

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-09

TDI体系固化反应原位拉曼光谱研究及密度泛函理论计算

洪天骄¹, 康燕², 田鹏飞¹, 轩福贞¹

(1. 华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237; 2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 为了探究原位拉曼光谱技术在甲苯二异氰酸酯(TDI)体系含能材料固化反应过程监测中的应用,采用原位红外光谱和拉曼光谱方法研究了3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚醚(PBT)-TDI体系固化反应前后谱图,分析了可用于定量监测固化反应进程的拉曼特征峰,并对监测结果进行了评估;采用密度泛函理论(DFT)方法对反应物和产物的拉曼光谱图特征峰振动模式进行了指认,讨论了利用红外光谱和拉曼光谱方法监测的固化反应结果间的关联性。结果表明:PBT-TDI体系拉曼光谱中的1534 cm⁻¹峰信噪比过低,不适用于定量分析;基于拉曼光谱中1743 cm⁻¹峰计算的体系反应程度高于1505 cm⁻¹峰及红外光谱2269 cm⁻¹峰所得结果;拉曼光谱中的1505 cm⁻¹峰与异氰酸酯基团(NCO)伸缩振动相关,由1505 cm⁻¹峰和红外光谱2269 cm⁻¹峰求得的结果间的差异来自于单个NCO基团参与反应的TDI分子数量,两者具有互补作用。

关键词: 甲苯二异氰酸酯(TDI); 固化反应; 红外光谱; 拉曼光谱; 密度泛函理论

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025009

0 引言

甲苯二异氰酸酯(TDI)是一种重要的固化剂,常用于和端羟基聚丁二烯(HTPB)及3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚醚(PBT)等高分子量多元醇反应制备复合固体推进剂及聚合物粘结炸药^[1-3],在含能材料领域具有重大的研究价值。TDI与多元醇通过固化反应生成聚氨酯的过程是决定聚氨酯力学性能和老化性能等工艺性能的关键,因此对TDI固化反应的研究尤为重要^[4-5]。目前,已有不少研究人员利用化学滴定法和核磁共振法等直接测量方法及流变法和热分析法等间接测量方法对TDI的固化过程和固化反应动力学进行了深入的研究^[6-10]。

振动光谱技术具有测试速度快、检测灵敏度高且无

损伤的优点^[11],是研究复杂化学反应进程的重要方法,被广泛应用于含能材料固化和老化的监测。常用的振动光谱法包括傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)和拉曼光谱法(Raman)^[12]。FT-IR具有良好的精度,适用范围广且响应速度快,目前对TDI体系的反应动力学研究主要利用FT-IR技术实现^[13]。与红外光谱法相似,拉曼光谱法同样可用于聚氨酯反应动力学测试,并且由于红外振动光谱源于分子振动时偶极矩的变化,拉曼振动光谱来自于分子振动过程中极化率的变化,两种方法之间可能存在互补作用^[14-15]。然而,受特征峰信噪比低和谱带重叠等问题的影响,利用拉曼光谱定量监测异氰酸酯固化反应进程的研究比较少见。Simon等^[16]通过红外与拉曼光谱实验已经证明了使用拉曼光谱法研究苯基异氰酸酯和醇类反应动力学的结果与红外光谱法结果基本一致。Parnell等^[17]利用拉曼光谱法和差式扫描量热法(DSC)对二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)聚合反应动力学进行了对比研究,通过修正基于朗伯-比尔定律的转化率方程,将生成物的拉曼特征峰从反应物的拉曼特征峰中剔除,获得的动力学参数与DSC结果相当吻合。然而对TDI体系含能材料固化反应的拉曼光谱研究鲜有报道,且这些对异氰酸酯固化反应的拉曼光谱研究也尚未发现与红外光

收稿日期: 2025-01-09; 修回日期: 2025-03-14

网络出版日期: 2025-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(22178110, 52321002)

作者简介: 洪天骄(1996-),男,博士研究生,主要从事含能材料化学研究。e-mail: y20180058@mail.ecust.edu.cn

通信联系人: 田鹏飞(1988-),男,副教授,主要从航天复合材料研究。e-mail: pftian@ecust.edu.cn

轩福贞(1970-),男,教授,主要从事化学-力学基础问题研究。e-mail: fzxuan@ecust.edu.cn

引用本文: 洪天骄,康燕,田鹏飞,等. TDI体系固化反应原位拉曼光谱研究及密度泛函理论计算[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025009.

HONG Tian-jiao, KANG Yan, TIAN Peng-fei, et al. In-Situ Raman Spectroscopic Studies and Density Functional Theory Calculations of the TDI Curing Reaction[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025009.

谱结果间的互补作用。

原位光谱技术通过控制原位池中实验环境以获得尽可能接近实际生产环境的材料结构演化规律,是跟踪连续复杂化学过程的重要手段^[18]。研究以2,4-TDI为研究对象,针对PBT-TDI体系固化反应开展了原位红外和拉曼光谱实验及密度泛函理论计算(DFT),运用DFT/B3LYP方法指认了TDI拉曼光谱中主要峰振动模式归属并计算了PBT-TDI体系反应物和产物特征基团在红外及拉曼光谱中的振动频率和强度,分析了拉曼谱图中可用于定量监测固化反应进程的特征吸收峰并对各峰计算求得的反应程度结果进行了评估,探讨了原位红外和拉曼光谱监测结果间的互补作用。

1 实验过程与计算方法

1.1 试剂与仪器

2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI), >98%, 梯希爱(上海)公司; 3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚酯(PBT), 数均分子量 5285, 羟值 19.50 mg KOH/g, 黎明化工设计研究院。

傅里叶变换红外光谱仪, Spectrum 3 型, 美国珀金埃尔默仪器有限公司; 激光显微拉曼光谱仪, Invia reflex 型, 英国雷尼绍公司; 原位池, 氮气氛围, 自行设计。

1.2 实验过程

1.2.1 固化反应液制备

按固化参数为 1.0(异氰酸酯基与羟基摩尔比为 1.0)的化学计量比准确称取定量 TDI 和 PBT, 在室温干燥环境下搅拌 5 min 制成待测反应液。所用原料 PBT 经真空烘箱脱水干燥储存备用。PBT 与 TDI 的固化反应方程如图 1, 由 PBT 上的端羟基(—OH)与 TDI 中的两个异氰酸酯基团(—NCO)反应生成氨基甲酸

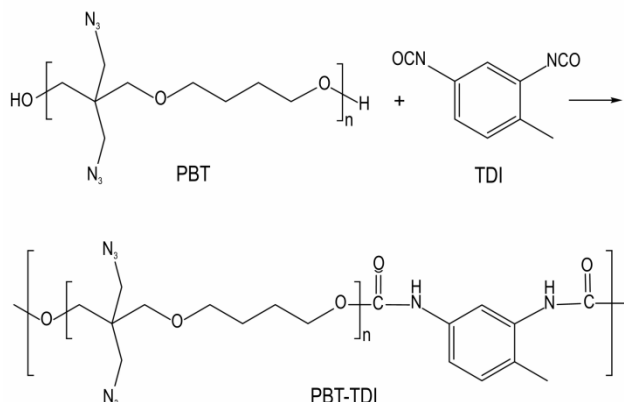


图1 PBT与TDI固化反应式

Fig.1 Curing reaction equation of PBT and TDI

酯(—NHCOO—), 不断扩链合成最终产物聚氨酯。

1.2.2 原位红外实验

实验开始前将红外原位反应池加热到实验设定温度 50 °C, 原位池温度稳定后制备反应液并迅速涂抹在单片氟化钙窗片上, 涂抹均匀后盖上第二片氟化钙窗片以减少 TDI 挥发并防止反应液因表面张力作用而聚集, 使用送样管将涂有反应液的窗片送入原位池中红外激光透射采样区。控制红外光谱测试程序采样并自动剔除背景光谱, 采集首张谱图作为反应起始时刻的红外光谱图数据, 之后每 3 min 进行一次采样, 持续测试采集 200 min。红外测试的光谱范围为 4000~1000 cm⁻¹, 扫描 32 次, 分辨率为 1 cm⁻¹。

1.2.3 原位拉曼实验

实验开始前将拉曼原位反应池加热至实验设定温度 50 °C, 原位池温度稳定后制备反应液并迅速滴入铝坩埚中, 待反应液流平后置于加热台中心, 封闭原位池后控制拉曼光谱测试程序开始拉曼测试采样, 采集首张谱图作为反应起始时刻的拉曼光谱图数据, 之后每 3 min 进行一次采样, 持续测试采集 200 min。每次采样后重新观察并调整激光聚焦位置, 防止反应液面因气泡逸出而下降导致的激光焦点位置变化对测试采集的影响, 且应注意使焦点避开上浮的气泡, 始终位于反应液近表面处。使用的拉曼激光波长为 785 nm, 测试光谱范围为 1400~2400 cm⁻¹, 分辨率为 1 cm⁻¹, 利用最佳拟合的六阶多项式对拉曼光谱图做基线校正处理。

1.3 计算方法

DFT/B3LYP^[19]方法能够有效用于含能材料的结构优化与频率计算, 并已在 TDI 体系中得到成功应用^[4], 因此, 研究采用了 DFT/B3LYP 方法, 在 Gaussian 16 程序包 6-311+G(2d, p) 基组下对 2,4-TDI 及 PBT-TDI 固化反应的反应物、中间产物和最终产物进行了结构优化和振动分析, 计算红外光谱和拉曼光谱频率数据并分析各特征峰振动模式。

2 结果与讨论

2.1 光谱实验结果

2.1.1 PBT-TDI 固化反应红外光谱表征

图 2 为经红外光谱实验获得的 PBT-TDI 体系固化反应初始时刻和反应 7d 后的红外光谱图。图 2 中 2269 cm⁻¹ 特征吸收峰为反应物 TDI 中 NCO 基团伸缩振动峰^[20], 峰强度与 NCO 基团含量相关, 随固化反应

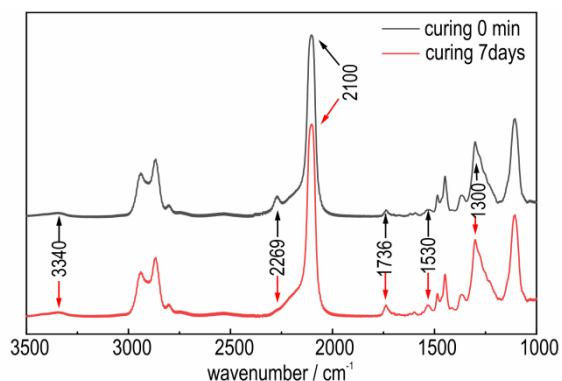


图2 PBT-TDI固化反应红外谱图

Fig.2 IR spectrum of PBT-TDI curing reaction

的进行而显著降低。3340 cm^{-1} 处出现的是亚氨基基团($-\text{NH}$)及其氢键伸缩振动峰,1736、1530、1300 cm^{-1} 处出现的特征峰分别为氨基甲酸酯酰胺 I 带($\text{C}=\text{O}$)、II 带($\text{C}-\text{N}, \text{N}-\text{H}$)、III 带($\text{C}-\text{N}, \text{N}-\text{H}$)的吸收振动峰,这些特征峰强度在固化反应后有所增加,说明 PBT 与 TDI 固化反应生成了聚氨酯。然而,这些特征峰反应前后强度变化远不如 2269 cm^{-1} 峰,因此原位红外 TDI 固化反应动力学研究常选用 2269 cm^{-1} 峰作为定量分析特征峰。谱图中 2100 cm^{-1} 处为叠氮基团($-\text{N}_3$)特征吸收峰,该信号来自于反应物 PBT。

2.1.2 PBT-TDI 固化反应拉曼光谱表征

利用拉曼光谱仪对 PBT-TDI 体系反应物 PBT 和 TDI 进行拉曼表征,所得拉曼光谱如图 3 所示。PBT 拉曼光谱中 2100 cm^{-1} 峰为 $-\text{N}_3$ 不对称伸缩峰,1450 cm^{-1} 和 1485 cm^{-1} 峰分别为正烷烃变形峰和脂肪醚变形峰。TDI 拉曼光谱中 1436 cm^{-1} 峰和 2280 cm^{-1} 峰分别为 $-\text{NCO}$ 基团对称伸缩振动和非对称伸缩振动的特征吸收峰,可用于定性表征 $-\text{NCO}$ 基团消耗情况,1620 cm^{-1} 峰为芳香环 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰,可用作定量分析的内标峰,1505 cm^{-1} 峰鲜见文献报道。

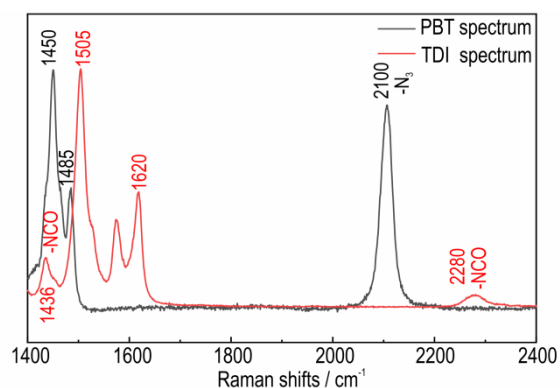


图3 反应物 PBT 与 TDI 拉曼谱图

Fig.3 Raman spectrum for the reactants of PBT and TDI

进一步对 PBT-TDI 体系固化反应的初始时刻和反应 7 d 后的产物进行拉曼表征,获得的拉曼光谱结果见图 4。1436 cm^{-1} 处来自于 TDI 中的 NCO 基团对称伸缩振动峰被 1450 cm^{-1} 处来自于 PBT 中的正烷烃变形带完全覆盖,无法测量该峰的信号强度,即使分峰处理也无法获得有效数据。2280 cm^{-1} 处 NCO 基团非对称伸缩振动特征峰强度过低,在固化参数小于 3 的情况下信噪比极低,也无法用于定量分析。代表反应产物氨基甲酸酯的酰胺 I 带和酰胺 II 带的特征峰分别位于 1743 cm^{-1} 和 1534 cm^{-1} 处,峰强度在固化反应后略有升高,原理上可依据朗伯-比尔定律^[21]定量监测固化反应进程,实际是否可用于定量分析尚不清楚。在拉曼谱图中的 1505 cm^{-1} 处观测到显著的峰强度变化,但该处信号峰归属于 TDI 分子何种振动模式,以及能否用于定量监测 PBT-TDI 体系固化反应进程尚未有研究报道,因此研究借助密度泛函理论计算工具进行了进一步计算分析。

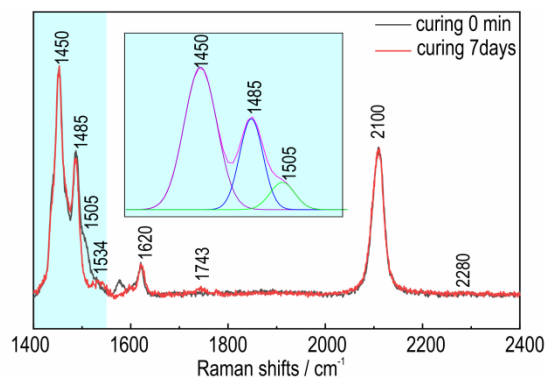


图4 PBT-TDI固化反应拉曼谱图

Fig.4 Raman spectrum of PBT-TDI curing reaction

2.2 DFT 计算结果

2.2.1 PBT-TDI 体系反应物与产物拉曼光谱特征峰归属

利用 B3LYP 方法在 6-311+G(2d,p) 水平计算的 TDI 分子拉曼光谱与实验所测 TDI 分子拉曼光谱结果对比见图 5。图 5 的谱图中计算和实验所得的 TDI 分子在 1250~1750 cm^{-1} 间的 5 个连续峰及 2280 cm^{-1} 处的特征峰频率和强度的对应关系良好,计算值与实验值的误差在合理范围内,可能来自于 B3LYP 泛函对电子相关作用描述精度不同导致的振动频率系统性低频偏移。可见 6-311+G(2d,p) 水平的计算结果与实验结果相近,可用于理论分析。

借助 Gauss View 可视化功能,利用 DFT 计算结果对实验中测得的强度随固化反应变化的拉曼光谱

1505 cm^{-1} 峰、1534 cm^{-1} 峰及 1743 cm^{-1} 峰振动模式进行了指认,各峰对应分子振动结构见图 6。其中 1505 cm^{-1} 峰主要归属于—NCO 基团对称伸缩振动及芳香环变形,1534 cm^{-1} 峰主要归属于苯环上 C—H 面内弯曲振动及氨基甲酸酯基团中 N—H 弯曲振动,1743 cm^{-1} 峰则归属于氨基甲酸酯基团中的 C=O 伸缩振动。

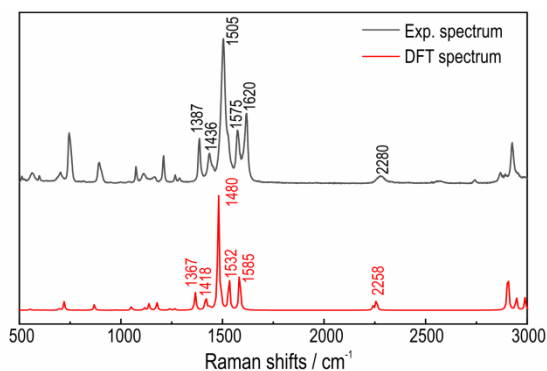


图 5 实验与 DFT 计算所得 TDI 分子拉曼谱图

Fig. 5 Raman spectrum of TDI molecule from experiment and DFT calculation

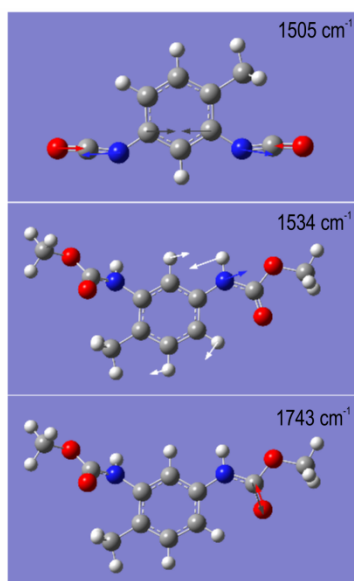


图 6 分子振动结构图

Fig.6 Structures of molecular vibration

2.2.2 PBT-TDI 体系反应物与产物拉曼光谱振动频率分析

受空间位阻影响,2,4-TDI 中甲基邻位的 NCO 基团活性要低于对位上的 NCO 基团活性^[22-23],基团活性差异会影响反应顺序,通常对位 NCO 基团会优先与 PBT 上的羟基反应形成中间产物。研究将 TDI 分子上对位 NCO 基团的反应中间产物称为对位产物 (Para-Intermediate),将邻位 NCO 基团的反应中间产

物称为邻位产物 (Ortho-Intermediate),分子结构式见图 7a。对 PBT-TDI 体系固化反应的反应物、中间产物及最终产物进行 DFT 优化和频率分析,进一步确认 1505 cm^{-1} 峰、1534 cm^{-1} 峰及 1743 cm^{-1} 峰是否适用于定量监测 PBT-TDI 体系固化反应进程,各分子结构对应的拉曼振动频率计算结果见图 7b。

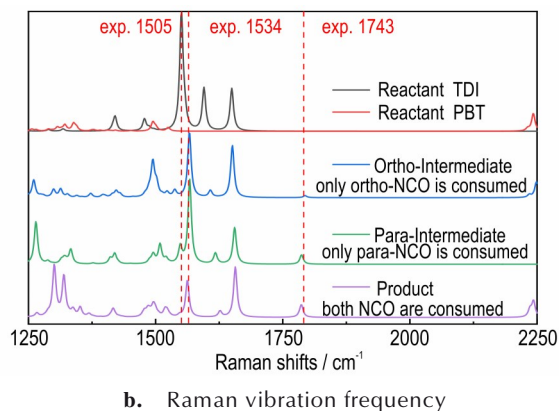
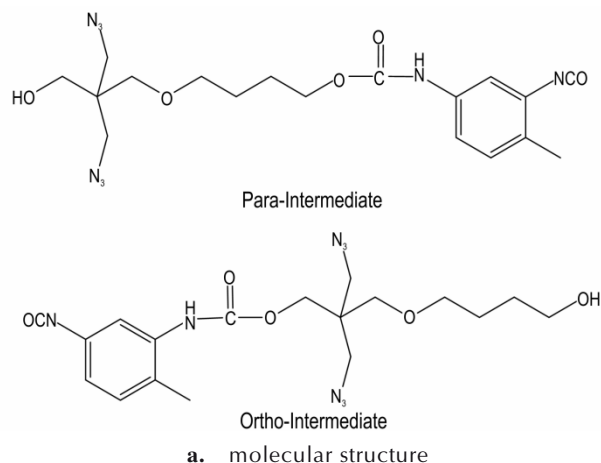


图 7 中间产物分子结构式及 PBT-TDI 体系各分子结构拉曼振动频率

Fig.7 Molecular structure of intermediates and Raman vibration frequency of PBT-TDI system

图 7b 中,1505 cm^{-1} 峰在两种中间产物表现出不同的拉曼活性。邻位产物中,1505 cm^{-1} 处不存在信号峰,而在对位产物中,则存在明显的振动峰,该峰强度比反应物 TDI 中 1505 cm^{-1} 峰的要弱得多,且最终产物中 1505 cm^{-1} 处也不存在信号峰。这可能是因为当邻位上的 NCO 基团与羟基反应生成氨基甲酸酯后,原先该处环变形与 NCO 基团的伸缩振动模式被破坏,导致邻位产物和最终产物中都没有 1505 cm^{-1} 峰;而当只有对位 NCO 基团参与反应的情况下,这种环变形与 NCO 基团伸缩振动被抑制,而非完全停止,因此在对位产物中存在较弱的 1505 cm^{-1} 峰。这一结果表

明,通过对 1505 cm^{-1} 峰强度的原位监测分析可以反映固化反应过程中不同位置 NCO 基团参与反应的 TDI 分子数量随反应时间的变化情况。图 7b 中的 1534 cm^{-1} 及 1743 cm^{-1} 处在两种中间产物以及最终产物中均出现明显的酰胺带特征峰,与图 4 中的实验观测结果一致,这表明这两处峰也可用于定量监测固化反应进程。综上,DFT 频率分析结果表明拉曼谱图中 1505 cm^{-1} 、 1534 cm^{-1} 及 1743 cm^{-1} 处各峰均可用于定量监测 PBT-TDI 体系固化反应进程。

2.2.3 PBT-TDI 体系反应物与产物红外光谱振动频率分析

为研究红外谱图中的 2269 cm^{-1} 峰在定量分析时与拉曼谱图中各峰定量分析的物理含义是否有关联,同样对反应物、中间产物和最终产物进行 DFT 红外光谱振动频率分析。如图 8 所示,反应物 TDI 分子中的 2269 cm^{-1} 峰在两种中间产物中依然存在,但强度降低近一半,且在最终产物中该峰消失。这表明,依据朗伯-比尔定律对红外谱图中 2269 cm^{-1} 峰强度变化的分析可以定量计算反应过程中参与反应的 NCO 基团数量和剩余的未参与反应的 NCO 基团数量。此外,红外谱图中 2269 cm^{-1} 峰为反应物峰,强度随反应的进行降低,拉曼谱图的 1534 cm^{-1} 峰与 1743 cm^{-1} 峰同为生成物峰,强度随反应的进行而提高,其物理含义并不相同。而拉曼谱图中同样是生产物峰的 1505 cm^{-1} 峰仅在对位产物中存在拉曼活性,由此求得的结果与不同位置 NCO 基团参与反应的 TDI 分子数量相关,表明利用红外光谱 2269 cm^{-1} 峰和拉曼光谱 1505 cm^{-1} 峰计算的结果所代表的物理含义也不同,且两者可能具有互补作用。

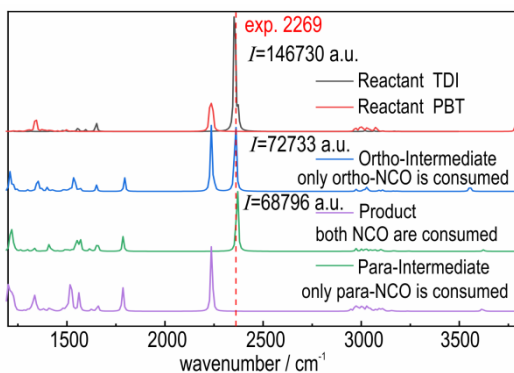


图 8 PBT-TDI 体系红外振动频率

Fig.8 IR vibration frequency of PBT-TDI system

2.3 PBT-TDI 体系固化反应的原位红外及拉曼监测结果

为验证 DFT 分析结果及原位拉曼光谱技术定量

监测 PBT-TDI 体系固化反应进程的可行性,以反应基团的转化率和产物的生成率作为衡量固化反应程度的指标,通过原位拉曼光谱实验对固化反应中拉曼光谱 1505 cm^{-1} 、 1534 cm^{-1} 、 1743 cm^{-1} 峰进行了原位监测及定量分析,并与原位红外光谱实验中 2269 cm^{-1} 峰计算结果进行了对比。利用红外及拉曼光谱法进行定量分析的依据是朗伯-比尔定律,其表述为:当一束光通过样品时,任一波长光的吸收强度与样品中各组分的浓度成正比,即一定范围内光谱中峰信号的强度与组分的浓度成正比。因此光谱中反应物信号峰对应的特征基团转化率 α 可由式(1)计算:

$$\alpha = \frac{I_0 - I_t}{I_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, I_0 为反应初始时刻的特征峰强度, I_t 为反应过程中任意时刻的特征峰强度。而产物信号峰对应的特征基团生成率 α 则可根据式(2)计算:

$$\alpha = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中, I_0 为反应初始时刻的特征峰强度(a.u.), I_t 为反应过程中任意时刻的特征峰强度, I_∞ 为反应完全时的特征峰强度,研究中将固化反应 7 d 时的特征峰强度近似为 I_∞ 。由此通过跟踪光谱中反应物或产物的特征基团信号峰强度的变化即可获得反应进程信息。

由各拉曼特征峰计算得到的 PBT-TDI 体系固化反应程度结果如图 9a 所示。受拉曼光谱信噪比影响,由 1534 cm^{-1} 峰计算获得的固化反应程度结果波动最大,无法获得有效信息,而由 1505 cm^{-1} 峰和 1743 cm^{-1} 峰获得的计算结果较好,可用于定量分析反应程度随时间的变化规律,拟合后与红外光谱 2269 cm^{-1} 峰的定量监测结果对比见图 9b。由图 9b 可见,拉曼光谱 1743 cm^{-1} 峰求得的体系固化反应程度最高,这是因为对于反应的生成物 1743 cm^{-1} 峰,在利用式(2)计算反应程度时,由于实际固化反应中的 TDI 反应程度并不能达到 100%,因此固化反应 7 d 时刻的 1743 cm^{-1} 峰强度要小于 TDI 完全反应时刻的 I_∞ ,这使得由生成物 1743 cm^{-1} 峰求得的反应程度结果偏高。

值得注意的是,图 9b 中由拉曼光谱 1505 cm^{-1} 峰获得的反应程度曲线始终高于红外光谱 2269 cm^{-1} 峰获得的反应程度曲线。根据 DFT 分析结果, 1505 cm^{-1} 峰和 2269 cm^{-1} 峰只在反应的中间产物活性表达上存在差异,而在最终产物中都无法活性,这表明通过 1505 cm^{-1} 峰和 2269 cm^{-1} 峰求得的反应程度曲线的差距来自于反应中间产物的数量,中间产物的数量越少,两条曲线

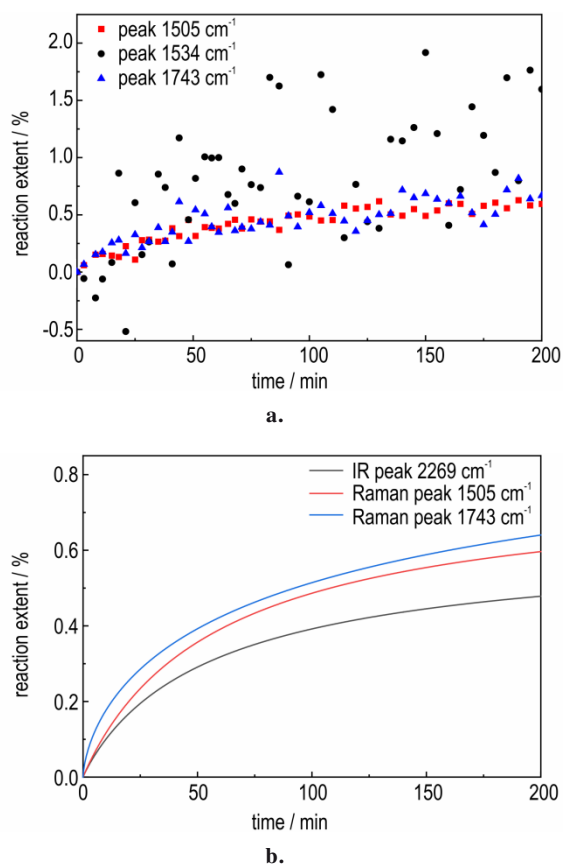


图9 原位红外及拉曼光谱固化反应监测结果

Fig.9 In-situ IR and Raman spectroscopy results of curing reaction monitoring experiment

的差距也就越小。对于理想的弹性体网络,所有网链首尾相连,不存在中间产物,此时 1505 cm^{-1} 峰和 2269 cm^{-1} 峰求得的反应程度应该是一致的,且此时的网络质量也是最好的,因此通过对比 1505 cm^{-1} 峰和 2269 cm^{-1} 峰求得的反应程度差距可用于评估弹性体网络质量。弹性体的网络质量与弹性体的力学性能及老化性能息息相关,研究不同条件下 1505 cm^{-1} 峰和 2269 cm^{-1} 峰的反应程度曲线将有助于揭示弹性体网络形成过程,评估交联网络质量,并预测弹性体宏观力学性能。因此,DFT分析及原位实验结果证明了利用原位拉曼光谱 1505 cm^{-1} 峰定量监测 TDI 体系固化反应进程是可行的,并且对弹性体网络研究有重要价值。

3 结论

1) 通过拉曼光谱实验发现 TDI 主要特征峰 1436 cm^{-1} 和 2208 cm^{-1} 峰在 PBT-TDI 体系中因谱带重叠和信噪比过低等问题不适用于定量监测固化反应进程,在拉曼谱图中的 1505 , 1534 cm^{-1} 和 1743 cm^{-1}

处发现了强度随固化反应变化的 TDI 特征峰。

2) DFT 方法对 TDI 分子拉曼光谱的计算结果与实验结果具有很好的一致性,振动分析结果表明拉曼光谱 1505 cm^{-1} 峰来自 NCO 基团伸缩振动和环变形,在产物中存在拉曼活性差异,峰强度与 TDI 分子中参与反应的 NCO 基团位置相关,而红外光谱 2269 cm^{-1} 峰强度则与 NCO 基团的消耗情况有关。

3) 采用原位光谱方法监测 PBT-TDI 固化反应进程,利用拉曼光谱 1505 cm^{-1} 峰、 1534 cm^{-1} 峰和 1743 cm^{-1} 峰计算了固化反应程度,并与红外光谱 2269 cm^{-1} 峰计算结果进行了对比。结果表明, 1534 cm^{-1} 峰信噪比低不适用于定量分析, 1743 cm^{-1} 峰计算结果偏高, 1505 cm^{-1} 峰和 2269 cm^{-1} 峰具有互补作用,其差距可体现反应中间产物的数量,可用于评估弹性体网络质量。

参考文献:

- [1] 廖东桀, 徐传豪, 孔胜, 等. 高强度 CL-20/HTPE 基微尺度传爆药的打印成型及性能表征[J]. 含能材料, 2022, 30(9): 920-926. LIAO Dong-jie, XU Chuan-hao, KONG Sheng, et al. Inkjet printing and performance characterization of CL-20/HTPE based microscale booster with high strength [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(9): 920-926.
- [2] 徐明辉, 莫洪昌, 陈森, 等. 共聚型含氟 GAP 基热塑性弹性体的合成与性能[J]. 含能材料, 2021, 29(11): 1025-1030. XU Ming-hui, MO Hong-chang, CHEN Miao, et al. Synthesis and properties of fluorine-containing GAP copolymer-based thermoplastic elastomers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(11): 1025-1030.
- [3] 刘慧慧, 郑申声, 罗观, 等. 基于端羟基含氟黏合剂的铝钎浇注 PBX 炸药性能[J]. 含能材料, 2023, 31(10): 979-985. LIU Hui-hui, ZHENG Shen-sheng, LUO Guan, et al. Performances of aluminized casting PBX explosive based on hydroxyl-terminated fluorine-containing binder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(10): 979-985.
- [4] ZHAO X, ZHU W. Optimization and design for the curing process of solid azide propellant: Influence of typical components on the curing reactions of PBT binders with TDI[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2022, 69(3): 419-439.
- [5] QIU C, CHEN J, HUAN F, et al. Curing and cross-linking processes in the poly(3,3-bis-azidomethyl oxetane)-tetrahydrofuran/toluene diisocyanate/trimethylolpropane system: A density functional theory and accelerated ReaxFF molecular dynamics investigation[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(30): 33153-33161.
- [6] 邱磊, 王鸿宇, 代颖军, 等. 非等温 DSC 研究 PBT/TDI 固化反应动力学[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(1): 38-41. QIU Lei, WANG Hong-yu, DAI Ying-jun, et al. Study on curing reaction kinetic of PBT/TDI by non-isothermal DSC [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2020, 18(1): 38-41.
- [7] SINGH M, KANUNGO B, BANSAL T. Kinetic studies on curing of hydroxy-terminated polybutadiene prepolymer-based polyurethane networks [J]. *Journal of applied polymer science*, 2002, 85(4): 842-846.
- [8] 贾林, 谢五喜, 杜姣姣, 等. 用 LF-NMR 研究三苯基铋对

- BAMO-THF/TDI黏结剂体系的固化反应[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 69-73+90.
- JIA Lin, XIE Wu-xi, DU Jiao-jiao, et al. Effects of bismuth triphenyl on the curing reaction of BAMO-THF/TDI binder system by LF-NMR[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(1): 69-73+90.
- [9] 金平, 陈建定. HTPB/TDI、HDI聚合反应动力学研究[J]. 功能高分子学报, 1998, (4): 37-41.
- JIN Ping, CHEN Jian-ding. Study on reaction kinetics of hydroxylated polybutadiene with toluene diisocyanates and hexamethylene diisocyanate[J]. *Journal of Functional Polymers*, 1998, (4): 37-41.
- [10] 张利民, 韦承莎, 金波, 等. PBT-TDI体系的固化反应动力学和热力学[J]. 含能材料, 2022, 30(7): 719-725.
- ZHANG Li-min, WEI Cheng-sha, JIN Bo, et al. Curing reaction kinetics and thermodynamics of the PBT-TDI binder system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(7): 719-725.
- [11] 应梓剑, 陈建波, 徐金江, 等. 面向含能材料化学领域的先进分析表征技术发展进展与展望[J]. 含能材料, 2025, 33(1):82-101.
- YING Zi-jian, CHEN Jian-bo, XU Jin-jiang, et al. Review on advanced analytical characterization techniques for the chemistry of energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(1):82-101.
- [12] DANIELSEN SP, BEECH HK, WANG S, et al. Molecular characterization of polymer networks [J]. *Chemical reviews*, 2021, 121(8): 5042-5092.
- [13] 李洋, 陶维斌, 李国平, 等. FT-IR法研究PBT粘合剂的固化反应动力学[J]. 含能材料, 2018, 26(7): 572-577.
- LI Yang, TAO Wei-bin, LI Guo-ping, et al. FT-IR studies on the curing reaction kinetics of PBT binder[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26 (7) : 572-577.
- [14] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- WENG Shi-fu, XU Yi-zhuang. *Fourier Transform Infrared Spectral Analysis*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [15] 杨序钢, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- YANG Xu-gang, WU Qi-lin. *Raman Spectroscopy Analysis and Application*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [16] XU L, LI C, NG KYS. In-Situ monitoring of urethane formation by FTIR and Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(17): 3952-3957.
- [17] PARNELL S, MIN K, CAKMAK M. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy[J]. *Polymer*, 2003, 44(18): 5137-5144.
- [18] TAO F, CROZIER PA. Atomic-scale observations of catalyst structures under reaction conditions and during catalysis [J]. *Chemical reviews*, 2016, 116(6): 3487-3539.
- [19] LEE C, YANG W, PARR RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Physical review B*, 1988, 37(2): 785.
- [20] 胡义文. 基于叠氮粘合剂的弹性体和推进剂力学性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- HU Yi-weng. *Research on the Mechanical Properties of Azid Polyurethane Elastomers and Its Propellant*[D], 2018.
- [21] KITETO MK, MECHA CA. Insight into the Bouguer-Beer-Lambert law: A review [J]. *Sustainable Chemical Engineering*, 2024: 567-587.
- [22] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015.
- TAN Hui-min. *The Chemistry and Technology of Solid Rocket Propellant*[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015.
- [23] KRÓL P, GALINA H, KACZMARSKI K. A three parameter kinetic model of formation of linear polyurethane from 2, 4-toluenediisocyanate and butane-1, 4-diol[J]. *Macromolecular theory and simulations*, 1999, 8(2): 129-136.

In-Situ Raman Spectroscopic Studies and Density Functional Theory Calculations of the TDI Curing Reaction

HONG Tian-jiao¹, KANG Yan², TIAN Peng-fei¹, XUAN Fu-zhen¹

(1. School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: To explore the application of in-situ Raman spectroscopy for monitoring the curing reaction of energetic materials by using toluene diisocyanate (TDI) as curing agent, both in-situ infrared (IR) and Raman spectroscopy were employed to study the spectral changes before and after the curing reaction of 3, 3-bis (azidomethyl) oxetane-tetrahydrofuran co-polyether (PBT)-TDI system. The Raman bands suitable for quantitative monitoring of the curing process were analyzed, and the results were evaluated. The vibrational modes of the Raman bands of reactants and products were identified using density functional theory (DFT) method. The correlation between the curing reaction results obtained from IR and Raman spectroscopy was also discussed. Results show that the peak of 1534 cm⁻¹ in Raman spectroscopy of the PBT-TDI system exhibits a low signal-to-noise ratio, making it unsuitable for quantitative analysis. The reaction degree calculated from the peak of 1743 cm⁻¹ in Raman spectroscopy is significantly higher than that derived from the peak of 2269 cm⁻¹ in IR spectroscopy. The peak of 1505 cm⁻¹ in Raman spectroscopy is associated with the stretching vibration of the isocyanate (NCO) group. The differences in the degree of reaction is due to the number of individual NCO groups in the TDI molecules participating in the reaction. The two methods show complementary roles in monitoring the curing process.

Key words: toluene diisocyanate (TDI); curing reaction; IR spectroscopy; Raman spectroscopy; DFT method

CLC number: TJ55; O64

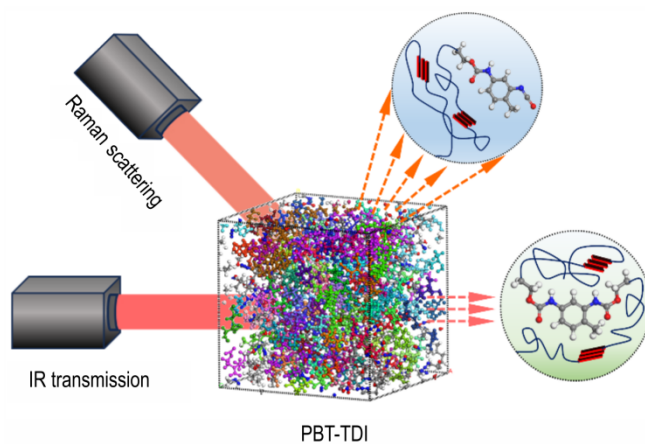
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025009

Grant support: National Nature Science Foundation of China (Nos.22178110, 52321002)

(责编: 姜梅)

图文摘要:



The curing reaction of the PBT-TDI system was tracked using in-situ IR and Raman spectroscopy. This study demonstrate the complementary roles of IR and Raman spectroscopy in characterizing the reaction of TDI molecules during the curing process.