

文章编号: 1006-9941(2007)05-0496-04

## 相转移法在叠氮粘合剂合成中的应用研究

曹一林, 韦伟, 靳海波, 邓琪玲

(航天科技集团公司四院四十二所, 湖北襄樊 441003)

**摘要:** 研究了氯化十二烷基苄基三甲基铵和 18-冠-6 为相转移催化剂时端羟基聚环氧氯丙烷 (PECH) 在聚环氧乙烷 (PEG) 和水为介质中的叠氮化反应, 探讨了反应规律和反应机理, 结果表明: 以 PECH 为介质, 十二烷基苄基三甲基氯化铵 (TMDA-1) 为相转移催化剂的反应体系, 可在 15 h 内使 PECH 叠氮化转化率达到 97% 以上, 无主链断裂等副反应, 是一条较为安全快速的制备叠氮粘合剂的方法。

**关键词:** 高分子化学; 叠氮粘合剂; 合成

**中图分类号:** O62; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引言

端羟基叠氮聚醚具有正生成热高、密度高、氮含量高、燃烧性能优良等特点, 是高能低特征信号固体推进剂研制中具有很大潜力的粘合剂候选组分。叠氮聚醚粘合剂的合成研究中, 国内外通常采用分子主链结构相同的端羟基氯代聚醚为原料, 在保持分子整体结构不变的情况下, 用  $\text{NaN}_3$  将侧基上的氯转化为叠氮基的方法<sup>[1-4]</sup>。由于氯代聚醚和  $\text{NaN}_3$  不相溶, 所以氯代聚醚叠氮化的关键就是怎样将  $\text{N}_3^-$  溶入氯代聚醚反应相中。根据文献报道, 目前实现  $\text{N}_3^-$  溶入氯代聚醚有机相的方法有两种, 一种方法是采用既能溶解氯代聚醚, 又对  $\text{NaN}_3$  有一定溶解度的溶剂, 如: DMSO、DMF 等<sup>[1,3]</sup>; 另一种方法是以水为介质利用相转移催化剂实现  $\text{N}_3^-$  向有机相的转移<sup>[4]</sup>, 本文研究了以水为介质的 PECH 相转移催化叠氮化反应, 另外还研究了目前尚无文献报道的以小分子量 PEG 为介质, 季铵盐或冠醚为相转移催化剂的 PECH 叠氮化反应, 分析了相转移叠氮化反应的机理。

### 2 实验部分

#### 2.1 分析检测仪器

IFS-85 傅立叶红外光谱仪、PE2400 原色分析仪、KNAUER 蒸汽压渗透仪、LC-6A 凝胶渗透色谱仪。

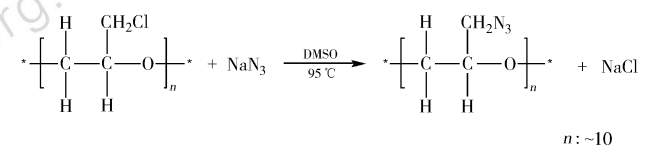
#### 2.2 原材料

端羟基聚环氧氯丙烷 (简称 PECH, VPO 分子量为 1000, 氯含量为 34%, 羟值为  $1.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 长春应

用化学研究所提供; 42% 十二烷基苄基三甲基氯化铵水溶液 (简称 TMDA-1), 襄樊市日用化工厂; 18-冠-6, (熔点为  $36 \sim 38 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 四川省内江市陀江化工厂。

#### 2.3 实验过程

将 7.4 g PECH (约含氯原子 0.08 mol) 和 6.5 g  $\text{NaN}_3$  (0.1 mol) 置于装有温度计、回流冷凝管和搅拌器的 100 mL 三口烧瓶中, 加入 50 mL 反应介质 (水或小分子量 PEG) 和相转移催化剂 (季铵盐或 18-冠-6), 氮气保护下加热至  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  反应, 约每隔 5 h 用 5 mL 移液管取反应液样品 5 mL, 在样品中加入 20 mL 二氯乙烷, 用蒸馏水洗至中性, 有机液用  $\text{MgSO}_4$  干燥 3~4 h, 过滤, 滤液在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  下减压抽除溶剂, 真空抽除低沸点物质, 得黄色透明胶液进行元素分析, 跟踪叠氮化反应程度。最终产物进行红外分析、羟值分析 (醋酐法)、测定 VPO 分子量和分子量分布。



### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 相转移催化剂在反应介质为 PEG-400 时对叠氮化反应的影响

反应介质为 PEG-400 时, 水、TMDA-1 对 PECH 叠氮化反应的影响结果如图 1 所示。

由图 1 可见, 以 PEG 为介质的各种反应体系叠氮化反应速度顺序:  $\text{PEG} + \text{季铵盐} > \text{PEG-400} > \text{PEG} + \text{水}$ 。

实验过程中观察到 PEG 虽然能部分溶解 PECH, 但它对  $\text{NaN}_3$  的溶解度较小 ( $\text{NaN}_3$  在 PECH 中完全不溶), 大部分  $\text{NaN}_3$  仍以固体粉末形式存在于反应体系中。因此, 在以 PEG 为介质的 PECH 叠氮化反应体系

收稿日期: 2006-06-30; 修回日期: 2006-11-13

作者简介: 曹一林 (1963-), 男, 硕士研究生, 研究员, 长期从事含能材料和高分子材料合成和性能研究。e-mail: yilin2000@yahoo.com

中,发生反应的有机溶液相中  $N_3^-$  浓度较小,叠氮化反应速度较慢。加入季铵盐后,由于  $NaN_3$  和季铵盐生成了易溶于有机相的叠氮化季铵盐,反应相中  $N_3^-$  浓度增大,叠氮化速度加快,反应生成的氯化季铵盐和叠氮化钠反应生成易溶于有机相的叠氮化季铵盐和不溶于有机相但溶于水的  $NaCl$ ,加快了  $NaN_3$  中  $N_3^-$  向有机反应相的转移,起到了固液相相转移催化剂的作用,以 PEG 为介质,TMDA-1 为相转移催化剂的反应体系,可在 15 h 内使 PECH 转化率达到 97% 以上,是一种较好的 PECH 叠氮化反应体系。

向 PEG 为介质的体系中加入水,虽然可使固体  $NaN_3$  溶解,但是反应体系将分相,有机反应相中的大部分 PEG 会溶入水相中,使有机相中  $NaN_3$  溶解度进一步降低,所以叠氮化速率下降。

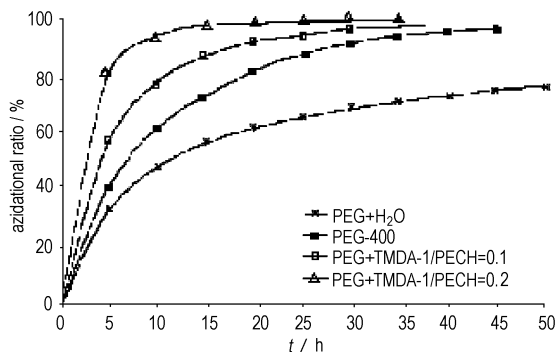


图1 叠氮化转化率和时间的关系(水介质)

Fig. 1 The relationship between azidational ratio and time ( $H_2O$  as medium)

### 3.2 相转移催化剂在反应介质为水时对 PECH 叠氮化反应的影响

用水作反应介质,可使固体  $NaN_3$  完全溶解,反应较安全,但是要使溶于水的  $NaN_3$  和不溶于水的 PECH 反应,必须采用适当的相转移催化剂,使水相中的  $N_3^-$  转移到有机反应相中,为此,研究了 TMDA-1 和 18-冠-6 为相转移催化剂的 PECH 叠氮化反应。

TMDA-1 为相转移催化剂时叠氮化转化率和反应时间的关系如图 2 所示。

当反应介质水用量不变时,在 TMDA-1 和 PECH 质量之比小于 0.6 时,随着 TMDA-1 对 PECH 之比的增大,叠氮化速度增大。TMDA-1 对 PECH 之比大于 0.6 时,增加 TMDA-1 用量,叠氮化速率无明显变化。

反应时间一定时,叠氮化转化率和 TMDA-1 用量对叠氮化反应的影响如图 3 所示。

结果表明:反应时间一定时,叠氮化转化率和 TMDA-1 用量成正比,在季铵盐和 PECH 质量比为 0.25 处有一拐点,拐点前,随 TMDA-1 用量的增加,叠氮化反应速度增加较快,拐点后,随 TMDA-1 用量的增加,叠氮化速度几乎不增长。产生这一现象的原因为:季铵盐作为一种表面活性剂,生成的叠氮化季铵盐浓度在其有机相的临界胶束浓度之下,叠氮化季铵盐以单分子分散在有机相中,季铵盐浓度增加, $N_3^-$  的浓度增加,反应速度增大。而当季铵盐浓度达到一定值后(对于 TMDA-1 为 0.25),有机相中季铵盐浓度已呈饱和,继续增加的季铵盐存在于胶束中,有机相中  $N_3^-$  增加不明显,叠氮化速度增加较小。

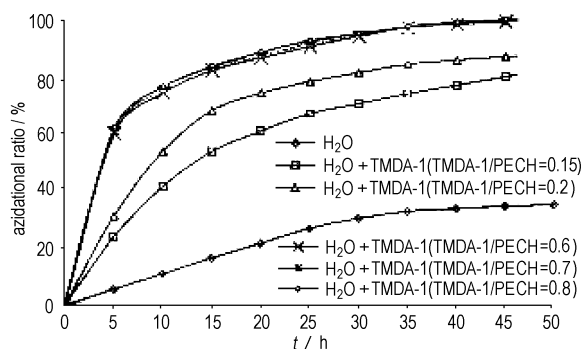


图2 叠氮化转化率和反应时间的关系(水介质)

Fig. 2 The relationship between azidational ratio and reaction time ( $H_2O$  as medium)

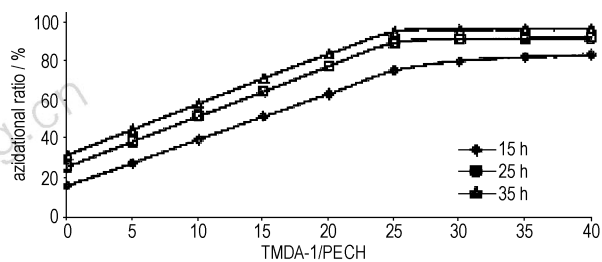


图3 叠氮化转化率与 TMDA-1 用量的关系

Fig. 3 The relationship between azidational ratio and dosage of TMDA-1

图 4 给出了在 18-冠-6 为相转移催化剂时的 PECH 叠氮化反应中,叠氮化转化率与时间的关系。可以看出,在用 18-冠-6 作相转移催化剂时,PECH 叠氮化反应转化率和时间成正比,叠氮化速度仅随 18-冠-6 用量增加而增大,与反应相中  $Cl^-$  浓度无关。随叠氮化反应的进行, $Cl^-$  浓度下降,但反应中叠氮化转化率的变化和时间之比 ( $d[\text{叠氮化转化率}]/d[\text{时间}]$ ) 不变,表明反应速度仅与 18-冠-6 浓度有关,因为有机相中叠氮化反应速度很快,反应主要由冠醚叠氮

化络合物向有机相的转移速度决定。

从图4还可看出,当18-冠-6用量较小时,叠氮化反应速度甚至比不加18-冠-6还小,对PECH叠氮化反应无催化作用。只有当18-冠-6用量较大时才对PECH叠氮化反应有催化作用。与TMDA-1相比,18-冠-6对PECH叠氮化催化作用明显较小。

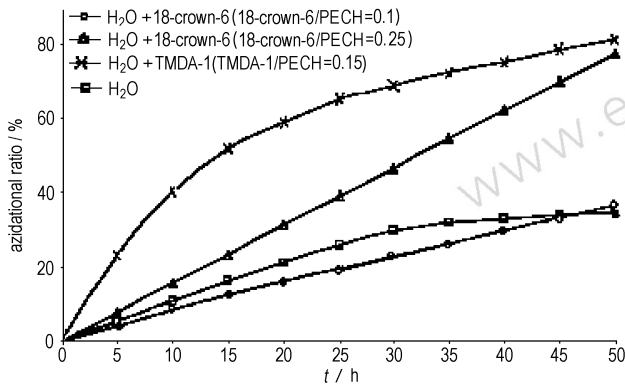


图4 18-冠-6催化PECH叠氮化反应转化率与反应时间的关系  
Fig.4 The relationship between azidational ratio and reaction time in 18-crown-6 catalyzed PECH azidational reaction

由于TMDA-1和 $\text{NaN}_3$ 反应可生成不溶于水而易溶于有机相的叠氮化季铵盐,所以TMDA-1是一种优良的叠氮化反应相转移催化剂。即18-冠-6和18-冠-6叠氮络合物在水中的溶解度都远大于在有机相中的溶解度,因此18-冠-6叠氮使 $\text{N}_3^-$ 向PECH相转移的能力较小。

### 3.3 相转移法合成GAP粘合剂的表征

比较季铵盐相转移催化法合成的端羟基叠氮缩水甘油醚(GAP)粘合剂和原材料PECH的红外光谱。可以看出,通过PECH通过叠氮化反应生成GAP粘合剂后,  $750 \text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{CH}_2-\text{Cl}$ 吸收峰基本消失,在 $2040 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了强的 $-\text{N}_3$ 吸收峰,谱图中未出现其它新的基团吸收峰。反应原料和产物的性能列于表1。结果显示:反应前后聚合物羟值基本无变化,分子量略有增大,与 $\text{N}_3^-$ 取代 $\text{Cl}^-$ 后聚合物分子量略有增加的预测一致。图5为叠氮化反应前后聚合物分子量分布图。

表1 叠氮化反应原料和产物GAP特征指标

Table 1 Characteristics of PECH and GAP

medium		PECH			GAP		
medium	catalyst	$M_{\text{vpo}}$	hydroxyl value /mmol · g <sup>-1</sup>	Cl content / %	$M_{\text{vpo}}$	hydroxyl value /mmol · g <sup>-1</sup>	Cl content / %
water	TMDA-1	1000	1.50	34.5	1160	1.479	0.34
PEG-400	TMDA-1	1000	1.50	34.5	1180	1.490	<0.3

从图5可见,无论反应介质是水还是PEG,在叠氮化反应中聚合物的分子量分布都没有明显变化,反应过程中没有高分子主链断裂反应和其它副反应。但由于GAP样品采用了真空法抽出小分子量物质的处理方法,所以小分子量部分峰变小。

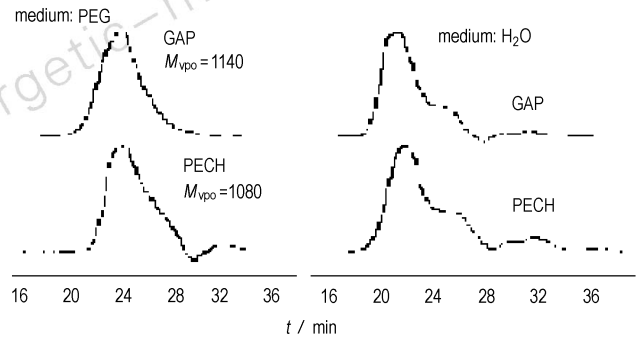
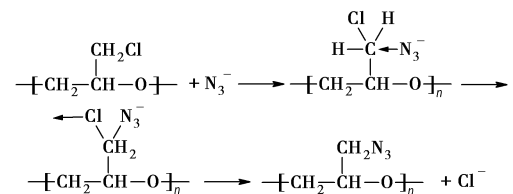


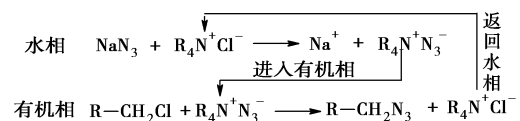
图5 叠氮化反应原料PECH和产物GAP的分子量分布图对比  
Fig.5 Molecular weight distribution of PECH and GAP

### 3.4 相转移催化剂作用机理分析

以水或低分子量PEG为介质的季铵盐、冠醚为相转移催化剂体系实现 $\text{N}_3^-$ 向有机相转移合成GAP的反应历程如下:



$\text{N}_3^-$ 通过 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理取代PECH侧基上的 $\text{Cl}^-$ ,生成相应的GAP粘合剂。水为介质时,由于 $\text{NaN}_3$ 不溶于有机相,为了使 $\text{N}_3^-$ 进入有机相取代PECH侧基上的 $\text{Cl}^-$ ,采用了氯化十二烷基苄基三甲基铵(TMDA-1)、冠醚(18-冠-6)等相转移催化剂,通过相转移催化剂将 $\text{N}_3^-$ 由水相带入有机相,使叠氮化反应顺利进行, $\text{N}_3^-$ 相转移反应机理如下:



42%的无色透明TMDA-1水溶液与溶于水的 $\text{NaN}_3$ 可迅速反应,生成不溶于水但在有机溶剂中完全溶解的橘黄色粘稠液体,红外光谱图6证实其为叠氮化季铵盐,其中 $2029 \text{ cm}^{-1}$ 为叠氮负离子特征吸收峰。

由此推断,以水为介质的PECH叠氮化反应中,TMDA-1相转移催化剂的作用机理为:TMDA-1溶于水生成的季铵阳离子和水中的 $\text{N}_3^-$ 结合生成易溶于有机溶剂

的叠氮季铵盐( $R_4N^+N_3^-$ )进入有机相,在有机相中,叠氮化季铵盐的 $N_3^-$ 通过 $S_N2$ 机理取代 PECH 侧基上的 $Cl^-$ 并生成易溶于水的季铵盐( $R_4N^+Cl^-$ )返回水中。18-冠-6 和 18-冠-6 与  $NaN_3$  反应生成的叠氮化络合物在水中的溶解度都很大,虽然 18-冠-6 叠氮络合物在有机相中的溶解度大于  $NaN_3$ ,但它仍远小于 18-冠-6 叠氮络合物在水中的溶解度,所以 18-冠-6 虽能催化 PECH 叠氮化反应,但其催化作用明显小于季铵盐 TMDA-1。

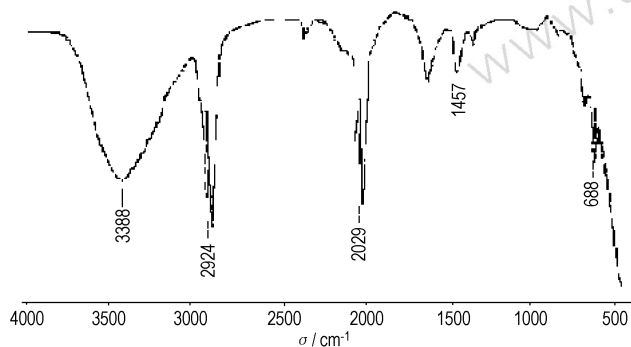


图6 叠氮化季铵盐红外光谱

Fig. 6 The infrared spectrum of azidated tertiary ammonium

## 4 结论

(1) PECH 叠氮化反应以水为介质时, $NaN_3$  完全溶于水,反应较安全,但需采用相应的相转移催化剂实

现 $N_3^-$ 从水相向有机相的转移,对两种相转移催化剂的研究表明,TMDA-1 是一种 PECH 叠氮化有效的相转移催化剂。

(2) 小分子量 PEG 为反应介质时,由于  $NaN_3$  在 PEG 中溶解度较小,大部分  $NaN_3$  仍以固体存在于体系中,叠氮化反应速度较低,加入氯化季铵盐后, $NaN_3$  和氯化季铵盐反应生成水中溶解度较小,而在有机相中溶解度较大的叠氮化季铵盐, $N_3^-$  通过叠氮化季铵盐进入有机相,叠氮化反应速度增大,氯化季铵盐 TMDA-1 是一种优良的 PECH 叠氮化反应相转移催化剂。

(3) 18-冠-6 叠氮化反应速度与 18-冠-6 浓度成正比,与反应相中  $Cl^-$  浓度无关,叠氮化反应速度由  $N_3^-$  向有机相的转移速度决定,但 18-冠-6 只有浓度较大时才对 PECH 叠氮化反应有催化作用,而且其催化远远小于 TMDA-1。

### 参考文献:

- [1] Frankel M, Grant L, Flanagan J. Historical development of GAP[R]. July, 10 - 12, 1989, AIAA-89-2307.
- [2] Milton B, Frankel, et al. Energetic hydroxide terminated azide polymer [P]. USP 4268450, May 19, 1981.
- [3] Robert A Earl. Use of polymeric ethylene oxide in the preparation of glycidyl azide polymer[P]. USP 4486351, December 4, 1984.
- [4] Frankel, Milton B Witucki, Edward F Woolery II, et al. Aqueous process for quantitative conversion of polyepichlorohydrin to glycidylazide polymer[P]. USP 4379894, April 12, 1983.

## Application of Phase-transfer Catalysts in the Synthesis of GAP

CAO Yi-lin, WEI wei, JIN Hai-bo, DENG Qi-ling

(The 42nd Institute of The Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** With trimethyl,4-dodecylbenzyl ammonium chloride and 18-crown-6 as phase-transfer catalysts, the azidation of polyepichlorohydrin (PECH) in poly(ethylene glycol diol) (PEG) and  $H_2O$  were studied. The reaction discipline and mechanism were discussed. The results show that the system with trimethyl,4-dodecylbenzyl ammonium chloride as phase transfer catalyst and PEG as medium is a safe and effective approach to glycidyl azide polymer (GAP) preparation, and azidational ratio of PECH can reach 97% above within 15 h.

**Key words:** polymer chemistry; azido polyether; synthesis