应用化学 1989；6(5)：35—38·研究论文
Chinese Journal of Applied Chemistry

端羟基聚丁二烯预聚物的表征

刘元社 安立华 单 复* 骆韫珠
（国防科技大学五系，长沙） （深圳大学应用化学系）

摘 要 本文用VPO、IR、GPC、TLC方法表征国产端羟基聚丁二烯（HTPB），其结果是：$\bar{M}_n$为3220，$M_w/\bar{M}_n$为1.69，$\bar{f}_n$为2.16，$\bar{f}_w$为2.27．证明国产HTPB预聚物的数均官能度随分子量增加而增加．探讨了用TLC法研究HTPB官能度分布的可靠性．

关键词 端羟基聚丁二烯 官能度分布 表征 薄层色谱法

端羟基聚丁二烯预聚物是一种具有活性端基的液体低聚物，可做为固体推进剂的粘合剂．该低聚物的平均分子量及其分布，平均官能度及其分布对复合产品的性能有很大影响，而官能度分布的影响往往超过分子量分布的影响．因此，很大的注意力都集中到预聚物的表征，特别是官能度分布的测定与研究．

对HTPB官能度与分子量的依从关系，研究的结论不一[1]．Law认为其数均官能度与分子量无规律性关系[2]；Booth 等指出数均官能度在整个分子量范围内基本一致[3]；Anderson[4]和Caner[5]得出 HTPB 的数均官能度随分子量增加而增加；Inagaki 用 TLC 法也得到类似的结论[7]．为了进一步了解 HTPB 的分子结构特征，本文将 HTPB 分成若干级分，用 GPC，IR，VPO及TLC研究了分子量与官能度间的关系，并探讨了用TLC法测定官能度的可靠性．

实 验 部 分

HTPB的分级：溶21.26g HTPB和0.2g 抗氧剂 2246(2，2′-甲撑基-二〔4-甲基-6-叔丁基〕苯酚）于 1 L甲苯中，加入 520～540mL 甲醇，升温至55℃，溶液变清．停止搅拌，冷却至25℃平衡后，移去上层稀液，用苯溶解下层浓相．加入0.03g 2246，过滤，真空干燥恒重，得第一级分．重复上述操作，得一系列级分．本实验共分11级分．

各级分的数均分子量用VPO(Knaver)测定，溶剂用四氢呋喃．分子量分布用GPC（Waters）测定，溶剂为四氢呋喃，聚环氧乙烷标定．HTPB的羟基当量用红外分光光度计（Perkin-Elmer）测定，溶剂为四氢呋喃．在3500cm^{-1}出现较强吸收强度的缔合形式OH吸收峰．用差谱法处理红外吸收峰．

各级分用TLC估算官能度分布，溶剂为三氯甲烷，用H板展开，碘蒸气显色，岛津CS-930双波长薄层扫描仪测定．

结 果 与 讨 论

（一）分级与GPC、VPO、IR测定结果

HTPB 分级及 GPC、VPO、IR 测定结果见表 1．分级实验收率为 92%（转移有损失，

各级分已减去2246量)。IR法测定羟基当量。用能与OH缔合的四氢呋喃为溶剂，谱图有一强而对称的吸收峰（图1），可满足定量（取峰高）要求。

表 1 HTPB分级及GPC、VPO、IR测定结果

级 分	重 量 (%)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ (GPC)	$\overline{M}_n$ (VPO)	Z (IR)	$\overline{f}_n$
1	6.9	1.48	6880	2920	2.36
2	8.3	1.35	6460	2790	2.32
3	8.6	1.20	6010	2660	2.26
4	8.6	1.19	5540	2510	2.21
5	10.4	1.16	5010	2330	2.15
6	9.1	1.11	4460	2150	2.07
7	9.1	1.11	3920	1930	2.03
8	9.6	1.08	3220	1590	2.02
9	9.8	1.06	2620	1310	2.00
10	7.3	1.02	2290	1190	1.92
11	12.3	1.11	1480	820	1.80
统计	100.0	1.46	3344		
总样		1.69	3220	1490	2.16

Z为羟基当量。数均官能度$\overline{f}_n = M_n/Z$

（二）TLC表征结果

试样的展开　用氯仿对11个级分作薄层展开，结果如图2。第11至第6级分有明显3个斑点，但中间斑点不很清晰，第4至第1级分有2个斑点。据吸附-解吸分离机理，吸附系数随官能团数目的增加而增加[9]，吸附力越强，比移值R_f越小。故图中圆形斑点为2246；中间斑点为单官能度组份；原点处应为双官能度以上组份。其中单官能度组份含量

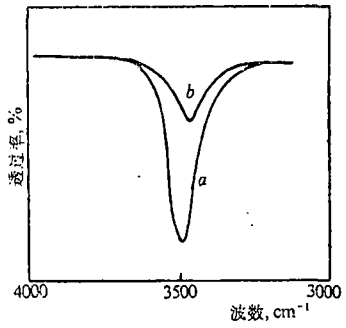


图1　差示谱图

a——十六醇-THF；b——HTPB-THF

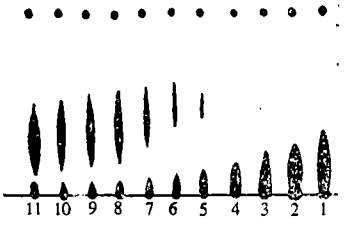


图2　HTPB的级分展开图

前沿为2246；原点处为双官能度以上组份，中间为单官能度组份

随级分序号的降低而降低，即随分子量增加而减少。图中没有反映零官能度组份的存在。Min[8]发现用TLC技术分析HTPB时其零官能度组份含量低于检测极限。

为进一步分离双官能度以上组份用如下的混合溶剂展开。第11、10、9级分用四氯化碳:苯:四氢呋喃=100:100:10（图3）；第9、8、7级分用四氯化碳：苯：四氢呋喃=100:100:8（图4）；第7、6、5级分用四氯化碳：苯：四氢呋喃=100:100:5(图5)。可以看出，分子量较低的几个级分（图3）双官能度组份含量较多，单官能度组份和三官能度以上的多官能组份较少。中等分子量的各级分（图4），双官能度组份含量仍占主要部分，但多官能度组份相应增加，单官能度组份相对减少。较高分子量级分（图5）与中等分子量的级分相似。

混合溶剂对高分子量级分的展开效果不佳，故采用浓度梯度法[6]，结果如图6。由结果可知，多官能度组份占有重要地位。随级分分子量增加，三官能度组份含量增加较快，双官能度组份明显减少。第一级分中三官能度组份含量已高于双官能度组份。

各级分显色薄层板经TLC扫描、微机处理计算各峰面积百分比，求得统计值$\overline{f}_n$、$\overline{f}_w$（表2）

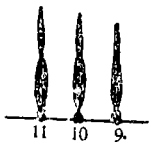


图3 较低分子量HTPB级分展开图

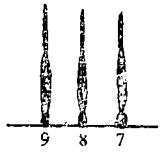


图4 中等分子量HTPB级分展开图

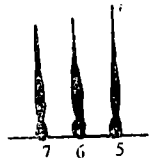


图5 较高分子量HTPB级分展开图

原点处为多官能度组份，前端为单官能度组份，中间为双官能度组份

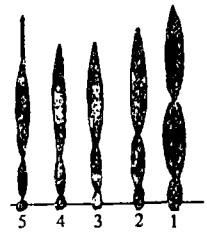


图6 HTPB高分子量级分梯度展开

自原点至前端展开点分别为多官能度，三官能度，双官能度，单官能度组份

图7为第10、11级分的谱图。由表2可知，HTPB单官能度组份含量随分子量增加而减少，

表 2 TLC测定结果

级分	$\overline{M}_n$	组份含量C_i(%)				统计值[b]	
		单官能度	双官能度	三官能度[a]	多官能度	$\overline{f}_x$	$\overline{f}_w$
11	1480	15	78	7	—	1.78	1.92
10	2290	11	80	9	—	1.85	1.98
9	2620	7	81	12	—	1.94	2.05
8	3220	4	81	15	—	2.02	2.11
7	3920	2	80	18	—	2.08	2.16
6	4460	1	79	20	—	2.12	2.19
5	5010	痕量	76	18	6	2.20	2.30
4	5540	0	68	23	9	2.28	2.41
3	6010	0	58	29	13	2.39	2.55
2	6460	0	47	38	15	2.51	2.68
1	6880	0	35	49	18	2.61	2.89
统计	3340	4c	71[c]	20[c]	5[c]	2.11[d]	2.27[e]

a. 第11至第6各级分的三官能度组份包括三官能度以上的各种组份，第5至第1各级分的“多官能度组份”包括四官能度以上的各组份。

b. 重均官能度$\overline{f}_w=\Sigma C_i f_i$，我们定义$\overline{f}_x=1/(\Sigma C_i/f_i)$，并可证明[6]$\overline{f}_x<\overline{f}_w$而接近数均官能度$\overline{f}_n$。计算时第11至第6号各级分$f_1=1$，$f_2=2$，$f_3=3$，而忽略四以上多官能度组份的存在，对第5至第1号各级分$f_1=1$，…，$f_4=4$，忽略五以上多官能度组份的存在。

c. 统计值由$S_i=\sum_{j=1}^{11}C_{ij}P_j$计算得到，式中$C_{ij}$为第$j$级分中官能度为$i$组份的含量，$P_j$为第j级分的重量百分数（见表1）。

d. $\overline{f}_x=\dfrac{1}{\sum_{j=1}^{11}(P_j/fx_j)}$

e. $\overline{f}_w=\sum_{j=1}^{11}(P_j fw_j)$

至分子量约为5000的第四级分，含量接近零。分子量小于4400的各级分，以双官能度组份为主，随级分分子量增加，双官能度组份含量下降，三官能度组份含量增加。分子量为6880的级分以三官能度的组份为主。多官能度组份在低分子量范围内仅为微量，但在高分子量级分中占有重要地位。

（三）两种方法比较

用VPO-IR与TLC法测得的官能度与分子量关系示于图8。两条曲线接近，尤其分子量

较低时吻合得更好，说明简便而直观的TLC法可用来研究遥爪低聚物的官能度分布．两种方法均得出HTPB各级分官能度随分子量增加而增加，与Caner[5]的结论基本相同．但分子量较低时（$\overline{M}_n$<4000）官能度随分子量增加率较低；分子量较大时，增长率较高，这尚待进一步研究．

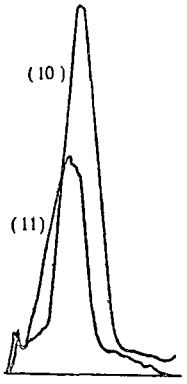


图7　第10,11两个级分的TLC扫描结果

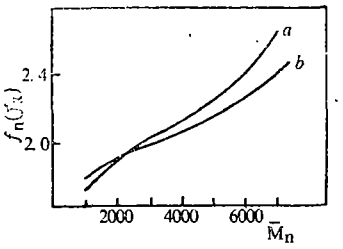


图8 HTPB的$\overline{f}_n$-$\overline{M}_n$关系曲线
a—$\overline{f}_n=\overline{M}_n/Z$, b—TLC

从上结果可以得出

（1）HTPB 数均分子量$\overline{M}_n$=3220，分布指数$\overline{M}_w/\overline{M}_n$=1.69，数均官能$\overline{f}_n$=2.16，重均官能度$\overline{f}_w$=2.27，$\overline{f}_x$=2.11．（2）官能度分布：单官能度组份为400%，双官能度71%，三官能为20%，多官能度组份占5%．（3）国产自由基聚合的HTPB，其数均官能度随分子量增加而增加．（4）用两种方法（VPO-IR和TLC）测定各级分的官能度$\overline{f}_n$与$\overline{f}_x$接近，证实了用TLC法分析官能度分布时所定义的$\overline{f}_x$有一定的准确性．

参 考 文 献

1　贾祥葵．化学推进剂，1981；3:1
2　Law R D, *J Polym Sci*, 1971; A-1 q:589
3　Regan P R, Teo H H, Booth C. *Brit Polym J* 1985; 17:22
4　Anderson J N. *J Appl polym Sci*, 1975; 19:2255
5　Caner J G. AD A 1982; 103 086
6　刘元社．硕士论文，国防科技大学，1987
7　Inagaki H, et al. *J Appl Polym Sci*. 1984; 29:3741
8　Min T I, et al. *Rubb Chem Technol*, 1977; 50:63
9　Belenky B G, et al. *J Chromatogr*, 1976; 129:115

（收稿：1988年11月30日，修改稿：1989年3月22日）

CHARACTERIZATION OF HYDROXYLTERMINATED POLYBUTADIENE(HTPB) PREPOLYMER

Liu Yuanshe, An Lihua, and Shan Fu*　　Luo Yunzhu

(National Defense University of Science and Technology, Changsha)　　*(Shenzhen University)*

The China made hydroxylterminated polybutadiene (HTPB) has been characterized using VPO, IR, GPC and TLC techniques. The polymer was found to have $\overline{M}_n$=3220, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$=1.69, $\overline{f}_n$=2.16 and $\overline{f}_w$=2.27 with its number average functionlity being inereased with molecular weight. The reliability of TLC to determine the functionality distribution of HTPB has been discussed.

Key words: Hydroxylterminated polybutadiene　Functionality distribution　Characterization　Thin layer chromatography