

文章编号: 1006-9941(2014)03-0382-04

变温红外光谱法研究 GAP 与三种异氰酸酯的反应动力学

张在娟, 罗运军, 李国平

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 用变温傅里叶变换红外光谱法研究了二月桂酸二丁基锡(T12)存在下 GAP/HMDI、GAP/TDI 和 GAP/IPDI(此处 GAP, HMDI, TDI 和 IPDI 分别为聚叠氮缩水甘油醚, 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯, 甲苯二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯)体系的反应动力学。结果表明, GAP 与三种异氰酸酯(HMDI, TDI 和 IPDI)的反应为二级反应。它们的反应速率均随温度的升高而加快。GAP/HMDI、GAP/TDI 和 GAP/IPDI 体系的反应活化能分别为 15.49, 12.27 和 22.46 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 显示三个体系的反应活性递减次序为 GAP/TDI>GAP/HMDI>GAP/IPDI。

关键词: 高分子材料学; 聚叠氮缩水甘油醚(GAP); 二异氰酸酯; 反应动力学; 红外光谱法

中图分类号: Tj55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.020

1 引言

以热塑性弹性体(TPE)为粘合剂,可解决传统热固性复合固体推进剂不良品难以回收、生产效率低、批间重复性差等问题。单独使用惰性的热塑性弹性体虽可满足推进剂机械性能的要求,但满足不了高能量要求。所以含能热塑性弹性体(ETPE)应运而生,它比TPE能量高,可以赋予推进剂高能量、低感度等优点^[1]。聚叠氮缩水甘油醚(GAP)生成热高、密度大、热安定性好,所以 GAP 基 ETPE 已成为该领域研究的热点^[2]。

GAP 基 ETPE 制备有一步法和两步法。一步法产物的分子量分布较宽,性能较差,目前多采用两步法。两步法又称预聚体法,先由 GAP 与异氰酸酯生成—NCO封端的预聚体,再加入小分子扩链剂生成聚氨酯弹性体。其中 GAP 与异氰酸酯的预聚过程对产物分子量及性能的影响很大。因此,研究 GAP 与异氰酸酯的反应动力学具有重要意义。

研究固化反应过程的方法有化学滴定法^[3]、粘度增长法^[4]、红外光谱法^[5-7]等。普通红外光谱法需要

反复取样测试,操作复杂且容易产生误差。吴艳光等^[8]采用多次取样红外光谱法研究 GAP 的固化反应,操作繁琐。而本研究采用的变温红外法,在一定温度下,只需 1 次制样,自动检测,更简单、更科学。

不同异氰酸酯之间由于分子结构特点的差异,具有不同的反应活性和性质,对最终聚氨酯弹性体的性能也有着不同程度的影响。所以研究不同异氰酸酯的反应活性对制备弹性体具有重要的指导意义。

异氰酸酯的芳香性以及取代基的性质都是影响体系反应活性的关键因素。本研究选择 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为对象,用红外光谱仪的可控温附件(变温红外法)分析了 GAP 与三种异氰酸酯的反应过程,计算了三种体系的活化能,比较了它们的反应活性,以期 GAP 基 ETPE 的制备提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂

聚叠氮缩水甘油醚(GAP),黎明化工研究院,羟值为 26.71 mg KOH/g; 甲苯二异氰酸酯(TDI), TDI-80/20(80%的 2,4-TDI),天津市登科化学试剂有限公司,分析纯; 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI),德国拜耳公司生产; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),化学纯,德国拜耳公司; 二月桂酸二丁基锡(T12),分析纯,北京化工厂,使用前配成质量分数为 5%的邻苯二甲酸二丁酯溶液。

收稿日期: 2013-08-23; 修回日期: 2013-10-16

基金项目: 国家重点实验室基金项目(YBKT15-02)

作者简介: 张在娟(1987-),女,博士研究生,主要从事含能高分子材料的研究。e-mail: zhangzaijuan1009@126.com

通信联系人: 罗运军(1964-),男,教授,博导,主要从事含能材料及功能高分子材料的研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

2.2 仪器与测试方法

变温红外测试: Nicolet FTIR-8700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo 公司。可控温附件 HT-32, 扫描范围 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

2.3 实验过程

称取定量的异氰酸酯和 GAP, 并加入一定量的催化剂(T12 溶液), 搅拌均匀取少量样品涂于两溴化钾晶片间, 并将放置样品的溴化钾(KBr)晶片安装于红外光谱可控温附件中, 然后将附件整体置于红外光谱样品室光路中, 调节温控装置, 将溴化钾(KBr)晶片区域温度升至一定温度。开始红外光谱扫描, 10 min 扫描 1 次。

3 结果与讨论

3.1 GAP-HMDI 反应动力学

图 1 是 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 GAP 和 HMDI 的反应随时间变化的红外光谱图。由图 1 可见, 1670 cm^{-1} 左右出现了氨基甲酸酯的羰基吸收峰, 且 $-\text{NCO}$ 的吸收峰强逐渐减弱, 说明 GAP 的 $-\text{OH}$ 与 HMDI 的 $-\text{NCO}$ 发生了如下反应:

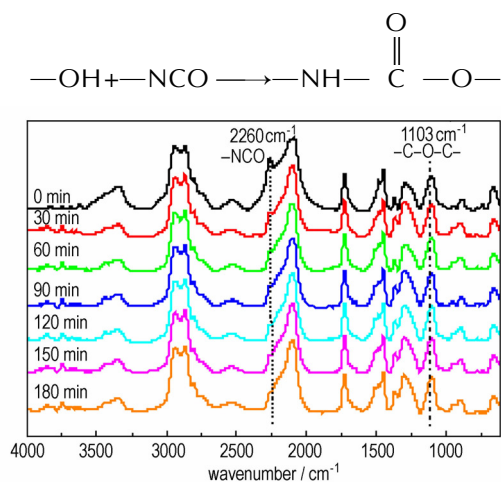


图 1 GAP 和 HMDI 的反应随时间变化的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of change in the reaction of GAP and HMDI with time

反应过程中, 活性基团 $-\text{NCO}$ 的特征峰受其他峰干扰小^[9], 所以本研究通过考察 $-\text{NCO}$ 吸收峰的变化, 计算 GAP 与不同异氰酸酯反应过程的活化能。具体方法如下:

以 1100 cm^{-1} 处 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的吸收峰为内标, 考察 $-\text{NCO}$ 的变化^[10]。定义 $-\text{NCO}$ 的浓度 c 为

$-\text{NCO}$ 吸收峰高与 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 吸收峰高之比:

$$c = h_{-\text{NCO}} / h_{-\text{C}-\text{O}-\text{C}-}$$

图 2 是不同温度 ($75, 85, 95, 105 \text{ }^\circ\text{C}$) 下 $-\text{NCO}$ 浓度的倒数 $1/c$ 与反应时间 t 的曲线, 结果表明, $1/c$ 与 t 呈线性关系, 即 $1/c = kt + 1/c_0$ (其中斜率 k 即反应速率常数)。说明 GAP 与 HMDI 的反应属于二级反应。

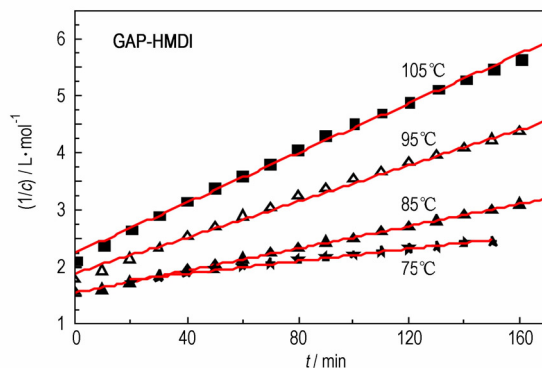


图 2 GAP-HMDI 体系中 $-\text{NCO}$ 浓度倒数 $1/c$ 随反应时间的变化

Fig. 2 Changes of the reciprocal of concentration $-\text{NCO}$, $1/c$ with reaction time in GAP-HMDI system

图 2 表明随着温度的升高直线斜率 k 值增大。这是因为化学反应速率常数 k 与温度 T 满足阿累尼乌斯方程 $\ln k = \ln A - E_a / RT$, 温度越高分子活性越大, 运动速度就越快, 彼此之间碰撞机率也越大, 反应速率越快。

由图 2 可求得不同温度下的反应速率常数 k 。利用阿累尼乌斯方程 $\ln k = \ln A - E_a / RT$, 对不同温度下的 $\ln k$ 与 $1/T$ 作图, 进行直线拟合 (如图 3 所示), 可得出直线的斜率即 $-E_a / R = -1863.5 \text{ K}$, 其中摩尔气体常数 $R = 8.3144 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ 。进而可计算得出该反应的活化能 $E_a = 15.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

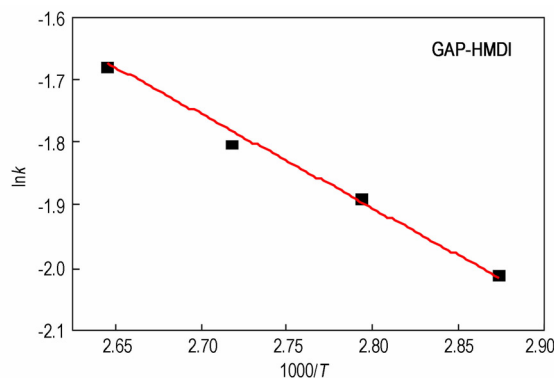


图 3 GAP-HMDI 体系的 $\ln k - 1/T$ 关系

Fig. 3 Curve of $\ln k$ vs $1/T$ for GAP-HMDI system

3.2 GAP-TDI 反应动力学

图 4 是不同温度下 GAP-TDI 体系中-NCO 浓度的倒数 $1/c$ 与反应时间 t 的曲线,发现 $1/c$ 与 t 呈线性关系,说明 GAP 与 TDI 的反应也属于二级反应。且随着反应温度升高,直线斜率增大,即反应速率增加。

图 5 是 GAP-TDI 体系的 $\ln k-1/T$ 曲线,同样可得出直线的斜率即 $-E_a/R = -1476.7 \text{ K}$,进而可计算得出该反应的活化能 $E_a = 12.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

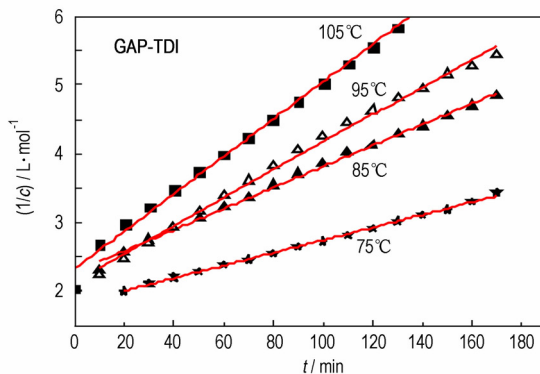


图 4 GAP-TDI 体系中-NCO 浓度倒数 $1/c$ 随反应时间的变化
Fig. 4 Changes of the reciprocal of concentration —NCO, $1/c$ with reaction time in GAP-TDI system

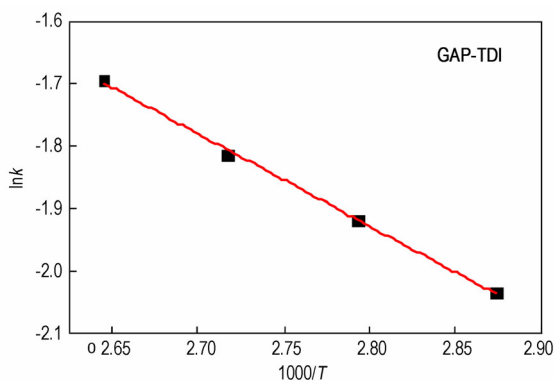


图 5 GAP-TDI 体系的 $\ln k-1/T$ 关系曲线
Fig. 5 Curve of $\ln k$ vs $1/T$ relation for GAP-TDI system

3.3 GAP-IPDI 反应动力学

图 6 是 GAP-IPDI 体系中不同温度下-NCO 浓度的倒数 $1/c$ 与反应时间 t 的曲线,发现 $1/c$ 与 t 呈线性关系,说明 GAP 与 IPDI 的反应也属于二级反应。这与文献[10]报道的 GAP 与 IPDI 的反应属于二级反应相符。由图 6 还可以得出,随着反应温度升高,直线斜率增大,反应速率增加。

图 7 是 GAP-IPDI 体系的 $\ln k-1/T$ 曲线,同样可得出直线的斜率即 $-E_a/R = -2701.3 \text{ K}$,进而可计算得出该反应的活化能 $E_a = 22.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

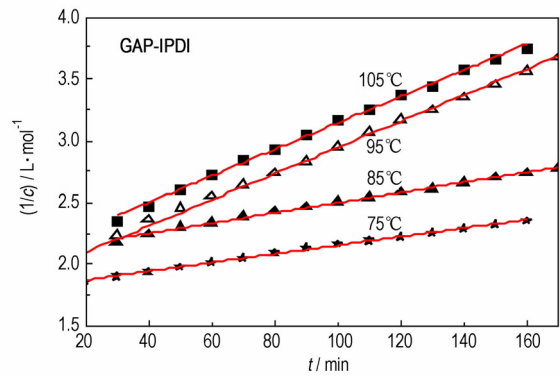


图 6 GAP-IPDI 体系中-NCO 浓度倒数 $1/c$ 随反应时间的变化
Fig. 6 Changes of the reciprocal of concentration —NCO, $1/c$ with reaction time in GAP-IPDI system

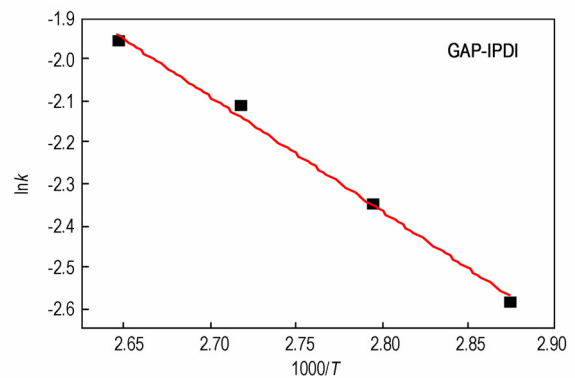
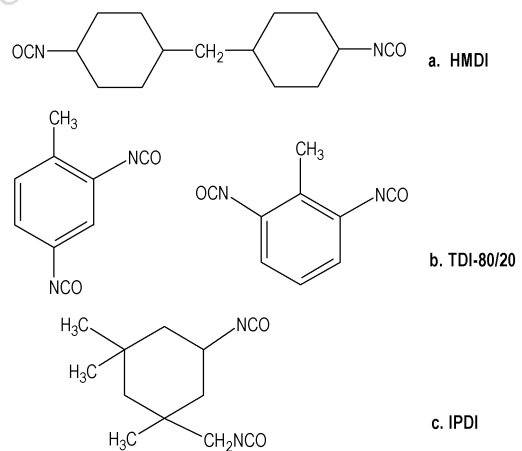


图 7 GAP-IPDI 体系的 $\ln k-1/T$ 关系曲线
Fig. 7 Curve of $\ln k$ vs $1/T$ relation for GAP-IPDI system

3.4 三体系反应动力学比较

三种二异氰酸酯 HMDI(a)、TDI(b)、IPDI(c) 的结构简式见 Scheme 1。



Scheme 1

总结上述内容,可以得出三体系反应活化能的大小顺序为 $\text{GAP/TDI} < \text{GAP/HMDI} < \text{GAP/IPDI}$,故反应

活性由强至弱依次为 GAP/TDI>GAP/HMDI>GAP/IPDI。

这是因为 TDI 是芳香族异氰酸酯,其两个—NCO 之间可发生诱导效应,当其中一个—NCO 参加反应时,另一个—NCO 可看作是吸电子取代基,使其反应活性增加。IPDI 和 HMDI 是脂肪族二异氰酸酯,与 TDI 相比反应活性较低;另外 IPDI 具有很强的位阻效应,所以其反应活性最低。

4 结 论

(1) 采用简单易操作的变温红外法研究了二月桂酸二丁基锡催化的 GAP/HMDI、GAP/TDI 和 GAP/IPDI 体系的反应动力学。发现 GAP 与三种不同异氰酸酯的反应均表现为二级动力学反应,且反应速率随温度的升高而加快。

(2) GAP/HMDI、GAP/TDI 和 GAP/IPDI 体系的反应活化能分别为 15.49, 12.27, 22.46 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应活性递减顺序为 GAP/TDI>GAP/HMDI>GAP/IPDI。

参考文献:

- [1] Badgular D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials; an overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 289–305.
- [2] Patrick Brousseau, Guy Ampleman, Sonia Thiboutot. New melt cast explosives based on energetic thermoplastic elastomers[C] //33th ICT, 2002.
- [3] 王新德, 张捷, 刘艳艳, 等. IPDI 与 HTPB 反应动力学傅里叶红外研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2011, 9(6): 64–68.
- [4] WANG Xin-de, ZHANG Jie, LIU Yan-yan, et al. Researches on IPDI and HTPB reaction kinetics by fourier transform infrared spectrum[J]. *Chemical Propellants&Polymeric Materials*, 2011, 9(6): 64–72.
- [5] Singh M, Kanungo B K, Bansal T K. Kinetic studies on curing of hydroxy-terminated polybutadiene prepolymer-based polyurethane networks[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(4): 842–846.
- [6] 赵卫娟, 张佐光, 孙志杰, 等. 非等温法研究 TGDDM/DDS 体系固化反应动力学[J]. *高分子学报*, 2006(4): 564–568.
- [7] ZHAO Wei-juan, ZHANG Zuo-guang, SUN Zhi-jie, et al. Cure kinetics of TGD-DM/DDS system studied by non isothermal method[J]. *Acta Polymerica SINICA*, 2006(4): 564–568.
- [8] GUO B, CHEN D Z, LIU J P, et al. Tracing the sol gel transformation by dynamic torsion vibration method[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 10(18): 4983–4985.
- [9] 沈浩, 邬全生, 李小兰. 红外光谱仪在涂料中的应用[J]. *涂料工业*, 1999, 29(9): 39–41.
- [10] SHEN Hao, WU Quan-sheng, LI Xiao-lan. The application of FTIR spectrometer in coatings [J]. *Paint & Coatings Industry*, 1999, 29(9): 39–41.
- [11] 吴艳光, 罗运军, 葛震, 等. FTIR 法研究 IPDI 与 GAP 预聚及 GAP 预聚物和 NC 的固化反应[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(1): 43–46.
- [12] WU Yan-guang, LUO Yun-jun, GE Zhen, et al. FT-IR study on the curing reaction of isophorone diisocyanate with the glycidyl azide polymer and its prepolymer with nitrocellulose[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 43–46.
- [13] 郭斌, 薛兰, 朱亦希, 等. 变温红外光谱法研究聚氨酯固化[J]. *涂料工业*, 2011, 41(3): 61–62.
- [14] GUO Bin, XUE Lan, ZHU Yi-xi, et al. Study on curing process of acrylic polyurethane resin by use of variable temperature control attachment of FT-IR[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2011, 41(3): 61–62.
- [15] Kincal D, Özkar S. Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated poly- butadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66(10): 1979–1983.

Reaction Kinetics of GAP and Three Kinds of Isocyanates with Variable Temperature FTIR Spectrum Method

ZHANG Zai-juan, LUO Yun-jun, LI Guo-ping

(Beijing Institute of Technology School of Material Science and Engineering, Beijing 100081, China)

Abstract: The reaction kinetics of the GAP/HMDI, GAP/TDI and GAP/IPDI (where GAP, HMDI, TDI and IPDI are glycidyl azide polymer, hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate and isophorone diisocyanate) systems in the presence of dibutyltin dilaurates (T12) was studied by variable temperature FTIR spectrum method. Results show that the reactions of GAP and three kinds of isocyanates (HMDI, TDI and IPDI) are of the second order. Their reaction rates rise with increasing the reaction temperature. The values of activation energy for reactions of the GAP/HMDI, GAP/TDI and GAP/IPDI systems are 15.49, 12.27, 22.46 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively, revealing that the reaction activity of three systems decreases in the order of GAP-TDI>GAP-HMDI>GAP-IPDI.

Key words: polymer materials; glycidyl azide polymer (GAP); isocyanate; reaction kinetics; Fourier Transform Infrared Spectrum (FTIR)

CLC number: Tj55; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.020