

多官能度炔烃与叠氮化物的固化研究*

王晓红 冯增国** 凌 剑

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

摘 要 采用差热扫描量热仪(DSC)研究了不同分子量的端叠氮基聚乙二醇(ATPEG)与 N,N,N',N' -四炔丙基乙二胺及 1,1,1-三(炔丙氧甲基)丙烷的固化反应动力学,并利用 FT-IR 跟踪了固化反应过程中特征基团的变化.结果表明,ATPEG 与 N,N,N',N' -四炔丙基乙二胺固化反应的峰温及反应活化能均高于与 1,1,1-三(炔丙氧甲基)丙烷的固化反应.增加 ATPEG 的分子量,升高了与多官能度炔烃的固化峰温,却降低了固化反应的活化能.而采用扩链剂仅降低固化反应活化能.

关键词 多官能度炔烃,叠氮化物,1,3-偶极环加成,热分析,红外光谱

长期以来,在固体推进剂研究领域,人们总希望能寻找出一种粘合剂,本身既含有能量,同时又对环境不敏感、也可室温固化.在有机合成化学中,叠氮化物与炔烃衍生物发生 1,3-偶极环加成反应是一种制备五员杂环化合物的有效方法,六十年代末期,人们发表了一系列借助于此反应来合成线性高聚物的工作^[1,2].之后,此类反应由于在反应过程中易发生副反应而使人们失去了对它的兴趣^[3].但是通过此类反应所得到的交联弹性或端基预聚物在前苏联则得到大力的研究与应用^[4],它们是除目前大力研究的 GAP、BAMO、BAMO/THF^[5]等叠氮基聚醚之外的另一类新型含能粘合剂.通过选择合适的叠氮化物作起始原料,并改变投料比,可获得具有正的生成热、密度大、分子中氮含量高的含能交联弹性体.又因为叠氮化物与炔烃衍生物的环加成为放热反应,可实现室温固化.以上性质正是目前含能粘合剂所必需的,也是 GAP、BAMO、BAMO/THF 等所没有的,因此这一反应近年来又重新引起了含能材料工作者的重视.

虽然有机叠氮化物与多官能度炔烃通过 1,3-偶极环加成反应所得到的聚合产物一般具备含能粘合剂的要求,但也暴露出玻璃化温度较高,延伸率低的问题,要使之成为一类新型的具有独特性能的含能粘合剂,必须对其进行分子改性.本文作者先期用分子量较高、柔顺性好、与硝酸酯混溶程度大的 PEG400~4000 为起始原料,通过硝化和叠氮化反应制备出了高分子量线性二官能度叠

氮化物,本文继续合成出多官能度炔烃化合物,并利用 DSC 热分析技术和 FT-IR 详细研究了它们的固化反应动力学.

1 实验部分

Bruker ARX-400 Spectrometer 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; Heracus CHN-Rapid 元素分析仪; PEKIN-ELMER 2000 FT 型红外光谱仪; Finigan MAT-711 质谱仪.

1,1,1-三(羟甲基)丙烷为化学纯,使用前用二氯甲烷重结晶提纯.氢化钠为化学纯,其余所用药品均为市售分析纯试剂.

1.1 端叠氮基聚乙二醇的制备

按参考文献[6]制备端叠氮基聚乙二醇(ATPEG).

1.2 端炔丙基化合物的制备

N,N,N',N' -四炔丙基乙二胺
 $((\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH})_2)$ 1 的制备可按照文献[7]的方法制得红棕色液体的 N,N,N',N' -四炔丙基乙二胺,产率 68%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ), 2.25 (t , 4H, $J = 2.4\text{Hz}$), 2.73 (s , 4H), 3.49 (d , 8H, $J = 2.4\text{Hz}$). IR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$), 3294 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2103 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1101 ($\text{C}-\text{N}$). 元素分析 ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$), 实测值(计算值)(%), C 79.01(79.21); H 7.48(7.61); N 13.08(13.20). MS (m/e), 213, 187, 173, 160, 120.

1,1,1-三(炔丙氧甲基)丙烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_3$) 2 的合成如下,将钠丝干燥

* 1999-03-05 收稿, 1999-07-24 修稿;兵器工业预研基金资助项目; ** 通讯联系人

过的四氢呋喃 300mL、6g 氢化钠加入三口烧瓶中,通氮气保护,将溶有 9g 1,1,1-三(羟甲基)丙烷的 100mL 四氢呋喃溶液缓慢滴加到反应器中.放完氢气后,加热至回馏反应 3h.然后冷却至室温,再缓慢滴加 25mL 丙炔溴,滴完后,加热至回馏反应 5h.停止反应后,过滤出固体,蒸出四氢呋喃.过硅胶柱,以氯仿为洗脱剂,溶剂除去后得到产物,产率为 75%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ), 0.88 (t , 3H, $J = 4.2\text{Hz}$), 1.42 (q , 2H, $J = 4.2\text{Hz}$), 2.42 (t , 3H, $J = 2.4\text{Hz}$), 3.40 (s , 6H), 4.14 (d , 6H, $J = 2.4\text{Hz}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ), 7.39, 22.63, 42.66, 58.50, 70.19, 73.99, 80.05. IR (KBr , cm^{-1}), 3294 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2117 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1107 ($\text{C}-\text{O}$). 元素分析 ($\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$), 实测值(计算值)%, C 70.96(72.55); H 7.98(8.12).

端炔丙基聚乙二醇 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) $_3$ 的合成是将 160mL 钠丝干燥过的四氢呋喃和 3g 氢化钠加入反应器中.通氮气保护,缓慢滴加 16g PEG-400.放完氢气后,加热至回馏反应 2h,冷却至室温后,缓慢滴加 15mL 丙炔溴,滴毕,加热至回馏反应 5h.蒸出四氢呋喃,加入 160mL 二氯甲烷,过滤、除溶剂后得到粗制产品.过中性氧化铝柱,以氯仿为洗脱剂,溶剂除去后,即得到产物,得率为 78%.

元素分析实测值(%), C 53.04; H 7.77. IR (KBr , cm^{-1}) 3248 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2113 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1102 ($\text{C}-\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ), 2.47 (t , 2H, $J = 2.4\text{Hz}$), 3.69 (m , 36H), 4.20 (d , 4H, $J = 2.4\text{Hz}$).

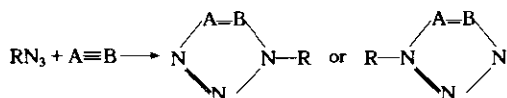
1.3 热分析实验

PE DSC-7 差示扫描量热仪.测试条件为载气 N_2 ;载气流速 50mL/min.其动态固化升温速率分别为 2、5、10、20 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 APEG 与 N,N,N',N' -四炔丙基乙二胺固化过程中特征基团的变化

1,3-偶极环加成反应如下所示:



ATPEG 为线性二官能度叠氮化物, N,N,N',N' -四炔丙基乙二胺为四官能度端炔丙基化

合物,按摩尔比为 2:1 准确称取各反应物,混合均匀后,再称取约 10mg 样品进行实验.本文首先利用 FT-IR 对样品进行程序升温,跟踪样品在固化反应过程中特征基团红外吸收峰的变化.升温范围为 30~250 $^\circ\text{C}$,在各个升温段对样品进行扫描.常温下样品的 FT-IR 谱图见图 1,固化反应随时间变化的 FT-IR 谱图见图 2,约 2.5h 后固化反应结束,此时样品的 FT-IR 谱图见图 3.

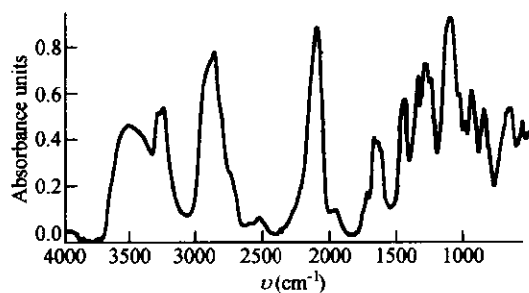


Fig. 1 FT-IR spectrum of ATPEG and 1 mixture

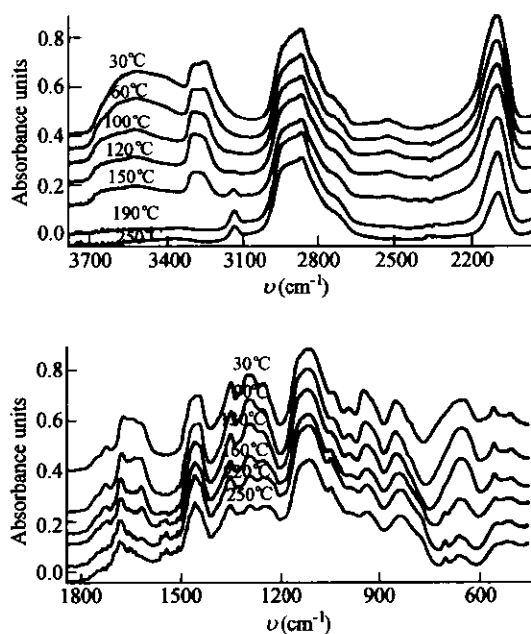


Fig. 2 FT-IR spectra of curing reaction with time

从图 1、2、3 中可以看出,在固化反应未进行前,参加固化反应的四官能度炔烃与 ATPEG 的特征基团清晰可见,其中在波数为 3299 cm^{-1} 和 3243 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$; 2110 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 和 $\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$,两峰在此区域重叠;1100 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{C}-\text{O}}$,而在 3500 cm^{-1} 有一宽峰出现,表明有氢键存在.随着温度的升高,固化反应开始进行,端炔丙基氢的不对称伸缩振动,炔键骨架振动和叠氮基骨架

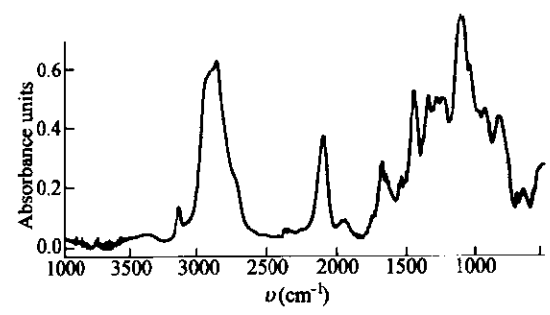


Fig. 3 FT-IR spectra of the end of curing reaction

振动的吸收峰逐渐降低,当温度升至 190℃ 时, $\nu-\text{C}\equiv\text{C}_\text{H}$ 完全消失,而碳氧键的伸缩振动和亚甲基的伸缩振动等吸收峰仍然存在,基本保持不变.当温度升至 250℃ 时固化反应结束.在图 3 中,波数为 3136cm^{-1} 处是形成的三唑环上氢的伸缩振动, 1650cm^{-1} 为三唑环上氮氮双键的骨架振动, 1542cm^{-1} 处为三唑环中碳氮双键的骨架振动, 1100cm^{-1} 处仍是碳氧键的伸缩振动.此时,仍可观察到有部分叠氮基存在,可能为称量时叠氮化物过量所致.

2.2 ATPEG 与多官能度炔烃的固化反应动力学

2.2.1 不同升温速率下的 ATPEG 与多官能度炔烃的固化反应动力学 根据 PE DSC-7 动力学软件求得的不同升温速率下 ATPEG-400 与 1 摩尔比为 2:1 时,固化反应的活化能、峰温、反应级数等数据列于表 1.

Table 1 Kinetic parameter at of ATPEG-400 with 1 (2:1) different ratio of increasing temperature

Ratio (℃/min)	Peak temp. (℃)	E_a (kJ/mol)	ΔH (g/J)	n
2	132	93	-963.6	1.4
5	147	90	-871.4	1.3
10	157	95	-819.6	1.3
20	170	94	-796.5	1.2

在相同条件下,根据 Kissinger 法求得反应活化能 E_a 为 96.1kJ/mol .

同时还研究了 ATPEG-400 与 1 摩尔比为 4:1 时的固化反应,由 DSC-7 动力学软件求得的固化反应参数列于表 2 中.

在相同条件下,根据 Kissinger 法求得反应活化能 E_a 为 77.7kJ/mol .

从表 1 和表 2 的数据可以看出,升温速率相同时,改变样品的配比,固化峰温变化很小.然而

Table 2 Kinetic parameter at of ATPEG-400 with 1 (4:1) different ratio of increasing temperature

Ratio (℃/min)	Peak temp. (℃)	E_a (kJ/mol)	ΔH (g/J)	n
2	132	75	-394.9	1.2
5	148	77	-377.5	1.1
10	161	73	-381.5	1.0
20	170	83	-353.4	1.1

两者的反应活化能却有较大变化,之所以反应活化能有变化,是因为摩尔比为 2:1 时发生 1,3-偶极环加成反应,生成了非常稳定的三维网状聚合物,这时另一端的叠氮基已参与交边点的形成,它的存在会妨碍未反应的叠氮基再进一步接近炔丙基,空间位阻大;而当摩尔比为 4:1 时,则形成了端叠氮基封端的三唑预聚物,可认为交联点在无穷远处,不存在邻近交联点的空间位阻,因此活化能降低.此外,用 DSC-7 软件求得反应级数 n 是小数,且不同升温速率下 n 值变化不大,这说明该固化反应的机理比较复杂,而且改变升温速率时,固化反应历程基本没有发生变化.

另外,本文还研究了端炔丙基化合物结构的变化对 ATPEG 与其进行的固化反应的影响.由动态 DSC-7 软件求得在不同升温速率下 ATPEG-400 与 2 摩尔比为 3:2 时,固化反应的活化能等数据列于表 3 中.表 3 中的反应级数也为小数,且与表 1、2 中的反应级数除升温速率为 2℃/min 外,其余十分接近.

Table 3 Kinetic parameter at of ATPEG-400 with 2 (3:2) different ratio of increasing temperature

Ratio (℃/min)	Peak temp. (℃)	E_a (kJ/mol)	ΔH (g/J)	n
2	124	68	-1024.0	1.9
5	137	65	-756.2	1.4
10	149	71	-655.4	1.4
20	162	78	-618.9	1.5

根据 Kissinger 公式求得反应活化能 E_a 为 71.6kJ/mol ,也与用 DSC-7 软件测得的数据相吻合.

从表 1 和表 3 中可知在同一升温速率下,相同分子量 ATPEG 分别与不同官能度的炔烃化合物反应时,反应活化能数值不尽相同.这是空间位阻效应在起作用,从分子结构看 N,N,N',N' -四炔丙基乙二胺的空间位阻显然大于 1,1,1-三(炔

丙氧甲基)丙烷.此外,O和N原子的电负性差异也是影响其活化能的因素之一.

2.2.2 不同分子量的 ATPEG 与多官能度炔烃的固化反应动力学 由于不同升温速率对 ATPEG 与多官能度炔烃活化能等动力学参数几乎没有影响,为了探讨 ATPEG 分子量的变化对固化反应的影响,本文在升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,用 DSC 研究了不同分子量 ATPEG 与 **1** 的反应,并把它们的摩尔比为 2:1 时的固化反应数据列于表 4 中;不同分子量 ATPEG 与 **2** 当摩尔比为 3:2 时固化反应数据列于表 5 中.

Table 4 Kinetic parameter of the curing reaction of ATPEG with **1**

ATPEG	On set temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Peak temp. ($^{\circ}\text{C}$)	E_a (kJ/mol)	n
ATPEG-400	80	157	95	1.3
ATPEG-1000	100	168	76	1.3
ATPEG-4000	125	180	74	1.2

Table 5 Kinetic parameter of the curing reaction of ATPEG with **2**

ATPEG	On set temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Peak temp. ($^{\circ}\text{C}$)	E_a (kJ/mol)	n
ATPEG-400	108	150	71	1.4
ATPEG-1000	118	160	58	0.9

从上述表 4、5 中数据可知,不同分子量 ATPEG 与多官能度炔烃反应时,随着 ATPEG 分子量的增加,固化反应的起始温度和峰温都升高,而反应活化能下降.这是因为分子链增加,端基浓度下降,分子碰撞几率下降,维持一定的固化反应速度,必然增加温度.而反应活化能的下降则与空间位阻(即交联点密度)的大小有关,ATPEG 分子量增加,形成的网络更加疏松,邻近交联点的空间位阻作用减小,所以反应活化能下降.当分子量大于 1000 时,对活化能影响的变化已经不大,且与 ATPEG-400 与 **1** 摩尔比为 4:1 时的活化能数值相当,说明此时邻近交联点的影响也可以忽略不计.此外,同一升温速率下,ATPEG 与 **1** 反应的活化能仍高于与 **2** 反应的活化能.

2.3 扩链剂的用量对固化反应的影响

为了降低 ATPEG 与四官能度炔丙基化合物固化产物的交联密度,可在反应中加入扩链剂.本文采用的是分子链柔顺性好的端炔丙基聚乙二醇(**3**)为扩链剂.在固化过程中,扩链一次的投料摩尔比为 ATPEG-400:端炔丙基聚乙二醇: N,N,N',N' -四炔丙基乙二醇 = 2:1:0.5,扩链两次的 3:2:0.5.按上述比例分别称取各样品,混合后搅拌均匀,即可测试.

利用 DSC 研究了在升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,扩链剂的用量对 ATPEG-400 与 **1** 的固化反应的影响,实验结果见表 6.

Table 6 Effect of the chain-extender quantity on the curing reaction

Chain-extending number	On set temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Peak temp. ($^{\circ}\text{C}$)	E_a (kJ/mol)	n
0	112	156	95	1.3
1	111	153	80	1.4
2	115	154	77	1.6

从表 6 中可见,扩链次数增加,固化反应的起始温度和峰温没有太大变化,仅是随着扩链次数的增加,反应的活化能数值下降.选用端炔丙基聚乙二醇对 ATPEG-400 进行扩链,仍是与四官能度炔丙基化合物起交联固化反应,所以固化的起始温度和峰温变化不大.反应活化能数值下降的原因也与空间位阻效应有关,随着扩链次数的增加,交联密度降低,交联点间的空间位阻效应减小,因此反应活化能下降.当扩链一次后,反应活化能不再有很大的变化.可以看出当扩链两次后对活化能的影响与 ATPEG-1000 的结果十分吻合.

通过以上研究得出:ATPEG 与 1,1,1-三(炔丙氧甲基)丙烷固化反应的峰温及反应活化能均低于与 N,N,N',N' -四炔丙基乙二醇的固化反应;不同分子量 ATPEG 与多官能度炔丙基化合物反应时,ATPEG 分子量越大,固化峰温越高,而反应活化能下降,当分子量大于 1000 时,对活化能影响的变化不再有很大的变化;另外加入扩链剂可降低 ATPEG-400 与 N,N,N',N' -四炔丙基乙二醇固化反应的反应活化能.

REFERENCES

- 1 Johnson K E, Lovinger J A, Parker C O, Baldwin M G. *J Polym Sci, Part B: Polymer Letters*, 1966, 4(12): 977~979
- 2 Baldwin M G, Johnson K E, Lovinger J A, Parker C O. *J Polym Sci, Part B: Polymer Letters*, 1967, 5(11): 803~805
- 3 Maier G. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 3067~3090
- 4 Pak Z P. Some ways to higher environmental safety of solid rocket propellant. In: *AIAA/SAE/ASME/ASEE, 29th Joint Propulsion Conference and Exhibit*. Monterey, United States, 1993. 1~5
- 5 Qu Hongxiang(屈红翔), Feng Zengguo(冯增国), Tan Huimin(谭惠民), Xu Baoguo(许保国), Zhou Jiye(周集义). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1997, (5): 615~619
- 6 Wang Xiaohong(王晓红), Feng Zengguo(冯增国). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2000, (3): 350~353
- 7 Yamada A. European Patent Application, C07C, 0431700. 1990-12-06

AN INVESTIGATION ON THE CURING KINETICS OF
MULTIFUNCTIONAL ALKYNES WITH AZIDES

WANG Xiaohong, FENG Zengguo, LING Jian

(School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract Three multifunctional alkyne derivatives were synthesized, of which *N, N, N', N'*-tetrapropargyl ethylene diamine (**1**) and 1,1,1-tri(propargyl oxymethyl)propane (**2**) were used as curing agents while propargyl-terminated polyalkylene glycols (**3**) as a flexible chain-extender. The curing kinetics of azido-terminated polyalkylene glycols (ATPEG) of different molecular weights with **1** and **2** was investigated in details by using DSC, and the variation of the characteristic groups in the curing reaction was studied by FT-IR. It was shown that the peak temperature and the activation energy of the curing reaction between ATPEG **1** and are higher than those between ATPEG and **2**. Increasing the ATPEG molecular weight results in a peak temperature increase of the curing reaction and a decrease of the curing activation energy. When the ATPEG molecular weight is more than 1000, further increasing the molecular weight has little influence on the curing activation energy. However, adding **3** only plays a role of decreasing the curing activation energy of ATPEG-400 with **1**. It was observed that both the increase of the molecular weight of ATPEG and the usage of the chain-extender affect the curing activation energy in same ways.

Key words Multifunctional alkyne, Azide, 1,3-Dipolar cycloaddition, Thermal analysis, Infra-red spectrum analysis