

文章编号: 1006-9941(2017)01-0049-04

端环氧基聚缩水甘油醚硝酸酯的合成及固化

王伟, 韩世民, 张得亮, 薛金强, 尚丙坤, 徐琰璐, 王 勃

(黎明化工研究设计院有限责任公司, 河南 洛阳 471000)

摘要: 针对聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)与异氰酸酯固化反应易受环境水分影响、固化稳定性较差等问题,合成了端环氧基聚缩水甘油醚硝酸酯(e-PGN)。采用红外(IR)、核磁(NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)进行了结构表征。测试了改性前后聚合物的主要物化性能。e-PGN的玻璃化转变温度、粘度、密度、热分解温度等主要物性与PGN的主要物性相近。研究了e-PGN与几种环氧固化剂[咪唑(IMD)、邻苯二甲酸酐(PA)、*N*-乙基乙二胺(NEED)、异佛尔酮二胺(IPDA)等]的固化反应。结果表明,e-PGN可与IMD、PA、NEED、IPDA等在60℃/70℃下反应固化,其中以PA为固化剂时,固化物力学性能最好,拉伸强度为0.912 MPa,断裂伸长率为354%;室温贮存8个月的固化试样其力学性能基本不变。

关键词: 聚合物,含能粘合剂;聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN);环氧基;端环氧基聚缩水甘油醚硝酸酯(e-PGN);力学性能

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.008

1 引言

聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)作为含能粘合剂,具有能量高、密度大、富氧等特点,可广泛用于大型火箭推进剂、气体发生剂、炸药等领域^[1]。国外的配方研究表明^[2-4],PGN有助于提高药柱的密度和比冲。陈中娥等^[5]探索了PGN的性能,其摩擦感度为0,落锤撞击能 I_{50} 和静电火花能 E_{50} 分别为40.9 J和152.2 J,高于聚叠氮缩水甘油醚(GAP)粘合剂(分别为11.8 J和118.5 J),认为PGN是一种低感度的含能粘合剂。

通过阳离子开环聚合制得的PGN为端羟基聚合物,以端羟基聚合物为粘合剂,已有比较成熟的固化体系,通过选用异氰酸酯和调整固化参数可获得满足不同应用要求的聚氨酯弹性体,不过对水分敏感也是异氰酸酯固化体系的突出特点^[6]。PGN的单体在聚合时基本为 S_N2 开环,因此聚合物的羟基主要是活性相对较低的仲羟基,在与异氰酸酯的反应中更易受环境水分影响^[7]。相关研究也表明,PGN聚氨酯网络具有较低的降解活化能,当使用脂肪族异氰酸酯为固化剂时,所形成的PGN聚氨酯室温贮存一段时间后,可发生严重降解,成为可流动的液体^[8]。

为了提高PGN的固化稳定性,研究者采用了不同的改性方法^[8-11],其中英国ICI炸药公司^[12]通过两步反应制得了伯羟基含量达50%的四官能度PGN,提高了PGN的活性和固化稳定性,但该法操作复杂、后处理困难,并易带来安定性方面的问题。为了克服异氰酸酯固化体系存在的问题,本研究提出环氧基改性方法,在碱性条件下将PGN的端羟基官能团转化为环氧基,制得端环氧基PGN(e-PGN),并采用环氧固化剂进行固化探索,目前尚未见类似的研究报道。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

缩水甘油醚硝酸酯(GN),含量 $\geq 99.5\%$,自制; $BF_3 \cdot THF$,自制; 1,4-丁二醇(BDO), CH_2Cl_2 , KOH, CH_3OH , Na_2CO_3 , 咪唑、邻苯二甲酸酐,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司; *N*-乙基乙二胺、异佛尔酮二胺,工业品,进口分装。

Bruker公司 VERTEX70 红外光谱仪,试样溶解于二甲基甲酰胺(DMF)中, KBr 盐片涂膜, TGS 检测器, 4 cm^{-1} 分辨率,扫描16次,扫描范围 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$; Bruker公司 AVANCE DRX500 超导核磁共振波谱仪, 5 mm 样品管,内标物:四甲基硅烷(TMS); TA公司 Q2000 差式扫描量热仪, N_2 流速 $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 样品量 $10 \sim 15\text{ mg}$; 东曹公司 HLC8320 凝胶渗透色谱仪, 色谱柱 TSK gel G4000+

收稿日期: 2016-04-27; 修回日期: 2016-08-24

作者简介: 王伟(1967-),女,教授级高工,主要从事有机及高分子合成研究。e-mail: wangw1557@126.com

G3000+G2300, 流动相 THF, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, PS 标样; INSTRON5969 万能材料试验机, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

羟值测定按 GJB1327A-2003 中 4.6.1 方法配制酰化剂, 在 $(60 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 酰化反应 1 h, 进行电位滴定; 环氧值测定按 GB/T1677-2008 盐酸-丙酮法反应, 进行电位滴定; 力学性能按 GB/T528-2009 方法进行, 测试温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 加荷速度 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 实验过程

2.2.1 PGN 的合成

干燥的四口瓶中加入 BDO、 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 和适量 CH_2Cl_2 , 搅拌反应后, 滴加单体 GN, 控制加料速度进行聚合反应。加料结束后继续反应一段时间, 加入碱液中和, 然后水洗至中性。甲醇洗涤有机相, 真空除溶剂和水分, 得淡黄色粘稠液体 PGN。

IR (cm^{-1}): 3444 ($-\text{OH}$); 2889 ($-\text{CH}_2$); 1631, 1279, 994, 859 ($-\text{ONO}_2$); 1122 ($-\text{COC}-$); $^1\text{H NMR}$ (Acetone) δ : 1.61 ($-\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}-$); 3.50 ~ 3.81 ($-\text{OCH}_2$); 3.91 ($-\text{CH}$); 4.08 ($-\text{CHOH}$); 4.61 ~ 4.76 ($-\text{CH}_2\text{ONO}_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (Acetone) δ : 26.0 ~ 26.4 ($-\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}-$); 67.0 ($-\text{CHOH}$); 68.9 ~ 71.4 ($-\text{OCH}_2-$); 72.5 ~ 74.5 ($-\text{CH}_2\text{ONO}_2$); 75.2 ~ 78.5 ($-\text{CH}$); GPC: 数均分子量 (M_n) 为 2543, 分子量分布指数 (D) 为 1.60。

2.2.2 e-PGN 的合成

三口瓶中加入 PGN, 以 CH_2Cl_2 溶解后加入碱溶液, 搅拌反应一段时间。静置、分液, 水洗有机相至中性, 减压蒸馏除溶剂和水分, 得淡黄色粘稠液体 e-PGN。

IR (cm^{-1}): 2893 ($-\text{CH}_2$); 1634, 1280, 993, 859 ($-\text{ONO}_2$); 1124 ($-\text{COC}-$); $^1\text{H NMR}$ (Acetone) δ : 1.61 ($-\text{CC}\overset{*}{\text{H}}_2\text{C}\overset{*}{\text{H}}_2\text{C}-$); 2.57 ~ 2.73 (环上 $-\text{CH}_2-$); 3.01 (环上 $-\text{CH}-$); 3.50 ~ 3.92 ($-\text{OCH}_2$); 4.62 ~ 4.74 ($-\text{CH}_2\text{ONO}_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (Acetone) δ : 26.0 ~ 26.4 ($-\text{C}\overset{*}{\text{C}}\overset{*}{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{C}-$); 43.2 ~ 43.3 (环上 $-\text{CH}_2-$); 50.4 (环上 $-\text{CH}-$); 69.0 ~ 71.3 ($-\text{OCH}_2-$); 72.6 ~ 72.9 ($-\text{CH}_2\text{ONO}_2$); 76.1 ~ 76.3 ($-\text{CH}$); GPC: M_n 为 2357, D 为 1.63。

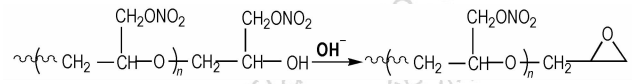
2.2.3 e-PGN 的固化

e-PGN 与固化剂混合均匀, 于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空脱气后, 将反应物料浇注于模具中, 在设定温度下进行固化。待试样完全固化, 脱模, 室温静置 1 周, 按 GB/T2568-2009 方法进行力学性能测试。

3 结果与讨论

3.1 环化条件对 PGN 端基转化的影响

PGN 的环氧化反应如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Epoxidation of PGN

在碱性条件下, PGN 的端羟基与相邻的硝酸酯基脱酸成环。对比 PGN 环化前后的 IR 特征吸收, 发现环化后, 3444 cm^{-1} 的羟基吸收消失, 对应 $^{13}\text{C NMR}$ 谱图上与羟基相连的 C 位移 ($\delta 67.0$) 消失, 同时出现环氧的 C 位移 ($\delta 43.2 \sim 43.3, 50.4$) 和环氧的 H 位移 ($\delta 2.57 \sim 2.73, 3.01$), 表明反应所得为目标产物。

影响环化反应的主要因素包括溶剂条件、环化用碱、反应温度及反应时间等。研究中以 CH_2Cl_2 为溶剂, 分别考察 KOH、NaOH 为环化剂对 e-PGN 合成结果的影响, 结果见表 1。

表 1 环化剂对 e-PGN 合成的影响

Table 1 Effects of cyclizing agents on the synthesis of e-PGN

PGN M_n/D	e-PGN			
	KOH		NaOH	
	M_n/D	yield/%	M_n/D	yield/%
2543/1.60	2023/1.75	85.3	2357/1.63	92.5
	1966/1.79	81.7	2345/1.63	92.1
	2103/1.68	80.6	2297/1.65	91.9

由表 1 结果可看出, 以 NaOH 为环化剂时, e-PGN 收率较高, 可达 92% 左右; 以 KOH 为环化剂时, e-PGN 收率较低, 且 e-PGN 分子量较低、分子量分布较宽。试验发现, 以 KOH 为环化剂时, 反应过程物料极易乳化, 产品分离困难也可能是影响收率的重要因素; 核磁分析也发现, 以 KOH 为环化剂时, H 谱显示产物较 PGN 中的 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}$ 比例提高约 10% ~ 16%, 说明反应过程有明显的断链、水解等副反应发生。

采用 NaOH 为环化剂的样品, 以 H NMR 谱中 $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ 和 $-\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}-$ 的位移峰积分的比值计算 PGN、e-PGN 分子中的重复单元数 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)\text{O}-$) 分别为 19.92 和 18.18 (平均值), 以此计算环氧化前后聚合物的分子量分别为 2460 和 2349, 这与 GPC 的测试结果基本相符。说明以

NaOH 为环化剂条件下,聚合物的分子结构基本保持完整。因此,PGN 环化制备 e-PGN 时选用 NaOH 为环化剂较为适宜。

3.2 环氧化改性对聚合物主要性能的影响

分别测试了 PGN 和 e-PGN 的主要物化特性,结果见表 2。

表 2 环氧化改性前后 PGN 和 e-PGN 的主要性能

Table 2 Main properties of PGN and e-PGN before and after epoxidation modification

sample	PGN	e-PGN
molecular mass	2543	2357
hydroxyl number/mmol · g ⁻¹	0.83	—
epoxide number/mmol · g ⁻¹	—	0.79
density(25 °C)/g · cm ⁻³	1.456	1.437
viscosity(25 °C)/cP	42028	42918
glass transition temperature/°C	-30.4	-32.1
thermal decomposition temperature/°C	214	212
thermal stability(72 °C)/min	>30	>30

由表 2 可看出,环化前后聚合物包括粘度、玻璃化转变温度及热稳定性等在内的主要性能指标基本一致,说明端基官能团的改变,对 PGN 的主要性能影响不大。e-PGN 密度达到 1.437 g · cm⁻³,基本保持了 PGN 的密度优势。

3.3 环氧固化剂对 e-PGN 固化结果的影响

分别选用不同类型的环氧固化剂进行固化试验,所选固化剂包括咪唑类的 IMD、邻苯二甲酸酐(PA)及胺类的 N-乙基乙二胺(NEED)、异佛尔酮二胺(IPDA)和二乙基甲苯二胺(E-100)。待物料完全固化时确定固化时间,结果见表 3。

表 3 固化剂对 e-PGN 固化反应的影响

Table 3 Effects of curing agent on e-PGN's curing reaction

curing agent	temperature/°C	curing time/d
NEED	60	≤1
IPDA	60	≤1
E-100	70	10(uncured)
IMD	60	3~5
PA	70	6

表 3 结果显示,固化温度为 60 °C 时,e-PGN 与反应活性较高的 NEED、IPDA 可快速反应,混合物料在 1 天内即可完成固化;IMD、PA 活性中等,延长固化时间和或提高固化温度至 70 °C,混合物料也可较好完成固化;以 E-100 固化的试样在试验设定的温度条件

下未固化,应该是固化剂活性偏低的缘故。

以 e-PGN 分别与 IPDA、IMD、PA 反应,制备环氧弹性体胶片,待胶片完全固化后,室温静置平衡 7 天,然后在室温和与大气接触的环境中贮存。按 GB/T528-2009“硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定”测试胶片贮存 8 个月前后的力学性能,结果见表 4。

表 4 e-PGN 胶片的力学性能

Table 4 Mechanical properties of e-PGN's film

	curing agent	tensile strength/MPa	elongation /%	appearance
before	IPDA	0.462	343	
	IMD	0.678	263	even
	PA	0.912	354	
after	IPDA	0.475	338	even, no sticky or bubbling
	IMD	0.664	291	
	PA	0.929	332	

由表 4 可看出,e-PGN 与环氧固化剂反应形成具有一定力学性能的网络状结构,在其他条件相同的情况下,三种固化剂对应固化物的拉伸强度顺序是 PA>IMD>IPDA,断裂延伸率顺序为 PA>IPDA>IMD。室温贮存 8 个月后,三种固化胶片的力学性能基本保持不变,观察胶片与大气接触的表面亦无发粘、鼓泡等降解现象,表明 e-PGN 的固化物具有良好的稳定性。

4 结论

(1) PGN 经环化反应合成 e-PGN,以 CH₂Cl₂ 为溶剂、NaOH 为环化试剂时,e-PGN 收率达 92% 左右。

(2) PGN 环氧化改性前后,包括分子量、粘度、热分解温度、玻璃化转变温度等在内的主要性能相近,e-PGN 密度达 1.437 g · cm⁻³,仍保持了 PGN 的密度优势。

(3) e-PGN 在 60 °C/70 °C 下可与不同类型固化剂 IPDA、IMD 及 PA 等反应固化,得到具有相应力学性能的固化物;其中以 PA 为固化剂时,固化物的本体力学性能最好,拉伸强度为 0.912 MPa,断裂延伸率为 354%。

(4) e-PGN 固化胶片具有良好的稳定性,室温贮存 8 个月,力学性能基本稳定。

参考文献:

- [1] 周劲松,于海成,冯渐超,等. 聚缩水甘油醚硝酸酯合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2003,1(6): 9-12.

- ZHOU Jin-song, YU Hai-cheng, FENG Jian-chao, et al. Research Progress on synthesis of the polyglycidyl ether nitrate[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2003, 1(6): 9-12.
- [2] Willer R L, McGrath D K. High performance space motor solid propellants; US5798480[P], 1998.
- [3] Willer R L, McGrath D K. Clean space motor/gas generator solid propellants; US 5591936[P], 1997.
- [4] Braithwaite P, Edwards W, Sanderson A, et al. The synthesis and combustion of high thermoplastic elastomer binders[C] // 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001: 9-1-9-7.
- [5] 陈中娥, 李忠友, 姚南. PGN 粘合剂的性能探索[C] // 中国航天第三专业信息网第三十三届技术交流会论文集, 张家界, 2012: 354-358.
- CHENG Zhong-e, LI Zhong-you, YAO Nan. Performance research of PGN binder[C] // China's Space the 33rd Technical Seminars on Professional Information Network. Zhangjiajie, 2012: 354-358.
- [6] 候林法, 主编. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社, 1994: 34.
- HOU Lin-fa. Composite Solid Propellant[M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 1994: 34.
- [7] 王连心, 王伟, 崔小军, 等. 聚缩水甘油醚硝酸酯研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(6): 19-42.
- WANG Lian-xin, WANG Wei, CUI Xiao-jun, et al. Research progress of poly (glycidyl nitrate) [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(6): 19-42.
- [8] Bull H; Bunyan P F; Cunliffe A V, et al. An investigation into thermal stability of end-modified polyglyn[J]. *Energetic Materials-Production, Processing and Characterization*, 1998, 89-1.
- [9] Sanderson A J, Martins L J, Dewey M A. Process for making stable cured poly (glycidyl nitrate) and energetic compositions comprising same: US6861501[P]. 2005.
- [10] Kim J S, Cho J R, Lee K D, et al. 2-Nitrateoethyl oxirane, poly (2-nitrateoethyl oxirane) and preparation method thereof : US7880023[P]. 2011.
- [11] Desai H. Studies of the cationic polymerization of vinylic and energetic cyclic ether monomers[D]. The University of Aston in Birmingham, 1995.
- [12] Alexander J P, Michael A D, Wayne E. One pot procedure for poly (glycidyl nitrate) end modification: US7714078B [P]. 2010.

Synthesis and Curing of Epoxy-terminated Poly(glycidyl nitrate)

WANG Wei, HAN Shi-min, ZHANG De-liang, XUE Jin-qiang, SHANG Bing-kun, XU Yan-lu, WANG Bo

(Liming Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Luoyang 471000, China)

Abstract: The reaction between the end hydroxyl of poly(glycidyl nitrate) (PGN) and isocyanates is easily affected by ambient moisture, and the curing stability is poor. Aiming at these problems, epoxy-terminated poly(glycidyl nitrate) (e-PGN) was synthesized. Its structure was characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and gel permeation chromatograph (GPC), and its major physicochemical properties were tested. The main physical properties of e-PGN, such as glass transition temperature, viscosity, density, thermal decomposition temperature, were close to those of PGN. The curing reactions of e-PGN with epoxy curing agents, such as imidazole (IMD), *o*-phthalic anhydride (PA), *n*-ethylethylenediamine (NEED) and isophorone diamine (IPDA) were studied. Results show that the curing reaction of e-PGN with IMD, PA, NEED and IPDA at 60 °C/70 °C can be performed. When PA is used as curing agent, the mechanical properties of the cured material outperformed; the tensile strength is 0.912 MPa, and the elongation at break is 354%. In addition, the mechanical properties of the cured samples stored at room temperature for 8 months remained almost unchanged.

Key words: polymer; energetic binder; end hydroxyl of poly (glycidyl nitrate) (PGN); epoxidation; epoxy-terminated poly(glycidyl nitrate) (e-PGN); mechanical properties

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.01.008