

文章编号: 1006-9941(2011)04-0391-05

叠氮侧链支化 NC 的合成和表征

杨斐霏, 邵自强, 王飞俊, 王文俊, 张有德, 王慧庆

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 为突破硝化纤维素(NC)的能量限制,降低玻璃化温度以提高 NC 的低温力学性能,通过异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与 NC 上残余的羟基反应,然后与 2,2-二叠氮甲基-1,3-丙二醇(PA)反应,合成了一种叠氮侧链 NC,称为支化 NC 的叠氮侧链 NC(即 PA-IPDI 改性 NC)。用红外(IR)、元素分析、热重分析(TG)、差示扫描量热分析(DSC)和动态力学分析(DMA)等方法研究了产物的分子结构、能量性能、热稳定性及动态力学性能。结果表明,改性 NC 单位质量的放热量接近改性前 NC(含氮量 11.75%)的 2 倍,计算爆热为 $4434 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过 $1^\# \text{NC}$ ($4152 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的水平,改性后玻璃化转变温度($117.3 \text{ }^\circ\text{C}$)低于改性前 NC ($140.2 \text{ }^\circ\text{C}$),并且在 $\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,改性 NC 的抗拉模量也高于改性前 NC,认为 PA-IPDI 改性 NC 是一种性能优良的 NC 替代品。

关键词: 有机化学; 改性硝化纤维素; 叠氮基; 侧链支化; 含能材料

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.009

1 引言

硝化纤维素(NC)自 1833 年被 Braconnot 发现以来,迄今已经历近两百年,但其目前仍然是固体推进剂中用量最大、应用面最广的含能材料之一^[1]。NC 通常作为粘合剂,然后加入高能固体填料,经溶剂或增塑剂塑化后,作为火炮或导弹的主要发射能源^[2]。随着火箭技术的发展,能量高、力学性能良好及低特征信号成为固体推进剂的发展目标^[3]。NC 含氮量最高为 14.1%,因而能量性能被限制到一定范围,并且 NC 的能量越高,分子链刚性越强,其力学性能也就越差,如含氮量超过 13%(质量分数)的 NC 很难被传统的硝酸酯类增塑剂吸收塑化^[4-5]。因此研究人员转向对热塑性弹性体的研究,热塑性弹性体推进剂能量水平高、力学性能优良、机械感度低、安全性能好,是固体推进剂未来的发展方向之一^[6]。然而 NC 来源于天然高分子纤维素,相比来源于石油化工的热塑性弹性体,其对环境的污染小、生产成本低,是一种可再生资源,因此 NC 在固体推进剂中的应用仍是一个热点。突破 NC 能量性能的限制,解决其能量性能和力学性能的矛盾,是决定 NC 在新一代武器装备系统中地位的关键问题。

叠氮化合物具有能量水平高,燃烧产物分子量低,

不生成烟雾,感度低等优点。若将叠氮化合物作为侧链引入 NC 主链,就可满足含能材料对能量的追求,同时由于侧链的内增塑作用,破坏了 NC 分子链间致密的氢键结构,因而也可提高 NC 分子链的柔性,改善 NC 基固体推进剂的力学性能。本研究通过分子设计,首先将 NC 分子中未被硝化的羟基与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应,然后再加入 2,2-二叠氮甲基-1,3-丙二醇(PA),醇上的羟基再与 IPDI 另一端的异氰酸酯基结合,从而将 2,2-二叠氮甲基-1,3-丙二醇引入 NC,合成一种叠氮侧链 NC,即 PA-IPDI 改性支化 NC。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

NC(含氮量 11.75%,氮量分布均方差 $D_\xi = 1.5$,河北宝丰硝化纤维素厂);异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,工业纯,德国拜耳公司);2,2-二叠氮甲基-1,3-丙二醇(PA,实验室自制);四氢呋喃(THF,分析纯,北京化工厂);丙酮(分析纯,北京化工厂);乙醇(分析纯,北京化工厂)。

2.2 PA-IPDI 改性 NC 的合成工艺

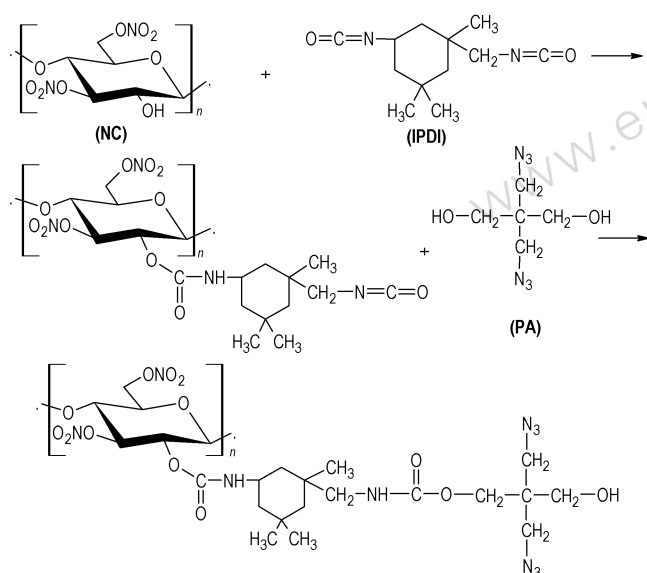
在洁净、干燥,装有搅拌桨、温度计及冷凝管的四口烧瓶中加入一定量的 NC,再加入一定量的四氢呋喃溶解,待溶解完全后,打开搅拌并向体系中滴加 IPDI,滴加完成后,设定温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,搅拌下升温;升至设定温度时加入催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTL)

收稿日期: 2010-08-11; 修回日期: 2010-11-20

作者简介: 杨斐霏(1980-),男,博士生,从事固体推进剂相关研究。

e-mail: sirfeifei@gmail.com

的石油溶液,然后保持 50 °C 继续反应 2 h。接着加入一定量的 2,2-叠氮甲基-1,3-丙二醇,温度设定 75 °C,保温反应 2 h,反应完毕后自然冷却,然后将反应体系缓慢注入搅拌状态下 50% 的乙醇水溶液中沉析,将沉析出的固体溶解于丙酮中,再次在 50% 的乙醇水溶液中沉析,如此反复三次,最后将产物湿态保存。反应过程见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of NC by PA-IPDI modified

2.3 性能测试与表征

元素分析: vario EL 型元素分析仪,采用动态燃烧法(瞬时燃烧+完全燃烧)分析。分析精度 C、H、N、S \leq 0.1%, O \leq 0.2%, C 测量范围 0.004~30 mg absolutely, H 测量范围 0.002~3 mg absolutely, N 测量范围 0.001~10 mg absolutely。

傅立叶变换红外光谱分析(FTIR): Thermo electron corporation Nicolet 8700 FTIR 型红外光谱仪,采用溴化钾压片法。分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数为 16 次,谱图记录范围为 4000~500 cm^{-1} 。

热重分析(TG)和差示扫描量热分析(DSC): NETZSCH STA 449C 型热分析仪,取量样品约 1.5 mg,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,在氮气气氛下进行测试。

动态力学分析(DMA): Rheometric Scientific DMA 动态热机械分析仪。产品溶解于丙酮中,配成浓度为 4% 的溶液,待溶解混合充分后,平铺待丙酮挥发后,形成厚度约为 0.2 mm 的膜片,膜片裁剪成长 50 mm,宽 6 mm 的条状待测。采用膜拉伸方法,在适当的起始载荷下,升温速度 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,频率 1 Hz,振幅 10 μm 。

3 结果与讨论

3.1 元素分析

样品在真空烘箱烘干后测试,元素分析结果见表 1。由表 1 可见改性后含氮量(氮元素的质量分数)由 11.75% 提高到 14.62%,结果与完全反应的理论计算数值还有一定的差距(若 NC 上的羟基完全接枝上 PA,理论含氮量 19.07%),这说明反应不完全,红外结果也证明了这一点。通过元素分析的结果得到,经过 IPDI 和 PA 改性后,产品的氮量有很大提高,已超过 NC 的最高理论值 14.1%。

表 1 PA-IPDI 改性 NC 的元素测试结果

Table 1 Results of Elemental Analysis on modified NC and NC in mass percentage

element	N	H	C
NC	11.75	3.00	27.66
modified NC	14.62	4.58	35.95

3.2 红外分析

图 1 为 NC 和 PA-IPDI 改性 NC 的红外谱图,可以很明显的看出,硝酸酯的特征吸收谱带 1270,1630, 820 cm^{-1} 在两个谱图中都存在,同样醚键的特征吸收 1020 cm^{-1} 及周围一系列肩峰在两个谱图中也都比较明显。NC 中亚甲基只存在于主链,改性 NC 在侧链上也有亚甲基,所以它在 2910 cm^{-1} 处的谱峰要更宽更强一些。NC 谱图中 3580 cm^{-1} 处的宽峰归属羟基及其形成的氢键的特征吸收峰,其中游离羟基在 3650 cm^{-1} 处还形成一个小的尖峰。而在改性 NC 的谱图中,游离羟基的吸收峰已经消失,只有氢键在 3430 cm^{-1} 处形成的宽峰。两个谱图最明显的区别在于改性 NC 在 2260,2110,1520 cm^{-1} 形成了新的吸收峰,其中 2110 cm^{-1} 归属于侧链上叠氮基团的特征吸收峰,1520 cm^{-1} 处的峰则是因为侧链上形成的氨基的吸收引起的,2260 cm^{-1} 处的峰归属异氰酸酯的特征吸收峰。因此判断侧链接枝成功,但产物中仍含有异氰酸酯基,这是由于位阻效应,异氰酸酯基的反应活性降低,并没有完全与 PA 反应,残留于产物,反应条件还有待进一步改进。

从红外结果得知,最终产品中仍含有异氰酸酯基,而异氰酸酯基是一个比较活泼的基团,将产品在水中浸泡一个月后,再观察其红外谱图,发现异氰酸酯的特征吸收峰已经消失,而氨基的特征峰则有些增强,说明异

氰酸酯基在水中慢慢转变为氨基。在下文的 TG、DSC 及 DMA 的测试中,改性 NC 都将视为不含异氰酸酯基。

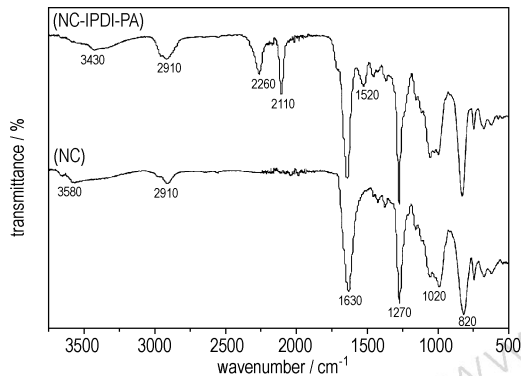


图 1 PA-IPDI 改性 NC 和 NC 的红外谱图
Fig. 1 IR spectra of modified NC and NC

3.3 热重分析 (TG) 和差示扫描量热分析 (DSC)

为了研究改性 NC 的热稳定性,对 PA-IPDI 改性 NC 进行了 TG 分析,同时选取改性前的 NC (含氮量 11.75%) 原料做对比分析,结果如图 2 所示。

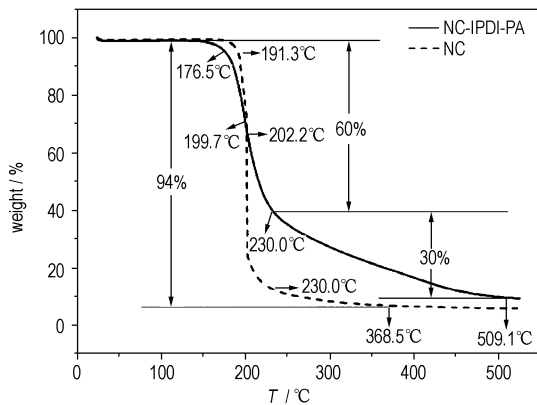


图 2 PA-IPDI 改性 NC 和 NC 的 TG 曲线
Fig. 2 TG curves of modified NC and NC

在图 2 可以明显看出,当热失重为 5% 时,PA-IPDI 改性 NC 的分解温度 (176.5 °C) 低于改性前的 NC (193.1 °C),即改性 NC 的热稳定性比 NC 差。这是由于改性后,破坏了 NC 分子的规整性,分子间距离增大,氢键密度减小,同时由于侧链上的叠氮基和主链上的硝酰基都具有可流动 π 电子云,它们在所处的空间位置上相互作用,加速硝酰基的分解^[7]。从图 3 中还可以看出,NC 的失重过程只有一个阶段(失重 94%),这是由于 NC 的分解主要是硝酰基带动的纤维素主链的分解^[8],而改性 NC 的失重过程可明显地分为两个阶段,分别失重 60% 和 30%,分界点的温度

是 230.0 °C,改性 NC 分解的第一个阶段主要是硝酰基脱硝带动的 NC 主链的分解,而当温度达到 230.0 °C,侧链的分解开始占据主动,由于此阶段分解的大部分是缺氧的烷基,在氮气的保护下,分解相比较缓慢,因而出现了第二个阶段。

NC 的分解终止温度是 368.5 °C,其分解过程比 PA-IPDI 改性 NC (509.1 °C) 短很多,这主要是因为侧链的分解延后所致。NC 在分解中总失重达 94%,而改性 NC 只有 90%,这是因为 NC 和改性 NC 都属于缺氧化合物,且改性 NC 的氧指数 ($\varphi = 0.338$,可由元素测试结果推导出) 小于 NC ($\varphi = 0.589$),在氮气气氛下,改性 NC 不能充分燃烧,有炭黑残留。

改性前后 NC 的 DSC 分析曲线如图 3 所示。从图 3 首先可以看出,NC 起始放热温度高于 PA-IPDI 改性 NC,这也是由于改性后,破坏了 NC 分子的规整性,氢键密度减小及 π 电子络合物的促进作用,硝酰基的分解温度提前,热稳定性降低。同时观察到改性 NC 的放热峰明显宽于 NC,这是因为改性 NC 的分解包含两个过程,即主链的分解和侧链的分解,两个过程相互叠加,致使分解放热峰形成一个宽峰。改性 NC 放热峰最高点的温度是 204.82 °C,稍高于 NC 的 203.61 °C,这也是因为改性 NC 中存在的叠氮基的分解温度较高,致使放热峰后移。对两条放热曲线积分,得到 NC 改性前后其单位质量放热量为分别 735.5, 1466 J · g⁻¹,可见改性 NC 比 NC 能量潜力大。

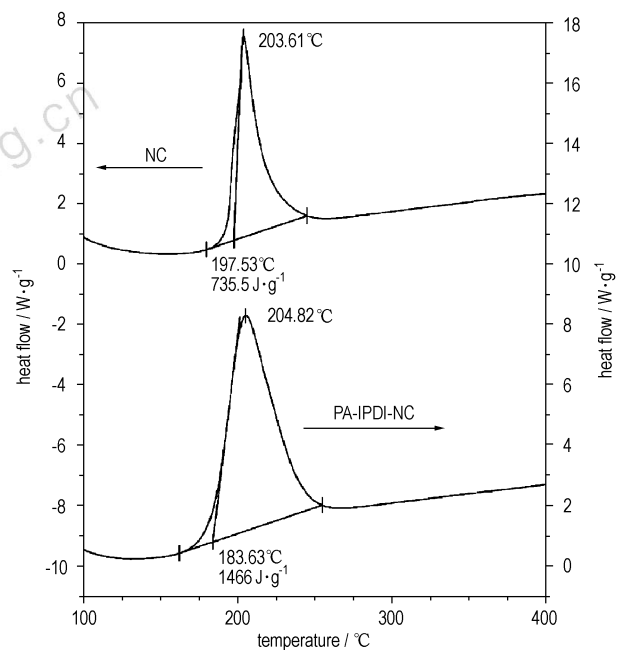


图 3 NC 和 PA-IPDI 改性 NC 的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of NC and modified NC

3.4 爆热的计算

首先根据元素和红外的结果, 写出最终产物可能的分子结构式, 然后根据 Brinkley-Wilson 规则^[9] 写出爆炸方程式, 再根据基团贡献法计算出产物的生成焓^[10-11], 将生成焓值代入方程式计算出爆热并转化成等容爆热^[12], 经过计算得知 PA-IPDI 改性 NC 的爆热为 $4434 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于同样方法计算得出的 1[#]NC (含氮量 13.1%) 的爆热 ($4152 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)。爆热的计算结果表明经过改性变化后 NC 的能量性能有较大提高, 已达到甚至超过 1[#]NC 的能量水平。

3.5 动态力学分析(DMA)

PA-IPDI 改性 NC 与改性前 NC (含氮量 11.75%) 的动态力学性能分析曲线, 如图 4 和图 5 所示。

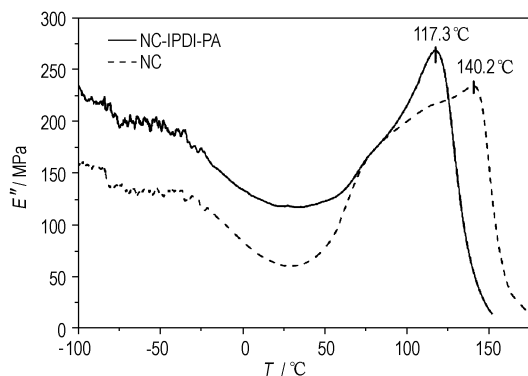


图 4 PA-IPDI 改性 NC 和 NC 的损耗模量 (E'') 随温度的变化曲线
Fig. 4 Loss modulus (E'') versus temperature relation for modified NC and NC

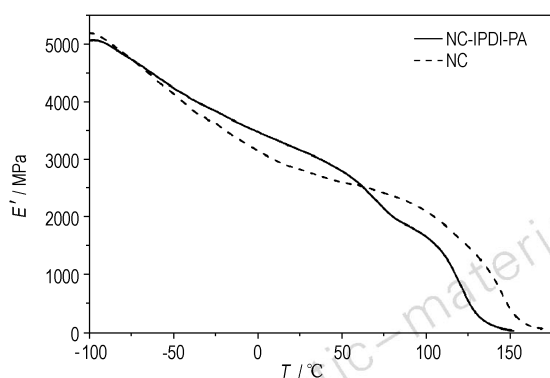


图 5 PA-IPDI 改性 NC 和 NC 的储能模量 (E') 随温度的变化曲线
Fig. 5 Storage modulus (E') versus temperature relation for modified NC and NC

根据 DMA 的测试原理, 通常可用损耗模量 (E'') 随温度 (T) 变化曲线的峰位判定样品的玻璃化转变温度^[13-14]。从图 5 首先可以看到, PA-IPDI 改性 NC 的峰位低于 NC, 这说明改性 NC 的玻璃化转变温度低, 分子链柔性好, 链段更容易运动, 并没有因 NC 的侧链

结构中引入了强极性、大体积的叠氮甲基而使其主链柔顺性变差。虽然理论上讲, 分子侧链上的叠氮甲基阻碍了链旋转, 使主链柔顺性变差, 但叠氮侧链的引入同时也起到内增塑的作用, 破坏了 NC 分子链间致密的氢键作用, 从而使分子链有较大的空间伸展, 因而构象能低, 链的柔性变好, 玻璃化转变温度降低。DMA 测试结果表明, 内增塑起主导作用, 改性 NC 的分子链柔顺性好, 玻璃化转变温度低, 力学性能优于未改性的 NC。从图 5 中还可以看到, 在温度从 $-100 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的变化区间, PA-IPDI 改性 NC 同 NC 一样只出现了一个峰位, 这说明叠氮侧链以化学键的方式连接到 NC 主链上之后, 受到 NC 主链上的原子或基团的限制, 与 NC 融为一体, 在整个温度变化范围, 并没有出现明显的因侧链或侧基的振动产生的峰位, 说明叠氮侧链和主链的相容性好。

图 5 是储能模量 (E') 随温度的变化趋势。 E' 是表征高分子材料抵抗变形能力大小的参数, E' 越大, 变形能力越弱, 刚度越大, 模量越大。从图 5 可以看出, PA-IPDI 改性 NC 在 $-70 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度变化区间, 其 E' 高于 NC, 这说明在此温度区间改性 NC 的模量大、抵抗变形的能力强。改性 NC 侧链上的羟基 (PA 末端) 及氨基 (残留的异氰酸酯基转化后形成) 与相邻的硝酰基及氨基甲酸酯基相互作用, 在体系内形成了网状结构, 致使体系的 E' 增大。但是当温度高于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 交联点断裂, 因而在 E' 曲线上形成了一个台阶, 其模量反而小于未改性的 NC。

4 结论

利用 IPDI 分子中两个异氰酸酯基的反应活性不同, 以它为键桥将 NC 分子中残留的羟基端与 2,2-二叠氮甲基-1,3-丙二醇 (PA) 的羟基端链接起来, 从而将一种含叠氮基团的侧链接枝到 NC 主链上, 合成出一种新型的纤维素基含能材料, 即 PA-IPDI 改性 NC。通过一系列测试分析证明, 改性 NC 氮含量突破了 NC 的最高理论值, 在氮气的氛围下, 单位质量的放热量接近未改性 NC (含氮量 11.75%) 的 2 倍, 其理论爆热已达到 1[#]NC 的水平, 能量性能得到提升; 而且其侧链的内增塑作用使其玻璃化转变温度低于改性前 NC, 分子链柔性好, 并且在 $\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 改性 NC 的抗拉模量也高于 NC, 因而其力学性能也优于 NC。将 PA-IPDI 改性 NC 代替 NC 应用于固体推进剂领域, 将在一定程度上提升推进剂的能量性能和力学性能, 目前相关研究正在进行中。

参考文献:

- [1] 邵自强. 硝化纤维素生产工艺及设备[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2002: 1-2.
SHAO Zi-qiang. Production technology and Equipment of Nitrocellulose[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002: 1-2.
- [2] 罗运军, 胡国胜, 仇武林. 高能固体填充硝化纤维素材料的动态储能模量[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3): 118-119.
LUO Yun-jun, HU Guosheng, QIU Wulin. The dynamic storage modulus of energetic materials bulk of nitrocellulose filled by high energy solid[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering (Gaofenzi Cailiao Kexue yu Gongcheng)*, 2000, 16(3): 118-119.
- [3] 葛震, 罗运军, 郭凯. BAMO 均聚物及共聚物合成研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 745-746.
GE Zhen, LUO Yun-jun, GUO Kai. Review on synthesis of BAMO homopolymer and copolymers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 745-746.
- [4] 邵自强, 杨斐霏, 王文俊. 新一代纤维素基高性能黏合剂的研究和发展[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 55-56.
SHAO Zi-qiang, YANG Fei-fei, WANG Wen-jun. Research and development of the new generation high performance cellulose-based bonder[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2006, 29(2): 55-56.
- [5] 邵自强, 张有德, 杨斐霏. 新型含能粘合剂羟烷基纤维素醚硝酸酯分子设计及合成[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 609-610.
SHAO Zi-qiang, ZHANG You-de, YANG Fei-fei. Molecular design and synthesis of hydroxyalkyl cellulose ether nitrate as novel energetic adhesive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 609-610.
- [6] 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁. BAMO-AMMO 的热行为及其与含能组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 75-76.
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2008, 31(3): 75-76.
- [7] Chin Anton, Ellison Daniel S, Poehlein Sara K. Investigation of the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/nitroglycerine based propellants by electron spin resonance[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, (32): 117-125.
- [8] 张有德. 新型热塑性纤维素基含能黏合剂及其高固含量改性双基推进剂研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2010.
ZHANG You-de. Research of novel cellulose-based thermoplastic energetic binder and its high-solid modified double base propellant[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2010
- [9] 郭峰波, 刘玉存, 刘登程. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪爆炸参数的理论计算[J]. 火工品, 2006, (2): 31-35.
GUO Feng-bo, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng. Theoretical calculation of the detonation parameters of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Initiators & Pyrotechnics (Huogongpin)*, 2006, (2): 31-35.
- [10] 邓韬奇. 估算有机化合物生成焓的方法[J]. 化学通报, 1993(11): 53-57.
DENG Tao-qi. A method calculating enthalpies of formation of organic compounds[J]. *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, 1993(11): 53-57.
- [11] 王贵昌, 潘荫明, 李勇军. 分子力学方法和基团加和方法估算有机分子标准生成焓[J]. 科学通报, 1996, 41(12): 1095-1099.
WANG Gui-chang, PAN Yin-ming, LI Yong-jun. Molecular mechanics methods and group additivity method to estimate the standard enthalpy of formation of organic molecules[J]. *Chinese Science Bulletin (Kexue Tongbao)*, 1996, 41(12): 1095-1099.
- [12] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 57-60.
LIU Ji-hua. Physical and Chemical properties of Powder[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997: 57-60.
- [13] Joseph D, R. Bruce Prime. Menczel. Thermal Analysis of Polymers[M]. New Jersey: A John Wiley & sons, inc., publication, 2009: 411-412.
- [14] 刘子如, 张腊莹, 衡淑云. 双基推进剂的玻璃化温度[J]. 火炸药学报, 2009, 32(2): 56-59.
LIU Zi-ru, ZHANG La-ying, HENG Shu-yun. The glass transition temperature for double base propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2009, 32(2): 56-59.

Synthesis and Properties of Azido-sidechain Branched NC

YANG Fei-fei, SHAO Zi-qiang, WANG Fei-jun, WANG Wen-jun, ZHANG You-de, WANG Hui-qing

(Beijing Institute of Technology, School of Materials, Beijing 100081)

Abstract: In order to break the energy limitation of nitrocellulose (NC) and improve its low-temperature mechanical properties by decreasing the glass transition temperature, NC with azide side chains called PA-IPDI branching NC was synthesised. via isophorone diisocyanate (IPDI) first reacted with residual hydroxyl on NC, and then reacted with the introduced 2,2-bis azido methyl 1,3-propanediol (PA). Its molecular structure, energy performance, thermal stability and dynamic mechanical properties of PA-IPDI branching NC were studied by IR, elemental analysis, TG, DSC and DMA, respectively. The results show that the released heat per mass unit of modified NC of $1466 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ is nearly two times more than unmodified NC with 11.75% N. The calculated value of heat of detonation of modified NC ($4434 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) is higher than that of 1[#] NC ($4152 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). The glass transition temperature of modified NC ($117.3 \text{ }^\circ\text{C}$) is lower than that of unmodified NC with 11.75% N ($140.2 \text{ }^\circ\text{C}$), the tensile modulus of modified NC is higher than that of unmodified NC within $\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$. It is suggested that PA-IPDI modified NC is an excellent substitute of NC.

Key words: organic chemistry; modified nitrocellulose; azide; side chain branched; energetic materials

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.009