

三嵌段烯基聚醚粘合剂的腈氧固化研究

王晓川 莫洪昌 卢光明 张 倩 唐 望 舒远杰*

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 腈氧固化技术是固化推进剂用粘合剂的一种新型固化技术。从分子设计的角度出发,利用含烯基高分子与腈氧化物在低温下发生 1,3-偶极环加成反应,设计开发了可低温固化的粘合剂三嵌段烯基聚醚。结果表明,四甲基对苯二腈氧化物在室温下可与三嵌段烯基聚醚粘合剂交联固化,固化后形成的弹性体具有良好的热稳定性能。

关键词 三嵌段烯基聚醚粘合剂,腈氧化物,固化,弹性体,1,3-偶极环加成反应

Study on nitrile oxide for the curing of triblockallyl polyether

Wang Xiaochuan Mo Hongchang Lu Xianming Zhang Qian Tang Wang ShuYuanjie

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute,Xi'an 710065)

Abstract The curing technology of nitrile oxide is a new curing technology for the curing of propellant binders. From the perspective of molecular design,a triblockallyl polyether is developed by utilizing 1,3-dipolar cycloaddition reaction of allyl polymer and nitrile oxide.The results showed that tetramethyl-terephthalobisnitrileoxide(TTNO) can curing the triblockallyl polyether under room temperature and the elastomer exhibited a good thermal stability.

Key words triblockallyl polyether,nitrile oxide,curing,elastomer,1,3-dipolar cycloaddition reaction

腈氧化物是腈氧官能团(—CNO)直接与分子中的碳原子相连的有机化合物^[1-3]。腈氧化物是 1,3-偶极性化合物,与双键可进行 1,3-偶极环加成反应^[4-5]。腈氧化物分子上连有 2 个 —CNO 时,可用作含有双键的高分子的交联剂或固化剂。对苯二腈氧化物在室温用平板硫化机硫化可实现对三元乙丙橡胶的交联固化^[6-8]。腈氧化物可实现对液体聚丁二烯橡胶、端羟基聚丁二烯橡胶(HTPB)等双键丰富的粘合剂的固化。然而固化后的交联体系双键未充分反应,因此所得弹性体的力学性能不佳^[9-10]。鉴于此,本研究设计开发了一种三嵌段烯基聚醚粘合剂,其中双键侧链的嵌段分布于分子链的两端。添加空间位阻基团有利于腈氧化物的稳定,采用室温可稳定存在的四甲基对苯二腈氧化物(TTNO)固化三嵌段烯基聚醚,制备出聚合物弹性体。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TTNO,自制;三嵌段烯基聚醚粘合剂,自制;二

氯甲烷,分析纯,广东光华科技股份有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 5700 型),美国 Nicolet 公司;热重分析仪(TG,TGA 2 型),瑞士梅特勒-托利多公司。

1.2 粘合剂的合成

以聚四氢呋喃为引发剂、三氟化硼·乙醚络合物为催化剂、二氯甲烷为溶剂、烯丙基缩水甘油醚为单体,经过阳离子开环聚合反应得到三嵌段烯基聚醚粘合剂(外观为淡黄色黏稠液体),数均分子量约为 3000。

1.3 弹性体的制备

R 值定义为固化剂 TTNO 的腈氧基团与粘合剂三嵌段烯基聚醚羟基的物质的量比,即 $R = n(\text{CNO})/n(\text{OH})$ 。以 $R = 2.0$ 为例,将 1.7g TTNO 置于 65g 二氯甲烷中完全溶解,然后与 12.9g 三嵌段烯基聚醚粘合剂搅拌均匀,搅拌至大部分二氯甲烷挥发,倒入培养皿,在 25℃ 真空烘箱中固化 3d 成型,得到聚合物弹性体。

1.4 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对粘合剂、聚合物

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51373159)

作者简介:王晓川(1985-),男,博士研究生,主要研究方向为功能材料的合成及应用。

联系人:舒远杰(1969-),男,博士,研究员,从事含能材料的合成、热分解、性能研究及理论计算。

弹性体进行表征,分辨率为 0.5cm^{-1} ,扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

热失重分析:在氮气流速 100mL/min 、升温速度 10°C/min 条件下,对聚合物弹性体进行热性能分析。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为粘合剂、混合物及聚合物弹性体的 FT-IR 谱图。从粘合剂的 FT-IR 谱图可以看出, 1646cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 双键的特征吸收峰。从混合物 1[将粘合剂与固化剂 TTNO 混合 1h]的 FT-IR 谱图可知: 2291cm^{-1} 处为腈氧基团的特征吸收峰, $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸收峰未见减弱,可以推测此时固化反应尚未发生。与混合物 1 的 FT-IR 谱图相比,混合物 2(将粘合剂与固化剂 TTNO 混合 5h)的谱图几乎没有变化,说明此时固化反应仍未开始。但是当混合 7h 时,先是粘合剂与固化剂的混合溶液可以用玻璃棒拉丝,10min 后便形成软的弹性体,此时已不能用玻璃棒拉丝。从聚合物弹性体的 FT-IR 谱图中可以观察到腈氧基团的特征峰完全消失, $\text{C}=\text{C}$ 双键的特征吸收峰也消失殆尽,说明反应充分,固化完全。

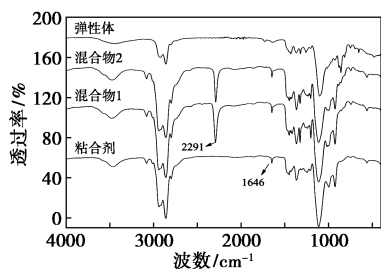


图 1 粘合剂、混合物及聚合物弹性体的 FT-IR 谱图

2.2 温度对混合溶液固化的影响

表 1 为 $R=2.0$ 时,不同温度条件下混合溶液(粘合剂+固化剂)的固化时间。由表 1 可知:固化温度为 10°C 时,粘合剂与固化剂的混合溶液固化反应 7d 后,混合溶液依然未完全固化;当固化温度为 40°C 时,固化反应 1d 后,混合溶液完全固化,但是由于其中的二氯甲烷来不及完全挥发,有大量气泡包裹在弹性体中。当固化温度为 25°C 时,固化反应 3d

表 1 不同温度条件下混合溶液的固化时间

温度/ $^\circ\text{C}$	10	25	40
混合溶液固化时间/d	—	3	1

注:—为未测出,下同。

后,混合溶液完全固化,且几乎没有气泡包裹在弹性体中。综合考虑,选择固化温度为 25°C 。

2.3 R 值对混合溶液凝胶的影响

在固化温度 25°C 条件下, R 值不同时混合溶液(粘合剂+固化剂)的凝胶时间见表 2。从表 2 可知: $R=1.0$ 时,混合溶液不能凝胶; $R=1.5$ 时,混合溶液凝胶时间为 7h; $R=2.0$ 时,混合溶液凝胶时间为 5h; $R=2.5$ 时,混合溶液凝胶时间为 3h;随着 R 值的增加,混合溶液凝胶时间缩短。 R 值过小,不能使粘合剂凝胶固化; R 值过大,混合溶液凝胶过快,使溶剂包裹在弹性体中,形成气泡。综合考虑,选择 $R=2.0$ 。

表 2 R 值不同时混合溶液的凝胶时间

R 值	1.0	1.5	2.0	2.5
混合溶液凝胶时间/h	—	7	5	3

2.4 TG 分析

在固化温度为 25°C 、 $R=2.0$ 的条件下,对聚合物弹性体进行热性能分析,其 TG 曲线见图 2。由图可以看出:聚合物弹性体在 300°C 左右开始分解,在 350°C 分解明显加快,在 450°C 左右完全分解。说明室温固化形成的弹性体具有良好的耐热性能。

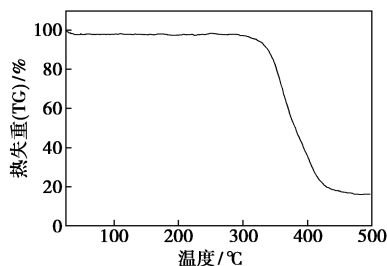


图 2 聚合物弹性体的 TG 曲线图

3 结论

(1)以聚四氢呋喃为引发剂、三氟化硼·乙醚络合物为催化剂、二氯甲烷为溶剂、烯丙基缩水甘油醚为单体,经过阳离子开环聚合反应得到三嵌段烯基聚醚粘合剂。

(2)开展了固化剂 TTNO 与粘合剂三嵌段烯基聚醚交联固化制备聚合物弹性体的研究,确定了最佳的固化温度和最佳 R 值。

(3)粘合剂三嵌段烯基聚醚在室温下能与固化剂 TTNO 交联固化,形成的聚合物弹性体具有良好的耐热性能。

(下转第 126 页)