

文章编号: 1006-9941(2016)11-1108-06

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: 以纯度 $\geq 99.5\%$ 的缩水甘油硝酸酯(GN)为原料,采用阳离子聚合,合成了两种分子量3000左右的聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)粘合剂。采用红外(IR)、核磁(NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)表征了它们的结构。测试了PGN的主要性能。研究了PGN与常用异氰酸酯[多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)、改性六亚甲基多异氰酸酯(N-100)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)]的固化反应。结果表明,在催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL)或三苯基铋(TPB)作用下,PGN可与PAPI、N-100、TDI、HMDI等快速反应固化。固化试样经60℃贮存60天,邵A硬度无明显下降。

关键词: 聚合物,含能粘合剂;阳离子聚合;聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN);异氰酸酯;邵A硬度

中图分类号: Tj55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.014

1 引言

近年来含能粘合剂的研究活跃且进展迅速,主要品种包括叠氮类的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、聚3,3-双(叠氮甲基)氧丁环(PBAMO),硝酸酯类的聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)、聚3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(PNIMMO)等,这些新型含能粘合剂普遍具有高能、钝感等特性,满足现代武器的发展要求。其中硝酸酯类粘合剂具有与硝酸酯增塑剂相容性好、氧含量高优点,可提高火炸药的使用安全性^[1]。

硝酸酯粘合剂中,PGN理论密度 $1.46\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆热 $2661\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,均高于PNIMMO(密度和爆热分别为 $1.26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $818\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[2]。在美国水面武器中心印第安娜总部(NSWC-IH)一为期三年的研究中,以提高推进剂能量并降低感度为目标,考察了各种含能粘合剂和新型含能组分,PGN以其高氧平衡和高能量密度被认为是最适于新型武器应用的硝酸酯类粘合剂^[3]。

PGN通过阳离子开环聚合制备,受聚合理论和聚合技术的影响,早期合成的PGN分子量低、官能度低、产物分离困难、制得的聚氨酯推进剂力学性能差^[4]。20世纪90年代以来,易于工业化的硝化新工

艺、新技术降低了PGN单体合成的成本,同时阳离子聚合理论的发展也推动了PGN聚合的深入研究,理想官能度和较高分子量的PGN得以合成和应用,英国防卫所(DERA)、英国ICI炸药公司和美国聚硫公司(ATK)等,分别或合作在单体的合成、聚合工艺的改进及连续化生产方面推出了不少研究成果^[5-10]。

随着应用工作的深入,研究人员发现常规固化的PGN稳定性较差,存在脱固化(de-cure)问题,即PGN与常用异氰酸酯固化形成的聚氨酯,贮存一段时间后降解成为流动的液体^[11]。不过目前对PGN的固化降解本质尚无定论,研究人员仍在不断探索研究中。Sanderson等^[12]合成了多官能度PGN,并以芳基异氰酸酯PAPI反应固化,试样在145°F(62.8℃)贮存24天,邵A硬度无明显下降;但以脂肪族异氰酸酯N-100/HMDI固化时,同样贮存条件下邵A硬度大幅下降。Desai^[13]采用包括缩水甘油(GA)、3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NIMMO)等在内的多种环醚对PGN进行封端改性,凝胶渗透色谱(SEC)和核磁分析显示,各种环醚的封端效率很低,改性效果有限。Kim等^[14-15]则采用新型结构单体,通过增加侧链的C原子数合成了新型结构的粘合剂。

在国内,中物院的马卿等^[16]分别以甘油和环氧氯丙烷为起始原料合成了单体,并以此开展了聚合探索,合成了数均分子量950~1200的PGN,不过未见固化试验报道;黎明化工研究设计院有限责任公司较为系统地开展了PGN单体及聚合物的合成工艺研究,合

收稿日期: 2016-04-27; 修回日期: 2016-07-13

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。e-mail: wangw1557@126.com

成的 PGN 分别经兵器 204 所^[17]、航天 806 所^[18]、北理工^[19]等单位初步应用,取得了一些实用结果。但总体来说,国内有关 PGN 的合成及应用报道还非常有限。本文以高纯度缩水甘油硝酸酯(GN)为原料,通过聚合工艺控制,制备了两种较高分子量的 PGN;研究了 PGN 与常用异氰酸酯反应固化的条件,制成的 PGN 聚氨酯弹性体,固化稳定性优良,可为 PGN 的深入应用提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

缩水甘油硝酸酯(GN),含量 $\geq 99.5\%$,自制; $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$,自制;1,4-丁二醇(BDO)、 CH_2Cl_2 、 Na_2CO_3 、甲醇,四氢呋喃(THF),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡,化学纯,北京中联化工试剂厂;N-100, NCO 5.25 mmol/g,黎明化工研究设计院有限责任公司;甲苯二异氰酸酯(TDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)、三羟甲基丙烷(TMP),进口分装;三苯基铋(TPB),上海有机所。

TA 公司 Q2000 差式扫描量热仪(DSC), 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(GPC),色谱柱 TSK gel G4000+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;德国 Bruker 公司 VERTEX70 红外光谱仪,试样溶解于 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);上海良平仪器仪表公司 PZ-D5 液体比重天平, $25 \text{ }^\circ\text{C}$;上海六菱仪器厂 LX-A 型橡胶硬度计,按 GB/T2941-91 方法测试样品邵 A 硬度;羟值,按 GJB 1327A-2003 4.6.1 方法配制酰化剂,酰化温度 $(60 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$,酰化反应 1 h,进行电位滴定;美国 Dupont 2960 热重-差热联用仪(TG-DTA), N_2 流速 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,样品量 $3 \sim 5 \text{ mg}$;热安定性,按 GJB77B-2005 方法 503.2 “安定性 阿贝尔法”进行测试。

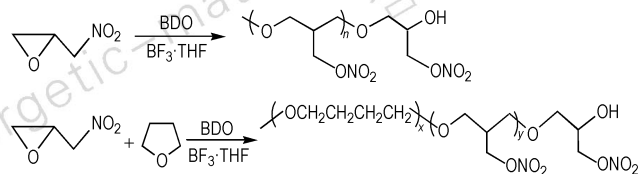
2.2 实验过程

2.2.1 PGN 的合成

合成原理见 Scheme 1。

干燥的四口瓶中加入计量的 BDO、 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$,搅

拌反应一段时间,降温至 $10 \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$,滴加单体(GN/GN-THF)的 CH_2Cl_2 溶液,控制加料速度和冷浴温度,使体系温度不超过 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。单体加料结束后,继续搅拌反应 2 h。然后以碱液中和,水洗有机相至中性,有机相经萃取剂萃取 3~5 次,真空脱溶剂及水分,得淡黄色粘稠液体。

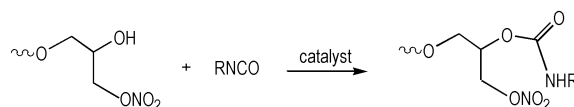


Scheme 1 Synthesis of PGN

结构分析: IR(cm^{-1}): 3444(—OH); 2875(— CH_2); 1632, 1279, 992, 859(— ONO_2); 1120(—COC—); $^1\text{H NMR}(\delta)$: 1.60(— $\text{CC}\overset{\cdot}{\text{H}}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{—}$); 3.50~3.81(— OCH_2); 3.91(—CH); 4.08(—CHOH); 4.61~4.76(— CH_2ONO_2); $^{13}\text{C NMR}(\delta)$: 26.0~26.4(— $\text{C}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{—}$); 67.1(—CHOH); 68.9~71.4(— OCH_2 —); 72.5~74.5(— CH_2ONO_2); 75.2~78.5(—CH)。

2.2.2 PGN 弹性体的制备、固化及贮存

PGN 的固化反应见 Scheme 2。



Scheme 2 The curing reaction of PGN

三口瓶中加入 PGN 和 TMP,搅拌升温至 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 并真空脱水 30 min,按比例加入异氰酸酯固化剂及催化剂,搅拌反应后真空脱气。将反应物料浇注于模具中,于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中反应固化。待完全固化后脱模,试样在室温平衡 24 h 后进行硬度测试;随后将试样置于 $(60 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温老化箱贮存,定期取样测试邵 A 硬度。

3 结果与讨论

3.1 聚合条件对 PGN 主要性能的影响

以 BDO 为起始剂合成了两种理论官能度为 2 的 PGN,主要性能测试结果见表 1。

表 1 PGN 的主要性能

Table 1 The main properties of PGN

| samples | M_n | [OH] / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ | $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | $\eta / \text{Pa} \cdot \text{s}$ | $T_g / ^\circ\text{C}$ | TG-DTA | | thermal stability |
|---------|-------|--|--|-----------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| | | | | | | $T_0 / ^\circ\text{C}$ | $T_m / ^\circ\text{C}$ | |
| PGN-I | 3538 | 0.636 | 1.316 | 7.5 | -56.2 | 178 | 215 | 72 $^\circ\text{C}$, >30 min |
| PGN-II | 2901 | 0.743 | 1.459 | 42 | -30.2 | 176 | 217 | 72 $^\circ\text{C}$, >30 min |

Note: [OH] is hydroxyl value; ρ is density at 25 $^\circ\text{C}$; η is viscosity at 25 $^\circ\text{C}$; T_g is glass transition temperature; T_0 is onset exothermic temperature; T_m is the maximum exothermic peak temperature.

表 1 中 PGN-I、PGN-II 分别为共聚物和均聚物。由表 1 可看出, PGN 均聚物密度较高, 接近文献报道的理论值 ($1.46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。同时均聚物的玻璃化转变温度 T_g 和粘度 η 相对较高, 主要是因为均聚物分子结构规整, 加之侧链为强极性的硝酸酯基团, 分子间作用力强, 分子链的旋转受限; 随分子量提高, 分子链的缠结作用加强, 导致 T_g 和 η 大幅提高。图 1 是均聚物分子量与粘度和玻璃化温度的对应曲线, 可看出数均分子量从 500 提高到 2500 左右时, 相应的粘度增加近 20 倍、玻璃化温度提高 10 $^\circ\text{C}$ 以上。

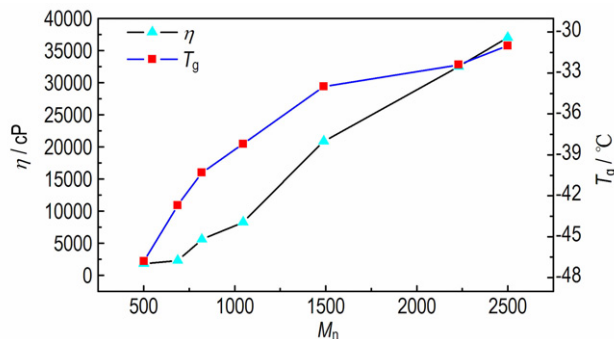


图 1 均聚 PGN 分子量对粘度、玻璃化温度的影响

Fig. 1 Effects of average molecular mass of PGN on the viscosity and glass transition temperature

共聚物由于在分子链中引入柔性的 THF 链段, 打破了聚合物分子结构的规整性, T_g 和 η 大幅下降。PGN-I 的分子量高于 PGN-II, 但其 T_g 和 η 分别较均聚物降低了约 26 $^\circ\text{C}$ 和 82%。不过受 THF 引入的影响, 共聚物的密度有所降低。

PGN 的 TG-DTA 曲线如图 2 所示。由图 2 可看出, PGN 的热分解是在一个阶段内完成的, 在 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下, PGN 失重 5% 的温度达到 195 $^\circ\text{C}$ 。PGN 的热稳定性主要取决于分子侧链上硝酸酯基 ($-\text{ONO}_2$) 的热稳定性, 150 $^\circ\text{C}$ 之前硝酸酯基分解缓慢, 样品的失重和放热均不明显, 升温至 176 $^\circ\text{C}$ 左右时, 硝酸酯基加速分解, 样品快速失重, 对应产生放热峰。在最大放热峰温时, 两样品的剩余质量百分数分别为 67.3%、

52.3%, 此时样品的失重百分数 (32.7%、47.7%) 接近 PGN 中硝酸酯基的理论质量分数 (31.7%、50.4%)。

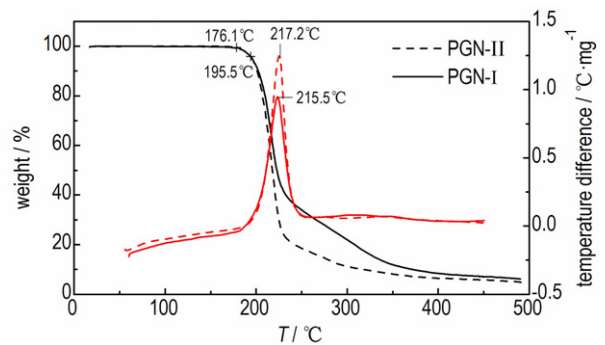


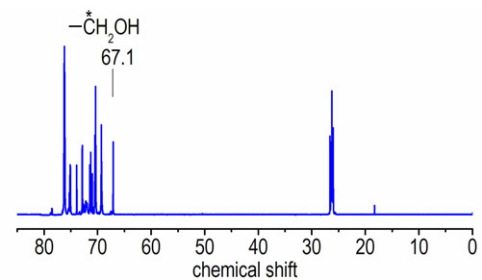
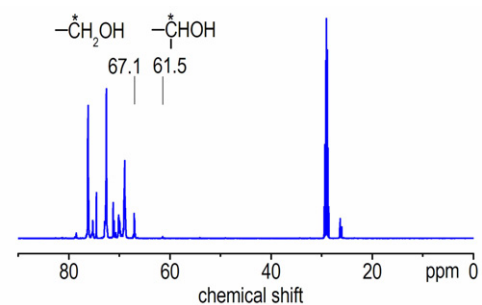
图 2 PGN 的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of PGN

3.2 固化及老化

3.2.1 催化剂对 PGN 固化的影响

PGN 的端羟基类型可通过 ^{13}C NMR 图谱推定。图 3、图 4 分别为两种 PGN 样品的 ^{13}C NMR 图谱。

图 3 PGN-I 的 ^{13}C NMR 图谱Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of PGN-I图 4 PGN-II 的 ^{13}C NMR 图谱Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum of PGN-II

由图 3 和图 4 可看出,两样品的羟基碳位移基本都是 $\delta_{67.10}$ 处的仲羟基特征碳化学位移, PGN-II 虽在 $\delta_{61.5}$ 处有伯羟基碳的化学位移,但位移峰很弱,表明 PGN 的端羟基基本上为反应活性相对较低的仲羟基。

为了考察实际的反应和固化情况,比较了不同催化条件下 PGN 与几种常用异氰酸酯的反应,结果见表 2。表 2 中催化剂用量为 0.1% ~ 0.3% (质量分数),以试样完全固化时确定固化时间。

表 2 催化剂对 PGN 固化反应的影响

Table 2 Effects of catalyst on the curing reaction of PGN

| catalyst | curing time | | | |
|----------|-------------|---------|-----------|-----------|
| | PAPI | N-100 | HMDI | TDI |
| no | 4 ~ 5 d | >10 d | uncured | 8 ~ 9 d |
| DBTDL | 1 ~ 4 h | 1 ~ 4 h | 12 ~ 15 h | 4 ~ 6 h |
| TPB | 3 ~ 5 h | 5 ~ 8 h | 18 ~ 24 h | 18 ~ 24 h |

由表 2 可看出,催化剂对 PGN 的固化反应影响较大。无催化剂时,仅 PAPI、TDI 可与 PGN 在较短时间内完成固化,观察所得的聚氨酯弹性体表面平整,触试弹性良好; N-100 反应固化情况稍差,在有限时间内不能充分固化,触试弹性较差;以 HMDI 为固化剂的试样,在 2 周的观察期内试样未完全固化,仅为凝胶状。使用催化剂 DBTDL 或 TPB,显著提高了 PGN 与几种异氰酸酯反应固化的速度,所有试样均在可 24 h 内完成固化,得到触试弹性良好的弹性体。

研究中也发现,以 DBTDL 为催化剂时,由于 DBTDL 较高的催化活性,PGN 与 PAPI、N-100、TDI 反应时凝胶偏快,工作时间偏短,不利于浇注。因此在具体应用时,可根据所选用异氰酸酯品种、工艺操作需要等调整催化剂的使用。

3.2.2 固化反应条件对 PGN 弹性体硬度的影响

以合成的 PGN 制备聚氨酯弹性体,考察了主要反应条件对弹性体性能的影响。固化参数 R (NCO/OH) 和配方设计参数 ρ_T (三官能度羟基/总羟基) 对弹性体邵 A 硬度的影响结果如图 5 所示。

由图 5 可看出,在试验选定的参数范围内,随 R 、 ρ_T 的提高,PGN 弹性体硬度升高。因为随 R 值增大,大分子链间的交联点增多,网络结构更加完善;同时,异氰酸酯所提供的极性基团增多也使分子间作用力增强,赋予弹性体更多的刚性;TMP 中含有三个羟甲基,在 PGN 与异氰酸酯的反应中,可同时起到扩链剂和交联剂作用。随着 TMP 用量提高(ρ_T 增大),大分子扩链使聚合物分子量提高的同时,也在体系中引入了更

多的化学交联点,使得交联网络结构更加完整,PGN 弹性体硬度明显提高。

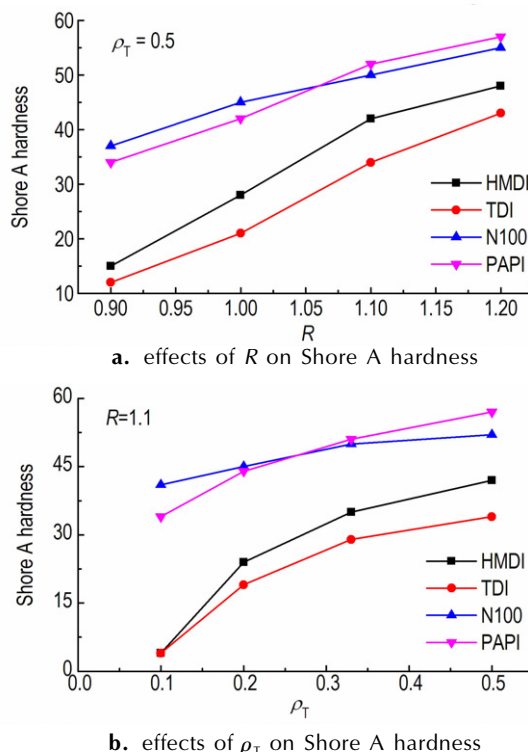


图 5 R 和 ρ_T 对 PGN 弹性体硬度的影响

Fig. 5 Effects of R and ρ_T on the hardness of PGN-based elastomers

由图 5 也可看出,其它条件相同时,以 PAPI、N-100 固化的弹性体,硬度相对较高,以 TDI 和 HMDI 固化的弹性体硬度相对较低。这应该与所用异氰酸酯的官能度有关,TDI、HMDI 为二官能度异氰酸酯,同样条件下交联密度相对较低,特别是当 $\rho_T \leq 0.2$ 时,固化后的弹性体偏软; PAPI、N-100 官能度较高,同样固化条件下交联密度高,赋予材料更多的刚性,使弹性体硬度可在较高水平调整。不过在以 PAPI、N-100 为固化剂时,随 ρ_T 值增大,弹性体交联密度进一步增加,弹性体变硬,形状恢复性能减弱,导致脆性增加。综合考虑,选择合适的固化条件为: $R = 1.1 \sim 1.2$ 、 $\rho_T = 0.3 \sim 0.5$ 。

研究中也发现,尽管 PAPI 的官能度低于 N-100,但其他条件一致的情况下,以 PAPI 反应固化制得的弹性体硬度却与使用 N-100 固化的弹性体硬度相当甚至更高,这应该是 PAPI 中刚性苯环结构与较高的交联密度共同作用的结果。

3.2.3 PGN 的固化稳定性

为了考察 PGN 的固化稳定性,将固化制得的 PGN 弹性体在 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下贮存,各试样硬度随

时间的变化结果见表3。表3中PGN的固化条件为: 0.1% DBTDL为催化剂, $R=1.1$, $\rho_T=0.5$ 。

试验中发现各试样存在不同程度的后固化情况, 在固化的初始阶段试样硬度变化较大, 所以以试样固化一周后的硬度作为初始硬度, 并开始计时。由表3结果可看出, 在所选定的固化条件下, 贮存60天内, 所有试样的硬度基本无下降, 表明所研制PGN无论与芳基异氰酸酯还是脂肪族异氰酸酯反应固化, 均表现出了良好的稳定性。继续延长贮存时间至90天时, 所有试样外观结构完整, 未发现粘结、鼓泡等明显降解问题; 当固化剂选用N-100时, 以PGN均聚物固化的试样, 弹性体硬度稍有下降; 以PGN共聚物固化的试样, 硬度无明显下降。表明共聚更利于PGN固化稳定性的提高。

表3 PGN弹性体硬度随时间的变化(60 °C)

Table 3 Change in Shore A hardness of PGN-based elastomers with time(60 °C)

| samples | curatives | Shore A hardness | | | | | | |
|---------|-----------|------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 15 d | 30 d | 45 d | 60 d | 75 d | 90 d |
| PGN-I | PAPI | 62 | 62 | 68 | 64 | 67 | 67 | 69 |
| | N-100 | 53 | 53 | 54 | 55 | 54 | 55 | 55 |
| | TDI | 40 | 39 | 43 | 45 | 49 | 49 | 53 |
| | HMDI | 41 | 39 | 36 | 37 | 39 | 38 | 38 |
| PGN-II | TDI | 55 | 60 | 52 | 65 | 58 | 57 | 59 |
| | N-100 | 56 | 58 | 63 | 60 | 63 | 57 | 58 |

4 结论

(1) 以含量 $\geq 99.5\%$ 的GN为原料, 合成了两种理论官能度为2、数均分子量3000左右的PGN。PGN均聚物密度达到 $1.459 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 接近文献报道的理论值($1.46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$); PGN共聚物的密度低于均聚物, 但玻璃化温度和粘度分别较均聚物降低约26 °C和82%。

(2) PGN的热稳定性取决于侧链硝酸酯基的稳定性, 在 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率下, 失重5%的温度达到195 °C。

(3) 无催化剂时, PGN仅可与TDI、PAPI反应并在较短时间内固化; 以0.1%~0.3%的DBTDL或TPB为催化剂时, PGN可与TDI、PAPI、N-100、HMDI等快速反应固化。

(4) 提高固化参数R和配方设计参数 ρ_T , PGN弹性体的刚性大、硬度提高, R为1.1~1.2, ρ_T 为0.3~

0.5时PGN弹性体性能较好。

(5) 以TDI、PAPI、N-100、HMDI等固化的PGN弹性体经60 °C贮存试验60天, 邵A硬度无明显下降; 贮存90天, 所有固化试样无明显降解情况。相对于均聚物, PGN共聚物更利于PGN固化稳定性的提高。

参考文献:

- [1] 罗运军, 葛震. 含能粘合剂合成研究新进展[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 1-5.
LUO Yun-jun, GE Zhen. New research progress in the synthesis of energetic binder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 1-5.
- [2] Arthur Provatas. Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations-A Review of Recent Advances, DSTO-TR-0966 [R], 2000.
- [3] Leeming W B H, Marshall E J, Bull H, et al. An investigation into polyglyn cure stability[C]//27th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 1996.
- [4] 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.
- [5] Miller R D. Process of producing improved poly(glycidyl nitrate): EP 0471489A2[P]. 1991.
- [6] Thomas K H, Harold E J. Continuous process and system for production of glycidyl nitrate from glycerin, nitrate acid and caustic and conversion of glycidyl nitrate to Poly(glycidyl nitrate): US 0138481A1[P]. 2004.
- [7] Desai H J, Cunliffe A V, Lewis T. Synthesis of narrow molecular weight α , ω -hydroxy telechelic poly(glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion[J]. *Polymer*, 1996, 37(15): 3.
- [8] Willer R L, Stern A G, Day R S. Isotactic poly(glycidyl nitrate) and synthesis thereof: US 5264596[P]. 1993.
- [9] Cannizzo Louis F, Highsmith T K. A low cost synthesis of polyglycidyl nitrate[C]//The Proceedings 31st ICT, Karlsruhe, Germany: DWS Werbeagentur und Verlag GmbH, 2000.
- [10] Bagg G, Stewart M J, Leeming W B H, et al. Manufacture of energetic binders using N_2O_5 [C]//The 21st Int Ann Conf of ICT. Karlsruhe: ICT. 1991.
- [11] 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: 89.1-89.12.
- [12] Sanderson A J, Martins L J. Method for making stable cured polyglycidyl nitrate: US 20050133128A1[P], 2005.
- [13] Desai H. Studies of the cationic polymerization of vinyllic and energetic cyclic ether monomers[D]. The University of Aston in Birmingham, 1995.
- [14] JinSeuk Kim, Jin Rai Cho, Keun Deuk Lee, et al. Glycidyl di-nitropropyl carbonate and poly(glycidyl di-nitropropyl carbonate): US6706849[P]. 2004
- [15] Jin Seuk Kim, Jin Rai Cho, Keun Deuk Lee, et al. 2-Nitrateoethyl

- oxirane poly (2-nitroethyl oxirane) and preparation method thereof; US7288681B2 [P]. 2007.
- [16] 马卿, 李金山, 李洪珍. 含能粘结剂聚缩水甘油硝酸酯的合成与表征[J]. 合成化学, 2008, 16(6): 628-631.
MA Qing, LIN Jin-shan, LI Hong-zhen. Synthesis and characterization of energetic binder poly (glycidyl nitrate) [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2008, 16(6): 628-631.
- [17] 刘萌, 李笑江, 王晗, 等. PGN 与固体推进剂主要组分的相容性初探[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 212-214.
LIU Meng, LI Xiao-jiang, WANG Han, et al. Compatibility and interaction of PGN with some propellant component [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(3): 212-214.
- [18] 尚冬琴, 黄宏勇. PGN/AND 推进剂的燃烧性能[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 372-376.
SHANG Dong-qin, HUANG Hong-yong. Combustion properties of PGN/AND propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2010, 18(4): 372-376.
- [19] ZHANG Zai-juan, WANG Gang, LUO Nan, et al. Thermal decomposition of energetic thermoplastic elastomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 13: 40965.

Synthesis and Curing of Poly (glycidyl nitrate) (PGN)

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

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

Abstract: Two kinds of poly (glycidyl nitrate) (PGN) binders with molecular weight of about 3000 were synthesized via cationic polymerization using glycidyl nitrate (GN) with purity of more than 99.5% as raw material. Their structures were characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and gel permeation chromatograph (GPC). The main properties of PGN were tested. The curing reaction of PGN with common isocyanates, polyaryl polymethylene isocyanate (PAPI), modified hexamethylene polyisocyanate (N-100), toluene diisocyanate (TDI), dicyclohexyl methane diisocyanate (HMDI) was studied. Results show that the curing reaction of PGN can performed rapidly with PAPI, N-100, TDI and HMDI etc. under the action of catalysts dibutyltin dilaurate (DBTDL) or triphenyl bismuth (TPB), and the cured samples have no obvious decrease in Shore A hardness after storing at 60 °C for 60 days.

Key words: polymer; energetic binder; cationic polymerization; poly (glycidyl nitrate) (PGN); isocyanate; Shore A hardness

CLC number: Tj55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.014



更正

1. 《含能材料》2016年第8期《含能材料中间体3,7,10-三氧代-2,4,6,8,9,11-六苄基-2,4,6,8,9,11-六氮杂[3,3,3]螺桨烷(HBPTO)的合成、表征及工艺改进》一文中的 $K_3Fe(CN)_3$ 应为 $K_3Fe(CN)_6$ 。
2. 《含能材料》2016年第8期《联氮杂芳环含能化合物研究进展》一文表2中 PbN_3 应为 $Pb(N_3)_2$ 。

特此更正。

《含能材料》编辑部