

文章编号: 1006-9941(2016)11-1089-04

多壁碳纳米管催化剂合成环氧化端羟基聚丁二烯

石飞¹, 王庆法², 张香文²

(1. 山东轻工职业学院轻化工程系, 山东 淄博 255300; 2. 天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用超声法将甲基三辛基氯化铵(A336)接枝在羟基多壁碳纳米管(MWCNT)表面, 制备了 A336/MWCNT 催化剂。用傅里叶红外光谱(FTIR)和热重分析仪(TGA)表征了其结构。研究了其催化端羟基聚丁二烯(HTPB)合成环氧化端羟基聚丁二烯(EHTPB)的反应性能。结果表明, A336 成功通过氨基与羰基的配位作用接枝在 MWCNT 表面, A336/MWCNT 催化活性好、稳定性高、区域选择性强。催化反应 4 h 时, HTPB 环化度达 25%, 催化剂循环利用三次, HTPB 环化度无明显下降, HTPB 中反式 1,4- $C=C$ 的反应选择性较 A336 催化剂提高 14.4%。

关键词: 碳纳米管; 催化; 环氧化端羟基聚丁二烯(EHTPB)

中图分类号: T17; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.010

1 引言

环氧化端羟基聚丁二烯(EHTPB)是端羟基聚丁二烯(HTPB)环氧化改性的产物, 由于活泼环氧基团的引入, EHTPB 在分子极性、力学性能、粘合强度及耐热性能等方面较 HTPB 均有所提高, 已逐渐取代 HTPB 在民用和军事领域的地位, 用于聚氨酯弹性体、环氧树脂、涂料等的改性, 并可用作固体火箭推进剂的粘合剂, 是国内外广泛关注的一种新型含能材料^[1-3]。

EHTPB 传统合成方法主要有两种: 一种是有机过氧酸法, 此法工艺简单、成本低, 但开环几率较高, 并存在废酸污染问题; 另一种是相转移催化法, 该法避免了有机酸法的诸多缺陷, 但也存在后处理过程复杂, 液体催化剂无法循环利用等不足^[4-7]。因此, 开发绿色环保、固体催化合成 EHTPB 的工艺方法具有重要的意义。

本研究以羟基多壁碳纳米管(MWCNT)为载体, 采用超声接枝的方法, 制备了 A336/MWCNT 固体催化剂, 考察了其催化 HTPB 环氧化制备 EHTPB 反应的活性、稳定性及区域选择性, 在适宜反应条件下得到了

较好的结果, 提供了一条合成 EHTPB 的新路线。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

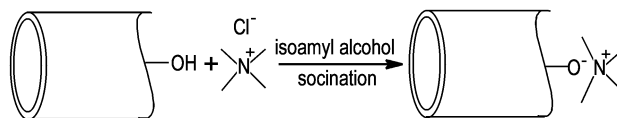
MWCNT, 外径为 10 ~ 20 nm, —OH 含量为 3.06%, 北京德科岛金科技有限公司; HTPB, $M_n = 2800$, 淄博齐龙化工有限公司; 异戊醇、二氯甲烷、钨酸铵、85% 磷酸、30% H_2O_2 、无水硫酸镁, 分析纯, 天津市光复精细化工有限公司。

VERTEX 70 型傅里叶红外光谱仪(瑞士 BRUKER 公司, KBr 压片); TGA Q500 型热重分析仪(美国 TA 仪器公司); AVANCE III 型液体核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司, TMS 内标)。

2.2 实验过程

2.2.1 A336/MWCNT 的制备

将 1.0 g MWCNT、10 g A336 及 20 mL 异戊醇加入 250 mL 锥形瓶中, 密封后, 30 °C 下超声处理 24 h。超声结束后, 抽滤, 用二氯甲烷和蒸馏水充分洗涤, 最后将滤饼于 120 °C 下干燥 7 h, 即得 A336/MWCNT 固体催化剂。制备原理的示意图如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 The preparation principle of A336/MWCNT

收稿日期: 2016-02-23; 修回日期: 2016-07-19

基金项目: 国家自然科学基金资助(21476169, 21476168); 山东省高等学校优秀青年教师国内访问学者项目资助(鲁教人函[2007]11)

作者简介: 石飞(1982-), 女, 讲师, 主要从事绿色化学工艺研究。

e-mail: shifei0909@163.com

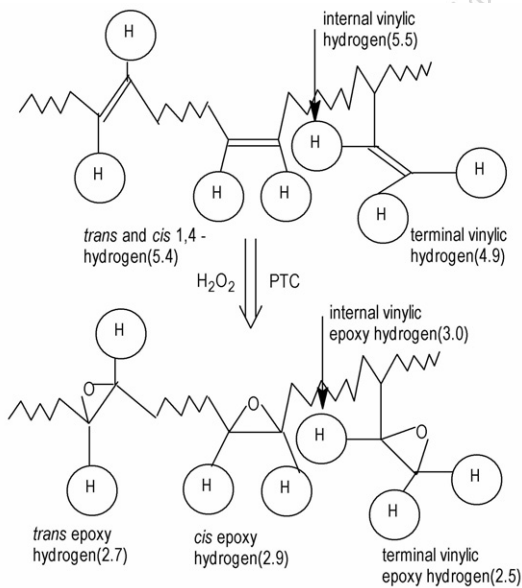
通信联系人: 王庆法(1977-), 男, 副教授, 主要从事绿色化学和含能材料研究。e-mail: qfwang@tju.edu.cn

2.2.2 HTPB 的环氧化反应

将 1 g HTPB 加入 100 mL 圆底三口烧瓶, 加入 10 mL 二氯甲烷溶剂溶解, 然后加入一定量的钨酸铵、85% 的磷酸和 A336/MWCNT, 水浴加热到 60 °C, 加入 H₂O₂ 反应。反应结束后, 抽滤, 催化剂(滤饼)经二氯甲烷和蒸馏水充分洗涤, 干燥后循环使用; 有机相用无水硫酸镁干燥过滤后得到产物。

2.2.3 环氧化产物表征

HTPB 环氧化产物用核磁共振光谱仪(¹H NMR)进行定性定量分析, 环氧化前后各结构对应的核磁共振化学位移如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Schematic representation of original and epoxidized HTPB and ¹H NMR chemical shifts

本文中环化度 E 采用以下公式计算^[5]：

$$E = \frac{A_{2.7} + A_{2.9} + 0.5A_{2.5}}{A_{2.7} + A_{2.9} + 0.5A_{2.5} + A_{5.4} + 0.5A_{4.9}} \times 100\%$$

式中, $A_{2.5}$ 、 $A_{2.7}$ 、 $A_{2.9}$ 、 $A_{4.9}$ 、 $A_{5.4}$ 分别为化学位移 2.5、2.7、2.9、4.9、5.4 处峰的积分面积。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征

为了确定 A336 在碳纳米管表面的存在状态, 采用红外光谱对样品进行了表征, 结果如图 1 所示。图中 a 曲线是 A336 的红外光谱图, 在 2925、2856 cm⁻¹ 和 1466 cm⁻¹ 处有三个明显的吸收峰, 这分别对应甲基(-CH₃)和亚甲基(-CH₂)中 C—H 键的伸缩振动

和变形振动吸收峰。b 曲线为 MWCNT 的红外光谱图, 其中 1184 cm⁻¹ 为 C—OH 含氧基团 C—O 的振动峰, 1404 cm⁻¹ 为 —OH 的弯曲振动峰, 1529 cm⁻¹ 处为碳管六元环的碳骨架振动峰, 表明碳纳米管石墨结构的存。c 曲线为 A336/MWCNT 的红外光谱图, 从 c 曲线可以看出, 1184 cm⁻¹ 处的峰变得不明显, 在 1167 cm⁻¹ 处出现了 C—N 吸收峰; 并且在 1437 cm⁻¹ 处出现了 A336 中亚甲基的特征峰, 与 A336 红外光谱相比, 亚甲基的 C—H 振动峰发生了红移, 这些结果表明 A336 成功接枝在 MWCNT 上, 并且是通过两者分子中氨基与羟基的配位作用实现的^[8], 后续的热重分析进一步验证了这一推断。

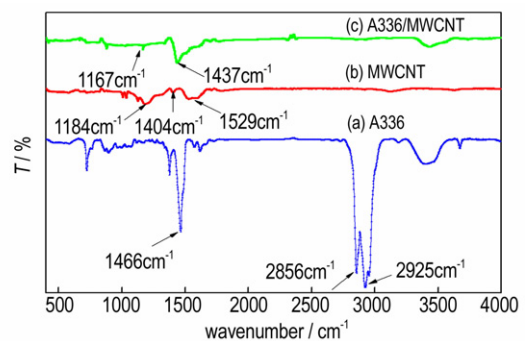


图 1 样品的 FTIR 图

Fig. 1 FTIR spectra of the samples

为了确定 A336 的接枝量, 对 A336、MWCNT 及 A336/MWCNT 进行了热重分析表征, 结果分别如图 2 所示。由图 2 中 a、b 曲线可见, 纯 A336 和 MWCNT 都只有一个失重台阶, 初始失重温度分别为 100 °C 和 450 °C 左右; A336/MWCNT 有三个失重台阶, 第一个失重台阶可能由物理吸附于 MWCNT 的微量 A336 产生, 因物理吸附是靠分子间范德华力进行的, 所以, 物理吸附于 MWCNT 的微量 A336 初始失重温度仅为 180 °C 左右, 而第二和第三失重台阶分别对应催化剂中接枝的 A336 和 MWCNT, 由于接枝是通过化学键合作用发生的, 因此其初始失重温度明显高于物理吸附的情况, 分别为 400 °C 和 570 °C 左右。这一现象也进一步印证了红外推断的结果—A336 不是单纯地吸附在 MWCNT 表面, 而是通过两者分子中氨基与羟基的配位作用结合在一起的。因图 2 中 c 曲线的二、三台阶的失重量应与 A336/MWCNT 中 A336、MWCNT 的接枝量成正比, 由此计算得出, A336/MWCNT 中 A336 的接枝量为 20.5%。

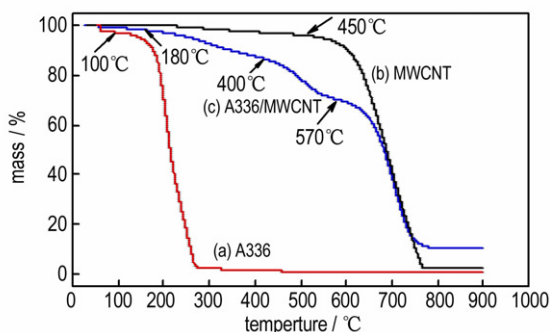


图2 样品的热重曲线

Fig. 2 TG curves of the samples

3.2 A336/MWCNT 催化 HTPB 环氧化反应的活性及稳定性评价

图3是在 HTPB 1 g, 30% H_2O_2 5.1 g, 85% H_3PO_4 0.128 g, $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$ 0.274 g, $ClCH_2CH_2Cl$ 10 mL, 反应温度 60 °C 条件下, A336 (0.21 g) 和 A336/MWCNT (1 g, 其中 A336 0.21 g) 催化 HTPB 环氧化反应中环化度随反应时间的变化曲线。由图3可知, 两种催化剂催化下, 环化度都随反应时间的延长而增大; A336 固载后, 活性变得温和, 反应可控性增强。尽管 A336/MWCNT 的催化活性低于 A336, 但当反应时间为 4 h 时, A336/MWCNT 催化 HTPB 环氧化反应的环化度达到 25% 左右, 表明 A336/MWCNT 对 HTPB 环氧化反应仍具有较高的催化活性。而且, 相比于液体催化剂 A336, 固载催化剂 A336/MWCNT 易于分离, 将大大简化反应产物后处理过程且可循环利用。

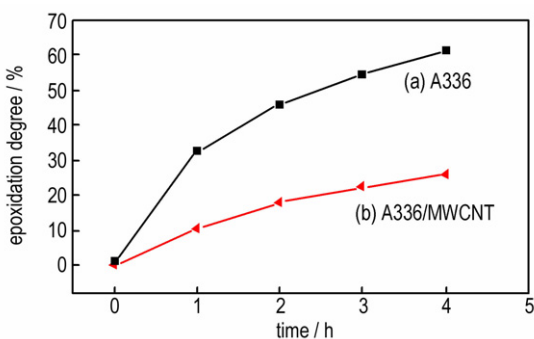


图3 两种催化剂催化 HTPB 环氧化反应的活性对比曲线

Fig. 3 Catalytic activity comparison of the two kinds of catalysts in the HTPB epoxidation

可循环利用是固体催化剂最重要的性能之一, 对于工业化生产具有十分重要的意义。在 HTPB 1 g, 30% H_2O_2 5.1 g, 85% H_3PO_4 0.128 g, $(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6] \cdot H_2O$

0.274 g, $ClCH_2CH_2Cl$ 10 mL, A336/MWCNT 1 g 的反应条件下, 测试了 A336/MWCNT 催化 HTPB 环氧化反应的可循环利用性, 结果如表1所示。每次反应结束后 A336/MWCNT 都经抽滤分离、二氯甲烷和蒸馏水充分洗涤、干燥之后, 用于下一次反应。由表1可知, A336/MWCNT 循环使用三次之后, HTPB 环化度基本保持稳定, 无明显下降; 且每次循环结束后对催化剂进行 FTIR 和 TG 测试分析, 结果表明使用后的催化剂与初始 A336/MWCNT 的谱图对比, 无明显变化, 证明 A336/MWCNT 催化 HTPB 环氧化反应稳定性较好。

表1 A336/MWCNT 催化 HTPB 环氧化反应的可循环利用性
Table 1 The reusability of the A336/MWCNT in the HTPB epoxidation

run time	reaction temperature/°C	reaction time/h	epoxidation degree/%
1	60	4	27.66
2	60	4	25.63
3	60	4	25.55

3.3 A336/MWCNT 催化 HTPB 环氧化反应的区域选择性探索

图4是 A336 和 A336/MWCNT 催化 HTPB 环氧化反应中环化度与 trans 1,4—C=C 结构产物 ($A_{2.7}/A_{2.9}$) 的结果对比关系, 可见, $A_{2.7}/A_{2.9}$ 的值都随环化度的增大而增大; 但相同环化度下 A336/MWCNT 催化反应的 $A_{2.7}/A_{2.9}$ 值明显高于 A336 催化反应的结果, 说明 A336/MWCNT 催化环氧化反应中 trans 1,4—C=C 的反应选择性要高于 A336 催化反应。在环化度达到 25% 时, A336/MWCNT 的 $A_{2.7}/A_{2.9}$ 值 (0.6036) 较 A336 (0.5275) 提高约 14.4%。这可能与 A336 被负载后的纳米化效应有关, 具体过程还有待进一步深入

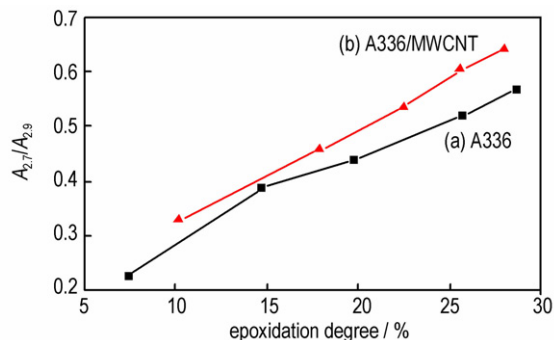


图4 两种催化剂催化 HTPB 环氧化反应的对比曲线

Fig. 4 Comparison of the HTPB epoxidation catalyzed by two kinds of catalysts

研究,但这一发现为实现 HTPB 区域选择性环氧化提供了可能。

4 结 论

(1) 采用超声法制备了 A336/MWCNT 催化剂,红外光谱和热重分析表明 A336 成功接枝在 MWCNT 表面,接枝量为 20.5%。

(2) A336/MWCNT 催化剂在 HTPB 环氧化反应中显示出良好的活性和稳定性,并可循环利用。

(3) A336/MWCNT 催化 HTPB 区域环氧化的选择性比纯 A336 催化剂高达 14.4% (A2.7/A2.9 值),为实现 HTPB 区域选择性环氧化提供了可能,对推动非均相催化 HTPB 环氧化合成 EHTPB 的工艺提供参考。

参考文献:

- [1] 陈京, 刘磊, 高国新, 等. 环氧化端羟基聚丁二烯增韧环氧树脂的研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(3): 68-71. CHEN Jing, LIU Lei, GAO Guo-xin, et al. Research on epoxy resin toughened by epoxidized hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(3): 68-71.
- [2] Chintin based polyurethanes using hydroxyl terminated polybutadiene. Part 1: Molecular engineering[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 59(4): 320-327.
- [3] 邓昭昭, 李雪飞, 高国新, 等. 环氧化端羟基聚丁二烯型聚氨酯材料的研制[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1): 118-121. DENG Zhao-zhao, LI Xue-fei, GAO Guo-xin, et al. Preparation of one polyurethane material based on epoxidation hydroxyl-terminated polybutadiene[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(1): 118-121.
- [4] 张进, 王勃, 韩珺, 等. 端羟基聚丁二烯的环氧化改性研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2009, 7(4): 17-20. ZHANG Jin, WANG Bo, HAN Jun, et al. Research progress in epoxidation modification of hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2009, 7(4): 17-20.
- [5] WANG Qing-fa, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Epoxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene with hydrogen peroxide under phase-transfer catalysis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 309: 89-94.
- [6] Hajifatheali H. Performance of dimethyl dioxirane/nano-TiO₂ on epoxidation of polybutadiene and hydroxyl terminated polybutadiene [J]. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2012, 45(5): 457-469.
- [7] Abdullin M I, Basyrow A A, Kukovinets O S, et al. Epoxidation of syndiotactic 1, 2-polybutadiene with peracids[J]. *Modification of Polymers. Polymer Science Series B*, 2013, 55(5): 349-354.
- [8] Sankaramakrishnan N, Singh N, Gupta A. One pot green synthetic route for the preparation of cetyl trimethyl ammonium bromide grafted multiwalled carbon nanotubes and their application towards defluoridation [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2013, 3: 22421-22429.

Catalytic Preparation of Epoxidized Hydroxyl-terminated Polybutadiene by Multiwalled Carbon Nanotubes

SHI Fei¹, WANG Qing-fa², ZHANG Xiang-wen²

(1. Department of Light Chemical Engineering, Shandong Vocational College of Light Industry, Zibo 255300, China; 2. Key Laboratory for Green Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The catalyst A336/MWCNT was prepared by an ultrasonic method through grafting methyl trioctyl ammonium chloride (A336) on the surface of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT). Its structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal gravimetric analyzer (TGA). The reaction performance of catalyzing the hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) to synthesize epoxidized hydroxyl-terminated polybutadiene (EHTPB) was investigated. Results show that A336 is successfully grafted on the surface of MWCNT through the coordination effect of amino group and carbonyl group, the synthesized A336/MWCNT has good catalytic activity, high stability and strong regioselectivity. At 4 h for the catalytic reaction, the epoxidation degree of HTPB can reach 25% and has no significantly decreasing after the catalyst reused for three cycles. The reaction selectivity for trans 1, 4-C=C structure in HTPB increases by 14.4% compared with the A336.

Key words: carbon nanotubes; catalysis; epoxidized hydroxyl-terminated polybutadiene (EHTPB)

CLC number: TJ7; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.010