

文章编号: 1006-9941(2012)02-0172-04

### 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚醚的合成与表征

莫洪昌, 卢先明, 李娜, 邢颖, 韩涛, 栗磊, 张志刚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以1,4-丁二醇(BDO)为引发剂,三氟化硼·乙醚( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )为催化剂,使3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NMMO)与四氢呋喃进行本体法阳离子开环聚合,得到端羟基聚3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷与四氢呋喃的共聚醚(PNT)。考察了分子量的可控性,并通过红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱对共聚醚结构进行了表征。差示扫描量热法(DSC)测得PNT的玻璃化转变温度为 $-55.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,分解峰温为 $214.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**关键词:** 高分子化学; 含能粘合剂; 阳离子开环聚合; 共聚醚; 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NMMO)

**中图分类号:** Tj55; O63

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.007

## 1 引言

新一代发射药、炸药和推进剂的性能提高主要是采用了侧链上带有能量基团的含能粘合剂和含能增塑剂。在目前研究的含能粘合剂中,硝酸酯聚醚粘合剂是一类重要的品种,其中最具有代表性的是聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)和聚3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(PNMMO)<sup>[1-3]</sup>。研究表明,PGN是一种能量很高的粘合剂,但是它经异氰酸酯固化剂固化之后得到的聚氨酯胶片存在着老化降解的问题,而PNMMO却不存在这样的问题<sup>[4]</sup>。英国的科研人员对PNMMO的合成及应用开展了大量研究,结果表明其具有良好的应用前景<sup>[5]</sup>。

PNMMO与硝酸酯增塑剂具有良好的相容性,但是PNMMO的分子结构中存在较大的侧基硝酸酯基团,主链的承载原子数较低,分子链间的作用力较强,使其在固体推进剂应用中存在低温力学性能和工艺性能较差的问题。因此,本研究借鉴前人在3,3-双叠氮甲基氧杂环丁烷-四氢呋喃(BAMO-THF)共聚醚、环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(PET)等先进粘合剂的研究思路及经验,将柔性链段四氢呋喃(THF)等引入到PNMMO的主链中,合成3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NMMO)与THF的共聚醚(PNT),预计PNT将在固体推进剂中具有良好的应用前景。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和仪器

试剂: 3-羟甲基-3-甲基氧杂环丁烷(HMMO),自制<sup>[6]</sup>; 醋酐,分析纯; 浓硝酸(98%),工业品; 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; 1,4-丁二醇(BDO),化学纯; 四氢呋喃,分析纯,使用前在氯化钙存在下减压蒸馏,加分子筛干燥; 二氯甲烷,分析纯,加分子筛干燥。

仪器: 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; Vario EL型元素分析仪,德国Anlysis公司; DSC-2910型差热分析扫描仪(升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),美国TA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 $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,流速为 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )。

### 2.2 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NMMO)的合成

在一个装有电磁搅拌、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的250 mL三口圆底烧瓶中依次加入52.5 g醋酐、60 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,搅拌均匀,降温至 $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,缓慢滴加22.1 mL 98%的浓硝酸,滴加完毕后,冰盐浴降至一定温度,开始缓慢滴加35 g HMMO的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液40 mL,滴毕,继续反应一段时间,加入到3%  $\text{NaHCO}_3$ 水溶液中中和,分出油相,水洗至中性,无水硫酸镁干燥过夜,过滤,减压浓缩除去溶剂后得到粗品,将粗品减压精馏收集 $56\sim 58\text{ }^\circ\text{C}/395\sim 656\text{ Pa}$ 馏分,得到无色透明的液体产品38 g,收率为75.3%,纯度为98.9%。

收稿日期: 2011-03-30; 修回日期: 2011-06-09

基金项目: 中国兵器集团204所青年创新基金(SJQC10)

作者简介: 莫洪昌(1981-),男,硕士,从事功能材料的合成及应用研究。e-mail: hongchangmo@163.com

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 4.61 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 4.425~4.516 (m, 4H, 环上的氢), 1.403 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ )。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 980 (环醚基团), 1633、1283、879 ( $-\text{ONO}_2$ )。元素分析(%)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ , 计算值(实测值): C 40.8(40.8), H 6.17(6.15), N 9.52(9.54)。

### 2.3 NMMO 与四氢呋喃共聚醚(PNT)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 150 mL 四口圆底烧瓶中依次加入 11.5 g THF、0.9 g BDO 和 1.2 mL  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , 室温下搅拌 30 min 后, 降温至 0  $^\circ\text{C}$ , 开始缓慢滴加 23.5 g 的 NMMO, 滴毕, 继续反应 48 h。然后加入 60 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  将聚合物溶解, 用质量分数为 2% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 60 mL 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。将此液体用乙醇萃取两次, 萃余相减压蒸馏除去乙醇, 得到透亮的粘稠液体, 即为共聚醚产品。

## 3 结果与讨论

### 3.1 预聚物 PNT 的合成

虽然 NMMO 易于溶液聚合, 但相比之下, THF 却要困难得多。有研究表明, 本体聚合时 THF 的转化率可达 90%, 而室温下在质量分数为 60% 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中转化率仅为 27%<sup>[7]</sup>, 因此, 本研究采用了本体聚合法。由于本体聚合时聚合反应热难以移去并且 NMMO 的反应活性要高于 THF, 为了使聚合反应平稳进行并且更好地实现无规聚合, 本研究采用 THF 打底, NMMO 缓慢滴加的方式。

#### 3.1.1 投料比对聚合反应的影响

为了保持共聚醚 PNT 的能量特性和与硝酸酯增塑剂的混溶能力, 本研究中 NMMO 的摩尔分数不低于 50%, 设计理论分子量为 3500, 其它条件保持不变, 考察了单体投料比对聚合反应的影响, 结果见表 1。

表 1 料比对聚合反应的影响

Table 1 Effects of NMMO/THF molar ratio on polymerization

$n(\text{NMMO})/n(\text{THF})$		GPC			$Q_v$ /(mg KOH/g)
feed ratio	NMR result	$M_n$	$M_w/M_n$	cyclic oligomers/%	
100/0	100/0	3210	1.56	2.2	31.46
85/15	86/14	3280	1.45	0.9	31.30
70/30	69/31	3370	1.39	0.5	31.13
50/50	52/48	3450	1.32	0.2	30.08

由表 1 可以看出: 在本研究范围内, 共聚醚中两种结构单元的摩尔比与投料比基本吻合, 并且随着共聚醚链段中 THF 含量的逐渐增加, 共聚醚的数均分子量逐渐变大, 分子量分布逐渐变窄, 环状齐聚物的含量逐渐降低, 这说明 THF 的引入可以抑制活性中心的链转移和链回咬等副反应的发生。

图 1 是 PNT 的 GPC 谱图, 图中主峰 1 峰形基本对称, 分布较窄, 说明了共聚物的生成。除此之外, 还可看出在低分子量端有一小峰 2 出现, 说明在共聚物中存在少量环状齐聚物。这主要是因为阳离子开环聚合中活性单体按照活性链端(ACE)机理进行时发生的链回咬副反应所造成的。

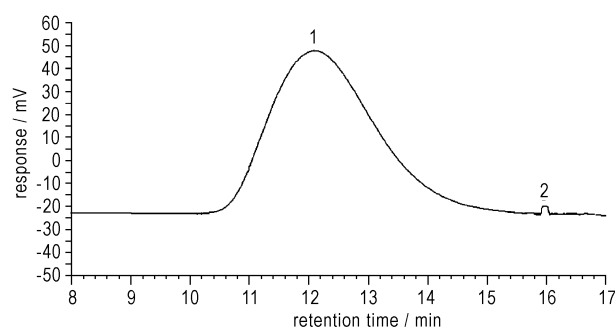


图 1 PNT 的 GPC 谱图

Fig. 1 GPC trace of PNT

#### 3.1.2 反应温度对聚合反应的影响

反应温度是聚合反应过程中的一个重要参数, 本研究设计理论分子量为 3500, 单体 NMMO 与 THF 的摩尔比为 50/50, 其它条件保持不变, 考察了反应温度对聚合反应的影响, 结果见表 2。

表 2 反应温度对聚合反应的影响

Table 2 Effects of reaction temperature on polymerization

$T/^\circ\text{C}$	$n(\text{NMMO})/n(\text{THF})$ NMR result	GPC			$Q_v$ /(mg KOH/g)
		$M_n$	$M_w/M_n$	cyclic oligomers/%	
30	58/42	3440	1.57	0.2	29.19
15	54/46	3460	1.43	0.1	29.35
0	52/48	3450	1.32	0.2	30.08

由表 2 可以看出: 反应温度对两种单体的实际上链率和分子量分布有着较大的影响, 随着反应温度的降低, 共聚醚中两种结构单元的摩尔比与投料比越来越接近, 分子量分布逐渐变窄, 而反应温度对共聚醚的数均分子量及环状齐聚物的含量影响不大。

### 3.1.3 提高分子量对聚合反应的影响

预聚物的分子量与力学性能息息相关,一般来说,预聚物的分子量越大,分子量分布越窄,力学性能越佳。本研究保持单体 NMMO 与 THF 的摩尔比为 50/50,通过调节单体与引发剂的摩尔比设计并合成出了不同分子量的共聚醚 PNT,结果见表 3。

表 3 分子量对聚合反应的影响

Table 3 Effects of the molecular weight on polymerization

T/°C	n(NMMO) /n(THF) NMR result	GPC			Q <sub>v</sub> /(mg KOH/g)	yield /%
		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	cyclic oligomers/%		
2500	52/48	2460	1.21	0.2	43.55	61.3
3800	51/49	3650	1.34	0.2	28.74	70.6
5600	52/48	5248	1.41	0.3	20.31	79.6

由表 3 可以看出:(1)随着共聚醚理论分子量的增大,实测的数均分子量与理论值的偏差越来越大,但基本在可控的范围内,分子量分布逐渐增大,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也就会越来越明显所造成;(2)随着共聚醚理论分子量的增大,聚合反应的收率逐渐增大,这表明低分子量的齐聚物的生成量会随着理论分子量的逐渐增大而逐渐减少。

### 3.2 结构表征

PNT 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图如图 2 所示,其化学位移( $\delta$ )归属如下: $\delta=1.0$  对应于共聚醚侧链—CH<sub>3</sub>上的氢, $\delta=1.6$  对应于共聚醚主链上 THF 链段上中间—CH<sub>2</sub>—上的氢, $\delta=4.5$  对应于共聚醚侧链与硝酸酯基团相连的—CH<sub>2</sub>—上的氢, $\delta=3.4$  对应于共聚醚主链上与氧原子相连的—CH<sub>2</sub>—上的氢。并在此基础上计算了共聚醚中 2 种不同的结构单元比,计算公式为  $n(\text{NMMO}) : n(\text{THF}) = (A_{4.5}/2) : (A_{1.6}/4)$ ,  $A_x$  为  $\delta_x$  处的峰面积,结果归纳在表 1~表 3 中。

PNT 的 <sup>13</sup>C NMR 谱图如图 3 所示,其化学位移( $\delta$ )归属如下: $\delta=17.5$  对应于共聚醚侧链—CH<sub>3</sub>上的碳, $\delta=26.5$  对应于共聚醚主链上 THF 链段上中间—CH<sub>2</sub>—上的碳, $\delta=40.5$  对应于共聚醚主链上 NMMO 链段叔碳原子, $\delta=75.1$  对应于共聚醚侧链与硝酸酯基团相连的—CH<sub>2</sub>—上的碳, $\delta=70.7 \sim 73.7$  之间的三个主要吸收峰为对应于共聚醚主链上与氧原子相连的—CH<sub>2</sub>—上的碳。如果端基是羟丁基醚,特征碳谱峰化学位移应该在  $\delta=30$  处,而此处并没有碳原子的吸收峰,表明 THF 链段均嵌在共聚醚主链之

中,所以可以认为共聚醚是以 NMMO 封端的聚合物。

图 4 为 PNT 的红外光谱图。图中,3614 cm<sup>-1</sup>、3447 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰谱带为端羟基(—OH)的伸缩振动,1630 cm<sup>-1</sup>、1281 cm<sup>-1</sup>、870 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为硝酸酯(—ONO<sub>2</sub>)的特征吸收;2885 cm<sup>-1</sup>、2937 cm<sup>-1</sup>、2977 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为侧链甲基和主链上亚甲基的特征吸收;链上醚键(C—O—C)的特征吸收峰在 1113 cm<sup>-1</sup> 处。

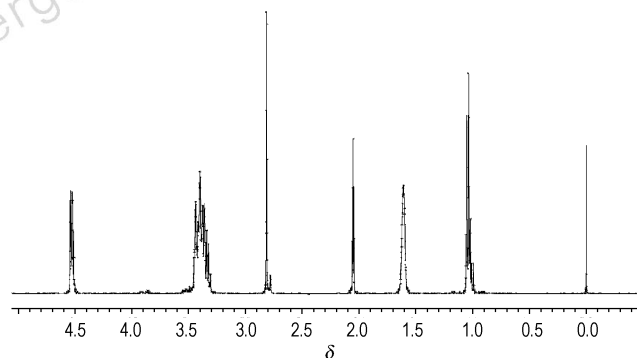


图 2 PNT 的核磁共振氢谱图

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectra of PNT

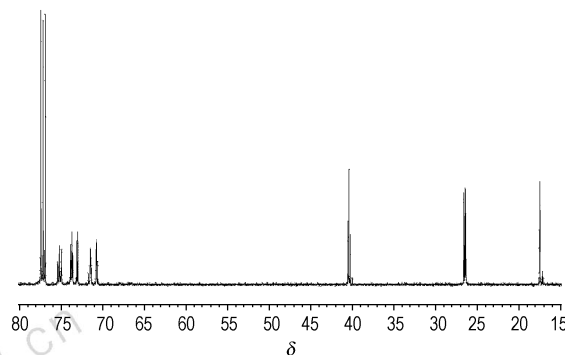


图 3 PNT 的核磁共振碳谱图

Fig. 3 <sup>13</sup>C NMR spectra of PNT

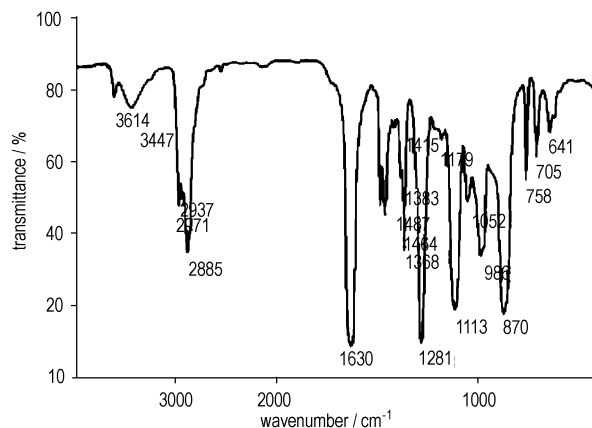


图 4 PNT 的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of PNT

### 3.3 性能表征

玻璃化转变温度( $T_g$ )是衡量高聚物低温力学性能的重要参数,用差示扫描量热法(DSC)测定 PNT 的  $T_g$  为  $-55.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,而 PNMMO 的  $T_g$  为  $-24.52\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup>,这主要是由于在聚合物的主链上引入了柔性链段 THF,大大削弱了分子内及分子间的作用力。实现了通过与 THF 共聚来改进 PNMMO 低温力学性能的目的。

含能粘合剂的热分解行为是衡量火炸药安定性的一个重要技术指标,DSC 实验表明(图 5)PNT 的分解峰温为  $214.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,表明其具有良好的热稳定性。

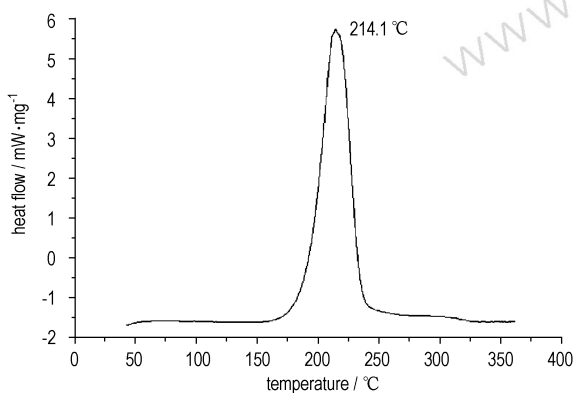


图 5 PNT 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of PNT

## 4 结论

(1) 以 1,4-丁二醇(BDO)为引发剂,三氟化硼·乙醚( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )为催化剂,3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷(NMMO)与四氢呋喃为单体,通过本体法阳

离子开环聚合得到端羟聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷与四氢呋喃的共聚醚(PNT)。

(2) 红外光谱、核磁共振氢谱与碳谱分析表明所得产品为目标化合物 PNT,DSC 测得 PNT 的玻璃化转变温度为  $-55.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,分解峰温为  $214.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 参考文献:

- [1] Jin Rai Cho, Jin Seuk Kim, Young Gu Cheun. An improved method of poly(NIMMO) and PGN prepolymers [C] // International Symposium on Energetic Materials Technology Proceedings, Phoenix Arizona, 1999: 62-67.
- [2] 张续柱, 经德齐. 聚 NIMMO 的合成及在火药中的应用[J]. 含能材料, 2002, 10(4): 189-191.  
ZHANG Xu-zhu, JIN De-qi. PolyNIMMO and its application in propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 189-191.
- [3] 周劲松, 于海成, 冯渐超. 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. Research progress on synthesis of the polyglycidyl ether nitrate[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2003, 1(6): 9-12.
- [4] Leeming W B H. An investigation into polyGLYN cure stability [C] // The 27th Int Ann Conf of ICT, Karlsruhe. 1996.
- [5] Chris Leach, David Debenham. Advanced in polyNIMMO composite gun propellants [J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnics*, 1998(23): 313-316.
- [6] 李娜, 甘孝贤. 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷的合成[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 57-59.  
LI Na, GAN Xiao-xian. Synthesis of 3-azidomethyl-3-methyloxetane[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(3): 57-59.
- [7] Manser G E. Energetic copolymer and method of making same: US 4483978[P], 1984.
- [8] 莫洪昌. 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.

## Synthesis and Characterization of Copolyether of 3-Nitratomethyl-3-methyloxetane and Tetrahydrofuran

MO Hong-chang, LU Xian-ming, LI Na, XING Ying, HAN Tao, LI Lei, ZHANG Zhi-gang

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

**Abstract:** The energetic copolyether of 3-nitratomethyl-3-methyloxetane and tetrahydrofuran was synthesized using boron trifluoride etherate ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) and 1,4-butanediol as an initiator system for the cationic ring-opening polymerization. The effects of reaction conditions were discussed, and the molecular weight could be controlled. The copolymer was characterized by IR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR respectively. Meanwhile, the differential scanning calorimetry (DSC) show that the glass transition temperature of copolymer is  $-55.3\text{ }^\circ\text{C}$ , the peak temperature of decomposition is  $214.1\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key words:** polymer chemistry; energetic binder; cationic ring-opening polymerization; copolyether; 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane

**CLC number:** Tj55; O63

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.007