

文章编号: 1006-9941(2013)03-0313-06

端羟基 P(GA-b-AMMO) 的合成与表征

卢先明, 姬月萍, 李娜, 莫洪昌, 栗磊, 姚逸伦, 邢颖

(西安近代化学研究所, 陕西西安 710065)

摘要: 以 1,3,5-三羟乙基异氰脲酸酯 (THEIC) 为起始剂, 经环氧氯丙烷开环聚合和叠氮化取代等反应首先制成带有氮杂环结构的数均相对分子质量 (M_n) 为 2500~3000 的三官能度叠氮缩水甘油醚 (TGAP), 然后以 TGAP 为大分子起始剂, 引发 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷 (AMMO) 进行开环聚合制备出一种新型叠氮粘合剂 P(GA-b-AMMO)。采用红外、核磁共振 ($^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$) 和凝胶渗透色谱 (GPC) 对 P(GA-b-AMMO) 的分子结构、组成和 M_n 进行了表征。考察了聚合温度及投料比等因素对聚合反应的影响, 确定了该体系下聚合的优化条件为: $n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2)/n(\text{TGAP})/n(\text{AMMO}) = 1.35/1/12 \sim 16$, 聚合温度为 $0 \sim 3\text{ }^\circ\text{C}$ 。P(GA-b-AMMO) 的 M_n 、羟值 (OH) 测试结果均表明在该优化条件下聚合较为可控, 产品总收率 $\geq 80.0\%$, 官能度 ≥ 2.70 , M_n 达到 4000~4400 且与相应理论值均较为接近。力学性能测试表明与均聚醚 TGAP 相比, P(GA-b-AMMO) 表现出较好的力学性能, 以异氰脲酮二异氰酸酯 (IPDI) 为固化剂, 其纯胶片常温力学强度为 2.04 MPa, 而常温延伸率可达 261%, 较低分子量的 TGAP 提高约 2 倍。

关键词: 高分子化学; 环氧氯丙烷; 3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷; 可控聚合

中图分类号: TJ55; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.008

1 引言

叠氮粘合剂具有正的生成热, 燃烧快、燃气清洁、热稳定性好等特点, 是高能低特征信号推进剂和燃气发生剂的理想粘合剂^[1-5]。叠氮粘合剂的典型代表为叠氮缩水甘油醚 (GAP), 由于 GAP 均聚物存在分子侧链 $-\text{CH}_2\text{N}_3$ 较多, 链承载系数较小, 数均相对分子质量 (M_n) 偏低, 力学性能尤其是延伸率较差, 故需改善 GAP 的力学性能, 目前国内外采取的主要技术途径有: 在合成上采取引入四氢呋喃 (THF) 进行共聚, 提高线性 GAP 的分子量或支化度的技术; 在配方上采取 GAP 与 PEG 共混交联、选择合适的键合剂等技术^[1-2]。其中最为常用的方法是引入 THF 进行共聚, 其优点为 (1) 打破主链结构的规整性, 减少成环反应的机会, 有利于分子链的线性增长和获得 M_n 较高的共聚醚; (2) 提高链承载系数, 降低 GAP 共聚物的玻璃化转变温度 (T_g), 提高其低温力学性能; 其缺点为粘合剂的能量下降, 与硝酸酯类增塑剂的相容性变差^[2]。

3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷 (AMMO) 氮含量为

33.0%, 由于存在不对称的侧基结构, 低温力学性能较好, PAMMO ($M_n = 3010$) 的 T_g 为 $-40.37\text{ }^\circ\text{C}$ ^[6-8]。

为此, 本研究先以 1,3,5-三羟乙基异氰脲酸酯 (THEIC) 替代 1,4-丁二醇为起始剂, 经环氧氯丙烷 (ECH) 开环聚合, 叠氮化取代等反应首先制成带有氮杂环结构的 M_n 为 2500~3000 的三官能度叠氮缩水甘油醚 (TGAP), 通过引入强极性基团氮杂环结构单元, 获得拉伸强度较好的叠氮聚醚 TGAP^[9-10], 然后以其为大分子起始剂, 引发 AMMO 进行聚合制备出一种新型嵌段叠氮粘合剂 P(GA-b-AMMO), 以达到提高叠氮粘合剂的分子量, 改善其力学性能的目的。

2 实验部分

2.1 原材料和仪器

原材料: ECH、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心生产; AMMO 为实验室自制^[8]; 异氰脲酮二异氰酸酯 (IPDI), 德国拜尔公司生产; 三氟化硼乙醚 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), 浙江省黄岩合成化工厂, 用前重蒸; THEIC, 常州市华安精细化工厂; 二月桂酸二丁基锡、无水 Na_2CO_3 、异丙醇和石油醚 ($60 \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$) 均为分析纯, 西安化学试剂厂。

仪器和测试条件: 用美国 Nicolet 公司 60SXR-

收稿日期: 2011-11-25; 修回日期: 2012-03-14

基金项目: 总装十一五预研项目 (51328050504)

作者简介: 卢先明 (1969-), 男, 高级工程师, 主要从事含能粘合剂合成研究。e-mail: luxianming1220@126.com

FTIR 仪(KBr)和德国 Bruker 公司 AVANCE AV500 型核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$)对 GA-b-AMMO 共聚醚等聚合物的分子结构进行表征;用美国 TA 公司 DSC910S 差示扫描量热仪测量聚合物的 T_g 和热分解温度;用上海精密科学仪器有限公司 ZDJ-4A 型自动电位滴定仪测定羟值;聚合物的 M_n 采用英国 PL 公司 GPC-50 型凝胶渗透色谱仪测试,色谱柱为 PLgel M IXED-E 串联色谱柱,以 PEG 为标样,流动相为 THF,柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$;采用美国 Brookfield 公司 CAP2000 + 椎板粘度计测定聚合物的粘度,测试温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$;采用美国 Instron 公司 Instron 6022 型万能材料试验机测试纯胶片力学性能,测试标准为 GB/T528-1998。

2.2 大分子起始剂 TGAP 的合成

2.2.1 氯化聚醚多元醇 CTP 的合成

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的 100 mL 四口瓶中,加入起始剂 THEIC 4.698 g (0.018 mol)、二氯乙烷 40 mL。边搅拌边升温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$,加入 0.365 mL (0.0029 mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$,待分散均匀后,滴加 49.95 g (0.54 mol) ECH,以 ECH 滴加速度控制反应温度在 $30 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,滴完 ECH 后继续反应 24 h。反应完毕后先用质量分数为 0.7% 的 Na_2CO_3 水溶液 30 mL 中和洗涤,分出有机相,有机相用质量分数为 5% 的盐水洗涤两次,每次 30 mL;然后用蒸馏水洗涤 1~3 次,每次 30 mL;直至洗涤水相呈中性,分出有机相,减压蒸除溶剂,得淡黄色粘稠透明液体 CTP 52.13 g,收率为 95.4%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3449 (—OH), 1693, 1463, 764 (THEIC 的氮杂环结构), 1126 (C—O—C), 749, 706 (C—Cl); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 3.6 (— CH_2Cl), 3.7 (— $\text{O}-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$); GPC 数均分子量 ($M_{n\text{GPC}}$) 2689;羟值(OH)为 60.92 mg KOH/g;平均官能度(f)2.92;氮含量 34.55%; T_g 为 $-38.74\text{ }^\circ\text{C}$; $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时粘度为 $19.25\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

2.2.2 大分子起始剂 TGAP 的合成

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计的 100 mL 三口烧瓶中,加入 DMF 60 mL 和氯化聚醚多元醇 CTP 31.85 g (0.0118 mol),搅拌均匀后升温到 $60\text{ }^\circ\text{C}$,边搅拌边分批加入叠氮化钠 24.55 g (0.378 mol),加毕后升温到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应 48h。反应完成后趁热过滤除去固体杂质,减压蒸出滤液中的大部分的 DMF,加入 50 mL 二氯甲烷溶剂,然后每次用 50 mL 水洗除残存的 DMF,共洗涤 7~8 次。分出有机相,减压蒸除有

机相溶剂,得淡黄色到淡红色粘稠透明液体 TGAP 32.98 g,收率为 97.3%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3474 (—OH), 2099, 1282 (— N_3), 1694, 1460, 764 (THEIC 的氮杂环结构), 1126 (C—O—C); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 3.4 (— CH_2N_3), 3.7 (— $\text{O}-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$); DSC 热分解温度为 $257.24\text{ }^\circ\text{C}$; $M_{n\text{GPC}}$ 为 2755; OH 为 59.07 mg KOH/g; f 为 2.90;氮含量 39.38%; T_g 为 $-43.90\text{ }^\circ\text{C}$; $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时粘度为 $0.799\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

2.3 P(GA-b-AMMO)的合成

在装有搅拌、回流冷凝管、温度计和滴液漏斗的 100 mL 四口瓶中,加入大分子起始剂 TGAP 8.265 g (0.003 mol)和分散剂二氯甲烷 15 mL。冷却到 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 后加入 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 0.51 mL (0.004 mol),半小时后滴加 AMMO 单体 6.10g (0.048 mol),控制滴加速度,约 35 h 滴加完毕。滴加完后恒温反应 70 h。反应完毕后先用质量分数为 2% 的 Na_2CO_3 水溶液 15 mL 中和洗涤,分出有机相后用质量分数为 5% 的盐水洗涤两次,每次 15 mL;然后用蒸馏水洗涤 1~3 次,每次 15 mL;直至水相呈中性,分出有机相,减压蒸除溶剂,得黄色粘稠液体 13.73 g,即 P(GA-b-AMMO)粗品,收率为 95.6%。

粗产物用石油醚与异丙醇组成的混合溶剂(体积比为 1:1)萃取^[9,12]。萃取剂与粗产物体积比为 1:1,搅拌回流 0.5 h,静止分层,待温度降到室温($25\text{ }^\circ\text{C}$)时分出上层萃取液。再重复 2 次,脱去萃取剂得黄色粘稠透明液体 11.90 g,总收率为 82.92%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3474 (—OH), 2101, 1281 (— N_3), 1695, 1458, 764 (THEIC 的氮杂环结构), 1110 (C—O—C); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , δ): 0.97 (— CH_3 in AMMO), 3.2 (— $\text{O}-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ in AMMO), 3.3 (— CH_2N_3 in AMMO), 3.4 (— CH_2N_3 in GA), 3.7 (— $\text{O}-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-$ in GA); $M_{n\text{GPC}}$ 为 4200; OH 为 38.87 mg KOH/g; f 为 2.91;氮含量 36.95%; T_g 为 $-39.11\text{ }^\circ\text{C}$; DSC 热分解温度为 $257.89\text{ }^\circ\text{C}$; $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时粘度为 $9.673\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

2.4 叠氮粘合剂弹性体纯胶片的制备

称取一定量真空脱气的叠氮粘合剂于小烧杯内,加入计算量的固化剂 IPDI,添加适量催化剂二月桂酸二丁锡原液,搅拌均匀,于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空脱气 1 h,浇注于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 预热过的涂有聚苯乙烯脱膜剂的玻璃模具

内,在 60 °C 真空干燥烘箱内固化 5 ~ 6 d,脱模、冲压成测试制件。P(GA-b-AMMO) 的合成路线 Scheme 1 所示。

3 结果与讨论

3.1 聚合温度对聚合反应的影响

以 M_{nGPC} 为 2755, f 为 2.90 的 TGAP 为大分子起始剂, $BF_3 \cdot OEt_2$ 为催化剂,在固定 $n(BF_3 \cdot OEt_2)/n(TGAP)/n(AMMO) = 1.35/1/12$ 的试验条件下,研究了聚合温度对聚合反应的影响,其中聚合产物的 M_n 理论值为 4279,结果见表 1。由表 1 可以看出,随着聚合温度的降低,P(GA-b-AMMO) 萃取后的总收率稳步提高, M_n 和 f 也有相应提高,这表明低温有利于聚合反应进行。但当聚合温度降到 0 ~ 3 °C 时,这种提高的趋势趋于平缓,由此确定聚合温度为 0 ~ 3 °C。

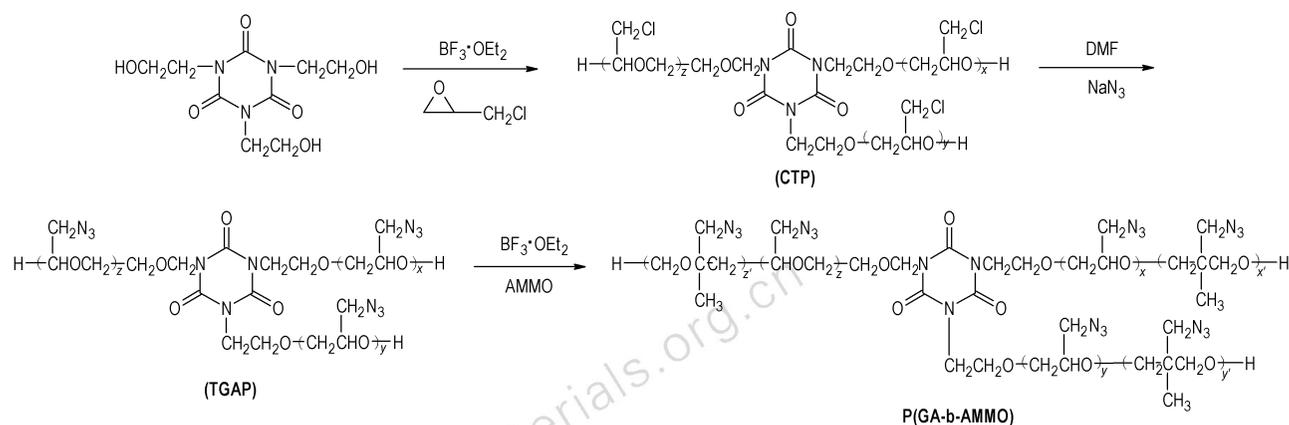
3.2 单体投料比对聚合反应的影响

依据活性可控聚合理论,单体与起始剂的比例越高,聚合物的 M_n 也越大,并且聚合物的实测 M_n 与理论 M_n 愈接近,聚合也愈可控^[9,11]。以 M_{nGPC} 为 2755, f 为 2.90 的 TGAP 为大分子起始剂, $BF_3 \cdot OEt_2$ 为催化剂,

在固定 $n(BF_3 \cdot OEt_2)/n(TGAP) = 1.35/1$, 聚合温度为 0 ~ 3 °C, 3 ~ 5 h 滴完单体后持续反应 72 h 的试验条件下研究了单体投料比对聚合反应的影响,结果见表 2。由表 2 可知:(1) 当 $n(AMMO)/n(TGAP) \geq 18/1$ 时, M_n 和 f (理论值为 2.9) 萃取后实测结果与理论值偏差较大;当 $n(AMMO)/n(TGAP) \leq 16/1$ 时, M_n 和 f 萃取后实测结果均与相应理论值较为接近,这表明由于链转移,回咬成环等因素的影响,单纯增大单体比并不会相应地提高 P(GA-b-AMMO) 的 M_n , 也就是说大分子引发 AMMO 四元环单体的聚合同样也存在一个可控聚合临界点的问题^[9,11]。(2) 当 $n(AMMO)/n(TGAP)$ 为 12/1 ~ 16/1 时, 萃取获得 $M_n \geq 4000$, $f \geq 2.70$ 高分子量叠氮粘合剂 P(GA-b-AMMO), 因此确定优化投料比为 $n(BF_3 \cdot OEt_2)/n(TGAP)/n(AMMO) = 1.35/1/12 \sim 16$ 。

3.3 P(GA-b-AMMO) 的后处理研究

以异丙醇与石油醚的混合溶剂(体积比为 1 : 1) 作为萃取溶剂^[9,12], 在相同萃取条件下对 P(GA-b-AMMO) 进行萃取实验。萃取条件参见 1.3 P(GA-b-AMMO) 的合成部分。实验结果见表 3。



Scheme 1 Synthesis of P(GA-b-AMMO)

表 1 聚合温度对聚合反应的影响

Table 1 Effect of temperature on the polymerization

sample	$T/^\circ C$	post-extracting			
		M_{nGPC}	OH /mgKOH · g ⁻¹	f	total yield /%
PGbA-3	30 ~ 40	3190	47.23	2.69	60.0
PGbA-7	20 ~ 30	3069	49.54	2.71	69.2
PGbA-8	10 ~ 15	3286	46.10	2.70	74.4
PGbA-9	0 ~ 3	4038	38.21	2.75	85.1
PGbA-10	-2 ~ 0	3920	39.79	2.78	84.9

Note: PGbA is the abbreviation of P(GA-b-AMMO).

表 2 单体投料比对聚合反应的影响

Table 2 Effect of proportion of AMMO on the polymerization

sample	$n(AMMO)/n(TGAP)$	M_n theory	post-extracting			
			M_{nGPC}	OH /mgKOH · g ⁻¹	f	total yield /%
PGbA-11	10/1	4025	3698	43.54	2.87	86.4
PGbA-9	12/1	4279	4038	38.21	2.75	85.1
PGbA-12	14/1	4533	4174	37.50	2.79	86.3
PGbA-14	16/1	4787	4212	36.37	2.73	85.8
PGbA-16	18/1	5041	3922	38.19	2.67	77.9
PGbA-18	20/1	5295	4173	34.01	2.53	72.1

表3 混合溶剂对 P(GA-b-AMMO) 的萃取效果

Table 3 The extraction effect of the mixed solvent on P(GA-b-AMMO)

sample	M_n theory	pre-extracting			post-extracting			extracting yield/%	total yield/%
		M_n GPC	OH/mgKOH · g ⁻¹	f	M_n GPC	OH/mgKOH · g ⁻¹	f		
PGbA-9	4279	3313	34.37	2.03	4038	38.21	2.75	88.2	85.1
PGbA-12	4533	3217	35.05	2.01	4174	37.50	2.79	89.3	86.3
PGbA-14	4787	3326	32.05	1.90	4212	36.37	2.73	88.5	85.8
PGbA-19	4787	3101	44.68	2.47	4200	38.87	2.91	86.7	82.9
PGbA-20	4787	3206	38.66	2.21	4388	36.70	2.87	88.1	83.8

由表3可见,混合溶剂对 P(GA-b-AMMO) 粗品的萃取效果较好,萃取后 M_n 与 f 均有较大幅度的提升, M_n 由 3100 ~ 3300 上升至 4000 ~ 4400, f 由 1.9 ~ 2.4 上升到 2.7 ~ 2.9。

表4为 P(GA-b-AMMO) 萃取前后的 GPC 测试数据比较。表4直观显示出混合溶剂对 P(GA-b-AMMO) 萃取效果较好,萃取后环醚或齐聚物的含量均大幅度降低。混合溶剂萃取效果较好的原因在于异丙醇易于萃取小分子多元醇,石油醚易于萃取环醚,因而二者混合后能一次性将大部分环醚或齐聚物萃取出来^[12]。

表4 混合溶剂萃取效果的 GPC 表征

Table 4 GPC characterization of the extraction effects

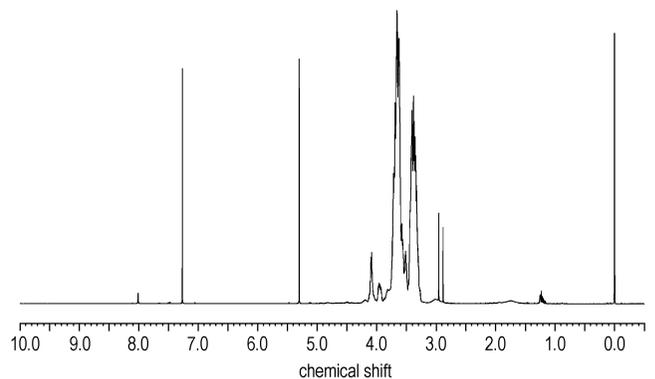
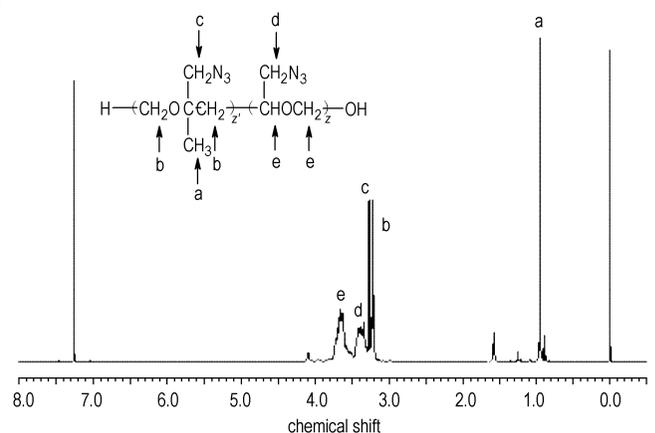
sample	pre-extracting		post-extracting		pre-extracting		post-extracting	
	M_n peak1	content /%	M_n peak2	content /%	M_n peak1	content /%	M_n peak2	content /%
PGbA-9	3806	97.0	635	3.0	4146	99.5	654	0.5
PGbA-12	4123	95.5	568	4.5	4396	99.2	574	0.8
PGbA-14	3752	97.3	653	2.7	4381	99.3	651	0.7
PGbA-19	4020	95.8	499	4.2	4504	99.0	547	1.0
PGbA-20	4138	95.4	571	4.6	4663	99.1	586	0.9

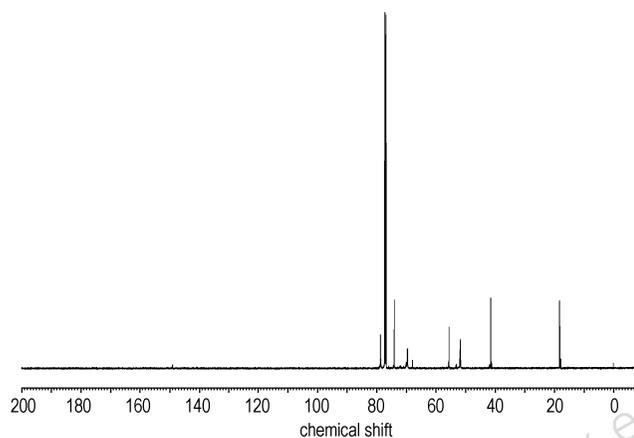
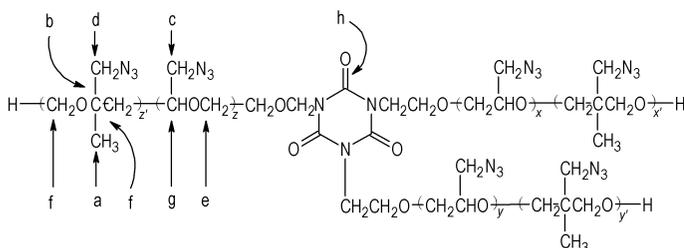
3.4 P(GA-b-AMMO) 主链结构表征

P(GA-b-AMMO) 的主链结构可用¹H NMR 和¹³C NMR 图谱来推测。图1和图2分别为均聚醚 TGAP ($n(\text{THEIC})/n(\text{GA})$ 理论值为 1/30) 与 P(GA-b-AMMO) (PGbA-9, $n(\text{THEIC})/n(\text{GA})/n(\text{AMMO})$ 理论值为 1/30/12) 的¹H NMR 图谱,图3为 P(GA-b-AMMO) (PGbA-9) 的¹³C NMR 图谱。

由图1和图2可知,化学位移 δ 约为 3.4 处为 GA 链节中与 $-\text{N}_3$ 相连的 $-\text{CH}_2$ 的共振峰(共 2 个 H 原子)。图2与图1相比多出了 $\delta = 0.97$ 峰,该峰为 AMMO 链节中甲基上 H 原子的共振峰(共 3 个 H 原子)。P(GA-b-AMMO) 中的 GA 与 AMMO 的链节比

可由 $S_{\text{GA}}/S_{\text{AMMO}} = 3S_{\delta 3.4}/2S_{\delta 0.97}$ 确定^[13]。由图2可知 $S_{\delta 3.4} = 57.184$, $S_{\delta 0.97} = 29.978$, 通过计算可得出链节比 $S_{\text{GA}}/S_{\text{AMMO}} = 3 \times 57.184/2 \times 29.978 \approx 30/10$, 与 $n(\text{GA})/n(\text{AMMO})$ 理论值 30/12 较为接近,进一步表明该投料比下聚合反应较为可控。为了进一步确定 P(GA-b-AMMO) 的结构,进行了¹³C NMR 图谱分析,各特征碳化学位移峰归属如图4所示。

图1 TGAP 的¹H NMR 图谱Fig. 1 ¹H NMR spectra of TGAP图2 P(GA-b-AMMO) 的¹H NMR 图谱Fig. 2 ¹H NMR spectra of P(GA-b-AMMO)

图3 P(GA-b-AMMO)的¹³C NMR 图谱Fig. 3 ¹³C NMR spectra of P(GA-b-AMMO)图4 P(GA-b-AMMO)的¹³C NMR 图谱解析Fig. 4 The analysis of the ¹³C NMR spectra of P(GA-b-AMMO)

由图3和图4可知: $\delta_{17.76 \sim 18.13}$ (a处)为AMMO链节中 $-\text{CH}_3$ 的特征碳化学位移峰, $\delta_{41.12 \sim 41.83}$ (b处)为AMMO链节中季碳的特征峰, $\delta_{51.74 \sim 53.08}$ (c处)为GA链节中 $-\text{CH}_2\text{N}_3$ 的特征峰, $\delta_{55.59 \sim 55.75}$ (d处)为AMMO链节中 $-\text{CH}_2\text{N}_3$ 的特征峰, $\delta_{67.95 \sim 69.93}$ (e处)为GA链节中 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 的特征峰, $\delta_{74.05}$ (f处)为AMMO链节中 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 的特征峰, $\delta_{78.61 \sim 78.74}$ (g处)为GA链节中叔碳($\text{CHO}-$)的特征峰, $\delta_{148.96}$ (h处)为起始剂THEIC的羰基特征峰。所有特征碳化学位移峰与P(GA-b-AMMO)的结构均相对应,结合前面给出的红外,核磁,GPC等分析数据可知所合成的共聚醚为以THEIC为起始剂的P(GA-b-AMMO)。

3.5 聚合物的热性能表征

分别测试TGAP, P(GA-b-AMMO)以及AMMO均聚物^[8]的玻璃化转变温度(T_g)和热分解温度(T_d),结果见表5。由表5可见:(1)对于TGAP来说,随着 M_n 提高, T_g 略有升高;(2)对于P(GA-b-AMMO)来说,引入AMMO共聚后, M_n 虽然增加了近1000,但由于所引入AMMO的均聚物 T_g 为 -40.37°C ,仅较

TGAP略高一些,因而P(GA-b-AMMO) T_g 也只是略有提升,达到 -39.21°C ;(3)TGAP、P(GA-b-AMMO)和PAMMO热稳定性均取决于叠氮基的热稳定性,因而三者DSC热分解温度均为叠氮基的热分解温度,均稳定在 $254 \sim 266^\circ\text{C}$ 之间。

表5 TGAP、PAMMO和P(GA-b-AMMO)的热性能表征

Table 5 Thermal properties of TGAP, PAMMO and P(GA-b-AMMO)

sample	$M_{n\text{GPC}}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$
TGAP-1	1890	-47.80	254.95
TGAP-2	2755	-43.90	257.24
PAMMO	3010	-40.37	265.71
PGbA-19	4200	-39.21	257.98

3.6 聚合物力学性能表征

以IPDI为固化剂,分别与不同分子量的TGAP和P(GA-b-AMMO)制成纯胶片, M_n 对力学性能的影响,以及AMMO的引入对聚和物力学性能的影响。力学性能表征结果见表6。由表6可见:(1)对于TGAP来说,随着 M_n 的上升,常温与低温力学强度均有所降低,但常温与低温延伸率均略有升高。其原因为 M_n 较小时,该粘合剂固化交联后所形成的网络交联密度较大,弹性体拉伸强度提高但延伸率有所降低^[14]。(2)与数均分子量分别为1890和2755的TGAP相比, M_n 为4200的P(GA-b-AMMO)表现出了较好的力学性能,常温力学强度有所提高,达到2.04 MPa,常温延伸率则大幅度地提升,达到261%,较低分子量叠氮均聚醚TGAP提高约2倍;低温强度和延伸率也较TGAP均有所提高。这表明引入AMMO聚合并使 M_n 由2000-3000提高到4000左右后,粘合剂的力学性能有明显的改善。

表6 TGAP和P(GA-b-AMMO)弹性体的力学性能($R=1.0$)Table 6 Mechanical properties of azide polyurethane elastomers with TGAP and P(GA-b-AMMO) ($R=1.0$)

sample	$M_{n\text{GPC}}$	20 $^\circ\text{C}$		-40 $^\circ\text{C}$	
		σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$
TGAP-1	1890	1.673	75.4	62.054	31.835
TGAP-2	2755	1.053	93.4	43.747	39.084
PGbA-19	4200	2.040	261.0	80.70	43.10

4 结论

以 M_n 为2500~3000三官能度端羟基叠氮均聚醚TGAP为大分子起始剂,AMMO为单体,经阳离子开环聚

合获得一种新型叠氮粘合剂 P(GA-b-AMMO), M_n 达到 4000 ~ 4400。与均聚醚 TGAP 相比, P(GA-b-AMMO) 嵌段共聚醚表现出了较好的力学性能, 常温延伸率达到 261%, 较低分子量叠氮均聚醚 TGAP 提高约 2 倍, 表明引入 AMMO 共聚并使 M_n 由 2000 ~ 3000 提高到 4000 左右后, 粘合剂的力学性能有明显的改善。

参考文献:

- [1] 龚士杰. GAP 推进剂综述[J]. 推进技术, 1991, 14(1): 67-70. GONG Shi-jie. Progress of GAP propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1991, 14(1): 67-70.
- [2] 宋晓庆, 周集义, 王文浩, 等. 聚叠氮缩水甘油醚改性研究进展[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 425-430. SONG Xiao-qing, ZHOU Ji-yi, WANG Wen-hao, et al. Research progress of glycidyl azide polymers modification[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 425-430.
- [3] Murali M Y, Padmanabha R M, Mohana R K. Synthesis, spectral and DSC analysis of glycidyl azide polymers containing different Initiating diol unit[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93(5): 2157-2163.
- [4] Murali M Y, Mani Y, Mohana R K. Synthesis of azido polymers as potential energetic propellant binders [J]. *Des Monomers Polym*, 2006, 9(3): 201-236.
- [5] Kawamoto A M, Holanda J A S, Barbieri U, et al. Synthesis and characterization of glycidyl azide-*r*-(3, 3-bis(azidomethyl) oxetane) copolymers [J]. *Propellant, Explos Pyrotech*, 2008, 33(5): 365-372.
- [6] Barbieri U, Polacco G, Paesano E, et al. Low risk synthesis of energetic poly(3-azidomethyl-3-methyloxetane) from tosylated precursors[J]. *Propellant. Explos Pyrotech*, 2006, 31(5): 369-375.
- [7] Barbieri U, Polacco G, Keicher T, et al. Preliminary characterization of propellants based on p(GA/BAMO) and pammo binders[J]. *Propellant, Explos Pyrotech*, 2009, 34(5): 427-435.
- [8] 李娜, 甘孝贤, 邢颖, 等. 叠氮粘合剂 PAMMO 的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 53-55. LI Na, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Synthesis and property of energetic binder pAMMO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 53-55.
- [9] 卢先明, 甘孝贤, 邢颖, 等. 端羟基聚环氧氯丙烷醚合成的可控性研究[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(5): 15-18. LU Xian-ming, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Controllability study of controllable polymerization of epoxy chloropropane with hydroxyl terminated [J]. *Polyurethane Industry*, 2009, 24(5): 15-18.
- [10] QIU Shao-jun, GAN Xiao-xian, GAO Chao, et al. Hydrogen bond effect of azido polyurethane elastomer by dynamic mechanical analysis[J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2006, 44(22), 2841-2851.
- [11] Biedron T, Kubisa P, Penczek S. Polyepichlorohydrin diols free of cyclics: synthesis and characterization[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1991, 29(5), 619-628.
- [12] 卢先明, 甘孝贤, 邢颖, 等. 端羟基聚环氧氯丙烷与叠氮聚醚的后处理研究[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 682-685. LU Xian-ming, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Study of Post-Processing for hydroxy terminal polyepoxy chloropropane and Azido Polyethers [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 682-685.
- [13] TANG Wei-yi, HUANG Yan-gen, QING Feng-ling. Synthesis and characterization of fluorinated polyacrylate graft copolymer capable as water and oil repellent finishing agents [J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119(1): 84-94.
- [14] 朱广超, 王贵友, 胡春圃. 交联密度对脂肪族聚氨酯弹性体结构与性能的影响[J]. 高分子学报, 2011 (3): 274-280. ZHU Guang-chao, WANG Gui-you, HU Chun-pu. Effect of crosslink density on the structures and properties of aliphatic polyurethane elastomer [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011 (3): 274-280.

Synthesis and Characterization of Hydroxy-terminated Glycidyl Azide-b-(3-azidomethyl-3-methyloxetane) Copolymers

LU Xian-ming, JI Yue-ping, LI Na, MO Hong-chang, LI Lei, YAO Yi-lun, XING Ying

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

Abstract: Trihydroxyethyl isocyanurate (THEIC) using as initiator, trifunctionality glycidyl azide polymer (TGAP, $M_n = 2500 \sim 3000$) with nitrogen heterocyclic ring structure was synthesized by cationic ring-opening polymerization of epichlorohydrin and azidation with NaN_3 . A novel azide binder glycidyl azide-b-(3-azidomethyl-3-methyl oxetane) copolymers (P(GA-b-AMMO)) were synthesized by polymerization of 3-azidomethyl-3-methyloxetane (AMMO), using TGAP as a macromolecular initiator, and its structures were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (^1H NMR and ^{13}C NMR) and gel permeation chromatograph (GPC). The effect of polymerization temperature and ratio of materials on the polymerization were investigated. The appropriate polymerization conditions were as follow: $n(\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2) / n(\text{TGAP}) / n(\text{AMMO}) = 1.35 / 1 / 12 \sim 16$, the polymerization temperature was $0 \sim 3^\circ\text{C}$. The results show that the polymerization is controllable in this appropriate polymerization conditions. The total yield of polymers are above 80.0%, functionality ≥ 2.70 and M_n (4000 ~ 4400) are closed to theoretical value corresponding. The mechanical test indicated that P(GA-b-AMMO) had better mechanical property compared with TGAP homopolymer. The mechanical strength of P(GA-b-AMMO) / IPDI is 2.04 MPa. The elongation could reach 261% (20°C), which is about three times as much as TGAP/IPDI.

Key words: polymer chemistry; epoxy chloropropane; 3-azidomethyl-3-methyloxetane; controllable polymerization

CLC number: Tj55; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.008