

硝基环氧化合物的单体结构对其 聚合活性和聚合物性能的影响*

徐羽梧 董世华 范昌烈 汪文学 邓可喜 周曼莉

(武汉大学化学系)

摘 要

研究了一些环氧化合物: $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{R}$, $[\text{R}=\text{H}(\text{I}), \text{NO}_2(\text{II}), \text{NO}_3(\text{III}), \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2(\text{IV}), \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_3(\text{V})]$ 的单体结构对其阳离子开环聚合活性及其聚合物性能的影响。在 $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}-\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 催化系统下, 其聚合活性大小有如下顺序: $(\text{I}) > (\text{IV}) \geq (\text{V}) > (\text{III}) > (\text{II})$ 。着重研究了上述硝基环氧化合物与四氢呋喃的共聚物的热稳定性、化学稳定性、玻璃化温度以及其胶片的力学性能。

硝基聚醚可作火炸药和推进剂的高能粘合剂, 通常是由带硝基的环氧化合物经开环聚合制得。本工作研究了侧链长短不同的带硝基或硝酸酯基的四种环氧化合物的聚合活性, 并与环氧丙烷进行比较, 观察不同取代基对单体阳离子开环聚合以及对其聚合物性能的影响。

实 验 部 分

1. 单体及试剂的合成和纯化

所用单体和试剂按文献方法合成和精制^[1-4]。折光系数符合文献值。

2. 聚合反应速度的测定

聚合反应条件: 单体浓度 $[\text{M}] = 5$ (克分子/升), 催化剂浓度 $[\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}] = [\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}] = 0.05$ (克分子/升); 溶剂: 二氯乙烷。反应温度 $-10 \pm 2^\circ\text{C}$ 。在纯氮下, 反应, 操作过程见文献[3]。先将溶剂、丁二醇、三氟化硼等加入反应瓶, 然后冷却反应液至 $-15 \sim -16^\circ\text{C}$, 开始滴加单体, 半小时滴完。然后调节温度至 -10°C , 以后按时取样, 用盐酸-二氧六环法^[5]测定反应液中环氧基的含量, 与起始单体环氧基的测定值作比较, 计算单体的消耗量, 则可求得聚合转化率。

3. 聚合物玻璃化温度 (T_g) 和力学性能的测定

用 Rigakn 热机械分析仪 (TMA) 测定 T_g 。升温速度: $5^\circ\text{C}/\text{分}$, 负荷重量 10 克, 穿

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读, 1980 年 9 月 13 日收到。

针规格 $\phi 0.5$ 毫米。胶片的抗拉强度 (σ_m) 和伸长率 ($\epsilon_m\%$) 用岛津 IM 100 型材料试验机测定。拉伸速度为 100 毫米/分。

4. 聚合物热稳定性的测定

用 Rigakn 热机械分析仪测定热重。样品约 2 毫克, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 。

5. 水解稳定性的测定

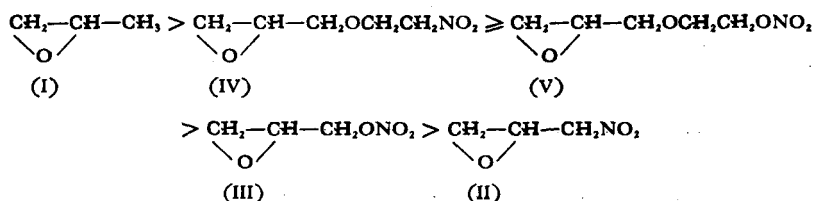
聚合物在酸性 (20% HCl 水溶液), 碱性 (20% NaOH 水溶液) 和中性潮湿 (湿度为 98% 的烘箱中) 的环境中, 70°C 加热 24 天, 定期测定其失重、分子量变化和红外光谱等。酸液和碱液和聚合物混合的重量比为 5:95%。

结果和讨论

1. 单体结构对聚合活性的影响

对于影响环状化合物开环聚合的因素, 过去研究得较多的是环的大小, 环中极性基团以及催化剂的性质。但对环上取代基的影响则研究得较少。上述五种单体在实验部份列举反应条件下聚合, 聚合速度结果见图 1。取样分析后, 反应瓶中剩下的聚合产物经纯化处理后, 可得均聚物。分子量 $\bar{M}_n$ 分别为: (II) 1130, (III) 1250, (IV) 1580, (V) 900 (VPO 法)。

从图 1 可看出, 不同取代基对单体的聚合活性有显著的影响。大小顺序如下:



从上述结果看, 单体聚合活性的大小与环氧基上氧原子碱性大小有关, 而氧原子的碱性大小又与取代基拉电子能力以及它们与环氧基的距离有关。单体 (II) 中拉电子的硝基位于与氧原子相连的 β 碳上, 诱导效应较大, 故环上氧原子的碱性是五个单体中最小者, 其相对聚合速度最慢。而在单体 (III) 中硝酸酯基的极性比硝基小些, 即诱导效应小些, 因而它的聚合活性比 (II) 大些。在单体 (I) 中, 由于甲基是推电子基团, 其诱导效应使环上氧原子的碱性增大, 其碱性是五个单体中最大者, 故其聚合速度最快。而在单体 (IV)、(V) 中硝基或硝酸酯基均已远离环氧基, 其拉电子的诱导效应已基本上消失, 故它们之间聚合速度差别不大。

2. 聚合物的化学结构对聚合物性能的影响

(1) 玻璃化温度 (T_g) 和胶片的力学性能 共聚物按文献 [3] 方法合成, 用量比为 4:1 (克分子)。胶片按文献 [4] 方法制备。 $R = 1.1-1.2$, $\rho_r = 0.2-0.3$ 。主要结果见表 1。

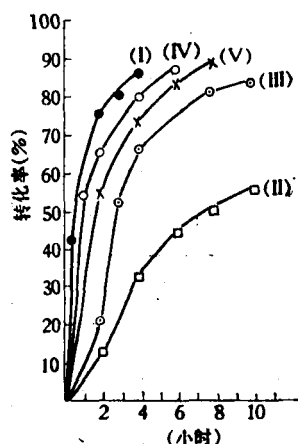


图 1 单体均聚速度

表 1 聚合物的玻璃化温度和力学性能

单 体 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$ $\diagup \quad \diagdown$ O $\text{R} =$			(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)	
			H		NO_2		ONO_2		$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$		$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$	
均聚物 $T_g(^{\circ}\text{C})$ $M = 800-1000$			≈ -70		-13		-26		-31		-44	
与四氢呋喃的共聚物 $T_g(^{\circ}\text{C})$ $\bar{M} \approx 1500$					-43		-54		-50		-57 ($\bar{M} = 870$)	
共聚物 N(%)			0		7.3		7.0		6.8		6.3	
按 N(%) 计算链节比 (THF: 硝基单体)					1:0.81		1:0.89		1:1.22		1:1.22	
胶片 $T_g(^{\circ}\text{C})$					-26		-38		-32		-40	
胶 片 力 学 性 能	室 温	σ_m (kg/cm^2)	9.3	9.4	7.3	13.8	10	15.5	7.8	6.6	3.2	
		δ_m (%)	48.0	55.0	529	357	300— 427	672	291	535	521	
	-20($^{\circ}\text{C}$)	σ_m (kg/cm^2)				183				104	42	
		δ_m (%)				359				487	391	
	-40($^{\circ}\text{C}$)	σ_m (kg/cm^2)	23.1	26.7		435	182	186		450	138	
		δ_m (%)	230	371		11	24	3.4		11.1	123	

从表 1 可看出: (1) 上述聚醚中侧链引入极性强的硝基或硝酸酯基后 T_g 大大提高。(2) 硝基的影响随侧链增长而减弱。(3) 主链引入四氢呋喃链节, 可大大增加链的柔顺性, 从而 T_g 显著降低。(4) 共聚物的 T_g 小些, 其胶片在低温下的弹性也好些。一般带硝酸酯基的比带硝基的具有较低的 T_g , 故低温下的延伸率也好些。例如: 在两单体链节比大致相同情况下, 在 -40°C 时, 共聚物 (IV) 胶片的延伸率只有 11%, 而 (V) 则为 123%。

(2) 热稳定性 共聚物的分解温度和失重值见表 2。

失重值计算: 为了排除吸湿因素, 以加热一天后的重量为准, 然后减去加热到第三十一天的重量, 则为失重值。

从表 2 可看出, 硝基聚醚的热稳定性比相应的硝酸酯基聚醚好。这可能是由于 $-\text{NO}_2$ 的极性较 $-\text{ONO}_2$ 强, 因而大分子间的作用力前者较后者大, 故热稳定性较好。其次, 侧链增长, 在一定程度上也可改善聚合物的热稳定性。同样带硝酸酯基或带硝基其

表 2 共聚物的热稳定性

共聚物 R =	(I) (H)	(II) (NO ₂)	(III) (ONO ₂)	(IV) (OCH ₂ CH ₂ NO ₂)	(V) (OCH ₂ CH ₂ ONO ₂)
分解温度(°C)		165	140	191	156
失重 50% 时的温度(°C)		267	221	330	233
在 70°C 下加热 30 天失重值*	5.5%	0.98%	0.47%	0.65%	2.6%
红外光谱图的变化		变化很小	有强的 >C=O 峰出现	基本上无变化	有强的 >C=O 峰出现

* 用热天平法测定。

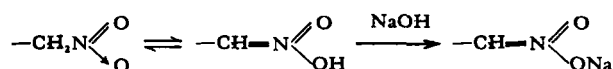
侧链长些的, 热分解温度也高些。在长期加热过程中, 不带硝基的聚醚, 失重最大。从红外光谱图中发现, 带硝酸酯基的聚醚有强烈的 >C=O 峰出现, 说明它们在受热过程中发生热氧化反应。

(3) 水解稳定性 实验结果见表 3。

表 3 共聚物 $\cdots\text{[CH}_2\text{—CH—O]}\cdots\text{[CH}_2\text{—CH}_2\text{—O]}\cdots$ 的水解稳定性

共聚物 (R =)	(I) (H)	(II) (NO ₂)	(III) (ONO ₂)	(IV) (OCH ₂ CH ₂ NO ₂)	(V) (OCH ₂ CH ₂ ONO ₂)
酸处理 24 天后 失重(%)	2	0.8		0.5	2.1
湿度为 98% 的烘箱中 30 天后的变化	$\bar{M}$	1540→514	624→594	1390→732	870→1090
	N(%)	7.3→5.7	6.6→5.5	6.7→4.3	6.25→5.1
	红外 光谱图	—OH, >C=O 峰面积增大	无变化	—OH, >C=O 峰面积增大	无变化
碱处理 5 天后 的变化		遇碱变棕褐色, 粘度增大, 发生交联	无变化	遇碱变棕褐色, 粘度增大, 发生交联	无变化

上述结果表明, 带硝基的聚醚耐酸性较好, 但耐碱性很差。在碱性和潮湿气氛下带硝酸酯基的聚醚较好。这可能是由于硝基化合物存在硝基式和假酸式的平衡异构体, 后者易与碱反应生成相应的酸式盐。故遇碱则起变化:



但在酸性介质中, 与 $-\text{NO}_2$ 相连的具有一定酸性的 αH 的离解反而受抑制, 故硝基聚醚对酸反而较稳定。

致谢 本工作有关聚合物性能方面的测定, 主要由湖北红星化工厂协助进行, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 徐羽梧等, “高分子通讯” No. 2, 118(1980).
 [2] (a) Artav, F. Ferris, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4078(1953); (b) John D. Ingham, et al., *ibid.*, 76, 4478(1954).
 [3] 董世华等, “高分子通讯” No. 2, 61(1978).
 [4] 董世华等, “高分子通讯” No. 1, 64 (1981).
 [5] 张志贤编著“实用有机定量分析” 上海科学技术出版社, 769 页, (1965).

INFLUENCE OF THE STRUCTURES OF SOME MONOMERIC NITROEPOXIDES ON THE REACTIVITY IN CATIONIC POLYMERIZATION AND THE PROPERTIES OF POLYMERS

Xu Yuwu, Dong Shihua, Fan Changlie, Wang Wenxue,
 Deng Kexi and Zhou Manli

(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

Influence of the structures of some monomeric nitroepoxides $[\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{R}]$,

$\text{R}=\text{H}$ (I), NO_2 (II), NO_2 (III), $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ (IV), $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ (V) on the reactivity in cationic polymerization and the properties of polymers has been studied. In the presence of boron trifluoride etherate-1, 4-butanediol as a catalyst system, the reactivity of polymerization of these monomers has been found in following sequence: (I) > (IV) $\geq$ (V) > (III) > (II). Some properties of the polymers and the copolymers with tetrahydrofuran, such as heat stability, chemical stability, glass transition temperature, tensile strength and elasticity of the crosslinking polymers have also been investigated.