

文章编号: 1006-9941(2015)07-0633-05

多炔基化合物与 GAP 的固化反应

王鑫, 黄振亚, 刘丽平

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为实现聚叠氮缩水甘油醚(GAP)的非异氰酸酯固化,用多炔基化合物(TPTM)作GAP的固化剂,通过傅里叶红外光谱(FT-IR)、力学性能和光学显微试验,研究了TPTM体系和多异氰酸酯(N100)体系的反应活性和胶片性能。用差示扫描量热法(DSC)研究了TPTM体系的固化动力学。结果表明:在60℃下,TPTM与GAP可发生1,3-偶极环加成反应形成三唑交联体系,固化反应活性明显好于N100体系。TPTM含量变化对活化能影响较小,对反应机理没有影响。得到的动力学方程能很好地预测实际应用时的固化历程。TPTM质量分数由3%增加到9.7%时,TPTM胶片拉伸强度由0.16 MPa增加到0.82 MPa,断裂伸长率由149%降到17%。TPTM的质量分数为4%时,达到N100固化体系在实际应用时(N100质量分数约10%)的力学性能,且没有气孔。

关键词: 非异氰酸酯固化; 聚叠氮缩水甘油醚(GAP); 多炔基化合物(TPTM); 固化剂; 反应动力学

中图分类号: TJ55; V255

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.005

1 引言

聚叠氮缩水甘油醚(GAP)作为粘合剂使用时,传统上采用异氰酸酯作为其固化剂,使其形成固体推进剂的弹性基体^[1-2]。但异氰酸酯对水十分敏感,环境不友好,与二硝酰胺铵(ADN)相容性差、稳定性差^[3-5]。解决以上问题的一条思路即是利用点击化学原理,通过叠氮基与炔基能够发生1,3-偶极环加成反应实现GAP非异氰酸酯固化^[6-8],该反应具有高选择性,无副产物,不受水的影响等特点。Thomas Keicher等人用二炔基化合物作为固化剂实现GAP固化,但其固化胶片力学性能较差^[9]。而国内对于使用多炔基化合物固化GAP的研究较少。本研究采用三官能度的均苯三甲酸三丙炔酯(TPTM)与GAP形成TPTM固化体系,与多异氰酸酯(N100)固化体系对比研究反应活性和胶片性能,并研究TPTM体系的固化动力学,为TPTM作为非异氰酸酯类固化剂的进一步研究和应用提供一定理论基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原料: GAP,数均分子量4000,羟值29.2 mg KOH·g⁻¹,黎明化工研究院; N100,—NCO为5.39 mmol·g⁻¹,西安近代化学研究所; TPTM,分子量324,课题组自制^[10]; 二丁基二月桂酸锡: 国药集团化学试剂有限公司; 乙酸乙酯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器: Nicolet IS-10型红外光谱仪,美国Thermo公司; DSC823型差示扫描量热仪,瑞士Mettler-toledo公司; 微型控制电子万能试验机,深圳市新三思材料有限公司; NMM-800金相显微镜,北京永新诺华科技有限公司。

2.2 固化反应活性试验

分别按照 $n(-C\equiv CH)/n(-N_3)=0.1$ 、1制备TPTM固化体系样品GT1、GT3; 按照 $n(-NCO)/n(-OH)=1$ 制备N100固化体系样品GN1; 将两者置于60℃烘箱进行固化,并对混合体系进行红外跟踪(衰减全反射,550~4000 cm⁻¹)。

2.3 固化反应动力学试验

按照 $n(-C\equiv CH)/n(-N_3)=0.5$ 制备TPTM固化体系样品GT2,并结合2.2节中的GT1和GT3样品分别进行DSC测试,样品量为1.5 mg,非等温DSC试验的升温速率为5,10,15,20℃·min⁻¹,温度范围50~200℃; 等温DSC试验条件为以50℃·min⁻¹速

收稿日期: 2014-04-24; 修回日期: 2014-06-25

作者简介: 王鑫(1989-),男,在读硕士,主要从事含能粘合剂研究。
e-mail: wx550573239@gmail.com

通信联系人: 黄振亚(1958-),男,研究员,主要从事含能材料研究。
e-mail: hzy331@sohu.com

度从室温升到 100 °C, 并恒温 1 h。气氛都为 N₂, 流量 40 mL · min⁻¹。

2.4 力学性能试验

将 TPTM(配成质量分数为 25% 乙酸乙酯溶液)、N100 分别与 GAP 按表 1 中配比混合(GAP 与 N100 混合前在 90 °C 下真空干燥 3 h, 混合时加入少量催化剂), 搅拌均匀, 真空除气泡, 浇入表面涂有脱模剂的哑铃型模具中, 60 °C 固化 5 d, 取出后放入干燥器中静置 3 d, 测试力学性能, 测试温度 25 °C, 拉伸速度 100 mm · min⁻¹。TPTM 固化的胶片记为 GT, N100 固化的胶片记为 GN。对测试力学性能后的 GT、GN 胶片进行显微观察。

表 1 不同胶片固化剂含量

Table 1 Curing agent content in different films

curing system	$\omega_{\text{curing agent}} / \%$							
TPTM	3	3.3	4	5	5.9	6.7	7.7	9.7
N100	5	5.7	6.7	8	10	-	-	-

Note: $\omega_{\text{curing agent}}$ is the mass fraction of TPTM or N100.

3 结果与讨论

3.1 固化反应活性结果与分析

利用 FT-IR 分别研究了在 60 °C 下, GAP 与 TPTM、N100 的固化进程, 结果如图 1 所示。从图 1a 中可以看出, 由于 GT1 中 TPTM 含量较少(9.7%),

导致反应开始前 3290 cm⁻¹ 处的 ≡C—H 吸收峰强度较低, 无法很好反映反应历程。于是跟踪 GT3 的红外谱图(图 1b), 从图 1b 中可看出在反应开始前, GAP 和 TPTM 的特征吸收峰较为明显: 3290 cm⁻¹ 处为 TPTM 上 ≡C—H 吸收峰, 2094 cm⁻¹ 为 GAP 上—N₃ 和 TPTM 中—C≡C—的重叠峰, 1276 cm⁻¹ 处为 GAP 上—C—N₃ 吸收峰。随着反应进行, 反应物在 3290 cm⁻¹ 处 ≡C—H 吸收峰、1276 cm⁻¹ 处—C—N₃ 吸收峰都逐渐减弱, 反应 8 h 后, ≡C—H 峰已完全消失, 说明 TPTM 已全部反应, 此时仍可以看到 2094 cm⁻¹ 处部分叠氮基吸收峰的存在, 这可能是 GAP 略微过量所致; 另外, 产物在 3150 cm⁻¹ 处出现三唑环上=C—H 吸收峰并逐渐增强(图 1b 中虚线框放大处), 说明产物中有三唑结构生成。综上可知, TPTM 与 GAP 在 60 °C 下即可发生 1,3-偶极环加成反应, 并生成以三唑环为交联键的固化产物。

从图 1c 中可以看出, 在 N100 固化体系中, 随着反应的进行, 2270 cm⁻¹ 处的—NCO 吸收峰逐渐减弱, 直至 45 h 后完全消失。同时在 1722 cm⁻¹ 处逐渐出现氨基甲酸酯中的—C=O 吸收峰, 说明 N100 与 GAP 反应生成了聚氨酯网络结构。通过对比图 1b 中 ≡C—H 吸收峰和图 1c 中的—NCO 吸收峰的消失时间, 可以发现 TPTM 体系的固化时间只需 8 h, 要明显短于 N100 体系的 45 h, 说明 TPTM 体系的固化活性明显好于 N100 体系。

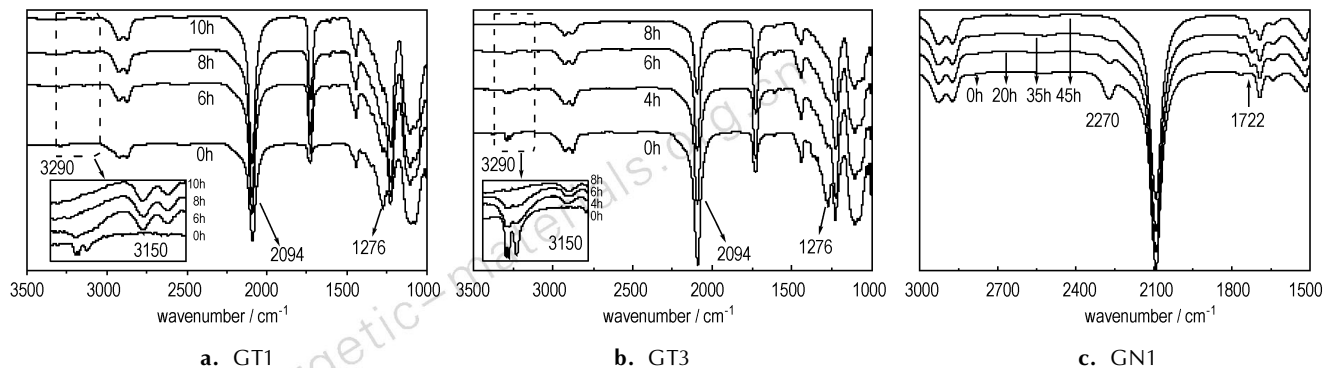


图 1 60 °C 下不同体系固化进程的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra during the curing process of different systems at 60 °C

3.2 固化反应动力学结果与分析

对于 N100 固化体系(GN1), 重复两次非等温 DSC 实验都未出现 GAP 与 N100 固化反应峰, 原因可能是该固化峰与叠氮分解峰重叠, 所以该节主要讨论 TPTM 体系的固化动力学。图 2 为 GT1、GT2、GT3 的

非等温 DSC 曲线, 其中 ΔH 为固化反应放热焓。从图 2 可以看出, 随着升温速率 β 的增大, 3 个样品的固化放热峰都变陡, 且固化放热峰整体向高温方向移动, 这说明该固化反应不仅是一个热力学过程, 同时也是一个动力学过程。随着 β 的增加, dH/dt 变大, 即单位时

间产生的热效应变大,热惯性变大,从而使固化反应向高温方向移动,固化反应温度升高使固化时间变短。在相同 β 值下,随着炔基与叠氮基的摩尔比增加,固化放热峰略微向高温移动,说明 TPTM 含量的增加对固

化反应有一定的延缓作用。

3.2.1 固化动力学参数及方程

采用 Kissinger 方程^[11]和 Crane 方程^[12]对不同升温速率下的 DSC 数据进行处理。

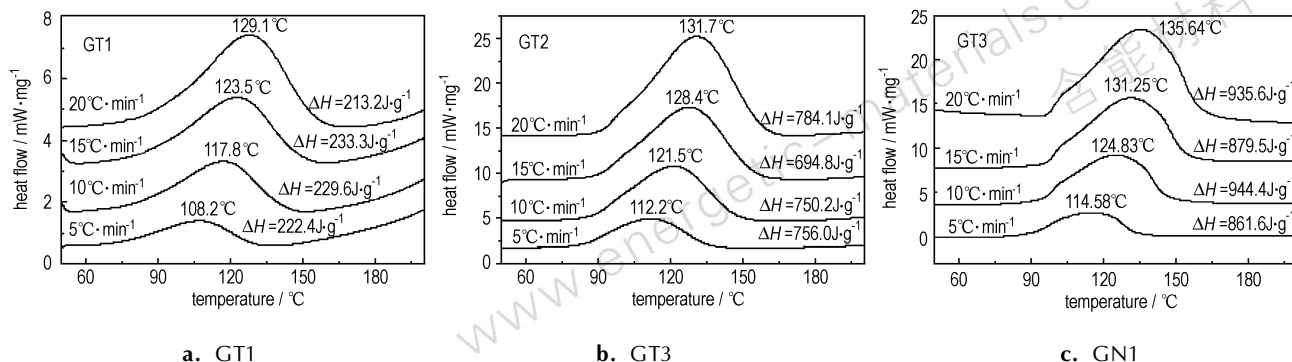


图2 不同 GT 胶片在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of different GT films at different heating rates

Kissinger 方程: $\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - (E_a/RT_p)$ (1)

Crane 方程: $d(\ln\beta)/d(1/T_p) = -(E_a/nR + 2T_p)$ (2)

式中, β 为升温速率, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; T_p 为固化反应峰顶温度, $^{\circ}\text{C}$; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据 Kissinger 方程, 以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 进行线性拟合, 由斜率和截距求出表观活化能 E_a , 表观指前因子 A ; 根据 Crane 方程, 当 $E_a/nR \gg 2T_p$ 时, 方程为 $d(\ln\beta)/d(1/T_p) = -E_a/nR$, 以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 进行线性拟合, 由斜率可求得反应级数 n 。将得到的 E_a 、 A 、 n 代入 Arrhenius 方程和常用普适动力学方程^[13]中:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

$$(d\alpha/dt) = k(T)(1-\alpha)^n \quad (4)$$

式中, k 为速率常数, α (%) 为固化度, 其物理意义为树脂体系中已交联的官能团数目占可交联的官能团数目的比例。可以得到固化反应的动力学方程。

表 2 是根据以上方程拟合得到的动力学参数及动力学方程。从表 2 中可以看出, 3 个样品的 E_a 变化不大, 说明 TPTM 含量的变化对固化反应活化能影响很小; 并且 3 个样品的反应级数基本保持不变, 说明 TPTM 含量的变化不会改变反应机理。

表 2 不同样品的固化动力学参数及固化方程

Table 2 Curing kinetic parameters and equations of different samples

sample	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	n	$\lg(A/\text{min}^{-1})$	r_k	r_c	curing kinetics equation
GT1	79.1	0.924	12.33	0.997	0.997	$d\alpha/dt = 2.33 \times 10^{10} \exp(-9514.1/T)(1-\alpha)^{0.924}$
GT2	83.6	0.927	17.43	0.997	0.997	$d\alpha/dt = 7.43 \times 10^{10} \exp(-10055.3/T)(1-\alpha)^{0.927}$
GT3	79.8	0.923	11.82	0.999	0.999	$d\alpha/dt = 1.82 \times 10^{10} \exp(-9598.3/T)(1-\alpha)^{0.923}$

Note: E_a is apparent activation energy, n is reaction order, A is frequency factor, r_k and r_c are relative coefficient of Kissinger fitting and Crane fitting.

3.2.2 等温固化反应预测与检验

根据表 2 中 3 个样品的固化动力学方程, 可以预测不同温度下的等温固化进程。图 3 即为 100°C 下固化度 α 预测曲线与实测曲线关系图, 其中 100°C 下, 3 个样品的 α 实测曲线是按照文献[14]的方法, 处理 100°C 等温 DSC 曲线得到。从图 3 可以看出, 在整个固化历程中, GT1 和 GT2 的 α 预测曲线和实测曲线契合度非常好; 对于 GT3, 当 $\alpha < 0.9$ 时, 预测曲线

和实测曲线契合度较好, 而当 $\alpha > 0.9$ 时, α 实测值低于预测值; 这主要因为 GT3 中 TPTM 含量较多, 在反应后期, 巨大的交联密度导致扩散速度减慢, 体系逐渐由动力学控制状态转变为扩散控制, 反应速度变慢, 从而使 α 实测值低于预测值, 而 GT1 和 GT2 由于 TPTM 含量较少, 固化后期扩散控制较弱, 反应依然主要受动力学控制, 使 α 实测度与预测值基本吻合。在实际应用时, 固化体系中炔基与叠氮基的摩尔比与 GT1 较为

接近,因此通过非等温 DSC 法得到的普适动力学方程能够很好地预测其等温固化历程。

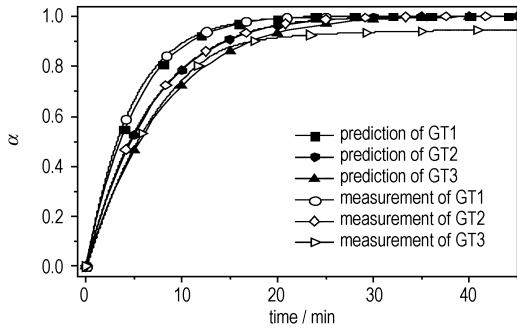


图3 100 °C下GT胶片的固化度预测与实测曲线

Fig. 3 Predicted and measured curves for curing degree of GT films at 100 °C

3.3 力学性能及光学显微结果与分析

调节胶片中 TPTM、N100 两种固化剂的质量分数,考察 TPTM 固化胶片和 N100 固化胶片力学性能变化规律,结果如图 4 和图 5 所示。

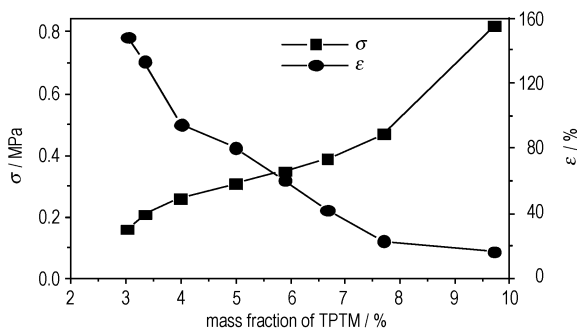


图4 GT 胶片力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of GT films

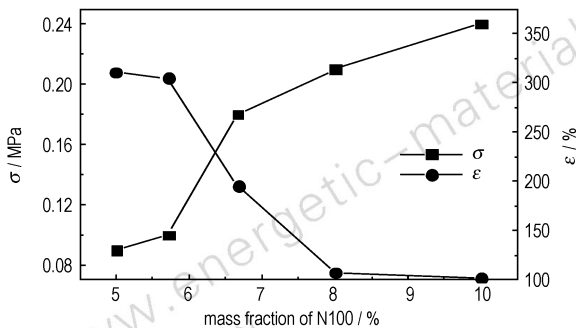


图5 GN 胶片力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of GN films

由图 4 可以看出,随着 TPTM 质量分数的增加,胶片的拉伸强度 σ 逐渐增加,同时断裂伸长率 ε 逐渐减小。当 TPTM 质量分数由 3% 增加到 9.7% 时,拉伸强

度由 0.16 MPa 增加到 0.82 MPa,提高 412%; 断裂伸长率由 149% 降到 17%,减小 88%。这是因为随着 TPTM 质量分数的增加,胶片中交联点增多,使拉伸强度得到提高;同时交联点的增多使分子链在拉伸过程中的运动限制变多,从而使断裂伸长率下降。

由图 5 可以看出,对于 GN 胶片,N100 质量分数由 5% 增加到 10% 时,拉伸强度由 0.09 MPa 增加到 0.24 MPa,断裂伸长率由 310% 降到 102%。N100 作为固化剂在实际应用时,一般要求异氰酸酯基与羟基的摩尔比略大于 1(质量分数约 10%),此时其 σ 为 0.24 MPa, ε 为 102%;对于 TPTM 固化体系,当 TPTM 的质量分数为 4% 时,即可达到 N100 固化体系在实际应用时的力学性能。而且由于 GAP 中叠氮基较多,TPTM 固化体系具有力学性能可调范围大的潜力,可以根据使用要求的不同,通过控制 TPTM 含量来调节力学性能。

图 6 是 TPTM 固化胶片和 N100 固化胶片表面的显微照片,从图 6 可以看出,GN 胶片存在少量气孔,这主要是因为无法彻底避免物料中残留水以及环境中的水,从而导致 N100 与水反应生成 CO_2 ,最终在胶片中形成气孔;GT 胶片十分均匀平整,不存在气孔,这主要是由于炔基和叠氮基的 1,3-偶极环加成反应无任何副产物生成,所以使用 TPTM 替代异氰酸酯类固化剂可以彻底避免固化体系中的气孔。

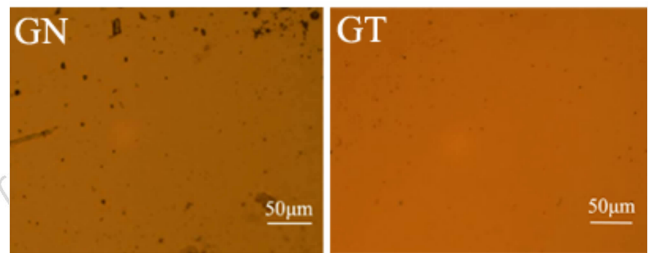


图6 不同体系固化胶片表面的显微照片

Fig. 6 Micrographs of curing film surface for different system

4 结论

(1) 固化反应活性结果表明 TPTM 与 GAP 在 60 °C 下即可发生 1,3-偶极环加成反应,形成三唑交联体系的固化产物,固化反应活性明显好于 N100 固化体系。

(2) 通过 DSC 法得到了 TPTM 体系的固化动力学参数及方程。由动力学结果可知 TPTM 含量的增加会对反应有一定的延缓作用,对固化反应的活化能影

响较小,对反应机理没有影响,得到的动力学方程能够很好地预测实际应用时的等温固化历程。

(3)当 TPTM 质量分数由 3% 增加到 9.7% 时, TPTM 固化胶片拉伸强度由 0.16 MPa 增加到 0.82 MPa,提高 412%;断裂伸长率由 149% 降到 17%,减小 88%;控制 TPTM 的质量分数为 4% 时, TPTM 固化胶片就可达到 N100 固化胶片在实际应用时的力学性能,且没有气孔。

参考文献:

- [1] 陈炉洋,唐承志,李忠友,等. 1,3-偶极环加成反应在叠氮推进剂中的应用[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 469-472.
CHEN Lu-yang, TANG Cheng-zhi, LI Zhong-you, et al. Application of 1, 3-dipolar cycloaddition in azide propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 469-472.
- [2] 罗运军,葛震. 含能黏合剂合成研究新进展[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 1-5.
LUO Yun-jun, GE Zhen. New research progress in the synthesis of energetic binders[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 1-5.
- [3] Byoung S M, Young C P, Ji C Y. A study on the triazole crosslinked polymeric binder based on glycidyl azide polymer and dipolarophile curing agents[J]. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37: 59-68.
- [4] Dubois C, Désilets S, Nadeau G, et al. Chemical kinetics and heat transfer issues for a safe bench scale production of partially triazole substituted glycidyl azide polymer (GAP) [J]. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 107-113.
- [5] Reshmi S K, Vijayalakshmi K P, Thomas D, et al. Glycidyl azide polymer crosslinked through triazoles by click chemistry: curing, mechanical and thermal properties [J]. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 525-532.
- [6] Landsem E, Jensen T L, Kristensen T E, et al. Isocyanate-free and dual curing of smokeless composite rocket propellants [J]. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38:75-86.
- [7] 张涛,郑朝晖,成煦,等. 材料科学中的点击化学[J]. 化学进展, 2008, 20(7/8): 1090-1101.
ZHANG Tao, ZHENG Zhao-hui, CHENG Xu, et al. "Click" chemistry in materials science [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(7/8): 1090-1101.
- [8] 王晓红,冯增国,凌剑. 多官能度炔烃与叠氮化物的固化研究[J]. 高分子学报, 2000 (4): 397-401.
WANG Xiao-hong, FENG Zeng-guo, LING Jian. An investigation on the curing kinetics of multifunctional alkynes with azides [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2000(4): 397-401.
- [9] Keicher T, Kuglstatler W, Eisele S, et al. Isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer (GAP) with bis-propargyl-succinate (II) [J]. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 210-217.
- [10] 陈余谦. 新型高能发射药表面处理技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
CHEN Yu-qian. Researcher on new surface treatment technique of high energy gun propellants [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [11] Kissinger H L. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702-1706.
- [12] Crane L W. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. *Polymer Science, Polymer Letter Edition*, 1973, 11: 533.
- [13] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 2-21.
- [14] Riesen R, 陆立明. 热固性树脂[M]. 上海: 东华大学出版社, 2009: 85-102.

Curing of Glycidyl Azide Polymer with Multiple Acetylene-terminated Compound

WANG Xin, HUANG Zhen-ya, LIU Li-ping

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To achieve the isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer (GAP), the curing reactivity and properties of the films under multiple acetylene-terminated compound (TPTM) curing system and triisocyanate (N100) curing system were studied via FT-IR technology, test machine and optical microscope. The curing reaction kinetics of TPTM curing system was explored by differential scanning calorimetry. Results indicate that GAP and TPTM can happen 1, 3-dipolar cycloaddition reaction to form triazole cross linking system at 60 °C, and the curing reactivity is much better than that of N100 curing system. The effect of TPTM content on activation energy is slight, but on the reaction mechanism is little. The kinetic equation obtained can well predict the curing process in actual application. With the mass fraction of TPTM increasing from 3% to 9.7%, the tensile strength of TPTM curing films increases from 0.16 MPa to 0.82 MPa, and the elongation at break decreases from 149% to 17%. When the mass fraction of TPTM is 4%, the TPTM curing films meet N100 curing system in actual application on the mechanical properties (the mass fraction of N100 is about 10%) and there is no air hole in the films.

Key words: isocyanate-free curing; glycidyl azide polymer (GAP); multiple acetylene-terminated compound (TPTM); curing agent; reaction kinetics

CLC number: TJ55; V255

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.005