

氰乙基己二胺化合物合成及其组成分析

赵飞明

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

汪树军

(北京石油大学化工学院 北京 102200)

文 摘 用丙烯腈和己二胺可合成环氧树脂固化剂。借助核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)、质谱(MS)分析该固化剂组成。结果表明:当己二胺(HMD)、丙烯腈(AN)按摩尔比为1:1反应时,除主要产物氰乙基己二胺外,产物中同时存在二氰乙基己二胺。

关键词 固化剂,合成,核磁共振,红外光谱,质谱

Synthesis and Analysis of Cyanoethyl Hexamethylenediamine

Zhao Feiming

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Wang Shujun

(Institute of Chemical Engineering, Beijing University of Petroleum Beijing 102200)

Abstract The curing agent for epoxy is synthesized by reacting hexamethylenediamine with acrylonitrile. Synthesis method has been improved. The compositions of the curing agent are analyzed with infrared spectroscopy, mass spectroscopy and nuclear magnetic resonance. It is found that when the reaction between hexamethylenediamine and acrylonitrile is carried out in the mole ratio of 1:1, main product of the mono-cyanoethylation hexamethylenediamine and by-product of the bicyanoethylation hexamethylenediamine is produced at same time.

Key words Curing agent, Synthesis, NMR, IR, MS

1 引言

脂肪族二胺可以与丙烯腈进行加成反应^[1~3]。己二胺(HMD)与丙烯腈(AN)的等摩尔(1:1)的反应产物中,含有伯氨基、仲氨基和氰基,固化环氧树脂时,伯氨基、仲氨基先后反应,固化速度缓和,固化物有优良的力学、物理性能。氰乙基化己二胺是一种中温固化剂,可以在60~100℃固化环氧树脂,固化后的树脂热变形温度较高,耐热性和芳胺固化的树脂相当。此固化剂挥发性低,毒性较小,有着较宽的用量范围。作者用己二胺和丙烯腈在合适的条件

下反应,改进原有的合成方法,制得氰乙基化己二胺。借助核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)、质谱(MS)对反应产物进行分析,阐明其组成以便更好地理解固化反应,合理地确定反应条件。

2 实验

2.1 原料

AN:工业纯,天津化学试剂二厂提供。

HMD:工业纯,由北京市化学试剂公司购得。

醋酸:分析纯,上海化学试剂二厂生产。

2.2 合成反应

收稿日期:2000-05-09

赵飞明,1955年出生,博士,主要从事涂料、胶粘剂等高分子材料研究工作

1 mol HMD 加热至 45 ,加入 1 mol AN、0.1 g 醋酸,60 反应 2 h。



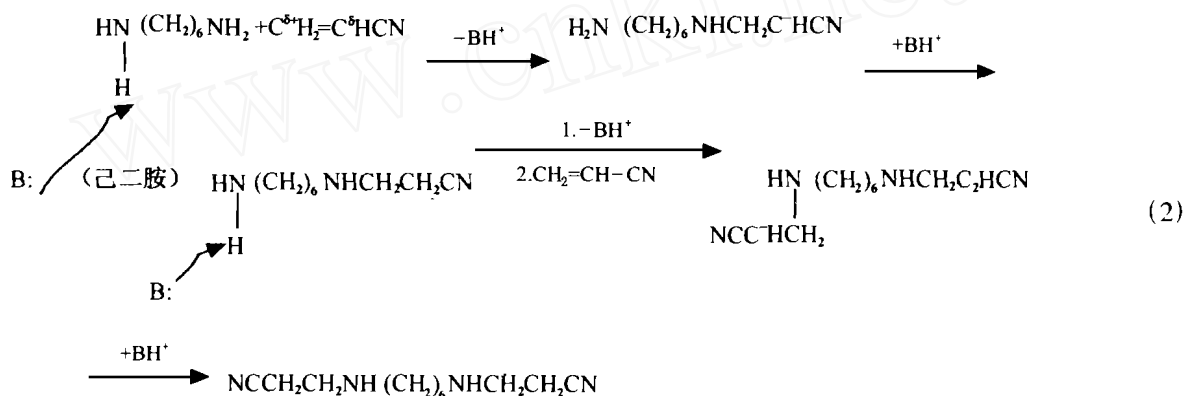
2.3 产物分析

核磁共振使用 Varian Gemini 300 型仪器,以 DC-Cl₃ 为溶剂,以四甲基硅烷作内标摄取。红外光谱使用 Bio Rad 付里叶转换红外光谱仪,把待测样品以液膜形式涂在 KBr 晶片上测定。质谱测定使用 VG ZAB-2f 型仪器,离子轰击源电压 75 eV。

3 结果和讨论

3.1 合成反应

HMD 和 AN 按 1:1 摩尔比反应时,产物中不仅有一氰乙基化己二胺,而且有二氰乙基化己二胺同时存在,HMD 有少量剩余。HMD 是一种弱碱,在碱性条件下形成二氰乙基化物的可能机理为:



反应温度是至关重要的,反应物在 70 条件下反应,产物中无大分子沉淀产生,溶液为橙黄色;在 100 条件下反应,产物中有少量沉淀产生,溶液为浅棕色;在高温下反应,反应物暴聚为棕黑色固体。

3.2 核磁共振分析

反应产物的 NMR 谱见图 1。

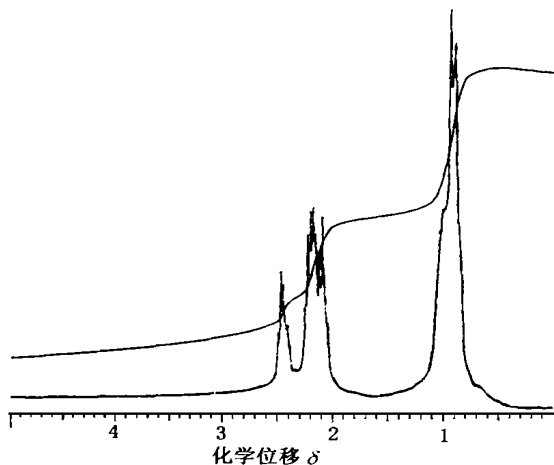


图 1 反应产物 NMR 谱图

Fig. 1 NMR spectrum of the product

图中的 为 5.5~6.2 之间无 CH₂=CHCN 中的氢峰^[4],即 CH₂=CHCN 全部和 HMD 反应。 为

0.9 附近是 氢 [H₂N(CH₂)₆NHCH₂CH₂CN], 即 HMD 链段中不和氨基相连的四个亚甲基上的氢; 为 2.1 附近是 氢,即氨基旁亚甲基上的氢; 为 2.4 附近是 氢,即氰基旁亚甲基上的氢。由于自旋裂分的存在,三种氢都表现为多重峰。由于伯、仲氨基可形成多种氢键,氨基氢的化学位移包含在前面几种氢的化学位移之中。在反应产物中丙烯 的烯氢峰消失,氰基旁亚甲基上的出现,说明发生了加成反应。

3.3 质谱分析

图 2 为主要反应产物质谱图(气化温度为 200) ,图 3 为高沸点残余物 400 气化时的质谱图。

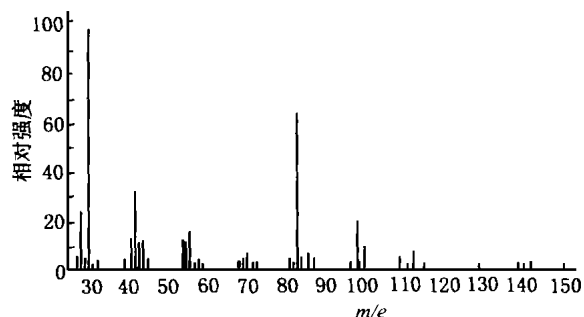


图 2 反应产物 MR 谱图(200 气化)

Fig. 2 MR spectrum of the product (evaporating at 200 °C)

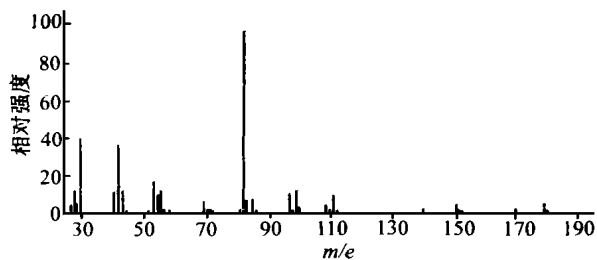
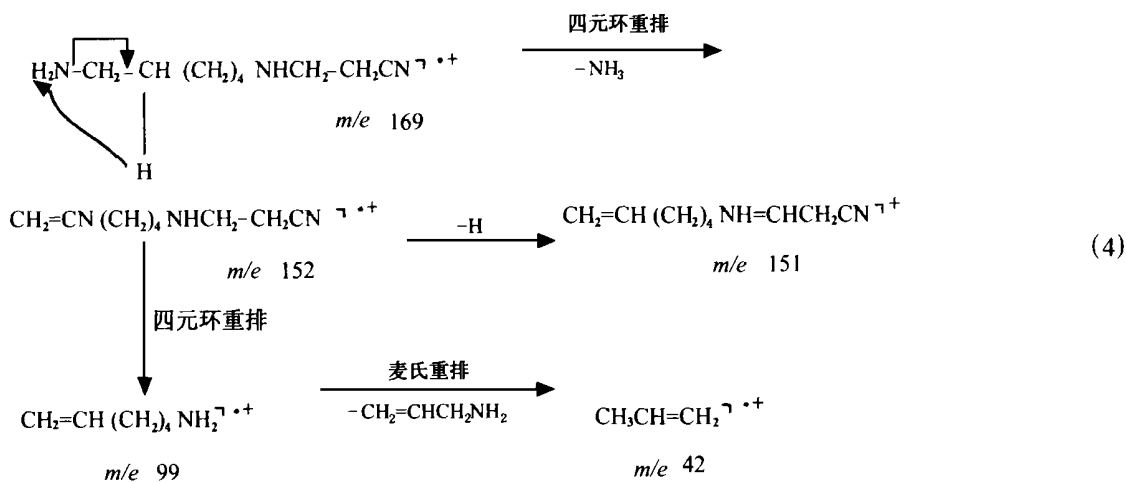
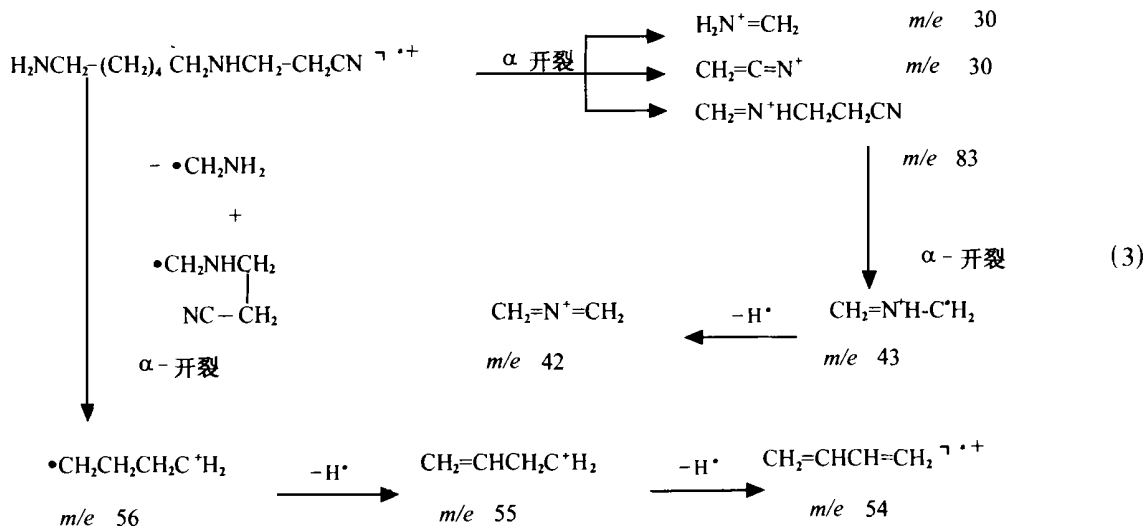


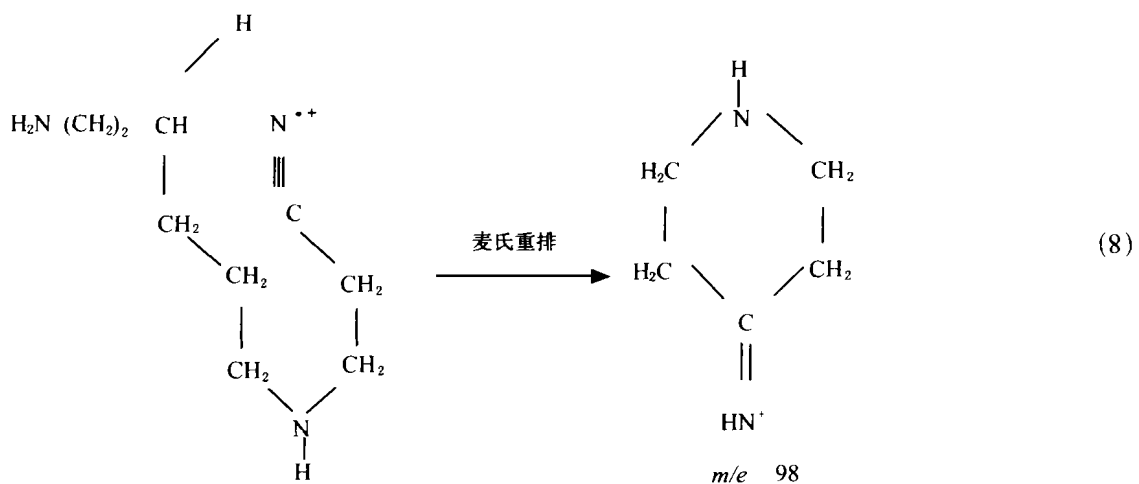
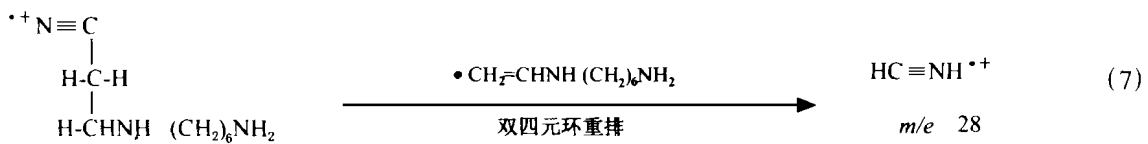
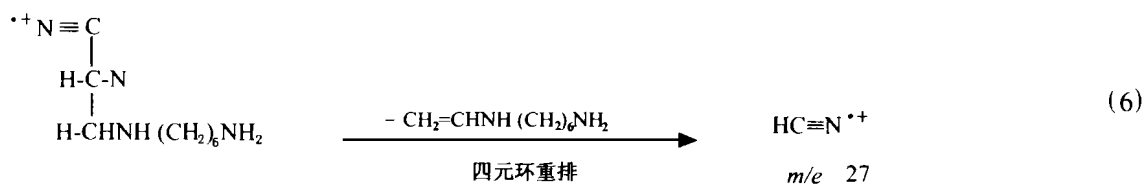
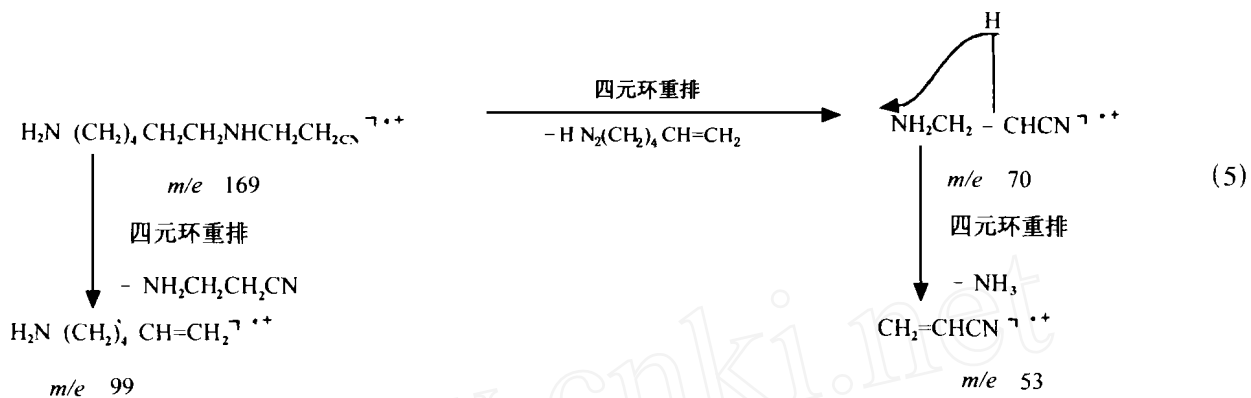
图3 反应产物MR谱图,400 °C 气化

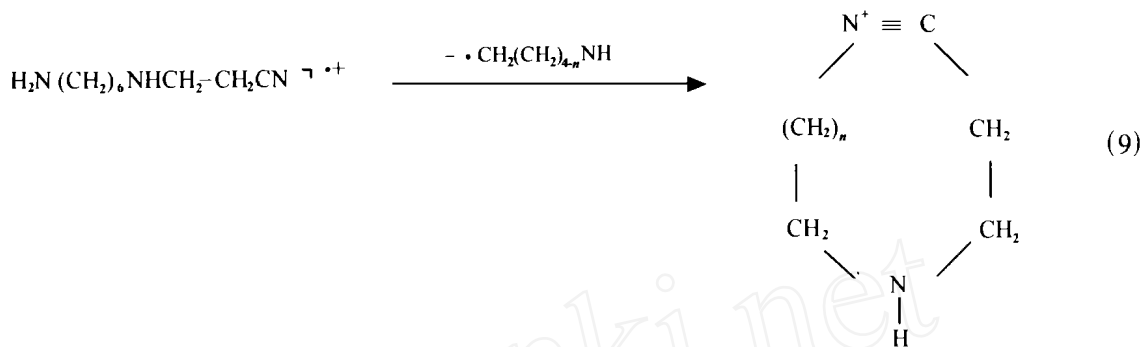
Fig.3 MR spectrum of the product (evaporating at 400 °C)

根据有机物断裂规律,考虑到离子的稳定性,对质谱中主要离子峰做了可能的归属。 α -开裂产生的亚甲基可和氨基或氰基P轨道共轭,比较稳定,峰的相对强度较大,成为基准峰,200 °C 气化由 α -开

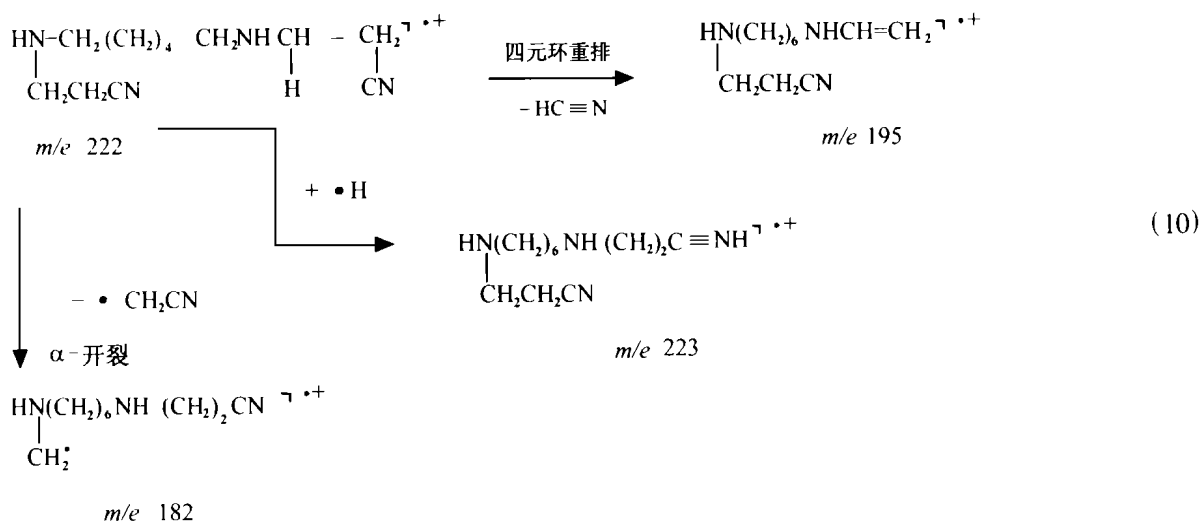
裂产生质荷比为30的基准峰,400 °C 气化由 α -开裂产生质荷比为83的基准峰[见式(3)]。由四元环重排产生的质谱峰[见式(4),式(5)]相对峰度都较小,所以可以认为 α -开裂占优势,与氰基有关的四元环或双四元环重排分别产生质荷比为27($\text{HC}\equiv\text{N}^+$, m/e 为27)和28($\text{HC}\equiv\text{NH}^+$, m/e 为28)的质谱峰[见式(6),(7)]。腈发生麦氏重排产生质荷比为98的较稳定的六元环中间体[见式(8)]。腈也可以形成七、八、九元大环中间体[见式(9)]。一氰乙基化己二胺出现 m/e 为169的分子离子峰,二氰乙基化己二胺出现 m/e 为222的分子离子峰和 $M+1$ 峰。因此,根据产物质谱断裂规律可知,HMD和AN按摩尔比1:1的反应产物主要为一氰乙基化己二胺,同时有少量二氰乙基化己二胺。







$n=1$ m/e 97; $n=2$ m/e 111; $n=3$ m/e 125



3.4 红外光谱分析

反应产物红外光谱见图 4。

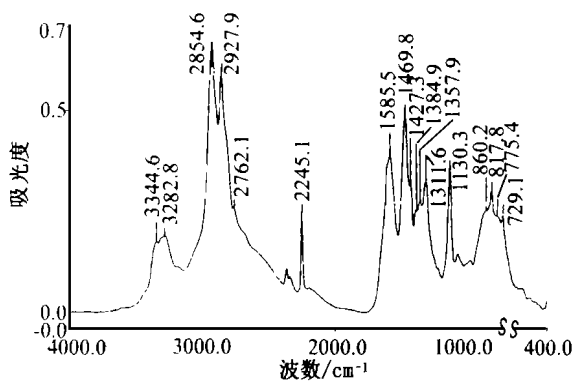


图 4 反应产物红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of the product

3345 cm^{-1} 、 3283 cm^{-1} 是伯、仲胺—N—H伸缩振动吸收峰。AN中的氰基和双键共轭,波数较低(2230 cm^{-1})^[5],当HMD和AN加成后,非共轭的氰基波数为 2245 cm^{-1} ^[6]。此峰的出现以及 2230 cm^{-1} 吸收峰的消失^[7,8]、 1640 cm^{-1} 附近无AN碳碳双键伸缩振动吸收峰,说明HMD和AN完全反应了。 1427 cm^{-1} 处是氮原子旁亚甲基变角振动吸收峰— NCH_2 —^[9], 1586 cm^{-1} 处是伯胺氨基N—H键面内变角振动吸收峰, 818 cm^{-1} 处是伯胺基面外变角振动吸收峰— NH_2 , 1130 cm^{-1} 处是仲胺C—N键伸缩振动吸收峰, 1068 cm^{-1} 处是伯胺C—N键伸缩振动吸收峰,这些峰的存在归因于反应产物中含有伯仲氨基^[10,11]。

4 结论

(1) 合成反应在 60 °C 温度条件下顺利进行,要控制反应温度以防暴聚。催化剂可以降低反应温度。

(2) 质谱说明 HMD 和 AN 按摩尔比为 1:1 反应时的反应产物,主要为一氰乙基己二胺,同时有少量二氰乙基己二胺。

(3) 核磁共振谱和红外光谱说明 HMD 和 AN 按摩尔比为 1:1 反应时,AN 全部参与反应,HMD 有少量剩余。

(4) 核磁共振谱和红外光谱新峰的产生、旧峰的消失或减弱说明 HMD 和 AN 进行 Michael 加成反应。

(5) 用合成的固化剂固化环氧树脂时,一氰乙基己二胺和二氰乙基己二胺都参与固化反应。

参考文献

1 Heinz G, Herwig H, Leopold H, Rolf L. Ger. Offen. ,2 446 489

- 2 Farnham A G. U. S. P. ,275 323
- 3 Geigy J R. Brit. ,615 317
- 4 Hobgood R T et al. Kinetics of the reaction of imidazole with acrylonitrile by using NMR. J. Chem. Phys. ,1993;39:2 501
- 5 Grasselli J G, Ritchey W M. Atlas of spectral data and physical constants for organic compounds (Volume 3). CRC Press, Inc. ,Ohio ,1975 :385
- 6 Wolf C. Spectrochim. Acta. ,1971 ;27A :2 109
- 7 王序明译. 红外光谱 100 例. 北京科学出版社,1984: 18
- 8 王序明译. 红外光谱 100 例. 北京科学出版社,1984: 49
- 9 王宗明,何欣翔,孙殿卿. 实用红外光谱学. 北京石油化学工业出版社,1978:162
- 10 吴瑾元等. 近代傅里叶变换红外光谱技术及其运用(上卷). 北京科学技术文献出版社,1994:603
- 11 Hummel D O. Atlas of polymer and plastics analysis (Volume 2). Weinheim,1984:701

高档轿车玻璃滑槽密封技术

本成果研究了静电植绒密封胶条及对接工艺,用流变学等知识和正交设计等方法试验,优选出先进工艺和合理的密封配方,并较好地解决了共混中的难题,即天然胶与三元乙丙胶的共混共硫化问题。采用注压法对接配方,工艺新颖、高效、产品质量优异、性能稳定可靠。

经过多年生产实践证明,产品各项物理、力学性能均达到和超过美国同类产品 AM 3000 的技术指标;产品经过严格的臭氧和大气老化试验,无任何龟裂现象发生;植绒表面经两万次摩擦,没有任何磨损,光滑完好如初。

钼电极抗氧化涂层

本成果创造了一种料浆熔融工艺渗制钼的防护涂层,解决了长期未突破的涂层氧化难题,简化了工序,缩短了渗制时间,节约了料粉;在国内首次将抗氧化涂层成功地应用于玻璃工业所用钼电极上,防止钼的氧化。

涂层静态抗氧化性能:1 200 ~ 1 300 °C 下大于 128 h 的抗氧化寿命;1 400 ~ 1 500 °C 下大于 48 h 的抗氧化寿命;1 600 ~ 1 700 °C 下大于 2 h 的抗氧化寿命。在各种玻璃液中,经 48 h 浸蚀,涂层无变化,对玻璃液无污染,可以经受窑炉烤窑全周不氧化。

·李连清·