

文章编号:1006-9941(2008)06-0682-04

## 端羟基聚环氧氯丙烷与叠氮聚醚的后处理研究

卢先明,甘孝贤,邢颖,张志刚,韩涛

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

**摘要:**以端羟基聚环氧氯丙烷(CTP)、叠氮聚醚(ATP)和高分子量叠氮聚醚(HATP)等三种粗产品为后处理对象,分别开展了减压蒸馏和溶剂萃取两种方法的后处理研究。结果表明,通过减压蒸馏除掉环状冠醚和低分子齐聚物难度较大,仅能蒸出少量环状三聚体;而溶剂萃取法则能得到较为理想的结果。本研究选取异丙醇、石油醚(60~90℃)和二者的混合溶剂等三种溶剂作为萃取溶剂。萃取结果表明:(1)三种萃取剂的萃取效果依次为:混合溶剂>异丙醇>石油醚。(2)异丙醇倾向于优先萃取小分子多元醇,石油醚倾向于优先萃取环状冠醚,而混合溶剂则能兼顾二者的优点。(3)对CTP、ATP和HATP来说,萃取后产品的数均分子量( $M_n$ )与官能度( $f$ )均有一定幅度的提升。具体到HATP,混合溶剂萃取可使 $M_n$ 由2500~3200上升到3000~4000; $f$ 由1.99~2.00上升到2.46~2.97;低分子聚合物的含量由4.1%~8.2%下降到0.3%~2.3%。

**关键词:**高分子化学;端羟基聚环氧氯丙烷(CTP);叠氮聚醚(ATP);萃取;环状冠醚;齐聚物

**中图分类号:**TJ55;O63

**文献标识码:**A

### 1 引言

叠氮类粘合剂具有正的生成热、燃烧快、燃气清洁、热稳定性好等特点,是高能低特征信号推进剂和燃气发生剂的理想候选粘合剂<sup>[1-3]</sup>。叠氮类粘合剂的典型代表叠氮缩水甘油醚(GAP)虽然在能量上得天独厚,但由于分子结构的原因其力学性能先天不足,为此国内外纷纷开展了GAP的改性研究,其主要技术途径有提高GAP的相对分子质量或支化度,以及引入四氢呋喃等环单体进行共聚等<sup>[2]</sup>。

环氧氯丙烷属三元环,极为活泼,均聚或共聚时由于反应复杂,副反应较多,易发生回咬形成冠醚或发生链转移形成小分子齐聚物,严重时二者可占总量的30%~40%<sup>[4]</sup>;端羟基聚环氧氯丙烷在二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基亚砜(DMSO)等介质中叠氮化时也易发生断链行为,产生小分子齐聚物。环状冠醚其官能度为零,且分子量较低,因此环状冠醚与小分子齐聚物的存在将严重影响聚醚的数均分子量及其分布和平均官能度等指标;用此种聚醚制备的聚氨酯弹性体在力学性能、耐溶剂性能和尺寸稳定性等方面将均受影响,所以二者的存在将严重地影响聚醚的品质。

要制备窄分布的聚醚多元醇,一方面可通过控制

聚合反应条件来实现。另一方面在前者的基础上可以通过后处理除掉环状冠醚与小分子齐聚物,常用的方法有溶剂萃取、蒸馏、膜分离、超临界萃取等<sup>[5]</sup>。

以三元醇为起始剂,环氧氯丙烷为单体,通过均聚可先行制备出端羟基聚环氧氯丙烷(CTP),然后再经叠氮化制得叠氮聚醚(ATP)粘合剂;以ATP为大分子起始剂,引发四氢呋喃(THF)或叠氮环单体进行共聚可制得高分子量叠氮聚醚HATP。本研究以CTP、ATP和HATP为研究对象,先后开展了蒸馏,溶剂萃取等方式的后处理研究工作。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料和仪器

原材料:端羟基聚环氧氯丙烷(CTP),自制;叠氮聚醚(ATP),自制;高分子量叠氮聚醚(HATP),自制;丙酮、甲醇、异丙醇和石油醚(60~90℃)均为分析纯。

仪器:K-7000型蒸汽压力渗透仪(VPO),德国Knauer公司;ZDJ-4A型自动电位滴定仪,上海精密科学仪器有限公司;GPC-50型凝胶渗透色谱仪,英国PL公司。

#### 2.2 实验方法

##### 2.2.1 蒸馏

将CTP在100~110℃下通过高真空泵泵进行减压蒸馏,收集蒸馏柱和冷凝管上凝出的环状冠醚。

##### 2.2.2 溶剂萃取

溶剂萃取的试验条件:萃取剂/聚醚=1/1(mL/g),搅拌回流半小时(石油醚、异丙醇和混合溶剂的回流萃

收稿日期:2008-03-12 修回日期:2008-05-12

基金项目:总装十一五预研项目(51328050504)

作者简介:卢先明(1970-),男,硕士,高级工程师,从事含能黏合剂合成研究。e-mail:luxianming1220@126.com

取温度分别为 67~69 °C、83~85 °C 和 63~65 °C), 静止分层, 待温度降到 40 °C 时分出上层萃取液, 如此重复两次共萃取三次, 脱去萃取剂后称重, 计算萃取收率; 测试羟值(OH) 和数均分子量( $M_n$ ), 计算官能度( $f$ )。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 蒸馏

想要通过蒸馏方式除掉环状冠醚和小分子齐聚物, 必须在较低温度下通过高真空机组或分子蒸馏仪来实现, 原因是一方面环状三聚体的熔点为 106 °C、沸点为 80 °C/4 Pa, 环状四聚体的熔点为 128 °C、沸点为 210 °C/13 Pa<sup>[6]</sup>, 预计小分子齐聚物的沸程可能更高; 另一方面聚醚在高于 150 °C 时会发生热降解反应。

本研究通过高真空泵在 100~120 °C/133 Pa 下减压蒸馏没能接收到环状冠醚和小分子齐聚物, 仅在蒸馏头上发现有少量白色结晶凝出, 结合文献[6]分析为环状三聚体。这表明通过减压蒸馏除掉环状冠醚和低分子齐聚物难度较大, 效果很不理想。

#### 3.2 溶剂萃取

##### 3.2.1 萃取剂的选择

选用丙酮、甲醇、异丙醇、石油醚(60~90 °C) 等溶剂作为候选萃取剂, 比较其在室温下对所得环状三聚体的溶解性能和与端羟基聚环氧氯丙烷及叠氮聚醚的分层性来选择合适的萃取溶剂, 结果如下: 丙酮对冠醚的溶解性较好, 但与两种聚醚混溶不分层; 甲醇与异丙醇均能溶解冠醚, 且均能与两种聚醚分层; 石油醚(60~90 °C) 在室温下很难溶解冠醚, 但在  $\geq 40$  °C

时能溶解冠醚, 且易与两种聚醚分层。

根据实验结果, 综合比较溶解性能、分层性与毒性, 最终选择异丙醇和石油醚(60~90 °C) 作为萃取溶剂。

##### 3.2.2 萃取剂种类对萃取结果的影响

分别以异丙醇、石油醚、异丙醇与石油醚的混合溶剂(体积比为 1/1) 作为萃取溶剂, 在相同萃取条件下对 CTP 进行萃取实验, 实验结果见表 1。

表 1 中数据表明, 三种萃取剂的萃取效果依次为: 混合溶剂 > 异丙醇 > 石油醚; 直接用混合溶剂萃取三次即可获得较好的萃取效果。

##### 3.2.3 萃取剂种类及萃取顺序对萃取结果的影响

分别以异丙醇、石油醚、异丙醇与石油醚的混合溶剂(体积比为 1/1) 作为萃取溶剂, 在相同萃取条件下对 CTP 进行萃取实验, 研究了萃取剂种类及萃取顺序对萃取结果的影响。实验方案为对同一个样品, 或是先用异丙醇萃取三次, 接着再用石油醚萃取三次(实验编号 1, 1-1); 或是先用石油醚萃取三次, 接着再用异丙醇萃取三次(实验编号 2, 2-1); 或直接用混合溶剂萃取三次(实验编号 3)。实验结果见表 2。

由表 2 可以看出: (1) 先用异丙醇再用石油醚萃取时, 先行的异丙醇能将含羟基的小分子醇全部萃取出来, 故萃取后数均分子量上升而羟值下降; 萃取损失较大, 收率仅 87.4%。接下来石油醚仅萃取一些冠醚, 故萃取后数均分子量上升而羟值基本不变, 萃取损失较小, 收率高达 98.2%。(2) 先用石油醚再用异丙醇萃取时, 先行的石油醚将冠醚及极小分子的醇萃取出来, 而分子量稍大一点的醇留待异丙醇来萃取, 故损

表 1 萃取剂种类对萃取结果的影响

Table 1 Effect of the types of extracting agents on the extraction results

sample	extracting agent	theoretical $M_n$	pre-extracting			post-extracting			extracting yield/%
			$M_n$ (vpo)	OH	$f$	$M_n$ (vpo)	OH	$f$	
1	iso-propyl alcohol	5075	2620	33.18	1.54	3429	27.31	1.67	87.4
2	petroleum ether	5075	2620	33.18	1.54	3096	28.15	1.55	96.9
3	mixed solvent	5075	2620	33.18	1.54	4970	27.93	2.47	81.79

Note:  $M_n$  is number average molecular, OH is hydroxyl value,  $f$  is functionality.

表 2 萃取剂种类及萃取顺序对萃取结果的影响

Table 2 Effect of the types of extracting agents and the sequence of extraction on the extraction results

sample	extracting agent	theoretical $M_n$	pre-extracting			post-extracting			extracting yield/%
			$M_n$ (vpo)	OH	$f$	$M_n$ (vpo)	OH	$f$	
1	iso-propyl alcohol	5075	2620	33.18	1.54	3429	27.31	1.67	87.4
1-1	petroleum ether	5075	3429	27.31	1.67	4427	27.43	2.16	98.2
2	petroleum ether	5075	2620	33.18	1.54	3096	28.15	1.55	96.9
2-1	iso-propyl alcohol	5075	3096	28.15	1.55	4826	25.39	2.18	80.3
3	mixed solvent	5075	2620	33.18	1.54	4970	27.93	2.47	81.79

失略大些达 96.9%, 萃取后数均分子量上升而羟值下降。接下来异丙醇则将分子量稍大一点的醇萃取出来, 故萃取后数均分子量上升而羟值进一步下降。(3) 从上述两种萃取方式所得到的数均分子量与官能度的测试结果看, 两种方式萃取效果相差不大。(4) 鉴于异丙醇和石油醚这两种溶剂在萃取时各有所长, 因此本文尝试直接用异丙醇与石油醚的混合溶剂来进行萃取研究。结果表明直接用混合溶剂萃取可以获得较好的萃取效果, 样品萃取后数均分子量达到 4970, 官能度达到 2.47, 均为最高。这表明混合溶剂萃取效果优于两种溶剂的单独萃取效果和其不同顺序组合方式的萃取效果。

上述结果可以用溶度参数解释。如果萃取溶剂与环状冠醚的溶度参数愈接近, 则对其溶解性愈好, 萃取效果也就愈好。

聚合物的溶度参数  $\delta$  可用下式计算<sup>[7-8]</sup>:

$$\delta = \sum F/V$$

式中,  $\delta$  为溶度参数,  $\text{cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$ ;  $F$  为重复单元中各基团的摩尔引力常数,  $[(\text{cal} \cdot \text{cm}^3)^{0.5} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ;  $V$  为重复单元的摩尔体积,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

查表可计算出端羟基聚环氧氯丙烷的溶度参数为 10.0 ~ 10.2, 环状冠醚的溶度参数为 9.8; 而石油醚 (60 ~ 90 °C) 的溶度参数为 7.38, 异丙醇的溶度参数为 12.20, 根据  $\delta_{\text{混}} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$ <sup>[7]</sup> (式中  $\phi_1$  与  $\phi_2$  分别表示两种纯溶剂的体积分数) 可计算出混合溶剂的溶度参数为 9.79; 可以看出混合溶剂与环状冠醚的溶度参数极为接近, 因而混合溶剂对其的萃取效果较好。

### 3.2.4 混合溶剂对 CTP、ATP 和 HATP 的萃取效果

将异丙醇与石油醚 (60 ~ 90 °C) 两种溶剂按体积

比 1/1 配成混合溶剂, 用混合溶剂对 CTP、ATP 和 HATP 粗产品进行萃取, 结果见表 3。

由表 3 可以看出: (1) 对 CTP、ATP 和 HATP 来说, 混合溶剂的萃取效果均较好, 萃取后产品的数均分子量  $M_n$  与官能度  $f$  均有一定幅度的提升。(2) HATP 的两个样品萃取收率较低, 萃取后数均分子量与理论值也相差较大, 其原因主要是以大分子多元醇作为起始剂交叉引发环单体所进行的共聚合反应进行得不理想, 环单体在参与共聚的同时, 有一部分单体进行了均聚反应并形成了小分子的齐聚物。

### 3.2.5 混合溶剂对 HATP 萃取效果的 GPC 表征

为了验证混合溶剂的萃取效果, 用 GPC 对部分 HATP 萃取实验进行了表征, 结果见表 4。

由表 4 可以看出萃取后低分子聚合物的含量大幅度地降低, 这表明混合溶剂对小分子齐聚物与环状冠醚的萃取效果较好, 能将大部分的小分子齐聚物与环状冠醚萃取出来。

## 4 结论

(1) 通过高真空减压蒸馏除掉环状冠醚和低分子齐聚物难度较大, 仅能蒸出少量环状三聚体, 效果很不理想。

(2) 选取异丙醇和石油醚 (60 ~ 90 °C) 作为萃取溶剂。其中异丙醇倾向于优先萃取小分子多元醇, 石油醚倾向于优先萃取环状冠醚, 而混合溶剂则能兼顾二者的优点。

(3) 对 CTP、ATP 和 HATP 来说, 混合溶剂的萃取效果均较好, 萃取后产品的数均分子量  $M_n$  与官能度  $f$  均有一定幅度的提升。

表 3 混合溶剂对 CTP、ATP 和 HATP 的萃取效果

Table 3 The extraction effect of the mixed solvent on CTP, ATP and HATP

sample	extracting $M_n$	pre-extracting			post-extracting			extracting yield/%
		$M_n$ (vpo)	OH	$f$	$M_n$ (vpo)	OH	$f$	
CTP-15	3036	2451	59.31	2.59	2695	57.35	2.75	92.2
CTP-16	3036	2474	60.51	2.67	2744	57.59	2.82	93.3
ATP-7	2918	2680	55.89	2.67	2835	54.34	2.74	91.8
HATP-9	4585	2579	43.38	1.99	3438	48.56	2.97	75.5
HATP-10	5855	3218	35.11	2.00	4087	33.72	2.46	83.3

表 4 混合溶剂对 HATP 萃取效果的 GPC 表征

Table 4 GPC characterization of the extraction effect of the mixed solvents on HATP

sample	pre-extracting $M_n$ (content/%)			post-extracting $M_n$ (content/%)		
	peak 1	peak 2	peak 3	peak 1	peak 2	peak 3
HATP-6	3973 (96.0)	759 (3.1)	436 (1.0)	4329 (98.7)	756 (0.3)	0
HATP-9	3303 (91.8)	743 (8.2)	-	3758 (97.7)	739 (2.3)	-
HATP-10	4044 (95.5)	713 (3.9)	302 (0.6)	4378 (98.7)	678 (1.3)	0

## 参考文献:

- [1] 龚士杰. GAP推进剂综述[J]. 推进技术, 1991, 14(1): 67-70.  
GONG Shi-jie. Progress of GAP propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1991, 14(1): 67-70.
- [2] 宋晓庆, 周集义, 王文浩, 等. 聚叠氮缩水甘油醚改性研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 425-430.  
SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao, et al. Research progress of glycidyl azide polymers modification[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 425-430.
- [3] Leu An Lu et al. Thermal characteristics of GAP. GAP/BDNPA/F, PEG/BDNPA/F and the energetic composites[C]//21st International Annual Conference of ICT. 1990, 1: 6-1-14.
- [4] 李再峰, 冯增国, 侯竹林. 端羟基聚环氧氯丙烷醚合成及表征[J]. 聚氨酯工业, 1998, 13(3): 16-18.  
LI Zai-feng, FENG Zheng-guo, HOU Zhu-lin. Synthesis and characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin [J]. *Journal of Polyurethane Industry*, 1998, 13(3): 16-18.
- [5] 孙亚斌, 周集义. 聚醚多元醇中环状齐聚物的去除[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 19(1): 18-23.  
SUN Ya-bin, ZHOU Ji-yi. Elimination of oligomeric ether from polyether polyols [J]. *Journal of Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2003, 19(1): 18-23.
- [6] 万玉钢, 杨吉晋, 余学海. 聚环氧氯丙烷的合成[J]. 聚氨酯工业, 1998, 13(4): 22-25.  
WAN Yu-gang, YANG Ji-jin, YU Xue-hai. Synthesis of polyepichlorohydrin [J]. *Journal of Polyurethane Industry*, 1998, 13(4): 22-25.
- [7] 何曼君, 陈维孝, 董西峡. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 116-120.  
HE Man-jun, CHEN Wei-xiao, DONG Xi-xia. Physical Chemistry of Macromolecules[M]. Shanghai: FUDAN University Press, 1990: 116-120.
- [8] Small P A. Some factors affecting the solubility of polymers[J]. *J Appl Chem*, 1953(3): 71-80.

## Post-Processing for Hydroxy Terminal Polyepoxy Chloropropane and Azido Polyethers

LU Xian-ming, GAN Xiao-xian, XING Ying, ZHANG Zhi-gang, HAN Tao  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The two post-processing methods distilled under negative pressure and extraction were studied with the rude products of hydroxy terminal polyepoxy chloropropane (CTP), azido polyethers (ATP) and high-molecular-weight azido polyethers (HATP) as the post-processing thing. Results show that it is very difficult to get rid of cyclic crown ether and low-molecule-weight oligomer by distillation under negative pressure. But extraction can get ideal post-processing result. Iso-propyl alcohol, petroleum ether (60-90 °C) and the mixed solvent (mixed by iso-propyl alcohol and petroleum ether) were chosen as extraction solvents. Extraction results indicate: (1) The extracting power of three extracting agents is in proper order: the mixed solvent > iso-propyl alcohol > petroleum ether; (2) Iso-propyl alcohol extracts low-molecule-weight polyols preferably, and petroleum ether extracts cyclic crown ether preferably, while the mixed solvent has two extraction results at the same time; (3) For the rude products of CTP, ATP and HATP, the number average molecular-weight ( $M_n$ ) and functionality ( $f$ ) can be increased after extraction by the mixed solvent. For HATP,  $M_n$  can be increased from 2500-3200 to 3000-4000;  $f$  can be increased from 1.99-2.00 to 2.46-2.97; the content of low-molecule-weight oligomer can be decreased from 4.1%-8.2% to 0.3%-2.3%.

**Key words:** polymer chemistry; hydroxy terminal polyepoxy chloropropane (CTP); azido polyether (ATP); extraction; cyclic crown ether; oligomer