

在三氟化硼催化下硝基环氧丙烷的聚合和共聚合*

徐羽梧 邓可喜 王洪祚 汪文学 周曼莉 杨德泉**

(武汉大学化学系)

摘 要

硝基环氧丙烷可在三氟化硼乙醚-丁二醇系统催化下顺利地进行聚合和共聚合,得到侧链带硝基甲基的端羟基聚醚。预聚物与二异氰酸酯和甘油反应可进一步交联成为具有一定强度和弹性的胶片。研究了预聚物和胶片的某些特性。

用硝基聚醚作粘合剂以代替常用的聚丁二烯胶可以显著提高火炸药的爆炸力^[1]。1971年美国专利^[2]曾报导3-硝基1,2-环氧丙烷可用五氟化磷作催化剂进行聚合。但聚合条件较苛刻。

在硝基环氧丙烷中,由于硝基拉电子能力强,环氧基上氧原子的碱性减弱,与环氧乙烷或环氧丙烷比较,可能需要更强的亲电试剂才能生成活性的阳离子,以引发单体聚合。五氟化磷是很强的亲电试剂,它能在室温下催化四氢呋喃的均聚合,因此五氟化磷能催化硝基环氧丙烷的聚合是可预料的。

常用的阳离子聚合催化剂三氟化硼是较弱的一种,当其用量为单体重量3%以下时,室温下难以催化四氢呋喃的均聚合^[7]。但能否催化硝基环氧丙烷的聚合?是一个值得研究的问题。

本工作研究了硝基环氧丙烷(I)在三氟化硼乙醚络合物-1,4-丁二醇催化系统下的聚合和共聚合反应。结果表明此催化系统能很好地催化(I)的均聚合及(I)和四氢呋喃(II)或环氧丙烷(III)的共聚合。

对用三氟化硼催化聚合得到的硝基聚醚预聚物以及由它与异氰酸酯化合物经交联反应所得到的胶片也进行了红外分析、溶解度试验和某些力学性能的测定。

实 验 部 分

硝基环氧丙烷的制备

硝基环氧丙烷按文献^[2,4]方法制得,其中亚硝酸银按文献^[6]方法合成,环氧碘丙烷按文献^[3,5]方法制备,这里我们改用过量的环氧氯丙烷与碘化钾反应,克分子比为1.5:1.0,反

* 1979年3月5日收到。

** 刘思良、陈迎建参加部分工作。

应后产物在常压和搅拌下蒸出大部份溶剂, 然后按文献^[3]方法处理。从收集的油层中可回收大部份过量的环氧氯丙烷。环氧碘丙烷产率约为 60% (文献为 50%) 且节省高价的碘化钾。

硝基环氧丙烷按文献^[2,4]合成。所得单体再分馏提纯。红外光谱分析表明, 单体只有连碳硝基峰 (1560 厘米^{-1}) 而无连氧硝基峰 (1630 厘米^{-1}), 说明杂质 2, 3-环氧丙基硝酸酯 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{ONO}_2$) 已基本除尽。

硝基环氧丙烷的均聚合和共聚合

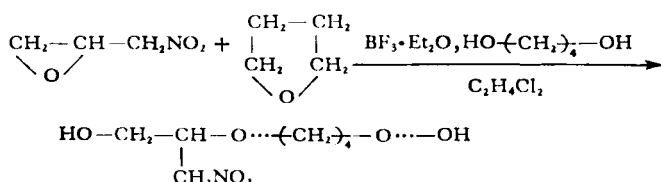
将聚合用的三口瓶用纯氮充填二至三次, 再按表 1 配方和条件聚合时, 依次加入二氯乙烷, 1, 4-丁二醇, 三氟化硼乙醚络合物, 在搅拌下滴加硝基环氧丙烷。二元共聚时则先加四氢呋喃等再滴加硝基单体。三元共聚时滴加硝基环氧丙烷和环氧丙烷的混合液, 在一定温度下聚合完毕后用二氯乙烷稀释, 再用蒸馏水将聚合物溶液洗至中性。对于均聚物在洗涤过程中, 出现聚合物沉淀, 此时应加小量丙酮以溶解之, 聚合物溶液在减压下蒸出溶剂后, 再在 $80^\circ\text{C}/1-2$ 毫米汞柱下处理 20 小时即得聚合物。

预聚物的交联

按表 2 所列数字准确称取共聚物和甘油, 充分搅匀, 在 $65-70^\circ\text{C}/0.1-1$ 毫米汞柱下加热 3—4 小时, 使其充分脱气脱水, 冷至室温后加入乙酰基丙酮铁和甲苯二异氰酸酯(配成溶液), 搅匀后倒入模子内, 在 $45-50^\circ\text{C}/0.1-1$ 毫米汞柱下加热 1—2 小时脱气。再在常压下 45°C 左右维持一昼夜, 待胶片表面不粘手时移至 50°C 的烘箱中进一步固化 2—3 日即得表面光滑无气孔的胶片。

结 果 和 讨 论

在三氟化硼催化下硝基环氧丙烷的聚合反应



在此催化系统下进行了 (I) 的均聚合、(I) + (II) 和 (I) + (II) + (III) 等的共聚合反应 (见表 1), 结果表明: 三氟化硼乙醚络合物是有效的催化剂。当其用量为单体重量的 1—2% 时, 聚合反应可在室温或略低于室温下进行。一般反应时间一天左右即可得产率约为 80% 的红色粘稠聚合物, 因三氟化硼的催化活性较五氟化磷低, 需在稍高温度下聚合 ($15-18^\circ\text{C}$ 较宜)。如: 在 (I) + (II) 的共聚中, 当其它条件大致相同时, 聚合温度为 $15-18^\circ\text{C}$, 则要 10—13 小时反应液才变粘稠 (此时转化率约 60%), 若温度提高至 $20-25^\circ\text{C}$, 只需 3—4 小时, 反应液则变粘稠 (此时反应液颜色较深), 当反应温度降至 $0-5^\circ\text{C}$, 经 15 小时反应液仍未变粘稠。但在 (I) + (II) + (III) 的三元共聚中, 如将 (I) 与 (III) 混合, 然后加至含有催化剂和 (II) 的溶液中, 即使温度为 $0-5^\circ\text{C}$, 聚合反应仍能迅速进行, 此时有明显的放热现象发生。这说明 (III) 比 (I) 具有较高的反应活性。(III) 的聚合能

表 1 均聚和共聚反应

聚 合 类 型	单 体 用 量			催 化 剂 量		二氯 乙 烷 (毫升)	反应 温 度 (°C)	反应 时 间 (小时)	聚合物 (克)	产率 (%)	含氮量 (%)	平均 分子 量 (VPO)
	(I) (克)	(II) (克)	(III) (克)	三氟化 硼乙醚 (毫升)	丁二 醇 (毫升)							
(I) 均聚	10			0.30	0.33	9	16-20	35	5.5	55	13.31	872
(I) 均聚	12			0.20	0.30	10	18-20	72	9	75	12.91	620
(I)+(II)共聚	50	35		1.50	1.30	50	15-18	22	75	87		1939
(I)+(II)共聚	10	7.2		0.30	0.40	10	11-15	24	12.5	72	7.0	1187
(I)+(II)共聚	62.5	47.5		1.75	1.75	50	12-16	22	90	82	8.43	3020
(I)+(III)共聚	13.3		7.5	0.20	1.00	10	10-15	10	13	62	10.84	484
(II)+(III)共聚		36	36	0.50	4.20	48	11-20	16	51	71	0	961
(I)+(II)+(III)共聚	35	25.2	9	0.70	3.00	38	12-25	12	41	58	4.2	1089
(I)+(II)+(III)共聚	25	36	15	4.20	4.20	63	12-25	14	60	80	4.17	1219

表 2 (I) + (II) 共聚物的交联及胶片力学性能

项 目 编 号	预聚物 分子 量	N(%)	配 方				力 学 性 能		备 注
			预聚物 (克)	甘油 (毫克)	甲苯二异 氰酸酯 (毫克)	催化 剂 (毫克)	抗拉强度 (公斤/ 厘米 ²)	延伸率 (%)	
1*	3,020	8.43	7	92.4	775.5	1.89	10.0	120	拉伸速度 500 (毫米/分)
2*	3,020	8.43	6	80.5	681.0	1.50	11.5	220	拉伸速度 500 (毫米/分)
3*	1,939		5	66.3	745.5	1.50	10.47	124	拉伸速度 500 (毫米/分)
4*	2,000	7.91	7.539	4772*	1431.6	4.92	16.5	261	拉伸速度 100 (毫米/分)

* 用分子量为 2850 的三羟基的环氧丙基硝酸酯-四氢呋喃共聚物作交联剂。

力较高,是由于甲基推电子作用使环氧基上氧原子的碱性提高所致。而(I)单体则由于硝基强的拉电子作用,使氧原子碱性减弱。因而,无论在单体与 H^+ 结合形成阳离子或锌盐活性中心的链引发过程中,或在单体进攻活性链上带正电性的碳原子的链增长过程中,(I)的反应能力均较(III)为小。故当不添加(III)单体时,即在(I)的均聚合或(I)+(II)共聚合时,必须适当提高温度才能加快聚合速度。

(I) 的均聚物分子量较低 (约 700, 与文献^[2]报导相似)。但 (I) + (II) 共聚物的分子量则较高 (1,000—3,000)。

使用三氟化硼作 (I) + (II) 共聚合反应的催化剂, 除催化剂易得, 反应条件较温和, 聚合反应较平稳外, 还保证反应的产物是 (I) 与 (II) 共聚物。因为低浓度的三氟化硼难以催化 (II) 的均聚, 但能很好地催化 (I) + (II) 的共聚。我们用二氯乙烷和乙醚进行溶解度实验, (I) 的均聚物不溶于乙醚和二氯乙烷中, 而 (I) + (II)、(I) + (III) 及 (I) + (II) + (III) 共聚物全溶解于二氯乙烷和乙醚中, 表明上述产物确为共聚物。

预聚物的结构和性能

测定了单体、均聚、二元、三元共聚物的红外光谱图。由图中可知: 单体 (I) 经开环聚合后, 硝基特征峰 (1560 厘米⁻¹) 保留, 环氧基特征峰 (1260, 862 厘米⁻¹) 消失, 并生成新的醚键 (C—O—C) 特征峰 (1080—1160 厘米⁻¹) 和出现中等强度的羟基特征峰 (3540—3550 厘米⁻¹)。 (I) + (II) + (III) 的红外光谱图与 (I) + (II) 相似。 (II) + (III) 则无硝基特征峰, 其它特征峰与 (I) + (II) 相似。上述预聚物均能与二异氰酸酯类化合物和甘油反应进一步扩链和交联固化。这些结果表明: 硝基聚合物为末端带羟基, 侧链带硝基烷基的聚醚。还测定了聚合物的比重和粘度。 (I) + (II) 共聚物 (N% = 8.43) 27℃ 时比重为 1.228 克/厘米³; (I) 均聚物 (N% = 13.14) 35℃ 时比重为 1.3849 克/厘米³; (I) + (II) 共聚物的绝对粘度为 9,700 厘泊 (35℃)。

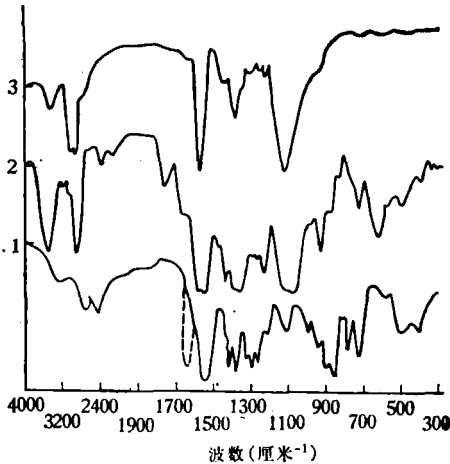


图 1 单体、均聚物和共聚物的红外光谱图

- 1 硝基环氧丙烷单体(虚线部分为纯化前的杂质峰)
- 2 硝基环氧丙烷均聚物
- 3 硝基环氧丙烷和四氢呋喃的共聚物

预聚物的交联和胶片力学性能的测定

初步研究了 (I) + (II) 共聚物经交联固化成胶片的工艺条件。以甲苯二异氰酸酯为扩链剂, 甘油或其它带三个羟基的聚合物为交联剂, 乙酰基丙酮铁为催化剂制得硝基聚醚聚氨基酯胶片。并测定了胶片的抗拉强度和延伸率。主要结果见表 2。

测定了 (I) 均聚物和几种共聚物交联固化所得聚醚聚氨基酯胶片的玻璃化温度。结果见表 3。玻璃化温度 (T_g) 随预聚物的含氮量的升高而升高。

表 3 聚合物胶片的玻璃化温度

聚合物类型	(I) 均 聚 物	(I) + (III) 共聚物	(I) + (II) 共聚物	(I) + (II) + (III) 共 聚 物
N(%)	13.14	10.84	8.43	4.17
T_g (°C)	5—7	-10—-15	-25—-28	-40—-43

当 (I) + (II) 共聚物用六次甲基二异氰酸酯代替甲苯二异氰酸酯交联时, 所得胶片 T_g 为 -38—-42℃。

参 考 文 献

- [1] *U. S. Pat.*, 3,907,907 (1975); *C. A.*, 84, 5861.
- [2] *U. S. Pat.*, 3,557,181 (1971); *C. A.*, 74, 66222(1971).
- [3] Nef, J. U., *Ann.*, 335, 237(1904); "Beilstein's, Handbuch der Organischen Chemie" Band 17 (Syst. 2362) P. 10. Springer, Berlin.
- [4] Саковищина, И. Ф., Перекалин, В. В., *Ж. Орг. Хим.*, 1, 636(1965).
- [5] Wedekind, E., Bruch, E., *Ann.*, 471, 78(1929).
- [6] Nathan Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3209(1954).
- [7] Burrows, R. C. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 465(1962).

POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF 3-NITROPROPENE 1, 2-EPOXIDE IN THE PRESENCE OF BORON TRIFLUORIDE ETHERATE

Xu Yuwu, Deng Kexi, Wang Hongzuo, Wang Wenxue,

Zhou Manli and Yang Dequan

(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

3-nitropropene 1,2-epoxide was successfully polymerized and copolymerized with tetrahydrofuran in the presence of boron trifluoride etherate-butenediol (1,4) as a catalyst system to yield polyethers containing terminal hydroxy groups and nitromethyl groups in side chain. The viscous oily prepolymers can be satisfactorily crosslinked with toluene diisocyanate and glycerine to form rubbery elastomers. Some characteristic properties of the prepolymers and crosslinked polymers have been studied.