

文章编号:1006-9941(2018)09-0749-04

端羟基 PAGE-PTMEG-PAGE 嵌段共聚醚的合成及表征

莫洪昌,王晓川,徐明辉,卢先明,李笑江,汪 伟

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG)为引发剂,三氟化硼·乙醚络合物为催化剂,烯丙基缩水甘油醚(AGE)为单体通过阳离子开环聚合反应,制备了端羟基聚烯丙基缩水甘油醚-聚四氢呋喃-聚烯丙基缩水甘油醚(PAGE-PTMEG-PAGE)三嵌段共聚醚。并通过红外光谱、核磁共振氢谱、碳谱、凝胶渗透色谱和差示扫描量热法(DSC)对共聚醚的结构及性能进行了表征。结果表明,合成的共聚醚中 PAGE/PTMEG 链段比与投料比基本吻合,共聚醚的相对分子质量可控、分布较窄。共聚醚的玻璃化转变温度为 $-80.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,粘度为 $1.94\text{ Pa}\cdot\text{s}$,与四甲基对苯二腈氧化物(TTNO)固化之后所得的弹性体胶片室温下的拉伸强度为 1.2 MPa ,断裂伸长率为 83% 。

关键词: 聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG);阳离子开环聚合;嵌段共聚醚;烯丙基缩水甘油醚

中图分类号: Tj55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018060

1 引言

端羟基聚丁二烯(HTPB)是一种具有活性端羟基的“遥爪”型高分子化合物,具有良好的理化性能、玻璃化转变温度低,粘度低,工艺与力学性能好,可容纳比较高的固体含量等优点,是目前固体推进剂研究和应用最为广泛的粘合剂^[1-2]。HTPB 粘合剂使用异氰酸酯固化剂固化时形成的聚氨酯弹性体具有优异的力学性能,但是异氰酸酯固化剂固化时存在固化条件苛刻、对水敏感、固化温度高等问题^[3-4]。

为了解决上述问题,研究人员开发了以腈氧化物为固化剂的聚异噁唑啉交联固化体系,即利用 HTPB 分子结构中的双键基团与腈氧化物固化剂中的腈氧基团发生 1,3-偶极环加成反应生成异噁唑啉环来固化^[5-6]。例如瑞典 FOI 的 Yudina L 等^[7]报道了采用 HTPB 和丁腈橡胶为粘合剂,2,4,6-三乙基间苯二腈氧化物为固化剂制备聚异噁唑啉弹性体。西南科技大学的樊亚勤^[8]等采用聚丁二烯液体橡胶为粘合剂,对

苯二腈氧化物为固化剂,室温固化制备了聚异噁唑啉弹性体,并研究了其力学性能,结果表明,制备的聚异噁唑啉弹性体力学性能偏低,拉伸强度为 0.35 MPa ,断裂伸长率为 53% 。以上研究多采用分子结构中的存在大量均匀分布双键的 HTPB 为粘合剂,导致固化时反应点不可控,形成的聚异噁唑啉弹性体交联网络结构缺陷多,力学性能偏低,而适用于腈氧化物固化的新型粘合剂报道较少。

为此,本研究选用数均分子量适中的聚四氢呋喃醚二醇为原料,合成出端羟基聚烯丙基缩水甘油醚-聚四氢呋喃-聚烯丙基缩水甘油醚(PAGE-PTMEG-PAGE)三嵌段共聚醚,其中含有烯基侧链的嵌段分布在聚醚分子链的两端,以提高反应点的可控性及固化后交联点间的分子量,从而提高聚异噁唑啉弹性体的力学性能。以期提供一种适用于腈氧化物固化的新型粘合剂。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

聚四氢呋喃醚二醇(PTMEG),数均分子量(M_n)为 2000,成都艾科达化学试剂有限公司;烯丙基缩水甘油醚(AGE),分析纯,加分子筛干燥,上海麦克林生物化学试剂有限公司;三氟化硼·乙醚络合物($\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$),化学纯,使用前重新蒸馏,成都市科龙化工试剂厂;二

收稿日期: 2018-03-12; 修回日期: 2018-05-14

网络出版日期: 2018-07-05

基金项目: 装备预研领域基金资助(61407200202)

作者简介: 莫洪昌(1981-),男,高级工程师,主要从事高分子材料的合成研究。e-mail: hongchangmo@163.com

通信联系人: 卢先明(1970-),男,研究员,主要从事高分子材料的合成研究。e-mail: luxianming1220@126.com

引用本文: 莫洪昌,王晓川,徐明辉,等. 端羟基 PAGE-PTMEG-PAGE 嵌段共聚醚的合成及表征[J]. 含能材料, 2018, 26(9): 749-752.

MO Hong-chang, WANG Xiao-chuan, XU Ming-hui, et al. Synthesis and Characterization of Hydroxyl-terminated Block Copolyether of PAGE-PTMEG-PAGE[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2018, 26(9): 749-752.

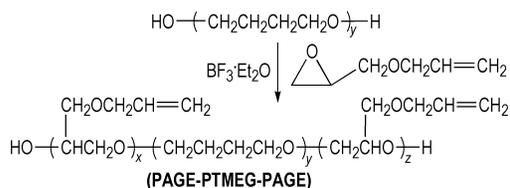
氯甲烷, 分析纯, 加分子筛干燥, 广东光华科技股份有限公司。

Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; AVANCE AV500 型核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; GPC-50 型凝胶渗透色谱仪, 英国 PL 公司(测试条件为以聚乙二醇作标样, 四氢呋喃为流动相, 测量温度为 40 °C, 流速为 1 mL·min⁻¹)。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

PAGE-PTMEG-PAGE 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of PAGE-PTMEG-PAGE

2.2.2 PAGE-PTMEG-PAGE 的合成

在一个装有机机械搅拌、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 100 mL 四口圆底烧瓶中依次加入 PTMEG、CH₂Cl₂ 和 BF₃·Et₂O, 室温下搅拌 30 min 后, 降温至 0 °C, 开始缓慢滴加单体 AGE, 滴毕, 继续反应 24 h。然后用质量分数为 2% 的 Na₂CO₃ 水溶液终止反应, 分出有机相, 水洗至中性, 减压除去溶剂, 得到淡黄色粘稠液体, 即为共聚醚产品。

2.2.3 PAGE-PTMEG-PAGE 的性能测试

粘度测试: 采用美国 Brookfield 公司 CAP 2000+ 型锥板粘度计, 6 号转子, 测试温度为 20 °C。

玻璃化转变温度测试: 采用美国 TA 公司 DSC2910 型差示扫描量热仪, 动态氮气气氛, 进气速率为 40 mL·min⁻¹, 升温速率 20 °C·min⁻¹, 试样量约 24 mg, 试样皿为铝盘。

力学性能测试: 依据国家军用标准 GJB770B-2005 方法 413.1, 将弹性体胶片制成哑铃状试件, 在 INSTRON 4505 材料试验机中进行测试, 拉伸速率 100 mm·min⁻¹, 实验温度 20 °C。

3 结果与讨论

3.1 合成过程分析

环醚单体的阳离子开环聚合主要有两种机理: 活性链端(ACE)机理和活性单体(AM)机理^[9], 按照 AM 机理制备的聚醚具有分子量分布窄、冠醚少等优点。已有研究表明^[10], 环醚单体在阳离子开环聚合反应中

两种聚合机理均存在, 但催化剂的用量越少, 单体的滴加速度越长, 环醚单体聚合过程中越倾向于按照 AM 机理进行反应。本研究控制催化剂与引发剂的摩尔比为 0.3/1, 单体的滴加时间为 8 h, 通过调节单体与引发剂的摩尔比设计并合成出了三种不同分子量的嵌段烯基共聚醚粘合剂 PAGE-PTMEG-PAGE, 其结果见表 1。

表 1 AGE/PTMEG 摩尔比对聚合反应影响

Table 1 Effect of molar ratio of AGE/PTMEG on polymerization reaction

copolymers	$n_{\text{PTMEG}}/n_{\text{AGE}}$		yield / %	$M_{n,\text{GPC}}$	$M_{n,\text{NMR}}$	M_w/M_n
	feed ratio	found ratio				
copolymer-1	1:8	1:7.8	85.8	2950	2891	1.44
copolymer-2	1:13	1:13.1	86.4	3645	3496	1.49
copolymer-3	1:18	1:17.7	87.2	4210	4021	1.55

Note: $M_{n,\text{GPC}}$ is the number molecular weight measured by GPC. $M_{n,\text{NMR}}$ is the number molecular weight calculated by NMR. M_w/M_n is the molecular weight distribution index measured by GPC.

由表 1 可以看出: (1) 在本研究的范围内, 共聚醚中两种结构单元的摩尔比与投料比基本吻合, 聚合反应的可控性较好; (2) 随着投料比的增加, 共聚物的数均分子量逐渐增大, 分子量分布逐渐变宽, 这主要是由于在阳离子开环聚合反应的过程中, 当分子量增至一定程度时, 其链转移和链终止等副反应越来越明显所造成的。

3.2 结构表征

3.2.1 红外谱图分析

图 1 为 PAGE-PTMEG-PAGE 的红外光谱图。图 1 中, 3463 cm⁻¹ 附近的吸收峰谱带为端羟基(—OH)的伸缩振动, 3079 cm⁻¹ 处吸收峰为侧链烯丙基基团中双键(—CH=CH₂)上碳氢的特征伸缩振动吸收峰, 1647 cm⁻¹ 处为该双键的特征伸缩振动吸收峰, 2938,

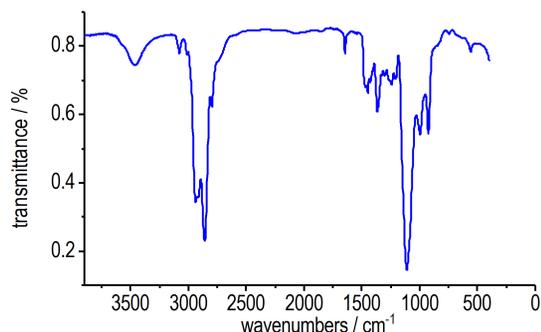


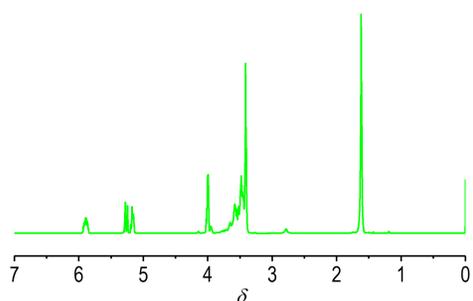
图 1 PAGE-PTMEG-PAGE 的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of PAGE-PTMEG-PAGE

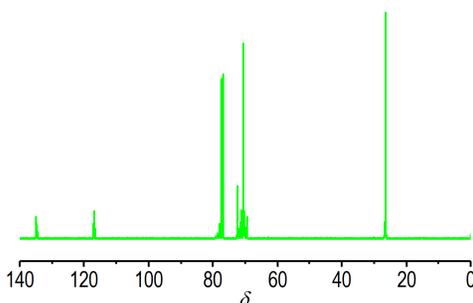
2860, 2798 cm^{-1} 处的吸收峰为侧链和主链上亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的特征吸收; 链上醚键 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 的特征吸收峰在 1112 cm^{-1} 处。以上分析结果可以表明产物为端羟基烯基聚醚。

3.2.2 核磁共振谱图分析

PAGE-PTMEG-PAGE 的 ^1H NMR 谱图如图 2a 所示, 其化学位移 (δ) 归属如下: 5.85~5.95 和 5.15~5.30 均对应于共聚醚侧链 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 上的氢, 3.95~4.05 对应于共聚醚侧链上与烯基相连的 $-\text{CH}_2-$, 3.45~3.75 对应于共聚醚主链及侧链上与氧原子相连的 $-\text{CH}_2-$ 上的氢, 1.60~1.70 对应于共聚醚主链上聚四氢呋喃链段中间 $-\text{CH}_2-$ 上的氢, 并在此基础上利用特征峰的面积积分计算了共聚醚的核磁分子量。



a. ^1H NMR spectrum



b. ^{13}C NMR spectrum

图 2 PAGE-PTMEG-PAGE 的核磁共振谱图

Fig.2 NMR spectra of PAGE-PTMEG-PAGE

PAGE-PTMEG-PAGE 的 ^{13}C NMR 谱图如图 2b 所示, 其化学位移 (δ) 归属如下: 134.8 和 116.7 均对应于共聚醚侧链 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 上的碳, 77.9 对应于共聚醚侧链上与烯基相连的 $-\text{CH}_2-$, 69.5~72.3 的主要吸收峰为对应于共聚醚主链及侧链上与氧原子相连的 $-\text{CH}_2-$ 上的碳, 26.5 对应于共聚醚主链上聚四氢呋喃链段上中间 $-\text{CH}_2-$ 上的碳。如果端基是羟丁基醚, 特征碳谱峰化学位移应该在 30 处, 而此处并没有碳原子的吸收峰, 表明 PTMEG 链段均嵌在共聚醚主

链中间, 进一步证实了所得的共聚醚为三嵌段型共聚醚结构。

3.3 性能表征

数均分子量为 2000 的 PTMEG 室温下为蜡状白色固体, 通过嵌段共聚的方式在 PTMEG 的两端引入聚烯丙基缩水甘油醚链段后形成的三嵌段型聚合物 PAGE-PTMEG-PAGE 在室温下为低粘度的液体, 粘度值为 1.94 Pa·s, 其在复合固体推进剂使用中可以承载更多的固体填料, 具有良好的工艺性能。

PAGE-PTMEG-PAGE 的 DSC 曲线见图 3。由图 3 可知, PAGE-PTMEG-PAGE 的玻璃化转变温度为 $-80.3\text{ }^\circ\text{C}$, 接近于 PTMEG 的 $T_g(-82.5\text{ }^\circ\text{C})$ ^[11], 这表明 PAGE-PTMEG-PAGE 具有良好的低温力学性能, 能满足复合推进剂的低温使用要求^[1]。

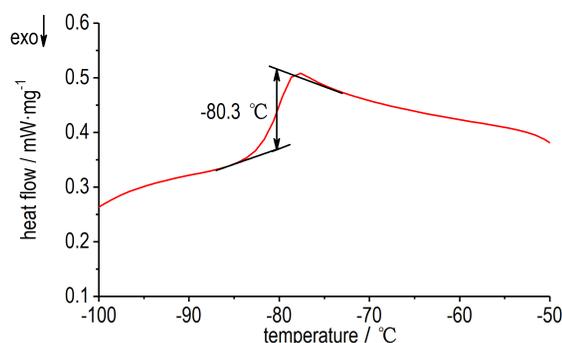


图 3 PAGE-PTMEG-PAGE 的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curve of PAGE-PTMEG-PAGE

粘合剂 PAGE-PTMEG-PAGE 与固化剂四甲基对苯二腈氧化物 (TTNO) 在溶剂二氯甲烷中具有很好的混溶性, 混合液清澈透明, 所形成的混合液在室温下能够平稳的进行固化反应, 凝胶时间为 6 h, 固化之后所得的弹性体胶片室温下的拉伸强度为 1.2 MPa, 断裂伸长率为 83%。

4 结论

(1) 以 PTMEG 为引发剂, 烯丙基缩水甘油醚为单体, 通过阳离子开环聚合得到了端羟基三嵌段共聚醚 PAGE-PTMEG-PAGE, 红外光谱、核磁共振氢谱与碳谱分析证明所得产物为目标化合物。

(2) 大分子引发剂 PTMEG 引发 AGE 的阳离子开环聚合反应可控性较好, PAGE-PTMEG-PAGE 中两种链段的摩尔比与投料比基本吻合、分子量分布较窄。

(3) PAGE-PTMEG-PAGE 的玻璃化转变温度为 $-80.3\text{ }^\circ\text{C}$, 在室温下为低粘度的液体, 具有良好的低温

及工艺性能。

(4) PAGE-PTMEG-PAGE 与 TTNO 能够室温固化, 固化后形成的聚异噁唑啉弹性体胶片具有较好的力学性能: 拉伸强度为 1.2 MPa, 断裂伸长率为 83%。

参考文献:

- [1] 马庆云. 复合火药[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1997: 31-32.
MA Qing-yun. Composite propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997: 31-32.
- [2] 董松, 王新, 高丽萍, 等. 端羟基聚丁二烯的应用、合成方法与表征手段[J]. 弹性体, 2003, 13(3): 53-60.
DONG Song, WANG Xin, GAO Li-ping, et al. The synthesis methods, applications and characterization means of HTPB[J]. *China Elastomerics*, 2003, 13(3): 53-60.
- [3] Ahmad N, Khan M B, Ma X Y, et al. The influence of cross-linking/chain extension structures on mechanical properties of HTPB-based polyurethane elastomers[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, 39(1): 43-51.
- [4] Hailu K, Guthausen G, Becker W, et al. In-situ characterization of the cure reaction of HTPB and IPDI by simultaneous NMR and IR measurements [J]. *Polymer Testing*, 2010, 29(4): 513-519.
- [5] Haberhauer G, Gleiter R, Woitschetzki S. Anti-diradical formation in 1, 3-dipolar cycloadditions of nitrile oxides to acetylenes [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2015, 80(24): 12321-12332.
- [6] Jiang L, Gao T, Li Z, et al. Highly regioselective dipolar cycloadditions of nitrile oxides with alpha, beta-acetylenic aldehydes [J]. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57(6): 712-714.
- [7] Yudina L, Eldsäter C, Goede P, et al. Synthesis, analysis and evaluation of 2, 4, 6-trimethylisophthalodinitrile-*N*-oxide as a potential new curing agent for ADN-based formulations [C]// International Annual Conference of ICT (2005), 36th (Energetic Materials): 123/1-123/9.
- [8] 樊亚勤, 向尧, 雷永林, 等. 对苯二腈氧化物的合成及其室温固化性能[J]. 精细化工, 2017, 34(9): 1063-1069.
FAN Ya-qin, XIANG Yao, LEI Yong-lin, et al. Synthesis of terephthalonitrile oxide and its curing properties at room temperature [J]. *Fine Chemicals*, 2017, 34(9): 1063-1069.
- [9] 朱秀忠, 范晓东, 张万斌, 等. 阳离子开环聚合中氧杂环类单体的活化及链增长机理研究进展[J]. 高分子通报, 2014(1): 7-13.
ZHU Xiu-zhong, FAN Xiao-dong, ZHANG Wan-bin, et al. Reviews of cationic ring-opening polymerization via activated-monomer mechanism for oxygen-containing heterocyclic monomers[J]. *Polymer Bulletin*, 2014(1): 7-13.
- [10] 莫洪昌, 甘孝贤. 3-硝酸酯甲基-3-烷基氧丁环及其聚合物的合成与性能[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2007.
MO Hong-chang, GAN Xiao-xian. Synthesis and Properties of 3-Nitratomethyl-3-alkyloxetane and its Homopolymer [D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 2007.
- [11] 宋晓庆, 周集义, 王文浩, 等. HTPC推进剂研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 349-352.
SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao, et al. Review on HTPC propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 349-352.

Synthesis and Characterization of Hydroxyl-terminated Block Copolyether of PAGE-PTMEG-PAGE

MO Hong-chang, WANG Xiao-chuan, XU Ming-hui, LU Xian-ming, LI Xiao-jiang, WANG Wei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The triblock copolyether of hydroxyl-terminated polyallyl glycidyl ether (PAGE)/polytetrahydrofuran (PTMEG) was synthesized via the cationic ring-opening polymerization, using polytetrahydrofuran ether glycol (PTMEG) as initiator, boron-trifluoride ethylether complex ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) as catalyst, allyl glycidyl ether (AGE) as monomer. The structure and properties of the copolyether were characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GPC and DSC. Results indicate that the chain segment ratio of PTMEG and PAGE in the synthesized copolyether is basically consistent with the feed ratio, the relative molecular mass of the copolyether is controllable and the molecular mass distribution is relatively narrow. The glass transition temperature of the copolyether is -80.3°C , the viscosity is $1.94 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, The tensile strength and elongation at break at room temperature of elastomer film obtained after curing with tetramethyl-*p*-phenylnitril oxide (TTNO) are 1.2 MPa and 83%, respectively.

Key words: polytetrahydrofuran ether glycol (PTMEG); cationic ring-opening polymerization; block copolyether; allyl glycidyl ether

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018060