

文章编号: 1006-9941(2011)05-0505-04

端环氧基聚丁二烯的合成研究

李娜, 甘孝贤, 莫洪昌, 栗磊, 卢先明, 韩涛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以端羟聚丁二烯(HTPB)为引发剂, 三氟化硼乙醚为催化剂, 环氧氯丙烷为单体, 发生阳离子开环聚合反应, 形成两端为氯化聚醚的聚丁二烯(CTPB)。在碱性条件下, CTPB 发生关环反应形成端环氧基聚丁二烯(ETPB)。讨论了 NaOH/CTPB 摩尔比、反应温度和反应时间对 CTPB 关环反应的影响。ETPB 环氧值为 0.549。考察了不同固化剂完全固化 ETPB 所需条件, 结果表明, 聚酰胺 650 是 ETPB 的合适固化剂, 而且固化后的样品拉伸强度为 4.5 ~ 5.1 MPa, 断裂伸长率为 150% ~ 180%。

关键词: 高分子化学; 端羟聚丁二烯(HTPB); 异氰酸酯; 关环反应; 环氧值

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.005

1 引言

目前, 固体火箭推进剂都需要高分子材料作为粘合剂, 当今在役或在研方面真正得到广泛使用的粘合剂体系基本上是羟基/异氰酸酯交联体系, 典型代表是端羟聚丁二烯(HTPB)/甲苯二异氰酸酯^[1]。羟基与异氰酸酯基进行化学交联, 形成以燃料和氧化剂颗粒为分散相、聚氨酯弹性体为连续相的复合推进剂。

然而, 异氰酸酯是一个活跃的基团, 它除了与羟基反应形成氨基键外, 还与水反应形成二氧化碳气体。使得推进剂药柱形成气泡, 这会导致①推进剂表面积变大, 敏感性增加, 深层次里的气泡引起推进剂产生裂缝, 在点火或燃烧时正常燃烧转化为爆轰; ②推进剂力学性能变坏; ③批次间性能重复性差, 废品率与制造成本高等问题。

由于潮气及微量水分的存在, 导致异氰酸酯基团与水反应形成气泡的问题很难彻底根除, 因此开发不受水分影响的新型固化体系, 确保固化推进剂的性能, 无论从军事、经济, 还是技术方面都有着重要的现实意义。国内外也争相开展了非异氰酸酯固化剂和非异氰酸酯固化的新型粘合剂这两方面的研究^[2-4]。本研究开发了一种未见国内报道的非异氰酸酯固化的新型粘合剂, 即端环氧基聚丁二烯, 此粘合剂可由酰胺、酸酐

等固化剂固化, 它既保留了 HTPB 的优良结构和性能, 固化时又不受水分的影响。

2 试验部分

2.1 试剂与仪器

HTPB: 数均分子量为 2720, 羟值为 $0.76 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 黎明化工研究院; 聚酰胺 650: 数均分子量 600 ~ 1100, 上海树脂厂; 三氟化硼乙醚($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$): 化学纯, 使用前重新蒸馏; 二氯甲烷: 分析纯, 加分子筛干燥; 环氧氯丙烷(ECH)、碳酸钠、无水乙醇、甲苯、四丁基溴化铵、NaOH、2-甲基咪唑、甲基六氢邻苯二甲酸酐均为化学纯。

美国 Nicolet 公司的 Nexus870 型傅立叶变换红外光谱仪; 德国 Knauer 公司的 K-7000 型正气压力渗透仪(VPO); 上海精密科学仪器有限公司 ZDJ-4A 型自动电位滴定仪; 美国 Instron5567 材料试验机。

2.2 合成路线

以 $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ 为催化剂, ECH 在 HTPB 引发下开环聚合形成两端为氯化聚醚的聚丁二烯(CTPB), 接着 CTPB 在碱性条件下关环形成端环氧基聚丁二烯(ETPB), 化学方程式见 Scheme 1。

2.3 CTPB 的合成

向装有机械搅拌、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的四口圆底烧瓶中依次加入 0.01 mol (27.2 g) HTPB、30 mL 二氯甲烷和 2 mL $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$, 室温下搅拌 30 min 后, 滴加 0.04 mol (3.7 g) ECH, 反应 12 h, 用质量分数 2% 的碳酸钠水溶液终止反应, 有机相水洗至中性, 减压除去溶

收稿日期: 2010-05-14; 修回日期: 2011-03-28

基金项目: 武器装备预研基金项目(9140A28020508BQ3404)

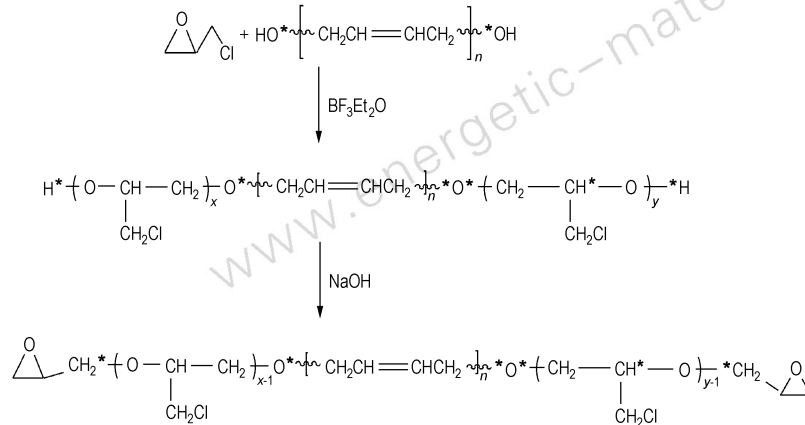
作者简介: 李娜(1981-), 女, 硕士, 从事含能材料的合成研究。

e-mail: hongdou_67@163.com

剂,得淡黄色粘稠液体。

2.4 ETPB 的合成

向装有机械搅拌、回流冷凝管和温度计的三口圆底烧瓶中依次加入 15.4 g(0.005 mol)CTPB 和 15 mL 甲苯搅拌均匀,然后加入 0.5 g NaOH 的 15 mL 无水乙醇



Scheme 1

3 结果与讨论

3.1 环氧氯丙烷聚合度的确定

以阳离子开环聚合活性单体机理^[7]为理论指导,设计环氧氯丙烷的聚合度为 4,控制聚合温度为 5 ~ 10 °C, ECH/HTPB 摩尔比为 4, BF₃Et₂O/HTPB 摩尔比为 1/4,采用缓慢滴加的方式引入单体,考察了 ECH 的聚合反应,结果见表 1。

由表 1 可见,CTPB 的数均分子量比 HTPB 增加了 366,说明环氧氯丙烷的聚合度为 4,与设想的一致。

表 1 CTPB 的羟值与数均分子量

Table 1 Hydroxyl equivalent and number-average molecular weight of CTPB

sample	hydroxyl equivalent (mg KOH/g)	M_n	functionality
HTPB	42.56	2720	2.06
CTPB	36.98	3086	2.03

Note: M_n is number-average molecular weight.

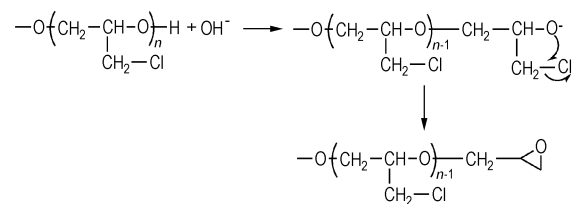
3.2 关环反应机理

当在一个分子内存在卤原子和羟基时,它们处于相邻的两个碳上,在强碱性条件下,OH 进攻羟基上的氢,发生消除反应,脱去一分子水,形成烷氧负离子,与氯相连的碳原子带部分正电荷,烷氧负离子进攻此碳原子,脱去卤原子,形成环氧化物。反应式见 Scheme 2。

溶液。反应完全后水洗至中性,减压除去溶剂得红色粘稠液体。

2.5 分析方法

采用盐酸-丙酮法^[5]测定环氧值,采用邻苯二甲酸酐法^[6]测定羟值。



Scheme 2

3.3 ETPB 的结构鉴定

HTPB、CTPB、ETPB 的红外光谱测试结果如图 1 所示。在 CTPB 的红外光谱中保留了 HTPB 的特征吸收峰,出现了醚键 C—O—C 特有的吸收峰(1117 cm⁻¹), C—Cl 的特征吸收峰与 C=C—H 的吸收峰重叠,说明 ECH 与 HTPB 发生了共聚反应。在 ETPB 的红外光谱中仍保留了 HTPB 的特征吸收峰,但基本看不到—OH 的特征吸收峰,在 912 cm⁻¹ 和 847 cm⁻¹ 出现了环氧基的特征吸收峰,说明 HTPB 两端羟基基本被环氧化。

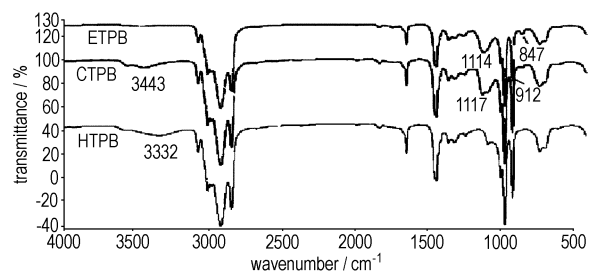


图 1 HTPB、CTPB 和 ETPB 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of HTPB, CTPB and ETPB

3.4 反应条件的确定

3.4.1 NaOH/CTPB 摩尔比对 ETPB 关环率的影响

CTPB 的官能度为 2,理论上 1 mol CTPB 关环反应时需要 2 mol NaOH,但考虑到该反应是固液两相反应,NaOH 颗粒悬浮在 CTPB 的乙醇介质中,进入反应体系的 NaOH 较少;另一方面生成的环氧产物在乙醇中析出,成糊状粘稠液体,易包裹悬浮的 NaOH 颗粒,使其不能与反应生成的氯化氢中和,影响反应进程,引发副反应。因此需要碱过量,NaOH 用量的研究结果见表 2。

表 2 NaOH/CTPB 摩尔比对 ETPB 环氧值的影响

Table 2 Effect of molar ratio of NaOH/CTPB on epoxy value

$n(\text{NaOH})/n(\text{CTPB})$	2.1/1	2.2/1	2.3/1	2.4/1
epoxy value	0.0432	0.0491	0.0548	0.0546
degree of ring-closing/%	65.26	74.17	82.78	82.48

由表 2 可见, $n(\text{NaOH})/n(\text{CTPB})=2.1/1$ 时,ETPB 的环氧值较小,关环率较低,反应不完全。随着碱量增加,环氧值和关环率都增大,当 $n(\text{NaOH})/n(\text{CTPB})=2.3/1$ 时,环氧值出现一极大值,因此,选择 $n(\text{NaOH})/n(\text{CTPB})=2.3/1$ 。

3.4.2 反应温度对 ETPB 关环率的影响

理论上讲,成环温度过低,反应进行得不完全,有剩余的羟基存在;成环温度过高,有可能增加 OH^- 对侧链上氯原子的取代,以及高温下环氧基碱性开环等副反应。因此考察了温度对关环反应的影响,结果见表 3。

表 3 反应温度对 ETPB 关环率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on epoxy value

temperature/ $^{\circ}\text{C}$	0	15	30	50	80
epoxy value	0.0545	0.0547	0.0549	0.0546	0.0542
degree of ring-closing/%	82.33	82.63	82.93	82.48	81.87

由表 3 可见,反应温度对 ETPB 环氧值的影响较小。考虑到操作简便,选择反应温度为室温(15~30 $^{\circ}\text{C}$)。

3.4.3 反应时间对 ETPB 关环率的影响

固定 $n(\text{NaOH})/n(\text{CTPB})=2.3/1$,反应温度为室温,变化反应时间,考察关环反应时间对 ETPB 环氧值的影响,结果见表 4。

由表 4 可见,1 h 后,反应已基本进行完全,延长反

应时间仅能小幅度提高环氧值,这说明 CTPB 的反应活性较大,很快就与 NaOH 反应完全,3 h 后环氧值几乎不变,因此选择反应时间为 3 h。

表 4 反应时间对 ETPB 关环率的影响

Table 4 Effect of reaction time on epoxy value

time/h	0.5	1	2	3	4
epoxy value	0.0497	0.0525	0.0542	0.0548	0.0549
degree of ring-closing/%	75.07	79.31	81.87	82.78	82.93

3.5 ETPB 的固化性能

适合 ETPB 的固化剂有很多种类,比如咪唑类、酸酐类、聚酰胺类,在此考察了不同固化剂完全固化 ETPB 所需的温度和时间,结果见表 5。

由表 5 可知,采用 2-甲基咪唑作为固化剂,ETPB 需要在 75 $^{\circ}\text{C}$ 才能固化,且固化速率较快,这会大大降低推进剂的安全性;采用甲基六氢邻苯二甲酸酐作为固化剂,ETPB 需要在 80 $^{\circ}\text{C}$ 才能固化,固化时间较长,加剧了推进剂的老化;采用聚酰胺 650 做固化剂,只需在 50 $^{\circ}\text{C}$ 反应 4 d 就可完全固化,固化后的样品拉伸强度为 4.5~5.1 MPa,断裂伸长率为 150%~180%。因此,聚酰胺 650 是 ETPB 的优良固化剂。

表 5 不同固化剂的固化条件

Table 5 Curing condition of different curing agent

curing agent	curing temperature/ $^{\circ}\text{C}$	curing time
2-methylimidazole	75	0.5 h
methyl-hexaphthalic anhydride	80	14 d
polyamide 650	50	4 d

4 结 论

(1) 以三氟化硼乙醚为催化剂,端羟聚丁二烯(HTPB)引发环氧氯丙烷发生阳离子开环聚合反应,形成两端为氯化聚醚的聚丁二烯(CTPB);然后在碱性条件下,CTPB 发生关环反应形成目标产物端环氧基聚丁二烯(ETPB)。

(2) CTPB 的最佳关环条件为:反应时间为 3 h,反应温度为 15~30 $^{\circ}\text{C}$,并控制 NaOH 与 CTPB 的摩尔比为 2.3 左右,在此条件下获得 ETPB 的环氧值为 0.0549。

(3) 聚酰胺 650 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时需要 4 d 将 ETPB 完全固化,固化后的样品力学性能较好。

参考文献:

- [1] SU Chang-yin, ZHANG Ai-ke. Pre-cure technique and its applications for solid rocket motors[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(3): 198 – 203.
- [2] Elizabeth G Horvath, Bertalan Horvach, Bartlesville Okla. Stabilized Poly(Arylene Sulfides): USP 3386950[P], 1968.
- [3] 高潮, 邱少君, 甘孝贤. 氨基改进的端胺基聚醚型柔性固化剂的合成及性能研究[J]. *西安交通大学学报*, 2003, 37(4): 424 – 427.
- GAO Chao, QIU Shao-jun, GAN Xiao-xian. Synthesis and properties of polyurethane modified amino terminated polyether flexible curing agent[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2003, 37(4): 424 – 427.
- [4] 张进, 王勃, 韩珺, 等. 端羟基聚丁二烯的环氧化改性研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2009, 7(4): 17 – 20.
- ZHANG Jin, WANG Bo, HAN Jun, et al. Research progress in epoxidation modification of hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(4): 17 – 20.
- [5] Jay R R. Direct titration of epoxy compounds and aziridines[J]. *Anal Chem*, 1964, 36(3): 667.
- [6] 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [7] Wardle Robert B, Hinshaw Jerald C. Cationic polymerization of cycl ethers: USP4988797[P], 1991.

Synthesis of Epoxy Terminated Polybutadiene

LI Na, GAN Xiao-xian, MO Hong-chang, LI Lei, LU Xian-ming, HAN Tao

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

Abstract: Chloropolyether terminated polybutadiene(CTPB) was synthesized with hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB) as initiator and boron-trifluoride etherate as catalyst by cationic ring-opening polymerization of epichlorohydrin. Epoxy terminated polybutadiene(ETPB) with epoxy value of 0.0549 was synthesized by ring-closing reaction of CTPB under basic conditions. The effects of NaOH/CTPB molar ratio, reaction temperature and reaction time on ring-closing reaction were discussed. Curing procedures of different curing agents on ETPB were examined. Results show that polyamide 650 is good curing agent of ETPB. The tensile strength and elongation of the cured sample is 4.5 – 5.1 MPa and 150% – 180%, respectively.

Key words: polymer chemistry; hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB); isocyanate; ring-closing reaction; epoxy value

CLC number: Tj55; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.005