

文章编号: 1006-9941(2010)01-0024-05

端羟基聚环氧氯丙烷醚的合成及表征

孙兆任, 顾尧, 孙冬冬

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要: 采用乳液双金属氰化物络合物代替 Lewis 酸类作为催化剂, 使环氧氯丙烷 (ECH) 开环聚合, 制得相对分子质量较高及分子质量分布较窄的聚环氧氯丙烷 (PECH), 这种 PECH 可用于高质量的含能叠氮粘合剂中。研究了影响 ECH 聚合的一些关键因素, 包括引发剂的类型及用量, 单体的加料方式及催化剂用量等。实验结果表明, PECH 的官能度随引发剂的种类而变。而增加催化剂用量及提高反应温度, 则可增大 PECH 的相对分子质量。另外, 连续地逐滴加入单体比一次性加入单体较优。当以双酚 A 为引发剂, 催化剂用量为生成 PECH 量的 0.05%, 反应温度为 128 °C 时, PECH 的收率可大于 95%, 所得 PECH 的官能度为 2~3, PECH 的结构由 IR、¹H NMR 及 GPC 确认。

关键词: 高分子化学; 环氧氯丙烷; 开环聚合; 双金属氰化物

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.007

1 引言

叠氮类含能粘合剂具有正的生成热、燃烧快、机械感度低、热稳定性好、燃气清洁等诸多优点, 因而是制备高能低特征信号推进剂的理想粘合剂^[1-2]。当前, 叠氮类粘合剂的研究已成为固体推进剂研究领域中的一个极其活跃的重要分支。众多研究表明, 叠氮缩水甘油醚 (GAP) 虽然具有较高的能量, 但是其力学性能不是很好。影响叠氮类含能粘合剂力学性能的主要因素在于其分子结构, 为此国内外众多研究机构开展了 GAP 的改性研究, 其中通过提高 GAP 的相对分子质量和支化度来改善其性能是一条可行的技术途径^[3]。

端羟基聚环氧氯丙烷醚多元醇 (PECH) 作为制备叠氮类含能粘合剂的主要原料之一^[4-5], 其分子结构以及产品品质是影响叠氮类含能粘合剂性能的主要因素。因此, 合成高相对分子质量、窄分布的 PECH 是制备高性能叠氮类含能粘合剂的前提。目前, PECH 的合成通常采用 Lewis 酸、质子酸、烷氧基盐等阳离子型催化剂^[6-7], 聚合时副反应较多, 易生成冠醚或小分子齐聚

物。聚合物的相对分子质量一般不会太高; 聚合物官能度低, 一般不超过 2。而且随着相对分子质量的增加, 聚合物的相对分子质量分布明显变宽, 副产物含量迅速增加, 需要进行萃取、分离处理后才能使用^[8], 这样就会使生产成本大幅度提高, 而且大量溶剂的使用会对环境造成不利影响。本实验采用具有配位聚合特点的乳液状双金属氰化物络合催化剂 (EDMC) 催化环氧氯丙烷 (ECH) 聚合, 合成了相对分子质量较高、分布较窄、聚合物官能度在 2~3 之间的 PECH。

双金属氰化物络合是美国通用轮胎橡胶公司 20 世纪 60 年代开发的一种用于环氧化物开环聚合合成低不饱和度、高相对分子质量聚醚多元醇的高效催化剂^[9], 其基本结构通式为: $M_a [M'(CN)_6]_b \cdot xA \cdot yB \cdot zC$ (M 为金属离子, A 为碱金属或碱土金属的氯化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰化物等, B 为络合剂, C 为有机配体)。最初的 DMC 催化剂催化活性较低, 后来经过各国研究人员的不断改进, 其催化活性得到大幅度提高, 在催化环氧氯丙烷开环聚合时最高可达到 40 kg 聚合物/g 催化剂^[10], 是一类最具有工业应用前景的高效催化剂, 目前该类催化剂已经开始用于工业化生产高品质聚醚多元醇。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

溴化锌 (ZnBr₂), 分析纯, 山东威泰精细化工有限

收稿日期: 2009-07-06; 修回日期: 2009-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助 (批准号: 20874054)

作者简介: 孙兆任 (1985-), 男, 硕士研究生, 主要从事聚醚多元醇的合成研究。e-mail: sunzhaoren109929@163.com

通讯联系人: 顾尧 (1962-), 男, 副教授, 主要从事聚醚多元醇及聚氮酯的合成研究。e-mail: guyao_2003@sohu.com

公司;六氰合钴酸钾($K_3[Co(CN)_6]$),工业级,Alfa Inorganics;叔丁醇(TBA),分析纯,天津市光复精细化工研究所;萃取剂(CQI),自制;无机酸,分析纯,上海试剂一厂;聚醚多元醇 PL-400、PL-700,工业级,天津石化三厂提供;ECH,工业级,淄博博汇化工有限公司;双酚 A,化学纯,天津市大茂化学试剂厂;三羟乙基异氰尿酸酯(THEIC),工业级,常州市华安精细化工有限公司;EDMC,自制。ECH 使用前用分子筛处理。

TG328A 分析天平:上海天平仪器厂;SHZ-D 循环水式真空泵:河南巩义市英峪豫华仪器厂;QHJ 904B 强力恒速搅拌机:常州市新析仪器厂;电接点玻璃水银温度计:河北黄骅仪表厂;高压反应釜,威海瑞丰化工机械设备厂;红外光谱仪 FT-IR, VERTEX70, 德国 BRUKER 公司;核磁共振仪, ANAVCE500, 德国 BRUKER 公司;凝胶色谱仪, GPC-1515, 德国 Waters 公司。

2.2 实验过程

2.2.1 EDMC 催化剂的制备

在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将一定量的 $K_3[Co(CN)_6] \cdot H_2O$ 溶液在搅拌的同时滴加到 $ZnBr_2 \cdot H_2O$ -TBA 溶液中,滴加完毕后,加入适量的萃取剂、无机酸,继续搅拌 30 min,静置得白色浆状液。然后将白色浆液分液过滤,用 H_2O -TBA 液并补加部分萃取剂洗涤、抽滤数次,加入 TBA,继续搅拌 30 min,最后加入配位体聚醚多元醇,混合后,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 左右用旋转蒸发器减压蒸馏 2 h,即得 EDMC。其中分散相为 EDMC 催化剂,连续相为聚醚多元醇等含活泼羟基低聚物,EDMC 含量为 3%。

2.2.2 PECH 的合成

将一定量的起始剂、EDMC 催化剂加入到聚合反应釜中,升温至 $(100 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$,抽真空(真空度 -0.095 MPa) 0.5 h,用氮气置换 3 次,密封后升温至 $(128 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。开动搅拌,加入一定量的 ECH 用于激活反应。当反应釜压力表读数开始下降时,说明反应已被激活,开始逐步滴加剩余 ECH。滴加完毕后继续反应 1~2 h,直至压力表读数不再下降,停止反应,降温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,真空脱出未反应单体,降温出料,得到浅黄色透明粘稠液体。可以通过调节 ECH 与起始剂的摩尔比例来调节聚合物分子量。

PECH 的红外谱图采用 VERTEX70 红外光谱仪测定,核磁共振谱图采用 ANAVCE500 核磁共振仪测定,以 $CDCl_3$ 为溶剂。分子量及其分布采用 GPC-1515 凝胶色谱仪进行测定;羟值采用邻苯二甲酸酐酯化法按 GB12008.3-89 方法测定;官能度通过羟值和相对分子量按公式 $f = (\text{OH 值} \times M_n) / 56100$ 进行估算。

3 结果与讨论

3.1 PECH 的结构表征

图 1 是所合成的端羟基聚环氧氯丙烷醚多元醇粗产品的 GPC 谱图。从图 1 可以看出,所合成的端羟基聚环氧氯丙烷醚粗产品在 GPC 淋出体积谱图上表现为一个分布较窄的单峰,说明聚合产物中副产物含量非常少。单峰的右端有一个独立的小峰,其为溶剂峰。

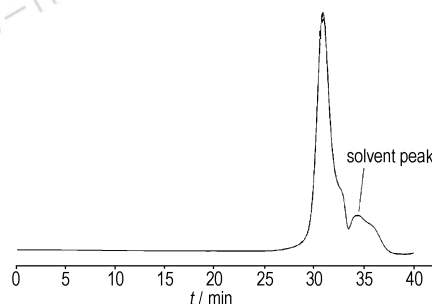


图 1 聚环氧氯丙烷醚粗产品的 GPC 谱图

Fig. 1 GPC spectrum of the rude product of PECH

图 2 和图 3 是分别采用双酚 A、THEIC 为起始剂合成的 PECH 的红外谱图。由图可知, 3463 cm^{-1} 和 3445 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰,说明产物中含有羟基; 1094 cm^{-1} 处为醚键中的 C—O 伸缩振动吸收峰,说明聚合物分子链中含有大量的醚键; 744 cm^{-1} 或 750 cm^{-1} 处为 C—Cl 伸缩振动吸收峰,说明聚合物中含有一 CH_2Cl 基团。 $2969\text{ cm}^{-1} \sim 2871\text{ cm}^{-1}$ 处的三个叠加的强而窄的峰可归属为亚甲基和甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰。此外,图 2 中在 1608 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} 处具有明显的吸收峰,归属于双酚 A 中苯环结构的特征吸收峰。图 3 中在 1688 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} 处的吸收峰为异氰尿酸酯基的特征吸收峰。

图 4 和图 5 是分别采用双酚 A、THEIC 为起始剂合成的 PECH 的核磁共振谱图。分子结构中各种氢对应的化学位移都已在图中标出。

以上红外和核磁谱图证明,所合成的产物为含有大量羟基的聚环氧氯丙烷醚多元醇。

3.2 不同起始剂对聚合反应的影响

实验中发现,采用 EDMC 催化剂催化合成 PECH 时,选用传统的 1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、低相对分子量聚醚多元醇等作为起始剂,聚合反应均表现出一定的反应活性,但是反应活性相对于双酚 A、THEIC 要明显低很多,反应诱导期和反应时间都明显延长,而且用其制备的聚氨酯材料耐热性和尺寸稳定性也逊于

双酚 A 和 THEIC 型聚醚多元醇, 出于篇幅限制, 在此不做详细讨论。本实验主要考察分别以双酚 A、THEIC 为起始剂, 采用连续滴加料的方式, 考察了不同起始剂对聚合反应的影响, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 采用 THEIC 作起始剂时, 聚合物的羟值和官能度较高, 这主要是因为 THEIC 为三官能度起始剂, 本身羟基含量高, 在聚合反应时, 三条分子链上同时接入 ECH。不足之处是聚合物的产率相对较低, 相对分子质量分布相对较宽, 产品颜色相对较深。而采用两官能度的双酚 A 作起

始剂时, 聚合物产率和产品颜色明显改善很多, 相对分子质量分布也明显变窄。实验发现, 采用 EDMC 催化合成的 PECH 的官能度要明显高于阳离子聚合 PECH 的官能度, 而且接近起始剂的官能度, 这主要是因为 EDMC 催化 ECH 的聚合机理为配位聚合, 不会出现像阳离子聚合时的链端回咬现象, 因此聚合产物中小分子齐聚物含量极少, 官能度高。由于采用不同官能度的起始剂在聚合反应中各有优劣, 因此在实际应用中可以根据产品需要选择不同官能度的起始剂。

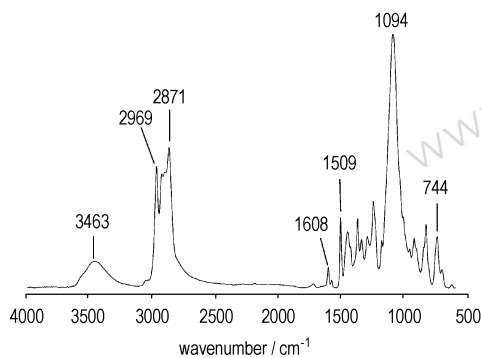


图 2 双酚 A 为起始剂的 PECH 的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of PECH using bisphenol A as initiator

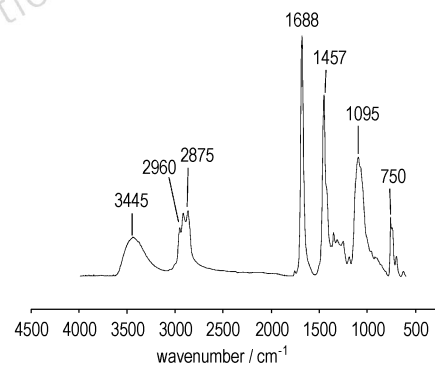


图 3 THEIC 为起始剂的 PECH 的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of PECH using THEIC as initiator

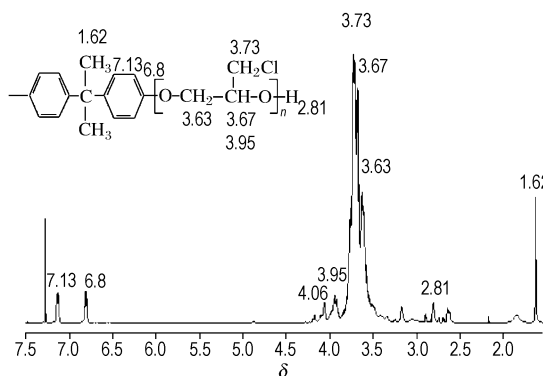


图 4 双酚 A 为起始剂的 PECH 的核磁共振 H 谱

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of PECH using bisphenol A as initiator

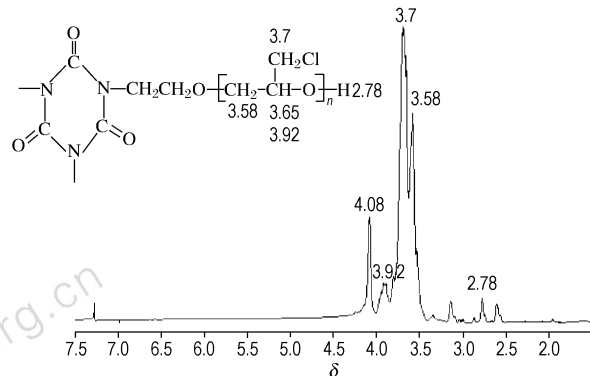


图 5 THEIC 为起始剂的 PECH 的核磁共振 H 谱

Fig. 5 ^1H NMR spectrum of PECH using THEIC as initiator

表 1 不同起始剂对 PECH 性质的影响

Table 1 Effect of different initiators on the properties of PECH

initiator	yield/%	M_n	PDI	$\text{OH}/\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$	f	product color
THEIC	80.4	2986	1.52	55.42	2.95	yellow
Bisphenol A	95.2	2942	1.47	36.61	1.92	pale yellow

Note: M_n , PDI, OH , f represents number average molecular, polydispersity, hydroxyl value, functionality, respectively.

3.3 加料方式对聚合产物的影响

聚合反应时加料方式对聚合物性质的影响较大。本实验以双酚 A 为起始剂, EDMC 为催化剂, 考察了两种加料方式对聚合物性质的影响, 结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 采用逐步加料方式聚合反应要明显好于一次加料法。原因可能是: EDMC 催化剂的耐热性有限, 一次加料时单体聚合放热量大, 热量不能及时排除, 聚合体系局部过热, 破坏了催化剂的配位络合结

构,使得催化剂活性降低,因此聚合物产率降低,产品颜色加深。严重时会导致反应发生爆聚,产品颜色变差,产物收率大大降低,加大生产风险。聚合时链增长和链转移是一对竞争反应,逐步加料可以使聚合物链发生快速的链转移,因此聚合物相对分子质量分布变窄。

表 2 加料方式对 PECH 性质的影响

Table 2 Effect of feeding styles on the properties of PECH

feeding style	reaction time/h	M_n	PDI	yield /%	product color
gradual dropwise addition method	3.8	2942	1.47	95.2	pale yellow
one step dropwise addition method	4.0	2936	1.69	87.0	yellow

3.4 催化剂用量对聚合产物的影响

EDMC 催化剂是催化环氧化物开环聚合的高效催化剂,因此其用量对聚合反应的影响极为明显。以双酚 A 为起始剂, ECH 量为 270 g, 聚合温度 128 °C, 采用连续滴加料的方式, 考察了催化剂用量对聚合物性质的影响, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 催化剂用量为 0.122 g 时, 聚合物产率较低, 单体转化率相对较小, 当催化剂的用量增加为 0.135 g 时, 聚合反应表现出很高的催化产率, 可达到 95.2%; 催化剂用量进一步提高, 聚合反应速率会有所增加, 但聚合物产率变化不大。聚合物的相对分子质量分布随着催化剂浓度的增加而有所增加, 这主要是因为催化剂用量增加, 聚合反应的链增长速率快速增加, 链转移速率就相对减小, 因此聚合物相对分子质量分布变宽。

表 3 催化剂用量对 PECH 性质的影响

Table 3 Effect of catalyst amount on the properties of PECH

catalyst amount/g	yield/%	M_n	PDI
0.122	84.7	2783	1.38
0.135	95.2	2942	1.47
0.162	96.8	2982	1.52
0.189	96.6	2975	1.55

Note: Amount of ECH is 270 g, 22.2 g bisphenol A is used as initiation agent.

3.5 聚合反应温度对聚合产物的影响

一般温度升高, 聚合反应越容易进行, 但是过高的温度可能会破坏催化剂的结构, 使催化效率降低。本节考察了聚合温度对聚合反应的影响。表 4 是以双酚 A 为起始剂, 采用连续滴加料的方式, 在不同温度下聚合得到的 PECH 的相关性质。由表 4 可知, 随着聚合

温度的升高, 聚合产率和聚合物相对分子质量具有先增大后减小的趋势, 相对分子质量分布逐渐变宽, 产品颜色也逐渐加深。温度相对较低时, 催化剂的活性较低, 聚合反应速率相对较慢, 单体转化率低, 但是由于聚合物链增长速率慢, 链转移比较充分, 聚合物的相对分子质量分布较窄, 而且产品颜色浅。随着聚合温度升高, 当达到 128 °C 左右时, 聚合速率和产品转化率都接近最高, 聚合物相对分子质量分布变宽, 产品色度相对增加。温度再进一步上升, 聚合速率和单体转化率不再明显增加, 甚至会下降, 产品色度进一步增加, 当聚合温度达到 145 °C 时, 聚合产率和相对分子质量都明显降低, 而且产品颜色变为深黄色, 这可能是因为聚合时发生了轻微的爆聚所引起。因此, 综合考虑, 聚合温度在 128 °C 时, 无论从产物收率、产品色度还是聚合物相对分子质量分布来看, 都达到了较好的效果。

表 4 聚合温度对 PECH 性质的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on the properties of PECH

reaction temperature /°C	reaction time /h	yield /%	M_n	PDI	product color
110	5.0	75.6	2899	1.32	very light yellow
120	4.0	80.0	2918	1.39	very light yellow
125	4.0	90.8	2938	1.46	pale yellow
128	3.8	95.2	2942	1.47	pale yellow
135	3.8	96.1	2945	1.53	yellow
145	3.8	89.6	2932	1.69	dark yellow

3.6 ECH 与起始剂的摩尔比例对聚合产物的影响

ECH 与起始剂的摩尔比决定了聚合物相对分子质量的大小。EDMC 催化剂催化 ECH 聚合另一个很大的特点就是可以合成相对分子质量较高的 PECH, 这是阳离子聚合很难达到的。表 5 是以双酚 A 为起始剂, 聚合温度 (128 ± 1) °C, 采用连续滴加料的方式, 合成的不同相对分子质量的 PECH。由表 5 可知, 通过调节 ECH 与起始剂的摩尔比可以合成不同相对分子质量的 PECH。随着聚合物相对分子质量的提高, 聚合物的相对分子质量分布不断变宽, 调节 ECH 与起始剂的摩尔比可以合成不同相对分子质量的 PECH。而且在聚合反应中发现, 随着聚合物分子量的不断增加, 聚合反应速率也不断加快, 特别是在合成高相对分子质量 PECH 时, 催化剂在聚合反应体系中的相对含量不断降低, 而聚合反应速率却不断加快, 最终产物中 EDMC 催化剂残留量可达到

万分之一,也就是说 EDMC 催化剂特别适合合成相对分子质量较高的 PECH。相对于 ECH 的阳离子聚合而言,这无疑是一个很大的进步。

表 5 起始剂与 ECH 摩尔比对 PECH 性质的影响

Table 5 Effect of the molar ratio of monomer and initiator on the properties of PECH

ECH/initiator	reaction time/h	yield%	M_n	PDI
8.5 : 1	3.0	92.6	1012	1.18
19.5 : 1	3.6	93.8	2018	1.25
31 : 1	3.8	94.4	3003	1.46
41 : 1	4.2	95.8	3996	1.70
52 : 1	4.5	95.9	5032	1.92

4 结 论

(1) EDMC 催化剂可以有效地催化 ECH 聚合成端羟基 PECH。产品中副产物含量少,无需后处理。聚合物官能度高,产品颜色好。

(2) 通过调节 ECH 与起始剂的摩尔比可以合成不同相对分子质量的 PECH。以双酚 A 为起始剂,聚合反应温度在 128 °C,催化剂浓度基于产物质量的 0.05%,采用连续滴加料的方式,聚合产率大于 95%。

(3) 通过选择不同起始剂可以合成不同官能度的 PECH; 逐步加料方式好于一次加料方式; 升高温度、增大催化剂用量、增大聚合物相对分子质量会使相对分子质量分布变宽。

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] Frankel M B, Grant L R, Flanagan J E. Historical development of glycidyl azide polymer [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1992,8 (3): 560-563.
- [3] 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.
- [4] Birger. Johannessen, Maplewood, Minn. Low polydispersity glycidyl azide polymer; USP 5741997 [P]. 1998.
- [5] Mohan Y M, Mani Y, Raju M. Synthesis of azide polymers as energetic propellant binders [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2006, 9(3): 201-236.
- [6] Johannessen B. Hydroxyl terminated polyepichlorohydrin polymers; USP 4879419 [P]. 1989.
- [7] Francis A U, Venkatachalam S, Kanakavel M, et al. Structural characterization of hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(4): 831-841.
- [8] 卢先明,甘孝贤,邢颖,等. 端羟基聚环氧氯丙烷与叠氮聚醚的后处理研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(6): 682-685. LU Xian-ming, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Post-processing for hydroxy terminal polyepoxy chloropropane and azido polyethers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 682-685.
- [9] Jack Milgrom. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound; USA, 3278457 [P]. 1966.
- [10] Jorg Hofmann Krefeld, Pramod Gupta Bedburg, Robert-Joseph Kumpf, et al. Double-metal cyanide catalysts containing polyester for preparing polyether polyols; USA, 2002068812 [P]. 2002

Synthesis and Characterization of Polyepichlorohydrin with Terminal Hydroxyl

SUN Zhao-ren, GU Yao, SUN Dong-dong

(Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Using emulsion double metal cyanide (EDMC) complex instead of Lewis acids etc as catalyst the hydroxyl terminated polyepichlorohydrin (PECH) with high relative molecular mass (M_w) and narrow distribution was synthesized by ring-opening polymerization of epichlorohydrin (ECH). The PECH obtained can be used to prepare energetic azide binders with top quality. The key factors influencing the ECH's polymerization were studied, including initiators, addition method of monomer, dosage of catalysts, and reaction time. Results show that the functionality of PECH varies as types of initiators. The increase of catalyst dosage and the rise of reaction temperature result in higher M_w of PECH. To add the monomer dropwise continuously could be helpful to improve the polymerization. The yield of PECH reaches more than 95% on the conditions listed below: bisphenol A as initiator, catalyst dosage of 0.05% (based on resulting PECH mass), reaction temperature of 128 °C. The M_w of PECH can be adjusted by varying the molar ratio of monomer to initiator. The functionality of the synthesized PECH was calculated based on $f = (\text{OH value} / M_w) / 56100$ and found to be of 2-3. The PECH structure was identified by FTIR, $^1\text{H NMR}$, and GPC.

Key words: polymer chemistry; epichlorohydrin (ECH); ring-opening polymerization; double metal cyanide (DMC)

CLC number: Tj55

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.007