

高分子量多羟基聚叠氮缩水甘油醚的制备

曹一林 张九轩

(红星化学研究所, 襄樊 441003)

摘要 高分子量多羟基聚叠氮缩水甘油醚(HGAP)是一种新型的含能聚醚粘合剂,本文叙述了采用氯醇橡胶(PECH)裂解叠氮化制备高分子量HGAP的方法。在实验室制备出数均分子量 \bar{M}_n 为1500~20000,官能度 \bar{f}_n 为3~6,分子量分散指数 D 约为2的任意品种的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)。

关键词 叠氮化反应 叠氮聚醚 多官能度 GAP 裂解反应 支化反应

1 引言

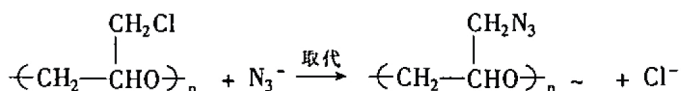
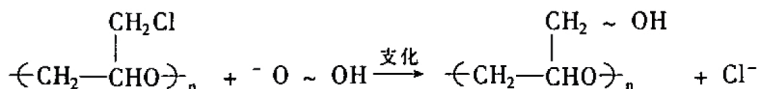
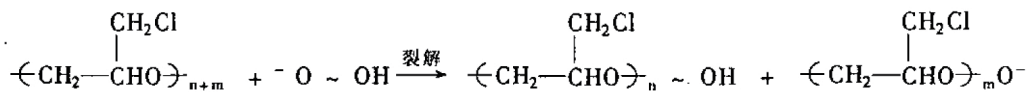
GAP含能粘合剂具有高的能量、优良的燃烧性能、较低的玻璃化温度(T_g),与推进剂组分相容性好,是一种在固体火箭技术中应用潜力很大而被广泛研究的新型材料。目前,制备GAP的方法有两种:一种是预聚物叠氮化法,即采用阳离子开环聚合使环氧氯丙烷聚合制备分子量、官能度符合一定要求的预聚物,然后将此预聚物叠氮化制备相应特性的GAP;另一种为裂解叠氮化法,即采用工业品PECH为原料,在其叠氮化过程中加入裂解催化剂(CAT)使其裂解生成多羟基GAP。

采用第一种方法时,没有简易有效的方法可合成出高分子量多官能度GAP,致使推进剂力学性能的提高受到很大的限制。

裂解叠氮化法合成高分子量多官能度GAP是国外80年代末发展起来的新技术^[1,2],此方法是在PECH叠氮化反应过程中加入裂解催化剂,以制备高分子量多官能度GAP。然而,国外文献没有涉及合成分子量控制、官能度调控及影响产物分子量分布等工艺问题的研究。因此,采用此方法合成GAP,还有待进一步研究。

2 反应机理

在用PECH裂解制备GAP的反应中,裂解反应、支化反应和侧基上-Cl的取代反应同时发生,所以系统中反应体系较复杂,分子量、分子量分布和官能度的调控非常困难。但是,通过实验和分析,我们找到了这三个反应的共同点,即它们都是亲核反应。粗略分析可知,它们是反应体系中的三个竞争反应。随着裂解催化剂用量增加,裂解程度增大,产物分子量变小,因此改变裂解催化剂的用量可调节产物分子量。当加入裂解催化剂进行裂解反应时,叠氮化程度越高,侧基上的-Cl就越少,发生支化反应的机率就越少,产物的官能度就越低,反应机理图示如下:



3 高分子量多官能度 GAP 制备

裂解叠氮化法制备 GAP 是以工业品 PECH 为原料, 先将 PECH 均匀地溶入二甲亚砜(DMSO)中, 然后搅拌加热至 80℃, 加入 NaN₃ 进行预叠氮化反应。反应一定时间后, 加入一定量的液态裂解催化剂, 反应温度缓慢升至 100℃(大约 1h), 在 100℃ 反应约 10h。反应液冷至室温后过滤除去无机盐, 水洗至中性, 减压除去溶剂和低沸点物质, 得红棕色透明粘稠物即 HGAP, 最后取样分析。本实验室所制备的 HGAP 的关键理化参数 \bar{M}_n 为 1500 ~ 20000; 分散指数 (D) 约为 2; 官能度 (\bar{f}_n) 为 3 ~ 6; 氮含量大于 40%; 氯含量小于 0.3%; T_g 为

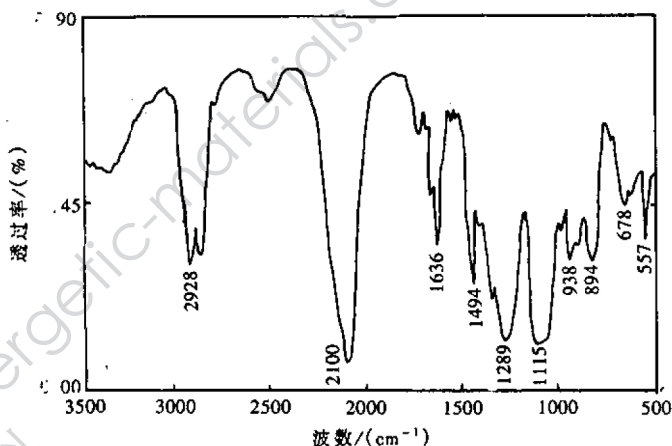


图 1 HGAP 红外光谱

Fig.1 IR spectra of HGAP

表 1 HGAP 红外光谱图中特征峰

Table 1 Characteristic peak in IR spectra of HGAP

峰位置/(cm ⁻¹)	峰型	所表征键或基团
3300 ~ 3500	宽峰	—OH
2924	双重峰	≡C—H
1262, 2100	强峰	—N ₃
1122	强峰	—O—

-55℃; 热分解温度为 220 ~ 250℃; 撞击感度为 18.4J ($H_{50} = 38.5\text{cm}$); 摩擦感度(温度, 16℃; 相对湿度, 66%; 摆角, 90°; 压强, 4MPa_o) 为 0%; 60℃下空气中存放 8 天的重量损失为 0.02%^[3]。图 1 是 GAP 的红外光谱, 其中各峰所表征的键或基团如表 1 所示。

4 分子量的调控

从文献[3]报道可知用裂解叠氮化法制备 GAP, 产物的分子量可通过裂解催化剂用量来调控, 但文献报道的裂解催化剂均为难以均匀分散于液态反应体系的固体物质, 易导致反应体系不均匀, 使产品分子量分布增宽。产品中低分子量物质的存在使产品即使在很粘的情况下其数均分子量(\bar{M}_n)也很低, 实验重现性也较差。然而, 如果采用液态的催化剂, 它很容易分散于反应体系中, 使体系反应均匀, 获得分子量分布相对较窄的 GAP。选用液态催化剂, 我们在实验室制备了 \bar{M}_n 较高、流动性又较好的 GAP。图 2 显示 GAP 的 \bar{M}_n 和这种催化剂用量成反比, 这说明通过改变液态催化剂用量可较好地实现对产物 \bar{M}_n 的调控。

5 官能度的调控

官能度是固体推进剂粘合剂的关键表征参数之一。在推进剂的固化体系中, 至少有一个多官能度材料, 所以多官能度粘合剂能简化推进剂固化体系。然而用裂解法制备 GAP 时官能度的调节方法尚未见文献报道。通过研究和分析, 我们发现, 通过改变预叠氮化反应(裂解反应之前先进行一定程度的叠氮化)时间的长短可在一定程度上调节产物的官能度。

表 2 列出了在不同催化剂用量和预叠氮化反应时间下 GAP 的官能度和分子量情况。从表中可看出, 采用相同的预叠氮化反应时间, 如果增加催化剂用量, 虽然产品的 \bar{M}_n 降低, 但 \bar{f}_n 基本保持不变。如果改变预叠氮化反应时间而不改变催化剂用量, 则可制备出 \bar{M}_n 相同而 \bar{f}_n 不同的 GAP。因此, 通过改变预叠氮化反应时间可调节 GAP 的官能度。

表 2 预叠氮化反应时间和催化剂用量对 \bar{f}_n 和 \bar{M}_n 的影响

预叠氮化 反应时间 (min)	CAT/PECH	\bar{M}_n	\bar{f}_n
60	0.1	1500	3
60	0.05	5000	3.4
60	0.32	8500	3.4
60	0.02	15000	3.4
60	0.026	11000	3.4
30	0.026	11000	4.7
10	0.026	11000	6
10	0.032	8500	6

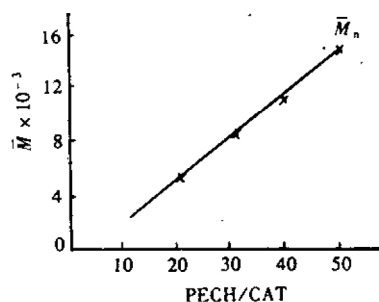


图 2 HGAP 分子量与催化剂用量的关系
Fig.2 Effect of catalyst dose on molecular weight of HGAP

6 HGAP 的分子量分布

很明显,对于有成千个相同可断裂点的 PECH 进行裂解,不可能获得单分散的聚合物产品,然而只要采用适当的反应技术和工艺,采用裂解叠氮化法可以制备分子量分布相对较窄的 GAP。研究发现,在反应过程中,向反应体系中加入 NaN_3 和裂解催化剂等小分子试剂时,PECH 溶液容易产生分相,这是产物分子量分布变宽和分布不均匀的主要原因。为了使反应均匀,我们在反应体系中加入了一定量的分散剂,并且在加入 NaN_3 和裂解催化剂时适当地加大搅拌强度,防止体系内反应物宏观分相。图 3 是采用这些工艺技术后所合成的 GAP 分子量分布图(GPC)^[4]。其分子量分布分散指数 D 小于 2。图 4 是没有加分散剂时,反应所得 GAP 产物分子量分布图^[4],图中可明显地看出两个峰,这证明反应体系中存在过两个裂解反应程度不同的反应相。

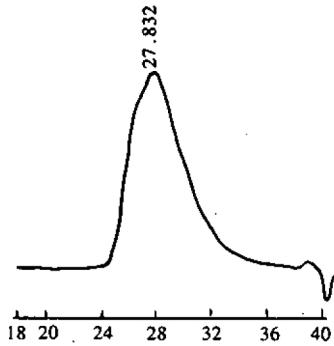


图 3 加分散剂实验 GAP 分子量分布

($\bar{M}_n = 11000$, $D = 1.81$)

Fig.3 Effect of disperser on
GAP molecular weight distribution
($\bar{M}_n = 11000$, $D = 1.81$)

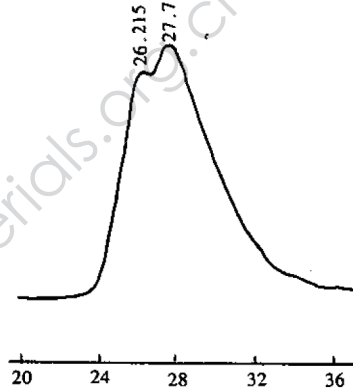


图 4 不加分散剂实验 GAP 分子量分布

($\bar{M}_n = 10970$, $D = 2.12$)

Fig.4 Molecular weight distribution of
GAP without disperser in reactants
($\bar{M}_n = 10970$, $D = 2.12$)

7 结 论

从上述研究可知,通过 PECH 叠氮化过程的裂解法可制备预聚法不能制备的高分子量高官能度 GAP,其 \bar{M}_n 可通过裂解催化剂用量调控,采用液态裂解催化剂并在反应体系中加入适当的乳化剂可制备出分子量分布相对较窄的 GAP 产品。通过裂解前的预叠氮化反应时间长短的控制可实现对产物官能度的调控。采用本文方法,通过对上述两种反应条件的调节,目前可按预定要求,合成出 \bar{M}_n 为 1500~20000、 \bar{f}_n 为 3~6 的 GAP。

致谢:感谢红星研究所对此项研究的支持和慷慨赞助。

参 考 文 献

- Ahad E. Branched Hydroxy Terminated Azide Polymer. Proc. of 21st Int. Conference of ICT, Germany, 1990.
- Ahad E. Branched GAP Properties Pilot plant and Application. U.S.A., ADPD Annual Symposium, USA, 1993.
- 曹一林. 高分子量多官能度 GAP 合成研究[待发表].
- 曹一林. 高分子量多官能度 GAP 合成的实验室放大[待发表].

PREPARATION OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLY-HYDROXY-TERMINATED GLYCIDYL AZIDE POLYMER

Cao Yilin · Zhang Jiuxuan

(Red-Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003)

ABSTRACT High molecular weight poly-hydroxy-terminated glycidyl azide polymer (HGAP) is a new type of energetic polyether binder for the development of high performance solid propellants. The preparation of HGAP from degradation of polyepichlorohydrin (PECH) and azidation is described and the said polymer with \bar{M}_n 1500 ~ 20000, f_n 3 ~ 6, and molecular weight distribution about 2, was prepared by tailoring different factors.

KEYWORDS azidation, azide polyether, branch reaction, degradation, poly-hydroxy-terminated GAP.



作者简介 曹一林(Cao Yilin), 高级工程师, 1963年生, 于湖南省益阳市, 1983年毕业于武汉大学化学系, 1989年获硕士学位, 现从事火箭推进剂含能材料合成和性能的研究工作, 在本领域撰写论文十余篇, 获科技成果奖两项。