

·研究简报·

端羟基聚丁二烯(HTPB)的¹³C-NMR 研究*

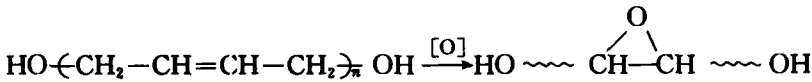
张艺林 王新德 牟应洪 张泉

(化工部黎明化工研究院, 洛阳, 邮政编码: 471001)

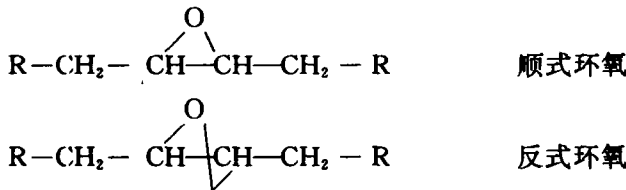
关键词 ¹³C-NMR、端羟基聚丁二烯、环氧基团

以过氧化氢催化丁二烯聚合而得到的端羟基聚丁二烯(HTPB)在工业上具有广泛的用途. 当它们发生交联时, 即能形成结构体, 用作推进剂、涂料和其它材料的基体, HTPB的质量对其最终产物的力学性能起着决定性的作用. 然而人们已经发现, 在某些情况下, 使用相同牌号的 HTPB, 甚至用常规的分析方法进行鉴定认为是相同的 HTPB, 其交联体系的形变性能也不同, 这与其中精细结构的差异很有关系. 这些精细结构的差异用其它分析方法象红外光谱、凝胶渗透色谱和羟值、酸值等都不能将它们加以区分. 利用¹³C-NMR方法^[1]对 HTPB的微观结构(包括顺、反异构体比例)已经有了较为系统的研究, 但是更为详细的我们称之为精细结构的如环氧基团很少有人涉及. 国外有人^[2]利用^{[13]C-NMR}方法测定 HTPB 中的环氧基团, 为此我们也用¹³C-NMR 方法对 HTPB 中环氧基团进行了测试, 取得了较为满意的结论, 得到了 HTPB 结构中端羟基的类型分布和环氧基的含量, 进一步确证环氧基团是影响 HTPB 质量的重要指标. 并意外地发现了在66—68ppm之间出现三个未知小峰, 针对这些小峰展开了一些研究, 指出了这些峰的成因和结构.

HTPB 为端羟基聚丁二烯, 分子量约为3000. 其中主链上的双键受到氧的攻击时, 可能断裂成单键, 并形成环氧^[3], 结构如下:



这种环氧基含量很低, 由于端羟基干扰, 用¹H-NMR 也无能为力. 这种环氧结构与主链结构一样分为顺式和反式两种结构:



实验条件和样品处理

MSL-300核磁共振波谱仪; 仪器工作条件:¹³C 质子宽带去偶方式; 观测频率:

* 1992年3月12日收到

75MHz;脉冲宽度:60°角脉宽;脉冲延迟:1s;采样谱宽:50—80ppm 区域;5mm 样品管,用 CDCl_3 (77ppm)内标. 氘代氯仿(99.8%), HTPB(黎明化工研究院样品、美国进口 R-45M 样品), $\bar{M}_n = 3000$ 左右.

(1) 将 HTPB 样品用环氧化试剂(过氧化氢、冰乙酸)在30℃的温度下处理约24小时,洗至中性,然后在室温下高真空干燥,得到样品 E-1. 用1cc 注射器取0.1ml 的 E-1样品加入到洁净的 NMR 管中,再加入0.4ml 的 CDCl_3 , 盖上盖子,等完全溶解后,放进仪器探头,按仪器操作条件测试样品,以此确证环氧基归属.

(2) 将不同条件下制成的 HTPB 直接溶解在 NMR 管中,按上述方法测试,得到谱图见图1,各谱线归属见表1. 将表1中各谱线的积分值归一化,计算各谱线的百分含量,结果列入表2. 从表2中选出一批可比较样品,由它们制成的某型号推进剂的高温力学性能与环氧基含量的相关性列于表3.

Tab. 1 Chemical shift (ppm) of ^{13}C -atoms in HTPB

Peak	Chemical shift	Structure	Name
a	65.2	$\text{RCH}(\text{CH}_2\text{OH}) \text{CH}=\text{CH}_2$	Vinyl-hydroxyl group
b	63.4	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Trans-hydroxyl group
c	58.3	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	Cis-hydroxyl group
d	58.1	$\text{R}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}-\text{CH}_2-\text{R}$	Cis-epoxy group
e	56.5	$\text{R}-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}-\text{CH}_2-\text{R}$	Trans-epoxy group

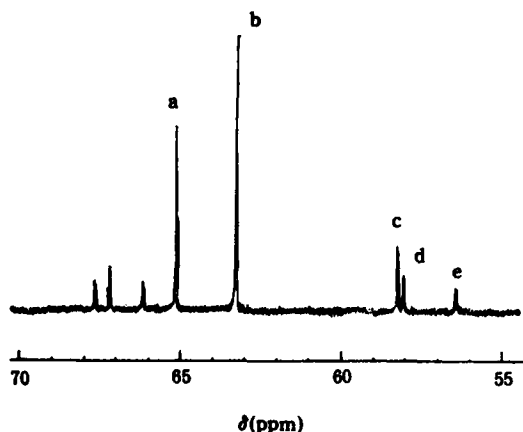


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of a sample

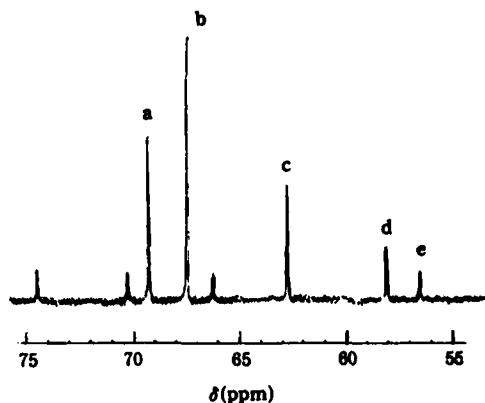


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of a derived sample

Tab. 2 Testing results of samples made from various condition (unit: 5%)

Sample	Vinyl-OH	Trans-OH	Cis-OH	Trans-epoxy	Cis-epoxy	The total amount of epoxy
1	35.3	51.4	8.0	2.0	5.3	7.3
2	29.8	44.4	10.5	5.1	10.2	15.3
3	34.0	41.7	10.6	5.0	8.7	13.7
4	30.5	41.7	12.4	6.5	8.9	15.4
5	27.5	45.9	12.5	5.2	8.9	14.1
6	34.5	46.9	9.9	5.7	3.0	8.7
7	35.5	45.1	10.8	5.8	2.8	8.6
8	34.5	46.7	9.6	6.4	3.1	9.5
9	30.7	41.0	9.4	11.8	7.1	10.9
10	34.8	47.5	8.6	6.0	3.1	9.1
11	37.0	43.1	9.7	7.3	2.9	10.2
12	36.5	44.6	10.0	6.2	2.8	9.0
13	34.1	43.2	10.4	8.1	4.2	12.3
14	38.3	43.2	9.3	6.7	2.5	9.2
15	36.8	45.2	6.7	5.7	5.6	11.3
16	31.6	49.1	9.0	7.5	2.8	10.3
17	31.6	47.6	11.3	5.1	4.2	9.5
18	33.2	45.5	7.0	9.5	4.7	1.2
E-1	8.0	12.3	12.0	32.5	35.2	67.7

Tab. 3 High temperature (70°C) mechanical properties of Model x propellant with the amount of epoxy group in HTPB

Sample	α_m (MP _a)	ϵ_m (%)	ϵ_s (%)	The total amount of epoxy group (%)	Integrated evaluation of mechanical property
4	0.44	36.0	37.7	15.4	bad
3	0.41	40.8	42.8	13.7	bad
13	0.38	48.3	50.2	12.3	moderate
11	0.40	48.6	50.6	10.2	good
15	0.44	49.0	51.6	11.3	good
7	0.47	60.7	63.0	8.6	excellent

(3) 在测试过的样品中加入过量的三氯乙酰异氰酸酯试剂, 过半小时后测试得到图 2.

(4) 取 A、B、C 三组 HTPB 样品来研究三个未知峰. 在 A 样品中加入从 HTPB 中提

取出来的小分子挥发成份,得到 A-1样品;在 A 样品中加入冰乙酸,得到 A-2样品,将 B 样品用无水乙醇洗涤,洗去其中小分子挥发成份,得到 B-1样品;再将 B 样品放在 130°C 的条件下老化处理3小时,得到 B-2样品.用环氧化试剂处理无端羟基聚丁二烯样品 C,得到样品 C-1.

将上述8个样品分别放入仪器,按前述条件测试,将56—68ppm 之间的8个峰归一化,得到三个未知峰各自的百分含量.现将结果列入表4,以此研究三个未知峰的归属.

Tab. 4 Testing results of three unidentified peaks (unit, %)

Sample	67.6(ppm)	67.2(ppm)	66.2(ppm)
A	2.0	2.9	3.9
A-1	3.1	8.1	3.3
A-2	4.2	4.6	3.0
B	2.3	5.4	3.3
B-1	1.7	4.1	2.8
B-2	3.0	4.8	3.3
C	/	/	/
C-1	/	/	/

众所周知,核磁共振谱线的积分值与其代表的共振原子的数目成正比.本工作采用 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 质子宽带去偶方式,忽略了 NOE 效应,测量结果的绝对值有一定误差,但是,实际情况是所测样品中各峰的 NOE 效应相差不多,绝对误差可以忽略,况且人们感兴趣的是各样品间的相对含量值,这些相对结果足以指导人们对 HTPB 产品质量进行评价.利用宽带去偶比准确定量的反转门控去偶方式可以节约大量测试时间.

表1中所列谱线归属是文献^[2]上结果.从表2中可见,利用环氧化试剂处理过的样品 E-1其 ^{13}C 谱中58.1ppm 和56.5ppm 两峰含量显著增加;从表4的 C-1谱图也可以看到只有这两个位置有峰,从而确认了文献^[2]中谱线归属的环氧基位置是正确的.

国外^[2]使用低分辨的 NMR 仪器时,由于顺式羟基(58.3ppm)和环氧基(58.1ppm 和 56.5ppm)两峰相距很近以致发生谱线重叠,这时测量结果就采用“名义”的顺式羟基含量(即包括环氧基在内)来衡量 HTPB 的质量.他们提出顺式羟基含量在16%以上时,HTPB 就显示出低的应变能力.为将顺式羟基与环氧基分开,他们采取了衍生化反应的措施,使羟基与正己基异氰酸酯反应,使羟基化学位移左移,而环氧基不动,这样就可以将环氧基团准确地定量.这时环氧基总量在3%以上时,HTPB 就显示出低的应变能力.

本工作采用高分辨仪器,各峰均能完全分开,无需衍生化这一步,因此文献^[2]中定义环氧基极限对我们所测样品就不适用了,因为衍生化反应比较复杂,其中各项因素对各碳 NOE 贡献可能不一样.显而易见,本文方法避免了上述因素的干扰,与国外方法相比具有简便、结果更准确可靠的特点.

由表3可见,随着环氧基含量的增加,其强度(σ_m)、最大延伸率(ϵ_m)、断裂延伸率(ϵ_b)呈下降趋势,推进剂的综合力学性能也逐渐下降.这充分证明环氧基含量是影响 HTPB 质量的重要指标.还可以看到,不同条件制得的 HTPB 端羟基异构体比例基本上没有大的变化.

用表4来研究较低场三个未知峰的归属. 值得一提的是美国样品 R-45M 中, 除了 66. 2ppm 小峰外, 67. 6ppm 和 67. 2ppm 两峰均没出现. 从表4结果看到: 加了小分子挥发成份的样品 A-1的 ^{13}C 谱中67. 2ppm 峰显著增加; 而洗去小分子挥发份的样品 B-1与 B 相比, 67. 2ppm 峰明显降低. 因此可以断定67. 2ppm 峰是由样品中所含的小分子挥发成份引起的. 在老化样品 B-2谱和加入冰乙酸的样品 A-2谱中, 67. 6ppm 峰增加幅度最大, 可以认为67. 6ppm 峰是由样品中不稳定杂质引起的. 66. 2ppm 峰在所有表4样品中含量几乎恒定不变.

从三个峰的化学位移范围来看, 它们可能是与氧相连碳的共振峰, 而样品中可能含的杂元素只有氧; 从图2中可以看到左边两峰化学位移左移, 说明它们能与三氯乙酰异氰酸酯反应, 而66. 2ppm 峰则不能与之反应, 可见左边两峰是羟基, 66. 2ppm 峰为非羟基. 综合以上所述, 得出结论: 66. 2ppm 峰是端羟基氧化形成的酯碳, 而67. 6ppm 和67. 2ppm 两峰是杂质引起的仲羟基碳.

参 考 文 献

- [1] Ramey, K. C., Hayes, M. W., Altenau, A. G., *Macromolecules*, **1973**, 6, 795
- [2] Lawrence, W. Hass, *U. S. Pat.*, **1985**, 4536, 236
- [3] 得猪 治楠, 岩间彬, *工业火药*, **1991**, 52(2), 100

STUDY OF HTPB BY ^{13}C -NMR METHOD

ZHANG Y.lin, WANG Xinde, MOU Yinghong, ZHANG Quan
(Liming Research Institute of Chemical Industry Luoyang, Post code: 471001)

ABSTRACT

HTPB used for propellant contains trace epoxy group which has a great effect on the mechanical properties of the products made from HTPB. By using ^{13}C -NMR method in this paper, chemical shift of the groups in ^{13}C -NMR spectra was first assured and the amount of the epoxy groups and the distribution of the hydroxyl in HTPB were obtained by measuring various samples. For the first time, three unidentified peaks in ^{13}C -NMR spectra of domestic samples were found. The contributing factors and the structure of these peaks were discussed.

Key words ^{13}C -NMR, HTPB, Epoxy groups