

·研究简报·

3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷与3-硝酸甲酯基-3-甲基环氧丁烷共聚醚的合成及性能研究*

屈红翔 冯增国** 于永忠 凌 剑 杨亚明

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

关键词 环氧丁烷衍生物, 含能预聚物, 阳离子开环聚合, 链结构, 硝酸酯增塑剂

新一代高能固体推进剂粘合剂除自身必须具有能量外, 同时还要求具备与硝酸酯的混溶能力要强($P_i/P_o > 2$), 玻璃化温度要低($T_g < -54^\circ\text{C}$)等特点. 本文作者曾将叠氮基引入聚合物侧链而赋予其能量特征^[1], 观察到3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷(BAMO)与四氢呋喃(THF)无规共聚醚链节比为50/50时, 虽具有良好的力学性能, 但与硝酸酯混溶性不好($P_i/P_o < 1$). 由于硝酸酯对推进剂能量贡献很大, 低的增塑比不能满足推进剂对能量的更高要求. 根据相似相溶的原则, 引入含有硝酸甲酯基的链节应能够增加叠氮粘合剂与硝酸酯的溶混能力. 为此, 我们合成了3-硝酸甲酯基-3-甲基环氧丁烷(NMMO)作为与BAMO共聚的单体, 用三氟化硼乙醚溶液和1,4-丁二醇引发它们开环共聚, 合成了含能预聚物P(BAMO-co-NMMO), 表征了其结构以及它与硝酸酯增塑剂的混溶能力.

1 原料

3,3-双(氮甲基)环氧丁烷(BCMO)^[2]: 自制, b. p. $80 \sim 81^\circ\text{C}/133\text{Pa}$; 硝化甘油: 自制, 水份含量 $< 0.05\%$; 3-羟甲基-3-甲基环氧丁烷(HMMO)^[3]: 自制, b. p. $96 \sim 98^\circ\text{C}/133\text{Pa}$; 改性六次甲基二异氰酸酯(MHDI): 化工部黎明化工研究院提供. 其余皆为市售分析纯试剂.

2 3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷(BAMO)的制备

于500mL三口瓶上装配机械搅拌, 回流冷凝管和温度计, 并加入59.5g(0.38 mol)BCMO, 54.3g(0.84mol)叠氮化钠、6g(0.02mol)四丁基溴化铵和200mL蒸馏水, 在 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 搅拌反应24h, 然后将反应温度降至室温, 用200mL二氯甲烷萃取两次, 有机层用无水硫酸镁干燥过夜, 浓缩, 过碱性氧化铝柱(二氯甲烷为洗脱剂), 减压去除溶剂后得63.5g无色透明液体, 得率95%. FT-IR(液膜): 2945, 2877, 2103, 1449, 1338, 983; $^1\text{H-NMR}$: 3.76(4H), 4.40(4H). 元素分析: $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_6\text{O}$ 理论值, C35.71 H4.80 N49.98 测定值, C36.60 H5.08 N48.78.

3 3-硝酸甲酯基-3-甲基环氧丁烷(NMMO)的制备

在冰浴冷却搅拌下将41mL发烟硝酸稀释为95%的溶液, 控制温度在 10°C 以下慢慢滴入到180mL乙酸酐中, 冰浴中冷却待用. 在1000mL三口瓶上装配机械搅拌, 滴液漏斗和温度计, 将87.6g(0.86mol)HMMO和240mL三氯甲烷加入三口瓶中, 冰盐浴冷却至 -5°C . 强烈搅拌下将预先配制的硝酸-乙酸酐硝化液慢慢滴入反应瓶中, 控制温度在 0°C 以下, 反应时间0.5h. 然后强烈搅拌下分批加入200g NaHCO_3 , 水洗至水层澄清, 有机层分离后用15g无水 MgSO_4 干燥过夜, 减压浓缩, 过碱性氧化铝柱, 正己烷/三氯甲烷溶液($V/V = 1:3$)为洗脱剂, 减压抽除溶剂后得96.4g淡黄色液体, 得率76.4%.

* 1998-03-20 收稿, 1998-06-08 修稿; ** 通讯联系人

FT-IR: 2969, 2878, 1630, 1450, 1286, 1238, 982, 930; $^1\text{H-NMR}$: 1.40 (3H), 4.43 (2H), 4.51 (2H), 4.62 (2H); 元素分析: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$ 理论值: C 40.82 H 6.17 N 9.52; 测定值: C 41.00 H 6.24 N 9.48.

4 预聚物的合成

在 500mL 经反复干燥处理的三口瓶上装配机械搅拌, 氮气导入管, 滴液漏斗, 用注射器分别将 10mL (0.076mol) 三氟化硼乙醚溶液和 3.42g (0.038mol) 1,4-丁二醇注入到 30mL 干燥的二氯甲烷中. 搅拌 0.5h 后于 0°C 将 56g (0.33mol) BAMO、48g (0.33mol) NMMO 和 150mL 干燥二氯甲烷的混合溶液滴入反应瓶, 氮气保护下搅拌反应 24h. 然后用 100mL 稀氨水终止反应, 蒸馏水洗至中性. 用 500mL 三氯甲烷萃取, 无水 MgSO_4 干燥过夜, 浓缩后过氧化铝柱, 二氯甲烷为洗脱剂. 用大量的甲醇沉淀三次, 于 80°C 真空烘箱干燥 24h, 得 68.3g 亮黄色透明粘稠液体, 得率 65%. FT-IR: 3367, 2969, 2936, 2877, 2104, 1632, 1450, 1108; $^1\text{H-NMR}$: 1.0 (CH_3), 3.3 (CH_2N_3 and OCH_2), 3.4 ($\text{OCH}_2\text{CCH}_2\text{OH}$), 3.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4.4 (CH_2ONO_2); $^{13}\text{C-NMR}$: 74.8 (CH_2ONO_2), 73.5 (OCH_2 in BAMO), 70.0 (OCH_2 in NMMO), 65.8 (CH_2OH), 51.7 (CH_2N_3), 45.3 (C in BAMO), 40.3 (C in NMMO), 17.4 (CH_3). GPC 测试结果为, $M_n = 3270$, $M_w/M_n = 1.66$, 酸碱滴定法测定羟值为 32.54mgKOH/g.

5 结构与性能分析

元素含量用 Heracus CHN-Rapid 元素分析仪分析; FT-IR 在 Nicolet Magna IR750 型红外分析仪上完成, KBr 涂膜; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 由 ARX-400 型核磁共振仪测定, CDCl_3 为溶剂, TMS 做内标, 碳谱定量采用反转门控去偶 (ZGIG) 程序, 延迟时间 15s. 用 Waters 150C 测定共聚醚分子量, 柱子直径 50nm, THF 为溶剂, 聚苯乙烯作标准物, 流速 1mL/min; DMA 在 Perkin Elmer DMA-7 上完成.

6 单体的制备

6.1 BAMO 的制备 本文作者曾根据 Frankel 方法, 在 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 中通过叠氮化钠与 BCMO 进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核取代反应制备出 BAMO^[1,4]. 用此方法, 如果温度控制不严格就会有爆炸危险, 反应溶剂回收也困难, 易造成环境污染. 由于用季铵盐做相转移催化剂特别适合于亲核取代反应, 因此本实验改用四丁基溴化铵作相转移催化剂在水相中直接进行叠氮化反应, 无需有机溶剂, 避免了减压蒸馏, 整个操作很安全.

6.2 NMMO 的制备 为改善叠氮粘合剂与硝酸酯增塑剂的混溶性, 根据相似相溶原理, 本文设计并采用 NMMO 作为与 BAMO 的共聚单体. 通常硝化所用硝化剂为硝硫混酸, 由于环醚在酸性有水的条件下极易开环, 实验中曾观察到用硝硫混酸硝化时几乎得不到目标单体. 而改用硝酸-乙酸酐混合液做硝化剂时可得到目标单体, 副产物较少, 因此保持反应体系无水是制备 NMMO 的关键. 另外, 硝化反应温度应始终控制在 0°C 以下, 通过硝化剂的滴加速率可使反应平稳进行.

7 预聚物的合成及结构表征

虽然 BAMO、NMMO 的取代基不同, 具有一定的空间位阻, 但取代基远离反应活性中心, 所以环张力效应是影响反应活性的主要因素, 实验中观察到它们的反应活性仍很高且活性基本相同. 本体聚合时, 聚合反应放出的热量难以迅速移去, 曾引起爆聚导致叠氮基和硝酸酯基剧烈分解产生爆炸现象. 所以我们采用了溶液聚合, 实验结果列于表 1 中.

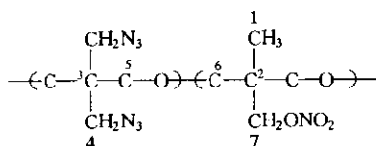
从表 1 中 No. 1~No. 5 发现, 单纯用三氟化硼乙醚溶液为引发剂时, 可引发聚合, 但聚合产物的分子量与引发剂的量和反应时间基本无关, 分子量一般在 6000~8000 间不可调. 而从 No. 6 和 No. 7 的数据可看出, 采用 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 与 1,4-丁二醇作为引发体系时, 分子量可调节控制, 这表明聚合反应经历了活化单体 (AM) 机理^[5]. BF_3 与 1,4-丁二醇作用而产生的 H^+ 与环氧丁烷络合形成活性中心, 它是仲氧正离子; 因此, 该反应能调控聚醚的分子量, 预聚物分散度较低.

Table 1 Molecular weight of copolymer ethers

No.	BAMO/NMMO	BF ₃ ·Et ₂ O (mol)	1,4-Butanediol (mol)	t (h)	M _n	M _w /M _n
1	0.01/0.01	0.0003		24	7870	1.99
2	0.01/0.01	0.004		10	7760	1.91
3	0.01/0.01	0.0005		5	6490	1.85
4	0.01/0.01	0.001		1	6600	1.85
5	0.01/0.01	0.001		0.1	6170	1.72
6	0.01/0.01	0.002	0.001	24	3270	1.66
7	0.33/0.33	0.076	0.038	24	2410	1.68

8 共聚醚的链结构分析

Hidetoshi 对其特征峰进行了归属^[6], 其分子链上特征碳原子表示如下:



共聚醚 P(BAMO-co-NMMO) 的 ¹³C-NMR 图谱归属峰面积为: $S_{C1} = 4.44$, $S_{C2} = 5.67$, $S_{C3} = 4.82$, $S_{C4} = 8.65$, $S_{C5} = 8.56$, $S_{C6} = 8.70$, $S_{C7} = 4.46$. 用 S_B 、 S_N 分别代表分子链中 BAMO 和 NMMO 链节的峰面积, S_{BN} 、 S_{NB} 分别代表分子链中交替出现 BAMO 和 NMMO 链节的峰面积, 则它们分别由特征碳原子峰面积表示为: $S_B = S_{C4}/2$, $S_N = S_{C7}$, $S_{BN} = S_{C5}/4$, $S_{NB} = S_{C6}/4$. 有关计算公式^[1,7]为: 链节比 = S_B/S_N ; 交替度 = $(S_{BN} + S_{NB})/(S_B + S_N)$; 平均序列长度为 $\bar{N}_B = S_B/S_{BN}$; $\bar{N}_N = S_N/S_{NB}$; 竞聚率为 $\gamma_B = ([B]/[N]) \cdot (N_B - 1)$; $\gamma_N = ([N]/[B]) \cdot (N_N - 1)$. 有关计算结果列于表 2.

Table 2 Structure parameter of molecular chain for P(BAMO-co-NMMO)

Feed ratio BAMO/NMMO	Chain segmental ratio	Alternative degree	Mean sequence length		Reactivity ratio		
			$\bar{N}_B$	$\bar{N}_N$	γ_B	γ_N	$\gamma_B\gamma_N$
50/50	49.30/50.84	49.12	2.02	2.05	0.99	1.06	1.05

从表 2 可知, 两种单体的反应活性几乎相当, 链节比与单体摩尔投料比一致, 单体在分子链上的随机分布状态较为理想, 其交替度接近 50%, 各自的平均序列长度接近 2, 竞聚率之积接近 1, 这也验证了前述环张力是影响单体反应活性的主要因素, 两种单体的活性基本相同的推测. 它们在分子链上处于无规分布, 这有利于力学性能的改善, 在含能材料的应用中有十分重要的意义.

9 共聚醚与硝酸酯的溶混性

分别用 P(BAMO-co-NMMO)、P(BAMO-co-THF) 作预聚物, MHDI 作固化交联剂, 硝化甘油(NG) 作增塑剂制备胶片, 通过 DMA 的损耗模量峰确定 T_g , 结果见表 3.

Table 3 Effect of plasticizing ratio on glass temperature for binders

Energetic binders	P ₁ /P ₀	[NCO]/[OH]	T _g (°C)
BAMO/THF/MHDI	1.0	1.05	-77.26, -63.36
BAMO/NMMO/MHDI	1.0	1.10	-67.77
BAMO/NMMO/MHDI	2.0	1.05	-73.83

从表 3 结果可看出,当增塑比 PI/Po 等于 1 时,BAMO/THF/MHDI 胶片出现两个 T_g : 一个为硝酸酯的 T_g ,另一个为硝酸酯饱和 BAMO/THF/MHDI 胶片的 T_g ;而对 BAMO/NMMO/MHDI 胶片,在增塑比 PI/Po 等于 2 时仍只有一个 T_g ,这说明经 NMMO 改性后的叠氮含能粘合剂与硝酸酯增塑剂的混溶性得到了极大地提高,这为改善推进剂能量特性和力学性能奠定了基础。

REFERENCES

- 1 Qu Hongxiang(屈红翔),Feng Zengguo(冯增国),Tan Huimin(谭惠民),Xu Baoguo(许保国),Zhou Jiyi(周集义). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报),1997,5:615~620
- 2 Mooradian Cloke. *J Am Chem Soc*,1945,67:942~944
- 3 Vandenberg E J, Mullis J C, Juvet R S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*,1989,27:3086~3095
- 4 Frankel M B, Wilson E R. *J Chem Data*,1981,26:219~224
- 5 Liu Ye, Wang Hengbin, Pan Caiyuan. *Macromol Chem Phys*,1997,198:2613~2617
- 6 Hidetoshi K, Toshiyuki A. *Propell Explos Pyrotech*,1997,22:89~95
- 7 Tan Huiming(谭惠民),Dai Jianwu(戴健吾),Li Huisheng(李惠生),Yao Weishang(姚维尚). *A Review on Polymeric Physics and its Advanced Development*(聚合物物理及其进展专论). Beijing(北京): Beijing Institute of Technology (北京理工大学),1993. 65~90

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE COPOLYETHER OF 3,3-BIS(AZIDOMETHYL)OXETANE AND 3-NITRATOMETHYL-3-METHYLOXETANE

QU Hongxiang, FENG Zengguo, YU Yongzhong, LIN Jian, YANG Yaming

(School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The energetic copolyether of 3,3-bis(azidomethyl)oxetane(BAMO) and 3-nitratomethyl-3-methyloxetane(NMMO) was synthesized by using $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and 1,4-butanediol as an initiator system for the cationic ring-opening polymerization, with which the molecular weight could be controlled. The copolymer structure was characterized with FT-IR, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR. The arrangement of the monomer units in the copolyether chain is almost the ideal system. The DMA results indicated that the miscibility between the copolyether and nitrate ester plasticizer is excellent. This copolyether could be applied for solid propellant binder.

Key words Oxetane derivative, Energetic prepolymer, Cationic ring-opening polymerization, Chain structure, Nitrate ester plasticizer