

高分子量叠氮缩水甘油醚聚合物的合成研究

王 平 李常青 夏中均

(中国工程物理研究院, 成都, 610003)

摘 要

为了提高以叠氮缩水甘油醚聚合物 (GAP) 为粘结剂的塑料粘结炸药 (PBX) 和推进剂的能量并改善其力学性能, 合成了高分子量 GAP (HGAP), 重均分子量($\bar{M}_w$)达 150021, 叠氮化率 99.16%。通过对催化剂、抗氧剂, 氮气保护、投料比和反应温度等因素对聚环氧氯丙烷 (PECH) 叠氮反应影响的分析和研究, 得到了制备高叠氮率, 高分子量 GAP 的优化反应条件和后处理方法。实验证明, 如果在二甲基甲酰胺中使用溶解性比叠氮钠更好的叠氮锂, 还可进一步提高 HGAP 分子量。

Synthesis of High Molecular Weight Glycidyl Azide Polymer

(*In Chinese*)

WANG Ping LI Changqing XIA Zhongjun

(China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610003)

ABSTRACT

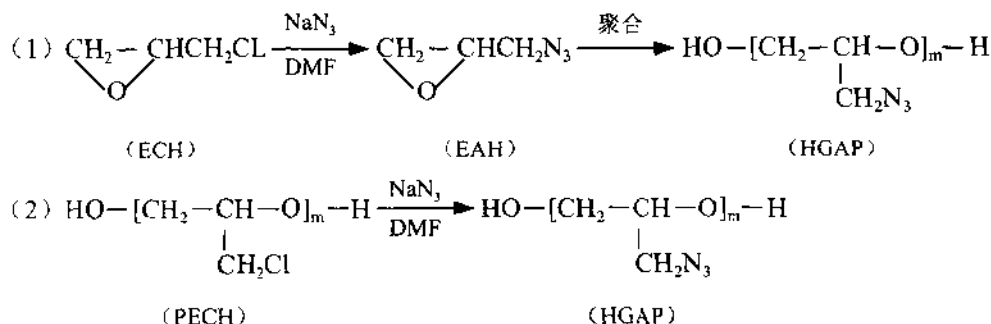
High molecular weight glycidyl azide polymer (HGAP) with $\bar{M}_w = 150021$ and azidation ratio 99.16% was synthesized to improve the energy and mechanical properties of PBXs and propellants. The optimum reaction conditions and purification method have been got for obtaining high azidation ratio and high molecular weight via investigating the influence of catalysts, anti-oxidizer, nitrogen protection, ratio of reactants and reaction temperature on the azidation reaction of polyepichlorohydrin (PECH). The experiments prove that the molecular weight of HGAP could be further enhanced if lithium azide, whose solubility in DMF is greater than that of sodium azide, was used as a substitution reactant.

引 言

叠氮缩水甘油醚聚合物 (GAP) 被用作火箭推进剂、烟火剂和塑料粘结炸药 (PBX) 的优良含能粘结剂。目前国内外通常是将炸药与分子量为 2000~3000 的 GAP 的混合物用二异氰酸酯交联而制造浇注固化的 PBX 或推进剂。如果要将 GAP 用于压装 PBX 以提高能量和力学性能,则需要高分子量的 GAP(HGAP)。美国专利^[1]于 1972 年报道了用工业聚环氧氯丙烷 (PECH) 与叠氮钠在极性溶剂中加热制备 HGAP 的方法,但叠氮化率为 49.00% 的产品重均分子量 ($\bar{M}_w$) 仅 50000。我们 1992 年按此法合成的叠氮化率 >99.00% 的 HGAP 的重均分子量也只有 30633。试用于压装 PBX 虽获得了外观与成型性能好的炸药柱,但其力学性能尚未达到使用要求^[2]。因此,我们的研究目的就是要尽可能提高 HGAP 的重均分子量,增加其粘结强度。预定的技术指标是: $\bar{M}_w \geq 50000$, 叠氮化率 $\geq 99.00\%$, 分子分散指数 < 3。

1 HGAP 的合成途径

从理论上讲,合成 HGAP 有两条路线:



方法(1)分二步,即先将环氧氯丙烷(ECH)叠氮化成环氧叠氮丙烷(EAH),而后再聚合成 HGAP。此法一、二两步合成工艺都很繁杂且成本高,加之 EAH 中带有爆炸性基团-N₃,聚合放热难以控制,易发生爆炸,目前尚未见有该法合成 HGAP 的公开报道。方法(2)是将工业 PECH 溶于极性溶剂中与叠氮钠加热进行取代反应而生成 HGAP。这是 1972 年美国专利报道的合成方法。但 PECH 在加热叠氮反应过程中却极易产生严重的分子断链。所得目标产物重均分子量并不高,且叠氮化率低,不能满足军事应用的要求。因此,本研究的目的就是要找出抑制 PECH 断链的各种因素,并提高叠氮化率。

2 合成条件的优化

比较(1),(2)两种合成方法,显然后一种更切实可行,但关键是要设法抑制分子断链。查阅有关文献并分析我们先期合成 HGAP 的成败经验,发现空气氧化、热降解反应产生的某些活性物质及物料残留水是导致 PECH 断链的主要因素。为此,采取了如下改进措施: a. 通过实验对比选择适当的反应温度和物料比; b. 用催化剂加快反应速度,缩短 PECH 受热时间; c. 反应在惰性气体中进行; d. 用主抗氧剂加辅助抗氧剂抑制分子断链; e. 严格干燥反应物料; f. 实验过程中注意驱除空气。

3 实验部分

3.1 合成

将 50 g PECH ($\bar{M}_n$ 约 8.6×10^5) 加入 350 ml 经干燥的二甲基甲酰胺 (DMF) 中经适时浸泡后于 100°C 下加热溶解。加入催化剂、抗氧化剂及叠氮钠 (NaN_3) 并于 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 下通入 N_2 密封搅拌, 反应至物料呈明显淡黄色。冷却后, 滤出胶液加入到 5 倍体积的甲醇中沉淀, 物料澄清后, 倾去 DMF-甲醇液, 沉淀出的 HGAP 胶用 60°C 蒸馏水搅洗 4~5 次, 再用适量热甲醇搅洗 2 次。晾干表层后转入硅胶干燥器中进行真空干燥至胶体由白变黄。

3.2 样品的测试分析

3.2.1 基本结构的确定

实验通过叠氮取代反应制取 HGAP, 反应中主要是 PECH 侧链上 $-\text{Cl}$ 的减少与 $-\text{N}_3$ 增加的变化。通过红外光谱及元素分析即可确定其单元结构: HGAP 单元结构式为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ 。其元素分析如表 1 所示。

表 1 HGAP 的元素组成 (质量分数)

元素	C	H	N	O
理论值	36.03	5.05	42.02	16.00
实测值	35.96	5.18	41.98	16.19

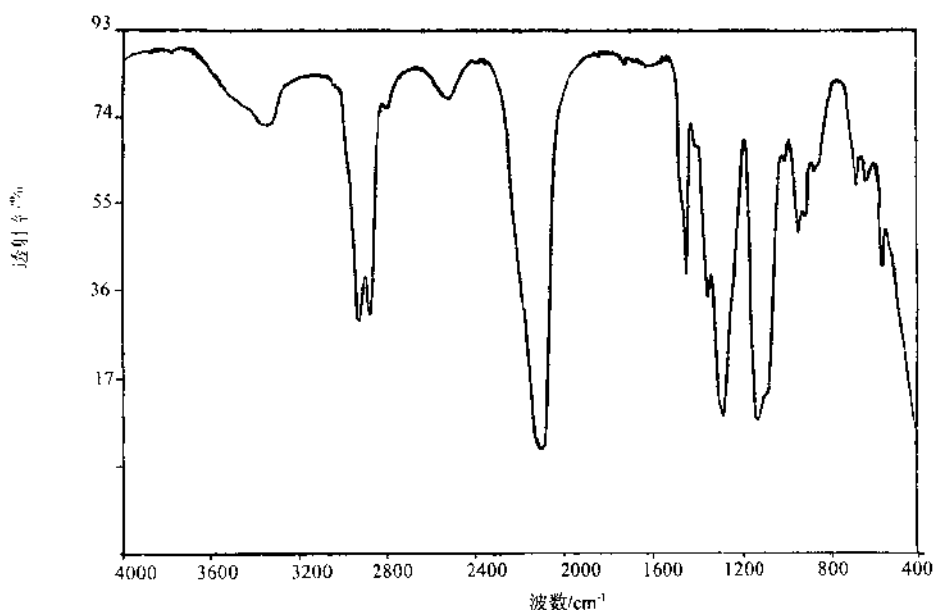


图 1 HGAP 的红外光谱

从表 1 可以看出, 实验样品的元素组成与理论值基本符合。叠氮反应和纯化分离越彻底, 实测值与理论值误差越小。

HGAP 的红外谱图如图 1 所示, 其特征峰波数 (cm^{-1}) 为 3347 ($-\text{OH}$); 2925, 2876 (CH_2 , CH); 2098, 1282 ($-\text{N}_3$); 1126 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。

红外及元素分析结果都表明本合成产品为目标化合物。

3.2.2 叠氮化率

HGAP 的叠氮化率 γ 通过测试样品中的残氯的质量分数求得:

$$\gamma = \frac{38.32\% - \text{Cl}}{38.32\%} = \frac{38.32 - \text{Cl}}{38.32} \%$$

式中: 38.32% 为 PECH 单元链节 $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$ 中总氯量。

3.2.3 分子量及分散指数

HGAP 分子量及分散指数用凝胶色谱 (GPC) 测定。

3.2.4 热性质

HGAP 的差示扫描量热 (DSC) 分析如表 2 所示。从表 2 可以看出: HGAP 在 200°C 前几乎不分解, 具有很好的热安定性, 样品分解放热值受叠氮化率影响并与其成正比。

表 2 HGAP 的 DSC 分析结果

放热起点 $T_0/^\circ\text{C}$	放热峰值 $T_m/^\circ\text{C}$	分解放热 $Q/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
228.1	254.2	-2400

4 讨 论

在 PECH 叠氮反应制备 HGAP 过程中, 由于受热与空气中氧及一些副反应产生的有害化学物质的影响会发生分子断链。研究解决各种因素对叠氮反应与分子断链的影响是制备高叠氮率、高分子量 GAP 的关键。

4.1 PECH 的叠氮反应与热降解

在 PECH 与 NaN_3 加热反应制取 HGAP 的过程中, 始终存在着 PECH 叠氮化与断链两种主要反应。一方面 NaN_3 与 PECH 的 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 反应需要从加热中获得必要的活化能。只有温度高、反应速度快、时间长、叠氮反应才进行得彻底; 而另一方面: 因 PECH 主链上含有 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键, 加热时易受空气中氧及反应产生的活性物质影响而断链, 加之主链又带有侧链 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$), 使主链上薄弱键断裂的分解热较低, 因而易发生热降解^[1]。本实验所用 PECH 的 $\bar{M}_w$ 为 868182, 加热溶解后就降低到 465917, 再经叠氮反应, 最后 $\bar{M}_w$ 仅 30000 左右。因此, 要合成高叠氮率、高分子量的 GAP 就必须加快叠氮化速度, 缩短反应受热时间, 并设法抑制 PECH 断链。

4.1.1 催化剂的作用

实验选用 LiCl 作为催化剂, 以求提高叠氮反应速度, 实验结果列于表 3。从表 3 可以看出, 叠氮率均达 99% 以上。不加 LiCl , 100°C 反应时间长达 10h, 而加入 LiCl , 仅需 2~3h。这是由于 LiCl 与 NaN_3 置换反应生成的 LiN_3 比 NaN_3 更易溶于 DMF 中的缘故。因此增加了反应介质中的 $-\text{N}_3$ 浓度, 从而提高了叠氮反应速度。

4.1.2 抗氧剂的作用

为了抑制 PECH 断链, 文献[1]采用了加入 CA[1, 1, 3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷]抗氧剂的方法, 得到的 HGAP 的重均分子量为 50000 ($\gamma=49.00\%$)。对此, 我们加入催化剂, 并将原反应介质二甲基亚砜 (DMSO) 改为 DMF, $\text{NaN}_3 / \text{PECH}$ 调整为 3: 1 并试用不同抗氧剂, 实验结果列于表 4。从表 4 可以看出, 无抗氧剂存在, HGAP 的重均分子量仅 30633; 而在同等条件下分别加入 CA、PKY 即亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯与四[β -(3, 5-二叔丁基

基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯重量比为 1:1 的混合物等抗氧剂后重均分子量均达到 56066 以上,叠氮化率提高至 99.00%以上,当使用 CA + DLTP(硫代二丙酸二月桂酯)复合抗氧剂,并优化反应温度后,产品重均分子量高达 150021(叠氮化率 99.16%),远远超过专利文献报道值。这是由于加入的抗氧剂较好地抑制了氧化产生的游离基,而 DLTP 辅助抗氧剂则能分解反应产生的某些过氧化物,从而减轻了分子断链。

表 3 催化剂对叠氮反应速度的影响

LiCl	NaN ₃ /PECH/摩尔比	反应温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	反应时间 t/h	叠氮化率 $\gamma/\%$
无	3:1	100	10	99.70
有	3:1	100	3	99.77
有	3:1	100	2	99.00

表 4 抗氧剂对重均分子量的影响

抗氧剂	反应温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	反应时间 t/h	$\overline{M}_w$	叠氮化率 $\gamma/\%$
无	80	8.5	30 633	99.36
CA	80	8.5	56 066	99.32
Ky	80	8.5	57 033	99.26
CA+DLTP	70	8.5	150 021	99.16
CA*	65	5.5	50 000	49.00

* 为文献[1]数据。

4.1.3 氮气保护

为了进一步抑制 PECH 断链,我们在溶胶及反应过程中通入惰性气体(N_2)。实验发现:重均分子量由 868182 下降到 465817,而通 N_2 加热溶胶,则 PECH 为 658274。特别是长时间均匀通 N_2 对聚合物分子分散指数范围产生了明显影响。实验结果如表 5 所示,可以看出:随着通 N_2 时间的延长, HGAP 分子分散指数逐渐变窄。这是由于 N_2 驱除了反应物料中的空气,减轻了大小 PECH 分子的氧化断链,而分子受热引起的降解却一直存在,由于长链分子中 C—O—C 键数目比短链分子多,发生降解机率也高,长分子链继续断裂使得分子分散指数变窄。

4.2 影响 HGAP 叠氮化率及重均分子量的其它因素

在合成反应中,料比、时间、温度乃至原料胶溶解程度都直接影响着 HGAP 叠氮化率和重均分子量及分散指数,控制好这些条件,对于制取所需技术性能的 HGAP 非常重要。

4.2.1 物料比 (NaN_3/PECH)

为了考察物料比对 HGAP 叠氮化速度及重均分子量的影响,我们设计了 LiCl 催化下的两种 NaN_3/PECH 料比的实验,结果列于表 6。显然,在相同的反应时间和温度下, NaN_3/PECH 料比高确实比料比低时的叠氮化速度快,但重均分子量却偏低,而低料比则与此相反;可见多加 NaN_3 虽然有利于提高反应速度,但在 NaN_3 形成的碱性条件下长时间加热反应,使 DMF 分解产生了甲酸等活性物质,引起 PECH 断链^[4]。过多的 NaN_3 可能会加剧这一趋势。

表 5 通氮对分子分散指数的影响

反应温度 $\theta/^\circ\text{C}$	通氮时间 t_{N_2}/h	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n^{**}$	分散指数
65	0	465 817*	76 204*	6.11*
65	10	97 199	48 016	2.02
65	11	91 198	47 692	1.91
65	12	83 706	47 636	1.75

* 为经 65℃溶解后的 PECH 分子量及分散指数；**数均分子量。

表 6 物料比对分子量和叠氮化率的影响

$\text{NaN}_3/\text{PECH}/\text{摩尔比}$	反应温度 $\theta/^\circ\text{C}$	反应时间 t/h	$\overline{M}_w$	叠氮化率 $\gamma/\%$
3:1	100	1	70 855	93.57
2:1	100	1	77 686	84.00
3:1	100	2	57 637	99.36
2:1	100	2	59 732	99.00

4.2.2 反应温度

为了寻求制备 HGAP 的最佳温度,设计了不同反应温度的实验,结果如表 7 所示。很明显,短时间高温反应比长时间低温反应叠氮化率高,但分子量偏低,而适中的反应温度(70℃)和时间(9h),可获得分子量及叠氮率都很高的 HGPA。

表 7 反应温度对重均分子量与叠氮率的影响

反应温度 $\theta/^\circ\text{C}$	反应时间 t/h	$\text{NaN}_3/\text{PECH}/\text{摩尔比}$	$\overline{M}_w$	叠氮化率 $\gamma/\%$
60	14	3:1	184 220	74.77
70	9	3:1	147 900	99.69
80	5	3:1	66 260	96.38
100	2	3:1	57 632	99.16

4.2.3 反应时间

根据 4.2.2 的实验结果,以 70℃为最佳温度,考察了不同反应时间对 HGAP 重均分子量、叠氮率的影响。表 8 是一次比较理想的实验结果。可以看出:随着反应时间的延长,叠氮化率升高,分子量逐渐下降都呈现规律性变化。

表 8 反应时间对分子量与叠氮化率的影响

$\text{NaN}_3/\text{PECH}/\text{摩尔比}$	反应温度 $\theta/^\circ\text{C}$	反应时间 t/h	$\overline{M}_w$	叠氮化率 $\gamma/\%$
3:1	70	8.5	150 021	99.16
3:1	70	9.0	147 909	99.66
3:1	70	10.5	139 611	96.72
3:1	70	12	125 977	99.80

4.2.4 PECH 胶的溶解程度

实验发现,PECH 在 DMF 中的溶解方式及溶解程度在反应中对重均分子量和叠氮化速度都有非常明显的影响,在溶剂中长时间浸泡溶胀的 PECH,100℃加热仅 2 h 即溶解,分子的热断链轻微,而不浸泡则需 8~10 h 才能溶解。因此,分子受热断链较重。而溶解彻底的 PECH 比不彻底的叠氮取代反应快,但分子断裂速率也快,表 9 列出了溶解程度明显不同的两

次实验结果。

表9 PECH 胶的溶解程度对叠氮化速度与分子量的影响

溶胶程度	反应温度 $\theta/^\circ\text{C}$	反应时间 t/h	$\bar{M}_w$	叠氮化率 $\rho/\%$
不彻底	60	14	184 220	50.51
彻底	60	9	295 561	69.20
彻底	60	10	206 598	72.96
彻底	60	11	13 286	75.47

5 产品的分离与低分子量 GAP 的提取

研究了各种分离纯化方法。水洗分离产品极易乳化,分离时间长;制备色谱分离量少,操作麻烦;离心分离效果尚可。这三种纯化法都是在水、二氯甲烷提取的基础上进行的,最后都要减压加热浓缩,产品损耗大。沉淀分离是在常温下进行的,不乳化,无损耗,不用蒸馏,纯化周期短,是一种较好的分离方法。

为了得到分子量更高的产品,研究了向 GAP-DMF 料液中加入不同量的甲醇提取小分子量 GAP 的方法。随着加入甲醇量的逐渐减少,混溶在 DMF-甲醇中的低分子量 GAP 逐渐增多,大分子量 GAP 则完全沉淀出来。

6 结 论

- (1) PECH 制备 HGAP 过程中的叠氮化反应始终伴随着分子断链。
- (2) 抗氧剂与通氮能有效地控制分子断链,氮气流使分子量分布变窄。
- (3) 反应温度高、时间长,有利于提高叠氮化率,但加重分子断链;温度低、时间短则相反。
- (4) LiCl 作催化剂能大幅度提高 PECH 叠氮化速度。
- (5) 在适当的物料比范围内, NaN_3/PECH 料比高,叠氮化反应快,但加重分子断链,料比低则相反。
- (6) PECH 胶溶解彻底,有利于叠氮化反应。
- (7) 充分浸泡加热,胶溶解得快,减轻了分子断链。
- (8) 制备高叠氮率、高分子量 GAP 的较优条件是: NaN_3/PECH 摩尔比为 3:1,反应温度: 70°C , 时间: 8.5~9 h, 催化剂、抗氧剂存在下通氮保护反应。合成的 HGAP 重均分子量达到 150021 (叠氮化率 99.16%)~295561 (叠氮化率 69.20%), 超过了预定目标, 在国内外居领先地位。

参 考 文 献

- 1 Vendenberg E J, et al. Polyethers Containing Azidomethyl Side Chains. USP, 1972, 3: 647~917
- 2 康鸿铭等. 用 GAP 精制 TATB 或 HMX 的研究. 中国工程物理研究院科学基金项目总结 (1995)
- 3 薛志序. 高分子化学及工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1980, 290~296
- 4 Earl R A. USP, 1984, 4: 486, 351