

支化叠氮缩水甘油醚聚合物的合成

王平 夏中均 王晓川 李常青

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

摘要 支化叠氮缩水甘油醚聚合物(B-GAP)能很好地改善推进剂及塑料粘结炸药(PBX)的装药工艺性质及力学性能。将氯醚胶(PECH)和环氧氯丙烷(ECH)溶于二甲基甲酰胺(DMF)中,在乙二醇(EG)引发下与叠氮钠(NaN_3)加热反应即制得 B-GAP。研究了影响支化反应的主要因素,探索了控制羟基官能度(f)、分子量及其分布值的方法。

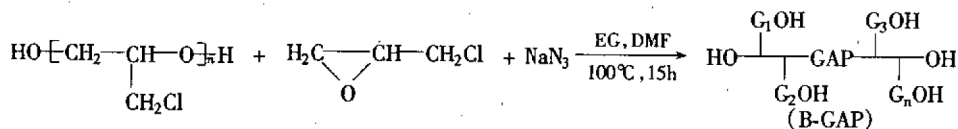
关键词 支化叠氮缩水甘油醚聚合物(B-GAP) 羟基官能度(f) 分子量分布
中图分类号 O631.5

1 引言

GAP作为提高固体火箭推进剂和PBX综合性能的含能粘结剂,目前已得到世界各国的广泛重视。我们的研究表明:用GAP作粘结剂的PBX爆轰时,GAP能伴随炸药同步释放能量^[1,2]。然而线型GAP(L-GAP)玻璃化温度偏高($T_g = -30 \sim -45^\circ\text{C}$),与炸药混合终点的流变性不佳,不利于浇注。同时它的 f 值低($f \leq 2$),不利于提高炸药力学性能,且生产成本高,不利于应用推广。80年代末 Ahad^[3]采用工业氯醚胶(PECH)直接与 NaN_3 反应合成出了B-GAP,其 f 值高达6~11, T_g 为 $-50 \sim -65^\circ\text{C}$,远低于相应分子量的L-GAP,且价格低廉。这对于改善推进剂及PBX的装药时的流变性,提高能量及力学性能大有好处,是GAP粘结剂合成的一个新方向。本课题组于1992年开始进行B-GAP的合成研究。由于文献[3]并未报道如何控制B-GAP合成中的主要技术参数。因此,我们重点研究了控制B-GAP羟基官能度(f)、平均分子量及分子量分布值的方法,取得了良好的效果。用50g量PECH合成的B-GAP, f 达2.7~9.0, M_n 为1000~6280,分子量分布为1.47~1.71, T_g 降至 $-45 \sim -60^\circ\text{C}$ 。

2 B-GAP的合成路线

将PECH与ECH溶于极性溶剂二甲基甲酰胺(DMF)中,在EG引发下与 NaN_3 加热反应即得B-GAP:



式中G为GAP结构单元: $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{O} \right]_n$; n 为支链的个数。

3 实验部分

3.1 合成

在装有温度计, 电动搅拌器的 500ml 三口烧瓶中加入 300ml DMF、50g PECH(平均分子量约 $8 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$), 适当浸泡后于 100°C 加热溶解, 加入 0.5 ~ 40g ECH 及 0.5 ~ 80g EG, 降温至 65°C , 搅拌逐步加入干燥的 NaN_3 , 并严格控制加料量和速度。因为加料过快会造成 PECH 聚合物急剧断链, 难以控制分子量, 所以要使反应温度不超过 80°C 。加完料且在无放热后, 升温至 100°C 反应 15h 至物料呈淡黄色。

3.2 纯化

滤出反应物料中的 DMF-GAP 胶液, 减压蒸馏回收大部分 DMF, 胶液转入分液漏斗中加入适量二氯甲烷(MC), 用温水及 10% 甲醇(或丙酮)水溶液洗涤分离产品 4~5 次(必要时加入破乳剂), 下层 MC-GAP 胶液用无水硫酸镁、硅胶柱干燥后经真空浓缩即得琥珀色 B-GAP。

4 结果与讨论

4.1 红外分析

图 1、图 2 分别为 L-GAP 及 B-GAP 的红外光谱图: 它们在 1282cm^{-1} 及 2100cm^{-1} 处都

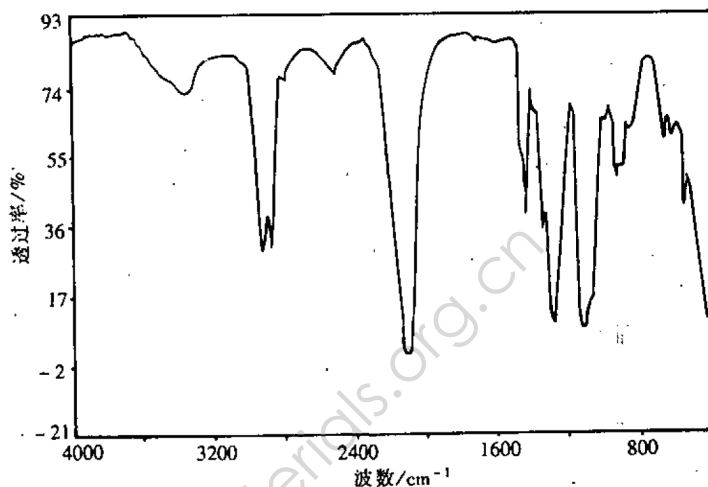


图 1 L-GAP 的红外光谱

Fig.1 IR spectrum of L-GAP

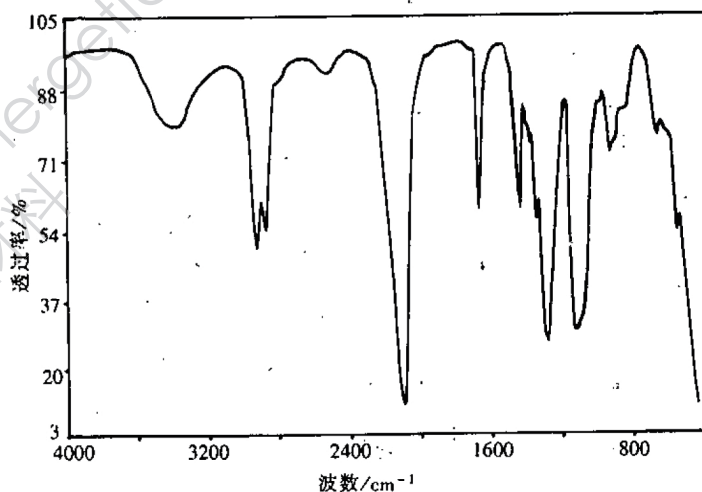


图 2 B-GAP 的红外光谱

Fig.2 IR spectrum of B-GAP

在 $-N_3$ 强吸收峰,且在其余相应波数位置所对应的吸收峰都很相似,所不同的是在图 2 的 1667cm^{-1} 处多出一个较强的吸收峰,这正是 B-GAP 与 L-GAP 在红外光谱上的区别。由于目前尚未见有 B-GAP 详细结构及红外谱图解析的公开报道,故接枝究竟发生在何处,是否如 Ahad 推测的在氧键或烷基上进行了亲核取代,还有待于进一步的结构鉴定来证实。

4.2 分子量与羟值

B-GAP 的 $f = \overline{M}_n / M_e$, 其中 \overline{M}_n 为数均分子量, M_e 为羟基当量, $M_e = 1000$ 羟值,羟值是 1000mg 样品中所含羟基的毫克当量数。因此,调节 B-GAP 的 f 值,就必须在实验中控制 \overline{M}_n 与羟值。

实验发现,通过调整 ECH/PECH/EG 投料比(重量比)可很好地实现对分子量及羟值的控制。结果如表 1、表 2 所示。可以看出:随着 ECH、EG 加料量的增加,B-GAP 的分子量减小,羟值增大。这是因为 ECH 开环形成的自由基和 EG 中的 $-OH$ 增多,加剧了 PECH 分子中 $C-O-C$ 键断裂,从而产生更多的小分子,使端羟基增加,羟值增大,而 EG 量多时,还可引发更多的 ECH 开环聚合成短支链,使羟基增多。但 ECH 比 EG 对分子量及羟值的影响更明显。当加入的 EG 超过反应所需量时,多余部分即在水洗分离时除去。测试还表明: B-GAP 的 T_g 随分子量的减小而降低。

表 1 ECH 用量对 B-GAP 分子量及羟值的影响

Table 1 Effect of ECH content on B-GAP molecular weight and hydroxyl value

样品号	ECH/PECH/EG	\overline{M}_n	羟值	M_e	f	$T_g/^\circ\text{C}$
BG-1	15/70/10	4539	1.984	504	9.0	-52
BG-2	25/70/10	3757	2.262	442	8.5	-54
BG-3	35/70/10	2916	2.710	369	7.9	-56
BG-4	45/70/10	2197	3.049	328	6.7	-60

表 2 EG 用量对 B-GAP 分子量及羟值的影响

Table 2 Effect of EG dosage on B-GAP molecular weight and hydroxyl value

样品号	EG/ECH/PECH	\overline{M}_n	羟值	M_e	f
BG01	10/22/28	1904	1.806	554	3.40
BG02	20/22/28	1769	1.900	526	3.36
BG03	30/22/28	1516	1.951	513	2.96
BG04	40/22/28	1324	2.042	490	2.70

4.3 分子量分布

B-GAP 的分子量分布受多种因素的影响,严格控制这些因素是合成预期性能产物的关键。

4.3.1 投料量和加料时间的影响

实验发现:随着加入 NaN_3 量增大,时间延长,B-GAP 分子量分布范围逐渐增大。这是因为 NaN_3 首先与相邻的 PECH 及 ECH 作用,而后才在粘稠的介质中逐渐扩散,这种慢扩散造成的时间差势必引起 PECH 断链及 ECH 聚合链增长速度不均匀,造成分子大小不

一致。表3为部分实验结果。

表3 不同投料量和加料时间对B-GAP分子量分散系数的影响

Table 3 Effect of reactant ratio and NaN_3 input time on B-GAP molecular weight distribution

$[\text{ECH} + \text{PECH}]/[\text{NaN}_3]$	加料时间/min	\bar{M}_w	\bar{M}_n	分子量分散系数
12/12	20	9000	7500	1.20
60/60	100	4900	1300	3.69
70/70	120	4119	952	4.33
85/85	140	8710	1580	5.17

实验还发现:未经干燥处理的 NaN_3 或 DMF 中残留的水能引起聚合物分子断链,造成分子量分布增大。因此,严格干燥物料,改进加料方式,提高搅拌效率,或加入分散剂,使加入的 NaN_3 能尽快分散,是降低分子量分布的另一重要环节。

4.3.2 通氮反应的影响

实验探索了通入氮气改善分子量分布的方法:在同等投料量下,向敞口反应器中物料内通入氮气,可使分子量分布降低到 1.3 左右,但产物却未能形成支化结构,而在支化反应基本完成后通入氮气则避免了对形成支化结构的影响,并降低了分子量分布,实验结果如表 4。

表4 通氮反应对B-GAP分子量分散系数的影响

Table 4 Effect of nitrogen inlet on B-GAP molecular weight distribution

样品号	通氮时间/min	\bar{M}_w	\bar{M}_n	分子量分散系数
BC-6	0	4900	1330	3.68
BC-7	60	6837	4009	1.71
BC-8	90	4747	3039	1.56
BC-9	120	9255	6280	1.47

由此可以看出,在同等投料量下,随通氮时间的延长,分子量分布变窄,这是由于通入氮气驱赶了溶于介质中的氧气以及 PECH 与 DMF 在 100°C 长期加热分解产生的甲酸等活性物质^[4],从而抑制了 PECH 分子氧化断链。另一方面,由于大分子 PECH 主链上含有 C-O-C 键数目远多于小分子,此处受热发生无规则降解断裂的机率比小分子大^[5],由于通氮反应并不抑制高聚物的无规则降解,因此使得分子量分布变窄。

4.4 影响支化反应的因素

在加热和 NaN_3 、EG 存在下,ECH 与 PECH 分别发生开环聚合和降解,并叠氮化生成短链 GAP,再通过链转移接枝到降解的主链母体上生成 B-GAP,在支化反应时出现紫红色。实验发现,一旦加入 NaN_3 使 ECH 开环并产生聚合放热后,就必须连续不断地均匀地补充加料,使反应温度持续地缓慢上升,聚合反应则顺利进行;若停止加料或加料太慢,就会出现反应温度下降而终止聚合。此后,无论加入多少 NaN_3 也不再放热聚合,短支链未能形成就导致了支化反应的失败。在整个反应过程中,同时存在 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 吸热的叠氮化、ECH 的开环吸热和聚合放热等多种反应,吸热反应所需的热量要靠聚合放热补给,当热量不足时,就会出现链终止。因此一定的热量补偿是开环聚合形成短支链所必需的,而短链的生

成由是形成支化 GAP 的先决条件。

5 结 论

5.1 将合成产物的红外光谱、羟基官能度(f)及 T_g 与 L-GAP 对比,可以判断:本实验所制备的产品是目标化合物。

5.2 调节 ECH/PECH/EG 之比可控制分子量与羟值,进而达到控制 B-GAP 的 f 值。

5.3 支化反应后期通入 N_2 能较好地降低分子量的分散系数。

本研究用加 ECH 的方法合成了 B-GAP,并测试了有关物理化学性能,所取得的初步结果可供放大试验或生产参考。

致谢:李顺秀、刘春、尹莉莎等同志参加了本合成工作;张正兰、张孝仪、姬广富等同志测定了有关物理化学数据,谨致谢意!

参 考 文 献

- 1 李常青,王平等.叠氮缩水甘油醚聚合物(GAP)的研究.兵工学报—火化工分册,1991(1):6~9
- 2 Li Changqing, Wang Ping, Huang Yue. Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar Combined with the 2nd Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing Institute of Technology Press, Beijing, 1991.
- 3 Ahad E. Branched Hydroxy-Terminated Azide Polymers. 21st International Annual Conference of ICT, Germany, 1990.
- 4 Earl R A. USP4 486 351, 1984.
- 5 薛志序.高分子化学及工艺学.化学工业出版社,1980.

SYNTHESIS OF BRANCHED GLYCIDYL AZIDE POLYMER

Wang Ping Xia Zhongjun Wang Xiaochuan Li Changqing

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003)

ABSTRACT Branched glycidyl azide polymer (B-GAP) can be used to improve the rheologic characteristics and mechanical properties of solid propellants and plastic-bonded explosives. B-GAP was prepared by reaction of polyepichlorohydrin (PECH) and its monomer (ECH) with sodium azide (NaN_3) in dimethylformamide (DMF) under $70 \sim 100^\circ C$ temperature, ethylene glycol (EG) was used as an initiator of polymerization. The main factors influencing on branching and azidation were experimentally investigated, including the method to control the hydroxyfunctionality, molecular weight and its distribution.

KEYWORDS branched glycidyl azide polymer (B-GAP), hydroxyfunctionality, molecular weight distribution.