

# 高分子量线型叠氮缩水甘油醚聚合物的合成

王平 夏中均 尹莉莎 李常青

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 成都 610003)

**摘要** 介绍了高分子量线型叠氮缩水甘油醚聚合物(HL-GAP)的合成方法。研究了催化剂、抗氧化剂、惰气保护等因素对母体高聚物环氧氯丙烷(PECH)叠氮化速度、分子断链及分子量分布的影响。制备的 HL-GAP 分子量( $\bar{M}_w$ )达到 150 021(叠氮化率 99.16%)和 295 561(叠氮化率 69.2%),大大高于美国专利报道值( $\bar{M}_w = 50 000$ , 叠氮化率 49%)。

**关键词** 叠氮化率 断链 分子量分布 高分子量线型叠氮缩水甘油醚聚合物(HL-GAP)

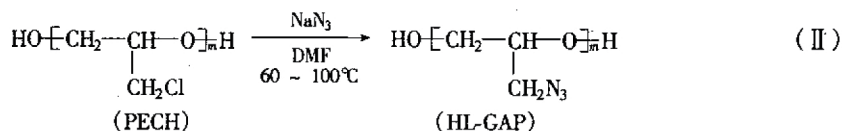
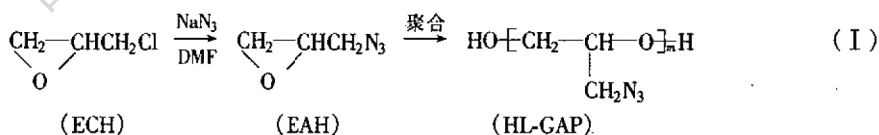
中国法分类号 O632.32

## 1 引言

美、日等国已将叠氮缩水甘油醚聚合物(GAP)作为未来火箭推进剂、烟火剂和 PBX 的优良含能粘结剂。如果将其用于压装 PBX,则需要力学性能好的高分子量 GAP(HL-GAP)。我们的研究表明:分子量为 30 000 左右的 GAP 用于压装 PBX 即可获得外观与成型性能好的炸药柱,但其力学强度却达不到使用要求。Vandenberg 等人<sup>[1]</sup>报道的 HL-GAP 分子量( $\bar{M}_w$ )50 000,叠氮化率 49%,也不能满足上述要求。因此,必须仔细分析合成反应中各种因素的影响,优化合成条件,以得到高分子量和高叠氮化率的 HL-GAP,才能达到 PBX 力学性能优良和能量高的双重目标。

## 2 HL-GAP 的合成途径

从理论上讲,合成 HL-GAP 有两条路线:



方法(I)为二步法,即先将环氧氯丙烷(ECH)叠氮化成环氧叠氮丙烷(EAH),而后再

聚合成 HL-GAP。此法合成工艺很繁杂且成本高,加之 EAH 中带有爆炸基团  $-N_3$ , 聚合反应放热难以控制,易发生爆炸,目前尚未见该法合成 HL-GAP 的公开报道。方法(II)是将工业氯醚胶(PECH)直接叠氮化成 HL-GAP,1972 年美国公布了该合成方法<sup>[1]</sup>,由于 PECH 在加热叠氮反应过程中极易产生严重的分子断链,合成高叠氮率、高分子量 GAP 的关键是设法抑制分子断链。我们采用方法(II)通过加催化剂、抗氧化剂及用惰气保护,优化合成反应中各种工艺条件,提高了 HL-GAP 的  $\overline{M}_w$  及叠氮化率。

### 3 实验部分

#### 3.1 合成

将 50g PECH( $\overline{M}_w$  约  $8.6 \times 10^5$ )加入 350ml 经干燥的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,适当浸泡后,于 100℃ 下加热溶解。加入催化剂、抗氧化剂及叠氮化钠( $NaN_3$ )于 60~100℃ 下通入  $N_2$ ,密封搅拌,使反应至物料呈明显淡黄色。冷却后滤出胶液,加入五倍体积的甲醇中沉淀,物料澄清后,倾去 DMF-甲醇液,沉淀出的 HL-GAP 胶用 60℃ 蒸馏水搅拌洗涤四至五次,再用适量热甲醇洗两次,晾干表层后转入硅胶干燥器中,真空干燥至胶体由白变黄。

#### 3.2 样品的测试分析

##### 3.2.1 基本结构的确定

本实验通过叠氮取代反应制取 HL-GAP,反应中主要是 PECH 侧链上的  $-Cl$  被  $-N_3$  取代,通过红外光谱及元素分析可确定其单元结构。

HL-GAP 的红外谱图如图 1 所示,其特征峰波数( $cm^{-1}$ )为 3347 ( $-OH$ ); 2925, 2876 ( $-CH_2$ ,  $-CH$ ); 2098, 1282 ( $-N_3$ ); 1126 ( $C-O-C$ )。

HL-GAP 单元结构式为  $C_3H_5N_3O$ 。HL-GAP 元素分析如表 1 所示。由表可以看出:实验样品的元素组成与理论值基本相符。叠氮反应和纯化分离越彻底,实测值与理论值相差越小。红外光谱及元素分析结果都表明本合成产品为目标化合物。

##### 3.2.2 叠氮化率

HL-GAP 的叠氮化率可通过测试样品中的残氯量(Cl%)求得。

##### 3.2.3 HL-GAP 分子量及分子量分布

HL-GAP 的分子量及分子量分布用凝胶色谱(GPC)测定。

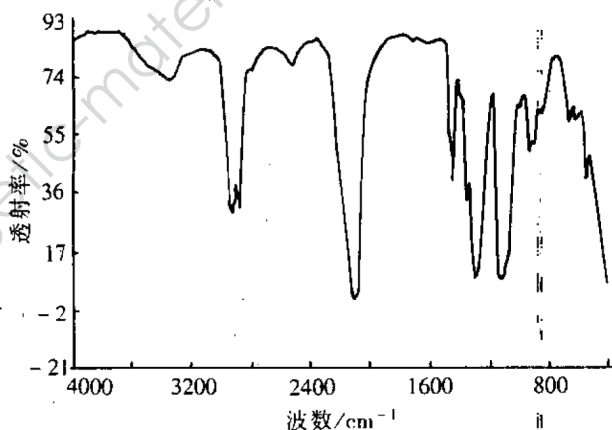


图 1 HL-GAP 的红外光谱

Fig.1 IR spectrum of HL-GAP

表 1 HL-GAP 的元素组成

Table 1 Elemental composition of HL-GAP

| 元素  | C     | H    | N     | O     |
|-----|-------|------|-------|-------|
| 理论值 | 36    | 5    | 42    | 16    |
| 实测值 | 35.96 | 5.18 | 41.98 | 16.19 |

### 3.2.4 热性质

HL-GAP的DSC分析结果:放热起点为228.1℃,放热峰值为254.2℃,分解放热为 $-2400\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可以看出:HL-GAP在200℃前几乎不分解,具有很好的热安定性,样品分解放热值受叠氮化率影响并与其成正比。

## 4 讨论

从下面的数据可以看出,由于受热时,受空气中的氧及一些副反应中生成的有害化学物质的影响,PECH在叠氮化过程中会发生断链。研究各种因素对叠氮反应与分子断链的影响是制备高叠氮率、高分子量GAP的关键。

### 4.1 PECH的叠氮反应与热降解

用PECH和 $\text{NaN}_3$ 加热反应制取HL-GAP过程中始终存在着PECH叠氮反应与断链。一方面, $-\text{N}_3$ 取代PECH侧链中 $-\text{Cl}$ 的反应需要加热活化,温度高、时间长,可使叠氮反应进行得彻底;而另一方面,因PECH主链上含有极性原子组成的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键,加热时易受空气中氧及反应产生的活性物质影响而断链,加之主链又带有侧链( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ),使主链上弱键断裂的分解热较低,因而易发生热降解<sup>[2]</sup>。本实验所用PECH的 $\bar{M}_w$ 为868 182,加热溶解后降低到465 917,再经叠氮反应,最后的 $\bar{M}_w$ 仅有30 000左右。因此,要合成高叠氮率、高分子量GAP就必须加快叠氮化速度,缩短反应受热时间,并设法抑制PECH断链。

#### 4.1.1 催化剂的作用

实验选用LiCl作为催化剂,以提高叠氮反应速度,实验结果列于表2。可以看出,叠氮化率均达99%以上,不加催化剂,100℃下反应时间长达10h,而加入催化剂,仅需2~3h。这是由于LiCl与 $\text{NaN}_3$ 的置换反应生成的 $\text{LiN}_3$ 比 $\text{NaN}_3$ 更易溶于DMF中。增加了反应介质中的 $-\text{N}_3$ 浓度,从而提高了叠氮反应速度。

表2 LiCl对叠氮反应速度的影响

Table 2 Effect of LiCl on azidation speed

| 催化剂  | 反应时间/h | 叠氮化率/% |
|------|--------|--------|
| 无    | 10     | 99.70  |
| LiCl | 3      | 99.77  |
| LiCl | 2      | 99.00  |

注:反应温度为100℃, $\text{NaN}_3$ 与PECH的摩尔比为3:1。

#### 4.1.2 抗氧剂的作用

为了抑制PECH断链,文献[1]加入了1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷(CA)抗氧剂,得到的HL-GAP $\bar{M}_w$ 为50 000,叠氮化率49%。我们加入了催化剂,并将原反应介质二甲基亚砷(DMSO)改为DMF,调整了 $\text{NaN}_3/\text{PECH}$ 物料比,并试用了不同抗氧剂,实验结果列于表3。由表可看出,无抗氧剂存在,HL-GAP的 $\bar{M}_w$ 仅30 633,而在同等条件下加入CA、Ky抗氧剂后,分子量均达到56 066以上,叠氮化率大于99.00%,当使用CA+B组成的复合抗氧剂,在优化反应温度后,产物的分子量高达150 021(叠氮化率99.16%)和295 561(叠氮化率69.20%),远远超过文献值。这是由于加入的抗氧剂较好地抑制了氧化产生的游离基,而辅助抗氧剂B则能分解反应产生的某些过氧化物,从而减少了分子断链。

#### 4.1.3 氮气保护

在抗氧剂存在下,向反应物料内(反应温度为65℃)通入惰性气体 $\text{N}_2$ ,考察氮气流对

$\overline{M}_w$ 、 $\overline{M}_n$  及分子量分布的影响, 实验结果如表 4 所示。可以看出, 随着通  $N_2$  时间延长, HL-GAP 分子量分布逐渐变窄。这是由于  $N_2$  驱除了反应物料中的空气, 减轻了 PECH 分子的氧化断链, 而分子受热引起的降解却一直存在, 由于长链分子中含 C-O-C 键数目比短链分子多, 发生降解的机率也高, 长分子链继续断裂使得分子量分布变窄。

#### 4.2 影响 HL-GAP 叠氮化率及分子量的其它因素

在合成反应中, 物料比、时间、温度乃至溶胶程度都直接影响着 HL-GAP 叠氮化率和分子量及其分布, 控制好这些条件, 对于制取符合技术指标的 HL-GAP 非常重要。

##### 4.2.1 物料比 ( $NaN_3/PECH$ )

为了考察物料比对 HL-GAP 的叠氮化速度及分子量的影响, 我们设计了 LiCl 催化下的两种  $NaN_3/PECH$  物料比的实验, 结果列于表 5。显然, 在相同的反应时间和温度下,  $NaN_3/PECH$  料比高时的叠氮化速度快, 但分子量却偏低。由此可见, 多加  $NaN_3$  虽然有利于提高反应速度, 但在  $NaN_3$  形成的碱性条件下长时间加热会使 DMF 分解产生甲酸等活性物质引起 PECH 断链<sup>[3]</sup>, 过多的  $NaN_3$  必然会加剧这一趋势。

##### 4.2.2 反应温度和时间

为了制备高叠氮化率的 HL-GAP, 设计了不同反应温度 and 时间的实验, 结果如表 6 所示。很明显, 即使短时间高温反应也比长时间低温反应速度快, 但分子量却偏低, 而适中的反应温度 (70℃) 和反应时间 (9h), 可获得分子量及叠氮化率都很高的 HL-GAP。

表 3 抗氧化剂对分子量的影响

Table 3 Effect of antioxidant on  $\overline{M}_w$  of HL-GAP

| 抗氧化剂             | 反应温度/℃ | 反应时间/h | $\overline{M}_w$ | 叠氮化率/% |
|------------------|--------|--------|------------------|--------|
| 无                | 80     | 8.5    | 30633            | 99.36  |
| CA               | 80     | 8.5    | 56066            | 99.32  |
| Ky               | 80     | 8.5    | 57033            | 99.26  |
| CA + B           | 70     | 8.5    | 150021           | 99.16  |
| CA + B           | 60     | 9.0    | 295561           | 69.20  |
| CA <sup>1)</sup> | 65     | 5.5    | 50000            | 49.00  |

注: 1) 为文献[1]的数据。

表 4 通  $N_2$  时间对分子量分布的影响

Table 4 Effect of  $N_2$ -flow on  $\overline{M}_w$  and  $\overline{M}_n$  of HL-GAP

| 通氮时间/h | $\overline{M}_w$ | $\overline{M}_n$ | 分子量分布 |
|--------|------------------|------------------|-------|
| 0      | 465817           | 76204            | 6.11  |
| 10     | 97199            | 48016            | 2.02  |
| 11     | 91198            | 47692            | 1.91  |
| 12     | 83706            | 47636            | 1.75  |

表 5 物料比对分子量和叠氮化率的影响

Table 5 Effect of reactant ratio on  $\overline{M}_w$  and azidation rate

| $NaN_3/PECH$ | 反应时间/h | $\overline{M}_w$ | 叠氮化率/% |
|--------------|--------|------------------|--------|
| 3:1          | 1      | 70855            | 93.57  |
| 2:1          | 1      | 77687            | 84.00  |
| 3:1          | 2      | 57637            | 99.36  |
| 2:1          | 2      | 59732            | 99.00  |

注: 反应温度为 100℃。

表 6 反应温度和反应时间对分子量与叠氮化率的影响

Table 6 Effect of reaction temperature and time on  $\overline{M}_w$  and azidation rate

| 反应温度/℃ | 反应时间/h | $\overline{M}_w$ | 叠氮化率/% |
|--------|--------|------------------|--------|
| 60     | 14     | 184220           | 74.77  |
| 70     | 9      | 147909           | 99.69  |
| 80     | 5      | 66260            | 96.88  |
| 100    | 2      | 57632            | 99.16  |

注:  $NaN_3$  与 PECH 的摩尔比为 3:1。

## 5 结 论

- 5.1 用 PECH 制备 HL-GAP 过程中的叠氮化反应始终伴随着分子断链。
- 5.2 抗氧化剂与通  $N_2$  时间能有效地控制分子断链,且  $N_2$  流使分子量分布变窄。
- 5.3 反应温度高、时间长,有利于提高叠氮化率,但使分子断链更严重。
- 5.4 LiCl 作催化剂能显著提高 PECH 叠氮反应速度。
- 5.5 在一定的物料比范围内,  $NaN_3$ /PECH 料比高,叠氮反应快,但增加分子断裂,料比低则相反。
- 5.6 经加入 CA+B 抗氧化剂,优化合成条件后获得的 HL-GAP 的  $\bar{M}_w$  达到 150 021(叠氮化率 99.16%)和 295 561(叠氮化率 69.20%),超过了文献值。

致谢:浦钧鹏、余莹、姬广富、陈曙东、周建华、陈松林、王晓川等同志对本研究工作的分析测试给予了热情帮助,在此谨致谢意。

## 参 考 文 献

- 1 Vandenberg E J, et al. Polyethers Containing Azidomethyl Side Chains. USP 3 645 917, 1972.
- 2 薛志序. 高分子化学及工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1980.
- 3 Earl R A. USP 4 486 351, 1984.

## SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT GLYCIDYL AZIDE POLYMER

Wang Ping Xia Zhongjun Yin Lisa Li Changqing

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Chengdu 610003)

**ABSTRACT** The synthesis method of high molecular weight glycidyl azide polymer (HL-GAP) is described. The experimental results indicate that the azidation of the precursor, polyepichlorohydrin (PECH), is always accompanied with its chain-breaking. In order to prepare high molecular weight and high azidized product, the influence of catalyst, antioxidant, inert gas protection and other factors on the HL-GAP molecular weight ( $\bar{M}_w$ ) and its distribution were experimentally investigated. After optimization of the above said factors, the  $\bar{M}_w$  of HL-GAP was increased to  $1.5 \times 10^5$  and  $2.95 \times 10^5$  with azidation rate ( $R_a$ ) of 99.16% and 69.20%, respectively, much higher than Vandenberg's report in USP 3 645 917 ( $\bar{M}_w = 5 \times 10^4$ ,  $R_a = 49\%$ ).

**KEYWORDS** azidation rate, chain-breaking, high molecular weight glycidyl azide polymer (HL-GAP), molecular weight distribution.