

文章编号: 1006-9941(2008)03-0301-04

端羟基聚丁二烯与 ϵ -己内酯新型嵌段共聚物的合成与表征

柴春鹏, 罗运军, 郭素芳, 李国平, 陈鹤

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 端羟基聚丁二烯液体聚合物 (HTPB) 是广泛应用于固体火箭推进剂的粘合剂。以 HTPB 为引发剂, 在辛酸亚锡催化下, 通过 ϵ -己内酯 (ϵ -CL) 开环聚合, 对 HTPB 进行改性, 得到聚己内酯-端羟基聚丁二烯-聚己内酯 (HTBCP) 三嵌段共聚物, 提高了 HTPB 与固体火箭推进剂其它组分的相容性。采用凝胶渗透色谱 (GPC)、傅立叶红外光谱 (FTIR)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$)、热失重分析 (TG)、差示扫描量热分析 (DSC) 等表征了共聚物的结构和热性能。结果表明: 通过调整 HTPB 与 ϵ -CL 的比例可以控制聚合物的分子量; 所有共聚物均有较好的热稳定性, 5% 的热失重温度高于 270 $^{\circ}\text{C}$, 且随聚己内酯 (PCL) 链段含量的增加, 共聚物的热稳定性提高。

关键词: 高分子材料; 端羟基聚丁二烯 (HTPB); 己内酯; 开环聚合; 嵌段共聚

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引言

端羟基聚丁二烯液体聚合物 (HTPB) 是一种具有活性端基的“遥爪”型高分子化合物, 应用极为广泛, 尤其是用于固体火箭推进剂的粘合剂^[1]。HTPB 复合固体推进剂具有粘度低、工艺与力学性能好、可容纳比较高的固体含量以及燃速调节范围宽等优点, 是目前研究和应用最为广泛的推进剂粘合剂体系。但由于 HTPB 是非极性、强度较低^[2], 作为复合推进剂的粘合剂时, 主要存在如下问题: HTPB 与含能增塑剂的相容性较差, 在固体组分已经加到极限的情况下, 进一步发展受到限制; 而且传统 HTPB 热固性推进剂存在加工不良品和超期服役推进剂难以回收利用、生产效率低下、批间重复性差等问题。为了克服这些问题, 有效的方法之一是对 HTPB 进行结构上的改性^[3]。

聚 ϵ -己内酯 (PCL) 是聚烷基羧酸酯的重要成员, 由于 PCL 重复结构单元上有五个非极性的亚甲基—CH—和一个极性的酯基—COO—, 这样的结构使得 PCL 具有很好的柔性和加工性, 其力学性能与聚烯烃相似, 而且可以用作环境友好的材料^[4], 因此, 常通过共聚将 PCL 引入其它聚合物中, 设计新型结构, 实现其结构功能化, 从而方便地对材料进行改性, 达到调控相容性的目的。

本实验研究在辛酸亚锡催化下, 以 HTPB 为大分子引发剂, 通过 ϵ -己内酯 (ϵ -CL) 开环聚合得到聚己内酯-端羟基聚丁二烯-聚己内酯 (HTBCP) 三嵌段共聚

物, 目的在于对 HTPB 进行改性, 提高相容性, 使氧化剂和其他添加剂更好与之相融^[5]。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

红外光谱采用 Thermo Nicolet 公司的 8700 系列傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片, 扫描次数 64 次, 分辨率 4 cm^{-1} 。 $^1\text{H NMR}$ 用 Bruker ARX 400 核磁共振仪 (400 MHz) 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下测得, 溶剂 CDCl_3 , 内标 TMS。分子量和分子量分布用凝胶渗透色谱 (GPC), Waters 515, 分离柱 Waters μ -Styragel (103, 104 and 105 \AA), 淋洗剂 THF, 流速 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度 35 $^{\circ}\text{C}$, 标样聚苯乙烯。热失重 (TG) 用 TA Instruments SDT 2960 测试, 扫描范围 30 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气流速 100 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。差示扫描量热 (DSC) 由 TA Instruments Q100 测试, 扫描范围 -100 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$; 升温速率 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 氮气流速 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

端羟基聚丁二烯 (HTPB), 羟值 0.515 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 黎明化工研究院提供, HTPB 中 1,2 加成结构单元的摩尔分数为 25%, 1,4 加成结构单元的摩尔分数为 75%, 分子量为 $M_n = 2840$, HTPB 首先用无水甲苯共沸干燥 10 h 除去体系中的水分, 然后把甲苯蒸出, 实验前在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中放置 1 h; ϵ -己内酯 (ϵ -CL) Alfa Aesar 公司生产, 室温下经 CaH_2 干燥 48 h 减压蒸馏后使用; 甲苯经 CaH_2 回流 24 h 后蒸馏备用, 辛酸亚锡 [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$] 和其它试剂均为市购分析纯或化学纯, 未经处理。

2.2 HTBCP 共聚物的合成

在圆底三口烧瓶中, 加入设定量的端羟基聚丁二烯

收稿日期: 2007-11-13; 修回日期: 2008-01-04

作者简介: 柴春鹏 (1972 -), 女, 讲师, 主要从事含能材料及固体推进剂性能的研究。e-mail: chaicp@bit.edu.cn

HTPB 和 ϵ -己内酯,适量的辛酸亚锡为催化剂,甲苯作溶剂,在 N_2 保护下升温至溶剂回流(约 $110\text{ }^\circ\text{C}$),反应 12 h 后,冷却至室温,旋转蒸发除去大量的溶剂甲苯,剩余物用四氢呋喃溶解,将其滴入大量甲醇中沉淀,过滤,用甲醇洗涤、干燥后得共聚物粗产品;将粗产品再溶解在四氢呋喃中,然后滴入大量甲醇中沉淀,除去未反应的原料,过滤收集固体,重复上述操作两次,得到纯净的共聚物。于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 48 h 至恒重,得白色固体产物,不同分子量共聚物的收率列于表 1 中。

HTBPC 嵌段共聚物的合成反应见 Scheme 1。

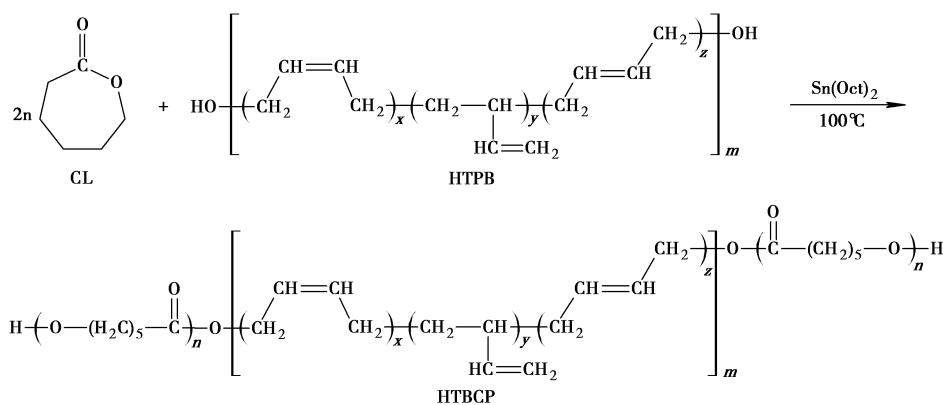
3 结果与讨论

3.1 HTBPC 共聚物的合成

辛酸亚锡是己内酯开环聚合最常用的催化剂,对其反应机理,目前较倾向于配位-插入机理^[6-7],辛酸

亚锡先与醇发生质子交换,形成锡-烷氧化合物, ϵ -己内酯在 Sn—O 键之间按配位-插入机理进行链增长反应,因此反应体系中存在多种锡-烷氧化合物(包括线型和环状),它们都能作为链增长反应的活性中心。

通过改变原料物质的量之比(分别为 [HTPB]/[CL] = 1 : 44, 1 : 86, 1 : 132, 1 : 175),合成了四种不同分子量的三嵌段共聚物 HTBPC。得到的共聚物都可溶于普通有机溶剂中,如氯仿、四氢呋喃(THF)、1,2-二氯乙烷等。将聚合物溶于四氢呋喃中,用 GPC 测量其分子量和分子量分布,结果列于表 1。表 1 结果显示,随着 PCL 链段含量的增大,嵌段共聚物的分子量分布变宽,这是由于反应体系中存在酯交换所致,CL 投料越多,体系中酯交换反应的趋势越大,导致共聚物的分子量分布变宽。 T_d 为失重 5% 时的温度, T_g 为玻璃化转变温度, T_c 为熔融温度。



Scheme 1

表 1 不同投料比合成 HTBPC 共聚物的结果

Table 1 Polymerization results of HTBPC copolymers

copolymers	[HTPB]/[CL] (mol/mol)		yield/%	$\bar{M}_n^{1)}$	$\bar{M}_n^{2)}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_d^{3)}/^\circ\text{C}$	$T_g^{4)}/^\circ\text{C}$	$T_c^{4)}/^\circ\text{C}$
	feed ratio	found ratio							
HTBPC1	1 : 44	1 : 42.5	85.2	10700	7680	1.41	271	-78	47
HTBPC2	1 : 86	1 : 85	83.4	15000	12530	1.58	279	-76	49
HTBPC3	1 : 132	1 : 130	83.7	19000	17660	1.69	286	-73	53
HTBPC4	1 : 175	1 : 172	84.3	25000	22440	1.81	290	-70	58

Note: 1) measured by GPC; 2) measured by ^1H NMR; 3) the temperature at which 5% weight loss of the sample was reached from TG under nitrogen atmosphere; 4) evaluated by DSC during second heating cycle at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

3.2 HTBPC 的红外光谱分析

图 1 为端羟基聚丁二烯 HTPB 和嵌段共聚物 HTBPC2 在 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的红外吸收谱图。四个共聚物 FTIR 的谱图相似,故以 HTBPC2 样品为例说明。HTPB 与 HTBPC2 的 FTIR 谱图如图 1 所示。图 1 中,在 HTPB 的吸收谱上, 3010 cm^{-1} 的吸收峰为 $=\text{CH}$ 的伸缩振动; 1651 cm^{-1} 为烯键 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动; 966 cm^{-1}

(反式烯碳上质子的面外摇摆振动), 719 cm^{-1} 处(顺式烯碳上质子的面外摇摆振动)的峰分别属于反式 1,4 加成和顺式 1,4 加成的; 910 cm^{-1} 处的吸收峰属于 1,2 加成结构,为 $=\text{CH}_2$ 质子的面外摇摆运动,但该处的吸收峰较弱;说明实验所使用的 HTPB 这三种结构均存在;主要是 1,4 加成的结构,1,2 加成结构比较少。在图 1 中,嵌段共聚物 HTBPC2 的吸收峰与原料 HTPB 相比,

HTBCP2 在 1726、1378、1252、1191 cm^{-1} 出现吸收峰, 其中 1191 cm^{-1} 是酯基的 C—O 的特征吸收峰, 1252 cm^{-1} 和 1378 cm^{-1} 是聚己内酯的一对特征吸收双峰, 1726 cm^{-1} 是酯羰基 C=O 的特征吸收峰, 同时在 961、911、730 cm^{-1} 处有 HTPB 的反式 1,4 加成和顺式 1,4 加成, 以及 1,2 加成的 =CH 弯曲振动特征吸收峰, 由此可以确定己内酯开环聚合已接在 HTPB 上。

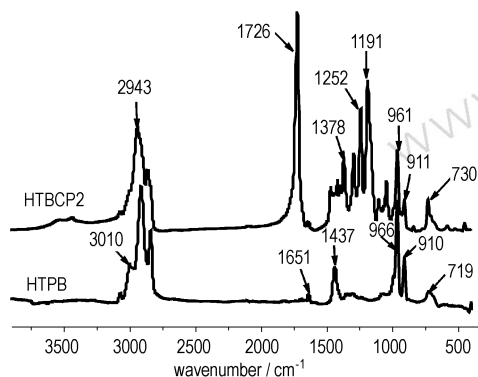


图1 端羟基丁二烯 HTPB 和共聚物 HTBCP2 的红外谱图
Fig. 1 IR spectra of HTPB and HTBCP2

3.3 HTBCP 的核磁谱图分析

共聚物的核磁共振氢谱(氯仿- d)都具有类似的化学位移, 图2 是以 HTBCP3 为例的 ^1H NMR 谱图, 图中化学位移为 4.04 ~ 4.07 [OCO(CH₂)₄CH₂, 4H], 2.28 ~ 2.32 [OCOCH₂(CH₂)₄, 4H], 1.60 ~ 1.68 [OCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, 8H], 1.35 ~ 1.41 [OCOCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, 4H], 5.26 ~ 5.50 [H₂CCHdCHCH₂在 HTPB 中 1,4 加成结构, 1.1H], 2.04 ~ 2.12 [CH₂CHdCHCH₂在 HTPB 中 1,4 加成结构, 2.1H], 4.85 ~ 5.04 [CH₂CHCHdCH₂在 HTPB 中 1,2 加成结构, 0.2H], 1.83 ~ 2.16 [(CH₂dCH)CHCH₂在 HTPB 中 1,2 加成结构, 0.1H], 1.19 ~ 1.34 [(CH₂dCH)CHCH₂在 HTPB 中 1,2 加成结构, 0.2H]。根据图中各峰的归属可进一步确认 PCL 已经接在 HTPB 上。另外, 根据共聚物中 CL 单元和 HTPB 单元中相关氢的积分面积之比可计算聚合物的分子量, 从表1 中可以看出, 由 ^1H NMR 所计算的不同投料比所得的共聚物的实际组成与反应的投料比基本一致, 且分子量也与所设计的分子量基本一致, 说明反应是一种可控反应, 因此可以通过改变反应物的投料比来调节生成共聚物的组成, 与 GPC 所测分子量(与标样和测定条件有关的相对值)相比, 由 ^1H NMR 所计算的分子量更接近聚合物的真实值。

3.4 HTBCP 的热分析

图3 为不同分子量的 HTBCP 嵌段共聚物在氮气气氛下的热失重曲线。从图3 中可见, 在氮气气氛下, 随着分子量的增大, 嵌段共聚物的热稳定性有所提高, 失重 5% 时的温度随分子量的增大而增加, 分别为 271、279、286、290 $^{\circ}\text{C}$, 表明聚己内酯(PCL)链段含量的增加, 能提高 HTBCP 嵌段共聚物的热稳定性。

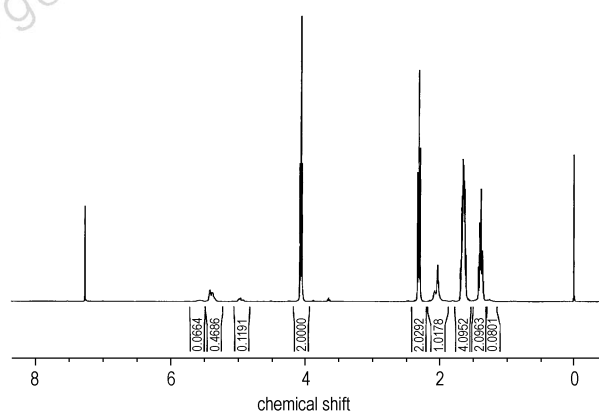


图2 共聚物 HTBCP3 的 ^1H NMR

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of HTBCP3

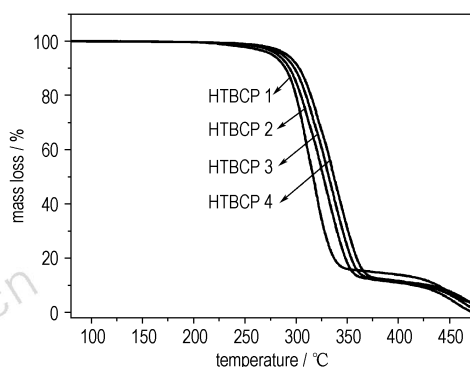


图3 HTBCP 在氮气氛下升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的热失重曲线

Fig. 3 TG curves of HTBCP under nitrogen atmosphere at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

对于嵌段共聚物来说, 两种单体的均聚物都有各自的玻璃化转变温度和熔融温度; 而嵌段共聚物的特征温度则根据两个部分的相容性和相分离程度的不同而不同, 当两部分相容性不好, 发生相分离时就观测到两个玻璃化转变温度和熔融温度; 随着相容性的增强, 这两个特征温度逐渐靠近, 最后表现为一个玻璃化转变温度和一个熔融峰, 这时组成嵌段共聚物的两个部分完全相容。

HTPB 的玻璃化转变温度在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右^[8], 而 PCL 的玻璃化转变温度在 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右^[9], 本实验合成的 HTPB 和聚己内酯的四种不同分子量嵌段共聚物在氮气氛中二次升温的 DSC 曲线如图4 所示, 所有共聚

物都只有一个玻璃化转变温度和熔融温度,表明嵌段共聚物中两组分完全相容。随着己内酯单元的增加,共聚物的玻璃化转变温度升高,同时熔融温度也略升高(具体数值见表1),进一步证明己内酯(ϵ -CL)单元含量的增加,能提高 HTBCP 嵌段共聚物的热稳定性。

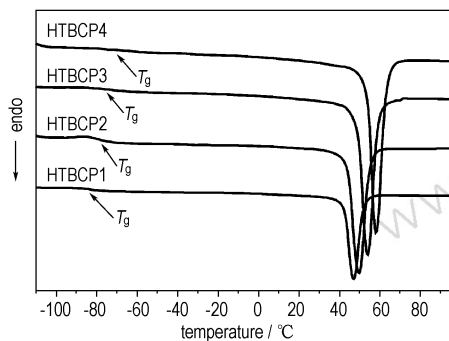


图 4 HTBCP 二次升温时的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of HTBCP on second-heating

4 结 论

以 HTPB 为大分子引发剂,在无水无氧的反应环境和辛酸亚锡的催化作用下,通过 ϵ -己内酯的开环聚合,合成了不同分子量的 HTBCP 三嵌段共聚物。红外光谱分析表明,HTBCP 三嵌段共聚物中含有酯基,双键等特征官能团,核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)进一步证明了嵌段共聚物的化学结构。热失重分析显示所有共聚物有较好的稳定性,5% 的热失重温度高于 270 $^{\circ}\text{C}$,随着己内酯(ϵ -CL)单元含量的增加,共聚物的热稳定性提高。共聚物都具有良好的溶解性能,溶于常用的有机溶剂。在 DSC 曲线上都只有一个玻璃化转变和一个熔融温度,说明共聚物中两组分有很好的相溶性。

参考文献:

- [1] 侯林法. 复合固体推进剂[M]. 北京: 宇航出版社,1994.
- [2] 俞国星,范晓东,张翔宇,等. 高能固体推进剂用粘合剂体系的研究进展[J]. 中国胶粘剂,2006,15(8): 37-50.
YU Guo-xing, FAN Xiao-dong, ZHANG Xiang-yu, et al. Research progress of binders used in solid propellant[J]. *China Adhesives*, 2006,15(8): 37-50.
- [3] 徐复铭,王泽山. 重视创新,实现火炸药的跨越式发展[J]. 火炸药学报,2001(2): 1-5.
XU Fu-ming, WANG Ze-shan. Stressing innovation for overleaping development of explosives and propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2001(2): 1-5.
- [4] Pit C G, Chasalow F I, Hibionada Y M. Aliphatic polyesters. 1. The degradation of poly(ϵ -caprolactone) in vivo[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,1981,26: 3779-3787.
- [5] Vasudevan V, Sundararajan G. Synthesis of GAP-PB-GAP triblock copolymer and application as modifier in AP/HTPB composite propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1999(24): 295-300.
- [6] Kowalski A, Duda A, Penczek S. Mechanism of cyclic ester polymerization initiated with Tin(II) octoate. 2. Macromolecules fitted with Tin(II) alkoxide species observed directly in MALDI-TOF spectra[J]. *Macromolecules*,2000,33: 689-695.
- [7] Kricheldorf H R, Kreiser-Saunders I, Stricker A. Polylactones 48. SnOct₂-initiated polymerizations of lactide: A mechanistic study[J]. *Macromolecules*,2000,33: 702-709.
- [8] 曹琪,刘朋生. 季戊四醇型 HTPB-PU 弹性体的研究[J]. 功能高分子学报,2004,17(2): 256-260.
CAO Qi, LIU Peng-sheng. Studies of HTPB-PU elastomers with extender pentaerythrite[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2004,17(2): 256-260.
- [9] 王建明,陈伟,祝桂香. 开环聚合制备聚己内酯[J]. 石化技术与应用,2006,24(6): 492-497.
WANG Jian-ming, CHEN Wei, ZHU Gui-xiang. Preparation of caprolactone with ring-opening polymerization[J]. *Petrochemical Technology & Application*,2006, 24(6): 492-497.

Synthesis and Characterization of Novel

Poly(ϵ -CL)-block-HTPB-block-poly(ϵ -CL) Triblock Copolymer

CHAI Chun-peng, LUO Yun-jun, GUO Su-fang, LI Guo-ping, CHEN He

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

Abstract: A novel triblock copolymer poly(ϵ -caprolactone)-b-polybutadiene-b-poly(ϵ -caprolactone) (HTBCP) initiated by hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) and catalyzed by stannous octanoate [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$] was synthesized via the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone(ϵ -CL). The copolymers with different molecular weight were prepared by changing the feed ratio of HTPB to ϵ -CL. The block copolymers were characterized by GPC, FTIR, $^1\text{H NMR}$, TG and DSC. The results show that the molecular weight of copolymers can be controlled by adjusting the feed ratio of [HTPB] to [ϵ -CL]. TG and DSC indicate that all of the block copolymers exhibit good thermal stability. Their weight loss is less than 5% at 270 $^{\circ}\text{C}$ under nitrogen atmosphere. With amount of PCL units increasing, thermal stability of copolymers increases. The copolymers have only one glass transition and melting temperature, which reflect that two kinds of monomers are compatible in copolymer.

Key words: polymer materials; hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB); caprolactone; ring-opening polymerization; block copolymer