

# N,N'-双(2-叠氮乙基)草酰胺的合成及性能

董树安

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

欧育湘

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

**摘要** 合成了一种新的化合物 N,N'-双(2-叠氮乙基)草酰胺(AEO), 并鉴定了其结构。通过 X 光电子能谱(XPS)等仪器对 AEO 与 HMX 的键合作用及 AEO 与硝酸酯和聚醚的相容性进行了研究。结果表明, AEO 与 HMX 具有键合效果, 与硝酸酯和聚醚具有较好的相容性。

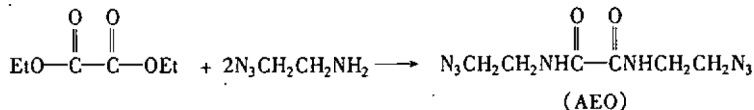
**关键词** 合成 键合剂 N,N'-双(2-叠氮乙基)草酰胺 相容性

## 1 引言

随着武器系统的发展, 为使推进剂高能化和无烟化, 在配方中使用了大量的硝胺炸药。但这些固体颗粒与粘合剂间的粘结性能差, 使得固体推进剂受应力作用时易于断裂, 这种断裂通常发生在粘结剂和固体颗粒的界面处或其附近, 即粘结剂从固体颗粒上剥离, 这种现象称为脱粘<sup>[1]</sup>。解决该问题的一种重要途径是在推进剂配方中加入合适的键合剂。键合剂在固体推进剂中用量少, 作用大, 即使使用千分之几或百分之几, 就能明显提高推进剂的力学性能, 改善老化和低温性能<sup>[2]</sup>。然而, 在硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂中含有大量硝胺(HMX 和 RDX)和硝酸酯增塑剂, 其中的硝酸酯会使普通键合剂溶解而失效。此外, 硝酸酯的敏感度高, 与目前常用的粘合剂不相容。例如, 有些键合剂与硝化甘油等硝酸酯混合会发生剧烈反应以至燃烧或爆炸<sup>[3]</sup>。

HMX 和 RDX 属难粘物质, 其分子所具有的基团反应活性低, 能适用的键合剂少。以往的研究表明, 某些酰胺类化合物可与 HMX 形成稳定性较好的络合物, 其中海因类化合物是一种环状酰胺, 它作为键合剂用于含 HMX 和 RDX 的某些推进剂体系具有较好的效果<sup>[4]</sup>。但已有键合剂分子中均无含能基团, 本文首次合成了含有叠氮基的酰胺类化合物 N,N'-双(2-叠氮乙基)草酰胺(AEO), 并通过电子能谱(XPS)及差热分析(DTA)对其与 NEPE 中几种主要组分的相互作用进行了研究。

AEO 的合成反应如下:



## 2 实 验

### 2.1 原料及仪器

所用试剂纯度均为化学纯以上;所用仪器为 VARIAN EM-360 型核磁共振仪; IR-408 型红外光谱仪; FINNIGAN MAT-45B 型质谱仪; CARLO ERBA-1102 型元素分析仪; PC-22 型差热分析仪; PH5330 型 X 光电子能谱仪。

### 2.2 N,N'-双(2-叠氮乙基)草酰胺(AEO)的合成

1.5g(0.01mol)草酸二乙酯的乙醇溶液与 2.8g(0.02mol)2-叠氮乙胺盐酸盐<sup>[5]</sup>混合,搅拌并滴加适量的氢氧化钠水溶液至溶液呈弱碱性,于 40℃水浴中反应 50min 即有白色沉淀析出,水洗,乙醇重结晶得白色细针状晶体 2.2g,得率 96%。m. p.: 134 ~ 135℃; IR(KBr): 3300, 2160, 1650 $\text{cm}^{-1}$ ; MS(CI): 227(M + 1);

元素分析(%):  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_2$  计算值 C, 31.86; N, 49.56; H, 4.42; 实测值 C, 32.13; N, 48.80; H, 4.51。

$^1\text{H}$  NMR(丙酮- $d_6$ ): 3.55;  $^{13}\text{C}$  NMR(丙酮- $d_6$ , ppm): 160.976(  $\text{—}\overset{\parallel}{\text{C}}\text{—}$  ), 50.669(  $\text{—CH}_2\text{NH—}$  ), 39.491(  $\text{—CH}_2\text{H}_3$  )。

### 2.3 AEO 的性质及与硝酸酯和聚醚的相容性

AEO 为白色固体,由 DTA 测得其熔化温度为 135.4℃,分解峰温度为 236.4℃。易溶于乙醇、丙酮和 DMF,可溶于乙醚,微溶于水。

将 AEO 与 NG/BTTN<sup>①</sup> 按 1:1 比例于常温下混合,升温至 75℃放置 12h 未发现有反应及变色现象。常温下 AEO 在 NG/BTTN 中的溶解度约为 7%。

将含 AEO 3% 的 NG/BTTN 与纯 NG/BTTN 作对比试验,于 50 ~ 55℃放置 10h, 65 ~ 75℃放置 14h 后二者都未发现有分解或变色现象。

将 AEO、NG/BTTN、P(E-CO-T)(环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚)及其混合物在差热分析仪上以 10℃/min 的升温速率分别测其分解温度,数据见表 1。

表 1 几种样品的 DTA 数据  
Table 1 DTA data of some samples

样品	样品量/(mg)	分解峰峰值温度/(℃)
AEO	4.5	236.4
NG/BTTN	2.6	191.0
AEO/NG/BTTN(含 3% AEO)	4.1	191.0
P(E-CO-T)	3.5	242.2
AEO/P(E-CO-T)(1/1)	2.8	240.8

### 2.4 AEO 与 HMX 的键合作用——XPS 研究

常温下将 5mg AEO 溶于 5ml 无水乙醇中,加入 100mg HMX 粉末,充分搅拌,然后缓慢蒸去乙醇,即得到二者的键合体系 AEO/HMX。

① BTTN 为 1,2,4-丁三醇三硝酸酯,NG/BTTN 为 NG 与 BTTN 二者 1:1(质量比)的混合物。

分别将 AEO、HMX 及 AEO/HMX 进行 XPS 分析,采用 Mg 靶 ( $h\nu = 1253.6\text{eV}$ ),功率 250W,通能 35.75eV,本底真空度  $1.0 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 。能谱数据处理均由能谱仪所配专用 PE-7500 计算机完成。分析结果见图 1~图 3 及表 2。

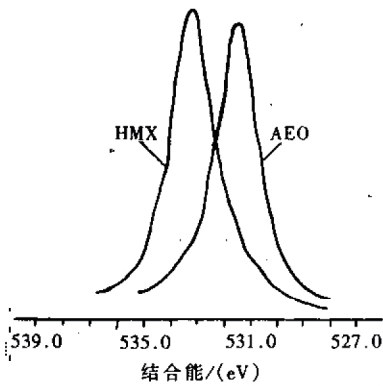


图 1 AEO 和 HMX 的 O1s 谱

Fig.1 O1s spectrum of AEO and HMX

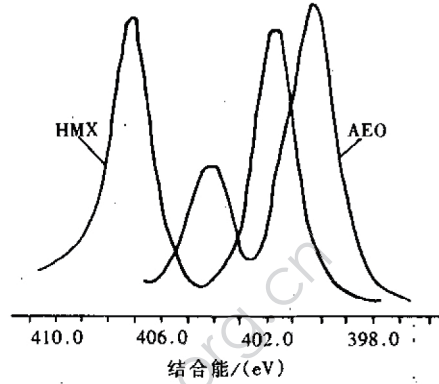


图 2 HMX 和 AEO 的 N1s 谱

Fig.2 N1s spectrum of HMX and AEO

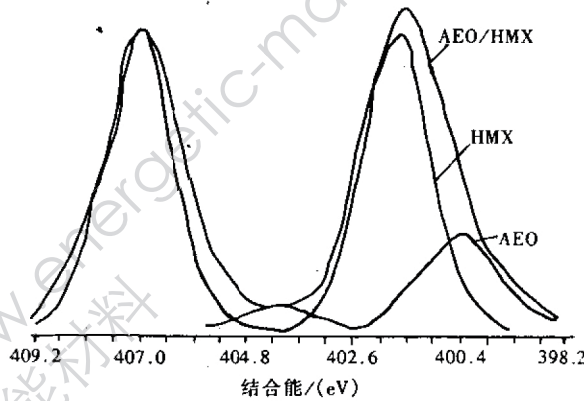


图 3 AEO/HMX 的 N1s 曲线拟合谱

Fig.3 Fitted N1s curve of AEO/HMX

表 2 HMX、AEO 及 HMX/AEO 的 N1s、O1s 结合能数据及指认

Table 2 N1s and O1s binding energy of HMX, AEO and AEO/HMX

样品	N1s 结合能/(eV)	指认	O1s 结合能/(eV)	指认
HMX	407.1	- NO <sub>2</sub>	533.1	- NO <sub>2</sub>
	401.6	环上的氮		
AEO	404.3	- NH -	531.5	C = O
	400.0	- N <sub>3</sub>		
HMX/AEO	406.9	- NO <sub>2</sub>	533.3	- NO <sub>2</sub>
	401.5	环上的氮		
	403.8	- NH -		
	400.0	- N <sub>3</sub>		

### 3 讨 论

#### 3.1 AEO 的结构

IR、MS 及元素分析结果都表明与 AEO 相符,但是在 $^1\text{H}$  NMR 图上发现 AEO 分子中的亚乙基仅为—单峰。而亚乙基两边所连基团不同,按照裂分规律应该有不同的两组三重峰。参照有关文献<sup>[6]</sup>,发现叠氮基和酰胺基团对亚甲基的影响,表现在 $^1\text{H}$  NMR 图中质子的位移是非常相近的,因此有这种可能,即酰胺基与叠氮基对两个相连亚甲基的影响非常相近,以致于两个亚甲基表现为一组单峰。为了进一步证实 AEO 的结构,测定了该化合物的 $^1\text{H}$  NMR 谱,显示该化合物有三种碳原子,分别对应着其中羰基及亚乙基上的两个碳原子,这充分肯定了 AEO 的结构。

#### 3.2 AEO 与硝酸酯和聚醚的相容性

由表 1 可见,在 NG/BTTN 和 P(E-CO-T)中分别加入 AEO,对其分解温度影响较小,初步研究表明 AEO 与 NG/BTTN 和 P(E-CO-T)具有较好的相容性。

#### 3.3 AEO 与 HMX 的键合作用

由图 1~图 3 可知,HMX 分子中有两种状态的 N 存在,高结合能端的 N1s 对应于 $-\text{NO}_2$ 中的 N,而低结合能端的 N1s 对应于 HMX 环上的 N。AEO 分子中也有两种状态的 N 存在,其中高结合能端的 N1s 对应于 $-\text{N}_3$ 中 N,低结合能端的 N1s 对应于酰胺基团中的 N,两种 N 对应的峰面积比为 1:3,这与 AEO 分子中两种氮原子数目之比一致。

AEO/HMX 体系中仅含 5%的 AEO,其 O1s 能谱图与 HMX 基本一致,因此未列出。其 N1s 谱的拟合曲线见图 3。图 3 中最低的一条曲线对应于 AEO 的 N1s 谱,而最高的一条曲线是 AEO/HMX 体系的 N1s 谱。

综上分析,由表 2 可见,AEO/HMX 体系中,AEO 分子中酰胺基团上 N 的 N1s 峰与纯 AEO 相比发生了较大的位移,结合能由原来的 404.3eV 移至 403.8eV,降低了 0.5eV。而 AEO 中羰基 O1s 结合能保持在 531.5eV 不变,这就意味着在 AEO/HMX 中酰胺的氮原子周围电子云密度有所增大,从而使 N1s 结合能降低,由此可以认为,AEO 中的 $-\text{NH}-$ 基团与 HMX 分子中的硝基之间形成了一定程度的化学键合作用,即 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 。

### 4 结 论

初步研究表明,AEO 与 NEPE 推进剂组分 NG/BTTN 及 P(E-CO-T)具有良好的相容性,与 HMX 有键合作用,AEO 有望作为 NEPE 体系中 HMX 的键合剂。

## 参 考 文 献

- 1 Oberth A E. Rubber Chem. Technol., 1996, 5: 1337 ~ 1340
- 2 易谋建, 杨明忠, 郑远洋等. 火炸药, 1993, (1): 38 ~ 42
- 3 姚维尚. 兵工学报, 1994, (2): 11 ~ 15
- 4 谭惠民. 北京理工大学学报, 1992, 12: 6 ~ 8
- 5 Foster M O, Hewman S H. J. Chem. Soc., 1991, 99: 1278 ~ 1279
- 6 倪基华. 核磁共振导论. 北京: 北京理工大学出版社, 1988.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N,N'-BIS (2-AZIDOETHYL) OXALIC AMIDE

Dong Shu'an

(Department of Chemistry, Shandong Teacher's University, Jinan 250014)

Ou Yuxiang

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**ABSTRACT** A new compound, N,N'-bis(2-azidoethyl) oxalic amide (AEO), was synthesized and its structure was identified by IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and CIMS elemental analysis. The binding effect of AEO/HMX and the compatibilities of AEO with nitrates and polyethers were studied by XPS and DTA respectively. The results show a application of AEO as a bonding agent for HMX-based PBXs.

**KEYWORDS** binding agent, compatibility, N,N'-bis(2-azidoethyl) oxalic amide (AEO), synthesis.