

文章编号:1006-9941(2009)05-0514-04

炔丙基二甲基海因改性 GAP 的合成及应用

张丽娜, 杨荣杰

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:3-炔丙基-5,5-二甲基海因(PDMH)与聚叠氮缩水甘油醚(GAP)在二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中进行反应,反应摩尔比为:PDMH/GAP=6/7,反应在60℃的条件下进行48h反应完全。PDMH上的炔基与GAP上的叠氮基团发生反应,反应产物为GAP-PDMH。对GAP-PDMH进行了傅立叶变换红外光谱和核磁共振氢谱分析,测定了GAP-PDMH的玻璃化转变温度。实验结果表明,PDMH通过1,3-偶极环加成反应生成三唑五元环结构进入到叠氮粘合剂的侧链中。把GAP-PDMH应用到GAP推进剂的配方中,进行了力学性能测试。与空白样相比较,GAP-PDMH的加入使得推进剂的常温抗拉强度提高了210%,达到了0.65MPa;最大延伸率提高了226%,达到了22.24%;断裂延伸率提高了207%,达到了25.87%。

关键词:有机化学;3-炔丙基-5,5-二甲基海因(PDMH);叠氮粘合剂;三唑;力学性能

中图分类号:TJ55;O62

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.004

1 引言

粘合剂基体与固体填料的粘结状况对复合推进剂的力学性能有很重要的影响^[1]。复合推进剂受到外力作用时,粘合剂基体和固体填料之间产生“脱湿”现象,在填料被拉伸的方向两端产生空洞。“脱湿”的实质是由于在外力作用下高分子粘合剂与固体颗粒间的界面结合被破坏,粘附失效而导致粘合剂从固体颗粒表面脱离。许多研究者对粘合剂与填料间的界面作用做了大量的研究,以期得到防止“脱湿”的方法。选用合适的键合剂添加到推进剂的组分中,能够改善粘合剂和固体填料之间的界面粘结,从而提高推进剂的力学性能。键合剂与一般复合材料中使用的偶联剂的作用类似,是一种能增强材料中基体与填料之间界面粘合性能的化合物,其基本结构是在同一分子中含有两种不同的活性基团,分别与粘合剂和固体填料表面产生较强的物理或化学作用,从而达到增强二者界面间粘结作用的目的。常用的键合剂主要有:氮丙啶及其衍生物^[2]、烷醇胺及其衍生物^[3]、多胺及其衍生物、有机硅烷类^[4]、有机钛酸酯类、海因小分子类^[5]、二茂铁化合物类、中性聚合物键合剂^[6]、恶唑琳类等。

GAP粘合剂体系提高了推进剂的能量,近年来已成为研究的热点,但力学性能差表现得比较突出,主要

原因是硝胺颗粒的“脱湿”问题。硝胺颗粒如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)能与某些酰胺化合物形成络合物^[7],且这些络合物的稳定性比其他化合物与RDX、HMX形成的络合物的稳定性高^[8]。多官能度炔基化合物与叠氮基团发生1,3-偶极环加成反应,许多研究工作者根据此反应研究了一类新的固化体系^[9]。本实验通过此反应将酰胺化合物接枝到GAP粘合剂的侧链上,并研究了其玻璃化转变温度,及其在复合固体推进剂中的应用。

2 实验部分

2.1 原料及仪器

2.1.1 原料

3-炔丙基-5,5-二甲基海因(PDMH),按文献^[10]提供的方法自制;聚叠氮缩水甘油醚(GAP)粘合剂(羟值35.14 mg KOH·g⁻¹),黎明化工研究院提供;二甲基甲酰胺(DMF),色谱纯,北京化学试剂公司。

2.1.2 仪器

DSC Q100 V9.8 Build 296,温度范围为-80~80℃,升温速率为5℃·min⁻¹,气体氛围:N₂,流量:50 mL·min⁻¹; Nicolet 6700 FT-IR(全反射法),美国热电公司;电子拉力试验机,DXLL-5000型,上海德杰仪器有限责任公司。

2.2 3-炔丙基-5,5-二甲基海因(PDMH)的合成

在装有机械搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中加入20 mL 甲醇、50 mL 水、5.6 g(0.1 mol)氢氧化钾、12.8 g(0.1 mol)DMH和8.8 mL 炔丙基溴,油

收稿日期:2009-02-05;修回日期:2009-03-12

作者简介:张丽娜(1981-),女,博士研究生,从事固体推进剂键合剂方向的研究。e-mail: zhang3@bit.edu.cn

通讯联系人:杨荣杰(1962-),男,教授,e-mail: yrj@bit.edu.cn

浴加热,温度为 65 °C,反应时间为 3 h,乙醇洗涤得到产物,产率为 50%^[9]。

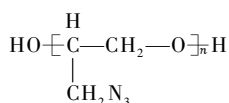
2.3 GAP 与 PDMH 的反应及表征

2.3.1 GAP 与 PDMH 的反应

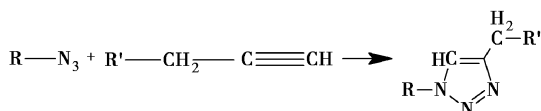
将 5 g GAP、0.5 g PDMH 和 50 mL DMF 加入到 100 mL 的单口烧瓶中,在油浴 60 °C 的条件下用机械搅拌器进行搅拌,反应 48 h 后用旋转蒸发仪将 DMF 蒸除,得到油状液体,记为 GAP-PDMH₁。

将 5 g GAP、2 g PDMH 和 50 mL DMF 加入到 100 mL 的单口烧瓶中,其余同上,得到 GAP-PDMH₂。

GAP 的结构式为:



文献[9]中用核磁氢谱跟踪炔基上的氢的消失来判断叠氮基团与炔基的反应程度,在有溶剂以及加热的条件下,叠氮基团易和炔基发生 1,3-偶极环加成反应,考虑到两者反应生成了三唑环的位阻效应,增加了反应时间,使得 GAP 与 PDMH 的反应更完全。GAP 侧链上的叠氮基团 1,3 氮原子(R—N₁=N=N₃带其中 N₁ 表示 1 位氮原子,N₃ 表示 3 位氮原子)带有部分负电荷,能与炔基通过 1,3-偶极环加成反应生成三唑五元环结构^[11-14]。PDMH 与 GAP 反应过程为:(GAP 简写为 R—N₃,PDMH 简写为 R'—CH₂—C≡CH)。



2.3.2 GAP 与 PDMH 反应物的 FT-IR

图 1 为 PDMH、GAP-PDMH₁ 和 GAP 的红外光谱。

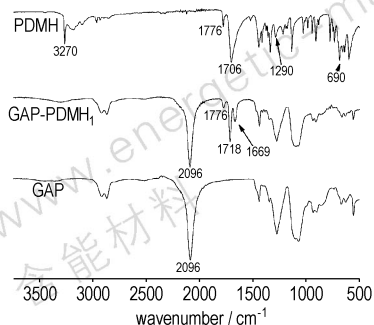


图 1 PDMH、GAP-PDMH₁ 和 GAP 的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of PDMH, GAP-PDMH₁ and GAP

在 PDMH 的红外光谱中,3274 cm⁻¹ 处为端炔基 ≡C—H 的伸缩振动吸收峰,690 cm⁻¹ 处和 1290 cm⁻¹

处分别为其弯曲振动吸收峰和倍频峰,此三处为端炔基的特征吸收峰;1776 cm⁻¹ 和 1718 cm⁻¹ 两处为 C=O 特征吸收峰。而在 GAP-PDMH₁ 的红外谱图中,端炔基的特征吸收峰都消失了,C=O 吸收峰基本没有变化,这说明 C≡C 全部参加了化学反应。

在 GAP 与 PDMH 的反应中,GAP 是大量过量的,所以在 GAP-PDMH₁ 的红外谱图中,GAP 的红外特征吸收峰依然存在。与 GAP 和 PDMH 的红外谱图相比较,GAP-PDMH₁ 的红外谱图在 1669 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,参照苯并三唑(benzotriazole)的红外谱图以及文献[15]可知,此处新峰为三唑环的特征吸收峰。

2.3.3 GAP 与 PDMH 反应物的¹H NMR

以 TMS 为内标,CDCl₃ 为溶剂,图 2 为 GAP 的¹H NMR 图,图 3 为 GAP-PDMH₁ 的¹H NMR 图。由于 GAP 为工业产品,加上基团间的互相影响,所以,图 2 和图 3 中的¹H NMR 谱并不十分纯粹,如在 δ 2.05 附近图 2 和图 3 中都出现了一个杂质峰(此处疑为合成 GAP 的母体 PECH 时用的引发剂丁二醇的峰)。

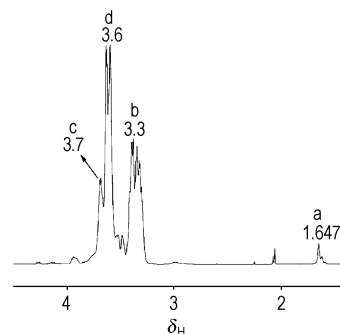


图 2 GAP 的¹H NMR 图

Fig. 2 ¹H NMR curve of GAP

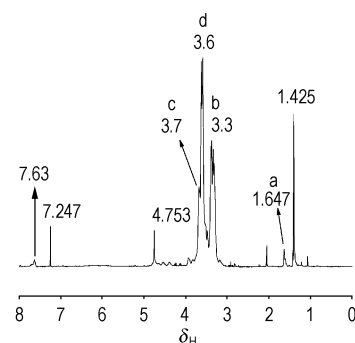


图 3 GAP-PDMH₁ 的¹H NMR 图

Fig. 3 ¹H NMR curve of GAP-PDMH₁

图 2 中,δ 1.647 为端羟基化学位移,将其积分面积计为 1;δ 3.7 附近为分子 c 位置 CH 的化学位移,积分面积为 9;δ 3.6 附近为与叠氮基团相连的 d 位置

CH₂ 的化学位移,积分面积为 26; δ 3.3 为主链上 b 位置 CH₂ 的化学位移,积分面积为 21。鉴于谱图中, b, c 和 d 三处的 H 的化学位移没有完全分开,则以 δ 3.113 到 δ 4.007 的总的积分面积来计算 GAP 中除端羟基以外的 H 的总数为 112,以端羟基的积分面积为 1 计算,每个单元中有 5 个 H,GAP 中重复单元数为 22.4,由此计算它的分子量为 2235。

仍以 δ 1.647 处端羟基化学位移积分面积计为 1, δ 7.63 处为三唑环上氢的化学位移^[9],积分面积为 0.66; δ 4.753 为 PDMH 中 CH₂ 的化学位移,积分面积为 1.28; δ 1.425 为 PDMH 中的 CH₃ 化学位移,积分面积为 4.01,则 CH/CH₂/CH₃ 为 0.66/1.28/4.01,与理论上引入的侧链的 CH、CH₂、CH₃ 的氢的比例为 1/2/6 基本一致。根据 GAP 与 PDMH 的反应质量比 1:0.1 以及 GAP 分子量 2235 来计算,GAP 中每摩尔分子中有 1.346 mol 的叠氮基团参加了反应,GAP 中端羟基基团的数量与三唑环的数量比为 2/1.346。在 ¹H NMR 中,端羟基积分面积 1/三唑五元环上 H 的积分面积为 1/0.66,考虑到实验误差和 GAP 的干扰,可认为 CH/CH₂/CH₃ 的比值以及端羟基/三唑氢的比值的实际值与理论值接近。这说明 PDMH 通过上述反应并按照加入的比例进入到 GAP 粘合剂分子的侧链上,生成三唑五元环的稳定结构。

2.3.4 GAP 与 PDMH 反应物的 DSC

图 4 为 GAP、GAP-PDMH₁ 和 GAP-PDMH₂ 的 DSC 曲线。

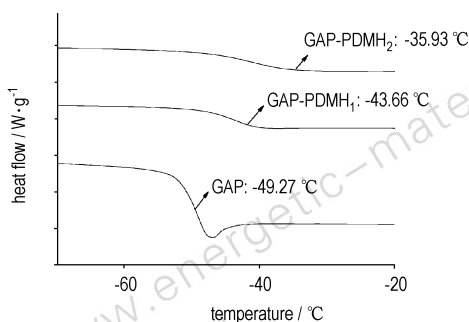


图 4 GAP、GAP-PDMH₁ 和 GAP-PDMH₂ 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of GAP, GAP-PDMH₁ and GAP-PDMH₂

图 4 中标示的温度为各物质的 T_g ,随着 PDMH 与叠氮基反应进入 GAP 链上后,聚合物的 T_g 提高了,这是因为 PDMH 的海因基团和三唑的五元环位阻较大,降低了分子链链段的运动能力,进而使得聚合物的 T_g 提高;而 GAP-PDMH₂ 的 T_g 比 GAP-PDMH₁ 的 T_g 更高,那是因为 GAP-PDMH₂ 中 PDMH 的含量更高,也就

是说 GAP 中的叠氮基团更多地参加了与炔基成环的反应,使得 GAP-PDMH₂ 中的三唑五元环结构和海因五元环结构更多,从而使得 GAP 的侧链基团的位阻更大, T_g 更高。

2.4 GAP-PDMH 在推进剂中的应用

将 GAP-PDMH₁ 应用到 GAP/AP(高氯酸铵)/Al(铝粉)复合固体推进剂中,用 N-100 做固化剂,测定推进剂的常温力学性能包括最大抗拉强度 σ_m 、最大延伸率 ε_m 和断裂延伸率 ε_b ,其测试结果见表 1。

表 1 添加 GAP-PDMH₁ 的 GAP 推进剂的力学性能(20 °C)
Table 1 Mechanical properties of composite GAP propellant with GAP-PDMH₁ (20 °C)

sample	R	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
blank	1.4	0.21	6.82	8.44
GAP-PDMH ₁	1.1	0.65	22.24	25.87
GAP-PDMH ₁	1.3	0.58	14.15	19.09
GAP-PDMH ₁	1.7	0.73	13.74	18.79

从表 1 可以看出,在常温下 GAP-PDMH₁ 能显著提高推进剂的最大抗拉强度、最大延伸率以及断裂延伸率。从理论上分析,R 值越大则最大抗拉强度就越大,最大延伸率会越小。从加入了 GAP-PDMH₁ 配方的固化效果看,当 R 值在 1.1~1.7 时都能固化完全,所以在综合考虑最大抗拉强度和最大延伸率时,认为 R=1.1 时的配方效果最佳。预测在高温时,其最大抗拉强度会降低一些,最大延伸率会提高一些,在低温时则相反,并预测无论是在高温还是低温都会比空白样品的力学性能好。

3 结论

PDMH 上的炔基与叠氮基发生化学反应生成三唑五元环进入 GAP 的侧链中,并得到 FT-IR 和 ¹H NMR 的表征证明;海因和三唑五元环结构进入到 GAP 侧链后,提高了 GAP 的 T_g ;PDMH/GAP 粘合剂体系用于 GAP 复合推进剂,显著提高了推进剂的常温力学性能,说明所形成的共聚物兼备粘接性能与键合性能。

参考文献:

- [1] John P C, Waldorf M. Bonding agent for composite propellant: USP 4944815[P],1990.
- [2] Henry C A. Composite solid propellant with additive to improve the mechanical properties thereof: USP 3745074[P],1973.
- [3] 刘学. 复合固体推进剂用键合剂的种类及其作用机理[J]. 含能材料,2000,8(3): 135-140.
LIU Xue. Kinds of bonding agents and their acting mechanism for composite solid propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials

- (*Hanneng Cailiao*), 2000, 8(3): 135 - 140.
- [4] 赵凤起, 单文刚, 李上文. 有机硅烷偶联剂在固体火箭发动机装药中应用及其机理综述[J]. 含能材料, 1998, 6(1): 37 - 42.
ZHAO Feng-qi, DAN Wen-gang, LI Shang-wen. A review on silane coupling agents used in solid rocket motor charges and their action mechanism [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(1): 37 - 42.
- [5] John P C. Dimethyl hydantoin bonding agents in solid propellants: USP 4214928 [P], 1980.
- [6] Chung S K. Development of neutral polymeric bonding agent for propellants with polar filled with nitramine crystals [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17: 38 - 42.
- [7] Bellerby J M. Explosive-binder adhesion and de-wetting in nitramine-filled energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1989, 14: 82 - 85.
- [8] Katritzky A R, Singh S K. Synthesis of C-carbanoyl-1, 2, 3-triazoles by microwave-induced 1, 3-dipolar cycloaddition of organic azides to acetylenic amides [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(25): 9077 - 9079.
- [9] Alan R Katritzky, Nabin K Meher, Sureyya Hanel, et al. Preparation and characterization of 1,2,3-triazole-cured polymers from endcapped azides and alkynes [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46: 238 - 256.
- [10] 张丽娜, 杨荣杰. 炔丙基二甲基海因的合成及表征 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(4): 18 - 21.
ZHANG Li-na, YANG Rong-jie. Synthesis and characterization of 3-propargyl-5,5-dimethylhydantoin [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(4): 18 - 21.
- [11] Katritzky A R, Singh S K. Synthesis of C-carbanoyl-1, 2, 3-triazoles by microwave-induced 1, 3-dipolar cycloaddition of organic azides to acetylenic amides [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(25): 9077 - 9079.
- [12] Al-Sader B H, Kadri M. Kinetics and mechanism of the 1, 3-dipolar cycloaddition of phenyl azides to methyl 3-pyrrolidinoacrylate [J]. *Tetrahedron Letter*, 1985, 26: 466 - 470.
- [13] Huisgen R. On the mechanism of 1, 3-dipolar cycloadditions [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1968, 33(6): 2261 - 2265.
- [14] Scheiner P, Dchomaker J H, Deming S, et al. The addition of aryl azides to norbornene. A kinetic investigation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, 87(2): 306 - 311.
- [15] 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.

Synthesis of PDMH-GAP and Its Application

ZHANG Li-na, YANG Rong-jie

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

Abstract: GAP-PDMH was prepared by the chemical reaction between alkyne and azide in DMF, and the molar ratio was 6/7. The reaction temperature was 60 °C and reaction time was 48 h. The GAP-PDMH was identified by FT-IR and ¹H NMR, and glass transition temperature of the GAP-PDMH was measured. Results show that PDMH is grafted into the branch of GAP chains by 1,3-dipolar cycloaddition reaction between alkyne and azide. Mechanical properties of composite GAP propellant with GAP-PDMH were tested. Compared with the blank sample, GAP-PDMH can improve the mechanical properties of the composite propellant at room temperature. The maximum tensile strength is increased by 210% (to be 0.65 MPa); the maximum elongation is increased by 226% (to be 22.24%); the fracture elongation is increased by 207% (to be 25.87%).

Key words: organic chemistry; 3-propargyl-5,5-dimethylhydantoin (PDMH); azide binder; triazole; mechanical property