下真空干燥 6 h; 四氢呋喃(THF, 分析纯, 北京化学试剂公司, 中国); 1,4-丁二醇(分析纯, 北京化学试剂公司, 中国); 甲苯二异氰酸酯(分析纯, 北京化学试剂公司, 中国)。

热重-红外-质谱联用(TG-IR-MS): TGA/DSC1 同步热分析仪(Mettler-toledo 公司, 瑞士); Nicolet IS10 在线红外光谱仪(Thermo 公司, 美国); Omnistar/Thermostar GSD320 在线气相质谱分析仪(Pfeiffer 公司, 德国)。热重分析仪升温速率为 10℃/min, 测试温度区间为 30~600℃, 氦气流速为 40 mL/min; 热分析

与红外光谱仪之间的气相产物传送连接管温度为 220℃, 红外原位气体池的温度为 230℃, 红外光谱检测器为 DTGS KBr, 分辨率为 4 cm^{-1} ; 红外光谱仪与质谱之间气相产物连接管的温度为 350℃, 质谱检测器温度为 120℃, 每种气体产物滞留时间为 500 ms。

2.2 样品制备

按表 1 所列计量比称取 GAPA 与 PBA, 溶解于一定量的 THF 中, 磁力搅拌使其完全溶解。将其倒入聚四氟乙烯板中烘干, 60℃下烘干 8 h。

3 结果与讨论

3.1 GAPA 的热分解特性

采用 TG/DSC-IR-MS 对 GAPA 的热分解过程进行研究。TG-DSC 曲线如图 1 所示, GAPA 的热分解与常见叠氮聚合物的热分解类似^[5,6,14,15]: 热失重第一阶段发生在 180~280℃, 对应的是叠氮基团的热分解, 质量损失为 54.6% (叠氮基团所占质量分数为 52.51%), DTG 峰温为 244.4℃; 第二阶段在 280~600℃之间, 是一个缓慢的失重过程, 质量损失为 19.1%, DTG 峰温为 341.1℃。DSC 曲线中只观察到一个放热峰温, 250.8℃, 表观分解热为 2939.58 J/g, 热分解的第二阶

表 1 样品组成

Sample No.	ω (PBA) (%)	ω (GAPA) (%)
PBA	100	0
PBA-G10	90	10
PBA-G30	70	30
PBA-G50	50	50

图 1 GAPA 的 TG-DTG、DSC 曲线

段没有明显的热效应。

GAPA 热分解气相产物 TG-MS 谱图如图 2 所示, 红外谱图如图 3 所示。由红外谱图可以看出, 2111 cm^{-1} 处有吸收峰的出现, 为 HN_3 的特征吸收峰, 说明 GAPA 第一阶段的分解与 PBAMO 的分解类似。由于大量叠氮基团的存在, 部分 $-\text{N}_3$ 没有分解放出氮气, 造成热分解反应的不完全。而 PAMMO、GAP 的热分解较完全, 几乎没有 HN_3 生成^[15]。由红外谱图可知, GAPA 热分解的其他产物包括 HCN 、 CHO 、 CH_2O 、 CO 、 NO 、 N_2O 及烷烃、烯烃气体。MS 谱图中主要气体 $m/z=28(\text{N}_2, \text{CO})$ 、 $17(\text{NH}_3)$ 、 $27(\text{HCN})$ 、 $29(\text{CHO})$ 、 $30(\text{CH}_2\text{O})$ 、 $42(\text{N}_2\text{O})$ 、 $43(\text{HN}_3)$ 的离子流强度都只出现在热分解的第一阶段, $44(\text{CO}_2)$ 则贯穿热分解的两个阶段, 因此可以推测 GAPA 热分解的第二阶段主要生成碳的氧化物。这个与文献中报道的 PBAMO、PAMMO、GAP 的热分解不同, 其他叠氮聚合物热分解过程中 CHO 、 CH_2O 、 HCN 等气体贯穿热分解的始终, 而 GAPA 较为独特的热分解特性是由 GAPA 中较高的叠氮基团含量造成的(GAPA 的叠氮基团含量为 42.58%, 本文所用 GAPA 叠氮基团含量为 52.51%)。GAPA 中端基叠氮的存在, 不仅能贡献较高能量, 而且加速了聚醚主链的分解, 使其分解峰温提前, 同时使 N 在分解的第一阶段几乎全部消耗, 使放热更集中。

3.2 GAPA/PBA 的热分解特性

GAPA、PBA 以及不同比例共混样品的 TG、DTG 曲线分别如图 4 和 5 所示。PBA 的热失重有两个阶段: $220\sim 280^\circ\text{C}$ 对应着叠氮基团的热分解; $280\sim 600^\circ\text{C}$ 对应着聚醚主链的热分解。不同增塑剂含量的 GAPA/PBA 样品的 TG 曲线上也均可以观察到两个分解阶

图 2 GAPA 的 TG-MS 谱图

段, 分别对应叠氮基团的热分解以及聚醚主链分解。随着 GAPA 含量的增加, 样品的 DTG 峰温随之降低,

图 3 气相产物红外谱图(最大分解时刻)

图 4 不同样品的 TG 曲线

图 5 不同样品的 DTG 曲线

第一阶段的质量损失也逐渐增加,这主要与 GAPA 的第一阶段热分解特性有关。

不同样品的 DSC 曲线如图 6 所示。所有样品均在分解的第一阶段有放热反应,而在分解的第二阶段没有明显的热效应(或有微量放热),与其他文献报道的一致,因此 DSC 只给出第一个分解阶段的曲线^[17,23]。随着 GAPA 含量的增加,DSC 曲线上放热峰温降低,由 260.1℃降低至 256.6℃,表观分解热由 1120 J/g 增加至 2155.25 J/g,而 DSC 放热峰也变得较宽。这主要是由 GAPA 自身的较低分解温度及较高的放热量引起的。放热峰变宽说明放热速率降低,不利于其在推进剂中应用,但是 GAPA/PBA 体系中表观分解热增加显著,不仅是由于高放热量的 GAPA 存在,更重要的是 GAPA 使得共混体系的第一阶段分解更加充分,放热更为集中,这主要是得益于 GAPA 的热分解特性。

由于采用不同的分析测试技术以及实验条件,气相产物的种类及比重有较大不同。本文选择 PBA-G30 样品与 GAPA、PBA 进行 IR、MS 对比分析,以获得共混体系的热分解特性,气相产物最大分解时刻的红外谱图如图 3 所示,可以看出,分解产生的主要气相产物与之前文献报道的基本一致。值得注意的是,三个样品中均有 HN_3 生成,PBA 中 HN_3 主要来自 PBAMO 部分,而 GAPA 也由于其高叠氮基团含量,分解时 $-\text{N}_3$ 未能完全分解放出氮气^[15]。

NH_3 与 HCN 的生成是由两种不同断裂方式得到的,直接影响后续气相产物的生成。其主要气相产物 $m/z=17(\text{NH}_3)$ 、27(HCN)、29(CHO)、30(CH_2O)的 MS 谱图如图 7~9 所示, HCN 与 CHO 两个分解阶段的离

图 6 不同样品的 DSC 曲线

图 7 PBA-G30 的 MS 谱图

图 8 PBA 的 MS 谱图

图 9 GAPA 的 MS 谱图

子强度比列于表 2 中。

CHO 是 CH_2O 分解产生的碎片,与 HCN 的结果类似,在 GAPA 的 MS 谱图中只出现在分解的第一阶

表 2 CHO、HCN 离子强度(基于 MS 谱图)

Samples	Ion current (A)					
	$m/z=27$			$m/z=29$		
	I	II	I/II	I	II	I/II
GAPA	0.59	—	—	1.33	—	—
PBA	0.52	0.54	0.96	0.56	0.46	1.22
PBA-G30	1.51	1.03	1.47	2.14	0.47	4.55

段; 对于 PBA 以及共混体系, 两个阶段均有 CHO 及 HCN 生成, 并且随着 GAPA 的增加, 第一阶段 CHO、HCN 的比重显著增加. 从表 2 中 CHO、HCN 在不同分解阶段的离子强度比可以看出, PBA 分解第一阶段与第二阶段 HCN 的离子强度相差不多, 而对于 CHO, 第一阶段略高于第二阶段. 但是 GAPA 的加入显著改变了 HCN、CHO 在两阶段的生成量, HCN、CHO 在两阶段的离子强度比分别由 0.96、1.22 提高至 1.47、4.55, 使得第一阶段所占的比重远高于 PBA. 这可能是由两方面原因引起的: (1) GAPA 自身的分解特性, GAPA 本身在第二阶段没有 CHO、HCN 生成; (2) 高放热量 GAPA 的存在促使 PBA 第一阶段的分解放热更充分. 由于 CH_2O 具有负的生成热, 生成时可以放出大量的热, 因此 GAPA 的放热更集中, 有利于其在固体推进剂中应用.

由以上分析可知, 共混体系的热分解历程如下所示:

随着温度升高至 180°C 时, GAPA/PBA 共混体系中叠氮基团首先分解放出氮气并形成氮宾, 不稳定的氮宾迅速环化进一步分解生成大量的 NH_3 和 HCN 、 CH_2O 、 CHO 等. 此外, 由于大量叠氮基团的存在, 叠氮分解不完全, 产物中有少量的 HN_3 . 共混体系中, 由于 GAPA 的加入, 分解放出大量的热, 促进 PBA 热分解的同时使得 PBA 的气相产物中 HCN 、 CHO 含量增加, 与单独 PBA 的热分解相比, PBA 的热分解向第一阶段集中. 随着温度进一步升高至 280°C , 聚醚主链发生分解, 生成碳氧化合物及烷烃、烯烃气体.

4 结论

本文采用 DSC、TG/DSC-IR-MS 联用技术分别研究了叠氮类含能增塑剂 GAPA 对 PBA 的增塑作用及热分解特性的影响, 主要结论如下: GAPA 的热分解经历两个阶段, 分别对应叠氮基团的分解及聚醚主链的分解; 由于较高的叠氮含量, GAPA 的叠氮基团分解不完全; GAPA 的分解放热主要集中在热分解的第一阶段, 与其他叠氮聚合物不同, 氮的消耗主要在热分解第一阶段; GAPA 可以促进 PBA 热分解, 使其分解峰温降低, 表观分解热增加; GAPA/PBA 的分解产物中有 HN_3 , 叠氮基团分解不完全; GAPA 的增加使得 PBA 热分解向第一阶段集中, 主要产物 HCN 、 CHO 在第一阶段所占比例增加.

参考文献

- Mulage KS, Mishra AK, Patkar RN, Kharat, SH, Khanna PK, Kakade SD. Effect of ballistic modifiers on the burn rate of extruded composite propellant formulations based on thermoplastic elastomeric binder. *Int J Energ Mater Chem Propuls*, 2012, 11: 375–388
- 罗运军, 葛震. 叠氮类含能粘合剂研究进展. *精细化工*, 2013, 30: 374–377, 438
- Talawar MB, Sivabalan R, Mukundan T, Muthurajan H, Sikder AK, Gandhe BR, Rao AS. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). *J Hazard Mater*, 2009, 161: 589–607
- 陈支厦, 郑邯勇, 王树峰, 王永昌. 叠氮类含能粘合剂研究进展. *舰船防化*, 2007, 2: 1–5
- Oyumi Y, Mitarai Y, Bazaki H. Thermal decomposition of AMMO/AP composite propellants. *Propell Explos Pyrot*, 1993, 18: 168–172
- Oyumi Y, Inokami K, Yamazaki K, Matsumoto K. Thermal decomposition of BAMO/HMX propellants. *Propell Explos Pyrot*, 1993, 18: 62–68
- Sun Y, Li S. The effect of nitrate esters on the thermal decomposition mechanism of GAP. *J Hazard Mater*, 2008, 154: 112–117
- Sikder AK, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications. *J Hazard Mater*, 2004, 112: 1–15
- 罗运军, 王晓青, 葛震. 含能聚合物. 北京: 国防工业出版社, 2011
- Mohan YM, Raju KM. Synthesis and characterization of low molecular weight azido polymers as high energetic plasticizers. *Int J Polym Anal Ch*, 2004, 9: 289–304

- 11 Bohn MA. Determination of the kinetic data of the thermal decomposition of energetic plasticizers and binders by adiabatic self heating. *Thermochim Acta*, 1999, 337: 121–139
- 12 王晓, 罗运军, 柴春鹏. 端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚的合成与热性能. 火炸药学报, 2010, 33: 57
- 13 李娜, 甘孝贤, 邢颖, 莫洪昌, 张志刚, 韩涛. ATGAP 的合成与性能. 火炸药学报, 2008, 31: 20–22
- 14 徐若干, 姬月萍, 丁峰, 汪伟, 兰英, 刘亚静. 三臂型叠氮含能增塑剂 GAPA 的合成与性能. 含能材料, 2009, 17: 681–684
- 15 赵一搏, 罗运军, 李晓萌, 李国平. BAMO-GAP 三嵌段共聚物的热分解动力学及反应机理. 高分子材料科学与工程, 2012, 28: 42–45
- 16 Miyazaki T, Kubota N. Energetics of BAMO. *Propell Explos Pyrot*, 1992, 17: 5–9
- 17 Kimura E, Oyumi Y. Thermal decomposition of BAMO copolymers. *Propell Explos Pyrot*, 1995, 20: 322–326
- 18 Lee YJ, Tang CJ, Kudva G, Litzinger TA. Thermal decomposition of 3,3'-bis-azidomethyl-oxetane. *J Propul Power*, 1998, 14: 37–44
- 19 Farber M, Harris SP, Srivastava RD. Mass spectrometric kinetic studies on several azido polymers. *Combust Flame*, 1984, 55: 203–211
- 20 Chen JK, Brill TB. Thermal decomposition of energetic materials 54. Kinetics and near-surface products of azide polymers AMMO, BAMO, and GAP in simulated combustion. *Combust Flame*, 1991, 87: 157–168
- 21 Oyumi Y, Brill TB. Thermal decomposition of energetic materials 12. Infrared spectral and rapid thermolysis studies of azide-containing monomers and polymers. *Combust Flame*, 1986, 65: 127–135
- 22 张弛. BAMO-AMMO 含能粘合剂的合成、表征及应用研究. 博士学位论文. 北京: 北京理工大学, 2011. 148–151
- 23 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 甘孝贤, 谢波. BAMO-AMMO 的热行为及其与含能组分的相容性. 火炸药学报, 2008, 31: 75–78

The thermal property of GAPA and GAPA/P(BAMO/AMMO)

Gang Wang, Zhen Ge, Xiaoyu Li, Yunjun Luo*

School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

*Corresponding author (email: yjluo@bit.edu.cn)

Abstract: TG/DSC-IR-MS coupling technology was employed to investigate the thermal decomposition of GAPA and GAPA/PBA. TG, DSC results showed that the thermal decomposition process consisted of two steps and GAPA may promote the decomposition of PBA and enhance the heat release. IR results showed that the main gaseous products were N₂, NH₃, HCN, CH₂O, N₂O, CO₂, NO, etc. for GAPA and GAPA/PBA. MS results showed that the ion intensity of NH₃ was much greater than that of HCN, and the ion intensities of CHO and HCN at the first decomposition step were greater than that at the second step with the addition of GAPA.

Keywords: azido polymers, GAPA, TG-IR-MS, thermal decomposition