

文章编号: 1006-9941(2018)07-0633-04

# 1,3-二叠氮基-2-叠氮乙酸丙酯的合成与性能

丁峰, 汪伟, 汪莹磊, 刘亚静, 刘卫孝, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以氯代乙酸乙酯为原料, 经叠氮化、水解、酯化等反应合成了新型含能增塑剂 1,3-二叠氮基-2-叠氮乙酸丙酯(PCPAA)。采用红外光谱、核磁共振及元素分析对其结构进行了鉴定。优化了酯化反应条件。研究了影响酯化反应收率的因素, 包括 1,3-二叠氮丙醇/叠氮乙酸(DAG/AE)摩尔比、催化剂和反应时间。采用 DSC 和感度测试仪测定了 PCPAA 的热性能, 冲击感度和摩擦感度。结果表明, 在确定的最佳酯化反应条件(酯化反应: DAG/AE 摩尔比为 1.4, 催化剂为硫酸, 反应时间为 9 h 下, 收率为 71.4%, 纯度为 99.1%)。对 PCPAA,  $\rho = 1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 玻璃化温度  $T_g$ (DSC)  $< -80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、分解峰温  $T_p$ (DSC) = 240.7  $^\circ\text{C}$ , 摩擦感度为 0%, 撞击感度为 37.2 cm。

**关键词:** 叠氮增塑剂; 1,3-二叠氮基-2-叠氮乙酸丙酯(PCPAA); 合成

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.014

## 1 引言

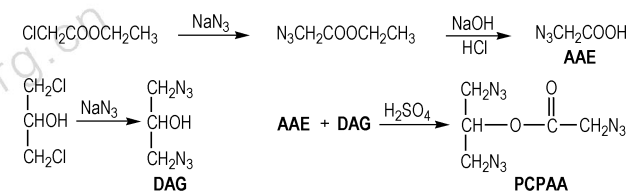
含能增塑剂是一类能够改善火炸药配方的加工性能、力学性能并提高能量的重要功能材料<sup>[1-4]</sup>。近年来, 叠氮增塑剂<sup>[5-7]</sup>因具有较低玻璃化温度、低迁移性、氮含量高、安全性好等优点, 将其用于固体推进剂和发射药中, 可有效改善配方的低温力学性能和能量水平, 提高燃烧速度而不提高其火焰温度, 燃烧过程中不产生烟雾, 是含能增塑剂研究的重要方向之一<sup>[8-11]</sup>。姬月萍等<sup>[5]</sup>报道的 1,5-二叠氮-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)具有能量密度较高、热稳定性好等优点, 但其玻璃化温度仅为  $-38 \text{ }^\circ\text{C}$ , 较难调节推进剂的低温力学性能; Kavita Ghosh 等<sup>[12]</sup>于 2012 年合成了 1,3-二叠氮基-2-硝基-2-乙基丙烷, 该化合物玻璃化温度较低 ( $-96.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 热稳定性较好 ( $T_p = 245.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 是一种极具应用前景的含能增塑剂, 但是其生成热仅为  $464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 应用于配方中, 不利于火炸药能量的提高。

针对上述化合物存在的不足, 结合含能增塑剂的发展趋势, 自行设计了 1,3-二叠氮基-2-叠氮乙酸丙酯

(PCPAA) 的分子结构及合成方法, 优化了反应条件, 测定了 PCPAA 的热安定性、密度、感度等性能。

## 2 实验部分

以氯乙酸乙酯为原料, 经叠氮化、水解制备叠氮乙酸, 同时将 1,3-二氯-2-丙醇叠氮化制备 1,3-二叠氮基-2-丙醇, 再将叠氮乙酸与 1,3-二叠氮基-2-丙醇酯化合成出未见文献报道的新型叠氮增塑剂—PCPAA。反应路线如 Scheme 1。



**Scheme 1** Synthetic route of PCPAA

## 3 实验部分

### 3.1 试剂与仪器

试剂: 氯代乙酸乙酯、1,3-二氯-2-丙醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 浓硫酸、氢氧化钠、二甲基亚砷, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 叠氮化钠, 工业品, 西安市庆华精细化工厂。

仪器: 美国 Nicolet 公司 NEXUS 870 型傅里叶变

收稿日期: 2017-12-09; 修回日期: 2018-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(21173163)

作者简介: 丁峰(1982-)男, 副研究员, 从事含能功能材料合成及性能研究。e-mail: m-top@163.com

通信联系人: 汪莹磊(1983-)男, 副研究员, 从事含能功能材料合成及性能研究。e-mail: wangyl204@163.com

换红外光谱仪; 瑞士 Bruker 公司 AV 500 型 (500 MHz) 超导共振核磁仪; 日本岛津公司 LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法); 德国 EXE-MENTAR 公司 Vario-EL-3 型元素分析仪。

差示扫描量热(DSC)测定: 美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪, 动态氮气气氛, 压力 1 MPa, 升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 试样量约 0.8 mg, 试样皿为铝盘。

玻璃化温度( $T_g$ )测试: 美国 TA 公司 DSC2910 型差示扫描量热仪, 动态氮气气氛, 升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 试样量约 26.39 mg, 试样皿为铝盘。

感度测试: 按 GJB772A-1997 方法 601.2 测定 PCPAA 特性落高, 其中落锤 2.5 kg, 药量 30 mg; 按 GJB772A-1997 方法 602.1 测定 PCPAA 摩擦感度, 表压 2.45 MPa, 摆角  $66^{\circ}$ , 药量 20 mg。

## 3.2 合成部分

### 3.2.1 叠氮乙酸乙酯的合成

向装有搅拌、温度计及冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中, 加入氯乙酸乙酯 (73.2 g, 1.2 mol), 叠氮化钠 (54 g, 1.44 mol), 适量水及丙酮 (150 mL)。加热升温至回流, 保温反应 7 h。冷至室温, 反应液倒入 100 mL 水中, 二氯甲烷萃取, 合并有机层, 洗涤至 pH=7, 减压除去溶剂, 得淡黄色透明液体 72.2 g。收率 93.8%, 纯度 99% (HPLC),  $n_D^{20}=1.4360$ 。

IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2986, 2940 (—CH—), 2110 (—N<sub>3</sub>), 1747 (—C=O), 1291, 1028 (C—O—C)。

### 3.2.2 叠氮乙酸 (AAE) 的合成

向 250 mL 反应瓶中加入叠氮乙酸乙酯 (6 g, 0.047 mol), 水 50 mL, 强烈搅拌下, 缓慢滴加氢氧化钠水溶液, 升温至  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 反应 1 h, 然后减压蒸馏至固体析出。再加入 20 mL 水使固体溶解, 冷却下缓慢滴加 4 mL 硫酸, 搅拌 30 min。用无水乙醚萃取, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压除去溶剂得淡黄色液体 2.5 g, 收率 53%, 纯度 99% (HPLC),  $n_D^{20}=1.4602$ 。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2110 (—N<sub>3</sub>), 1797 (—COOH), 2986 (—OH)。

### 3.2.3 1,3-二叠氮丙醇 (DAG) 的合成<sup>[13]</sup>

向加装搅拌、温度计及冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中, 加入 1,3-二氯丙醇 (25.8 g, 0.2 mol), 叠氮化钠 (39 g, 0.6 mol), 适量水及 DMSO。加热至  $95\sim 97\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保温反应 7 h。冷至室温, 反应液倒入 200 mL 水中, 二氯甲烷萃取, 合并有机层, 洗涤, 减压除去溶剂, 得淡黄色液体 23 g, 收率 81%, 纯度 99.74% (HPLC),  $n_D^{20}=1.5024$ 。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3428 (—OH), 2931,

2870 (—CH—), 2105 (—N<sub>3</sub>), 1285, 1090 (C—O—C)。

### 3.2.4 PCPAA 的合成

向装有搅拌、温度计、分水器及冷凝管的 150 mL 四口烧瓶中, 加入 1,3-二叠氮基丙醇 (4.0 g, 0.04 mol), 叠氮乙酸 (5.66 g, 0.056 mol), 适量催化剂及 110 mL 苯。升温至回流, 反应 9 h, 中止反应, 冷却至室温用水洗两次, 碱水洗一次, 有机相用活性炭脱色, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压除去溶剂, 得淡黄色液体 4.5 g, 收率 71.4%, 纯度 99.1% (HPLC),  $n_D^{20}=1.5078$ 。

IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 22931 (—CH—), 1443 (—CH<sub>2</sub>—), 2106 (—N<sub>3</sub>), 1754 (—C=O), 1186 (C—O—C)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 5.311 (m, 1H, —OCH), 4.209 (s, 2H, —CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), 3.894 (m, 4H, —(CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。Anal. calcd. for C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>9</sub> (%): C 26.67, H 3.133, N 55.99; found: C 26.61, H 3.148, N 55.81。

## 4 结果讨论

### 4.1 酯化反应

#### 4.1.1 叠氮乙酸与 1,3-二叠氮丙醇摩尔比对收率的影响

在酯化反应中, 醇与酸的摩尔比是影响酯化收率和产物纯度的重要因素之一, 考察了 PCPAA 原材料 AAE 与 DAG 摩尔比对酯化收率的影响, 结果见表 1。

表 1 AAE 与 DAG 摩尔比对 PCPAA 收率的影响

Table 1 Effect of AAE/DAG molar ratio on the yield of PCPAA

AAE/DAG molar ratio	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
yield/%	58.5	67.3	71.4	71.3	71.6
purity/%	93.1	94.5	99.1	99.0	98.8

从表 1 可以看出, 随着 AAE 与 DAG 摩尔比的增加, PCPAA 的收率和纯度均有所提高, 当 AAE 与 DAG 摩尔比为 1.4 时, 产物收率为 71.4%, 纯度为 99.1%, 随着叠氮乙酸量的增加, 产物收率和纯度几乎不变。但是在 AAE 与 DAG 摩尔比为 1.0 和 1.2 的情况下, 产物纯度较低, 从液相色谱数据上分析, 杂质主要是原料 1,3-二叠氮丙醇, 说明在酯化过程中, 1,3-二叠氮丙醇未完全参与反应, 且产物 PCPAA 在后处理过程中, 叠氮乙酸经过水洗、碱洗能够去除, 但是 1,3-二叠氮丙醇无法去除。因此, 在设计实验时, 将叠氮乙酸的设计加入量高于 1,3-二叠氮丙醇, 使 1,3-二叠氮丙醇尽可能反应完全。

#### 4.1.2 催化剂的选用

催化剂的种类、用量对酯化反应有着较大影响,本合成选硫酸、对甲苯磺酸和三氟化硼乙醚为催化剂进行实验,以研究不同催化剂与酯化反应间的关系。研究结果见表 2。

表 2 催化剂对 PCPAA 收率的影响

Table 2 Effect of catalyst on the yield of PCPAA

catalyst	amount/g	yield/%	purity/%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.4	71.4	99.1
<i>p</i> -toluene sulfonic acid	2.0	14.8	93.7
BF <sub>3</sub> ·OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.6	11.8	—
BF <sub>3</sub> ·OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.2	20.2	—

由表 2 可知,浓硫酸具有较好的催化作用,分析认为:这是由于浓硫酸不仅具有强的酸性,而且能及时吸取反应产生的水,使酯化反应向正方向移动,有利于整个反应的进行。而对甲苯磺酸酸性不够强,产物纯度较低,BF<sub>3</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 酸性虽尚可,但遇水极易分解而失活,因此,两者的反应收率相对于浓硫酸均呈现较低状态。所以,选定浓硫酸为酯化反应的催化剂。

#### 4.1.3 反应时间对收率的影响

该酯化反应以甲苯为溶剂,在浓硫酸催化作用下酯化,为使反应完全,应保证反应时间以尽可能脱去反应中生成的水。考查了不同反应时间对收率的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对 PCPAA 收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield of PCPAA

reaction time/h	yield/%	purity/%
2	—	—
5	60.8	98.0
7	63.7	98.1
9	71.4	99.1
11	71.2	98.2
12	71.0	98.2

由表 3 可知,延长反应时间,酯化副产物水的生成量增加,有利于酯化反应进行,当反应时间延长至 9h 时,收率和纯度达到最高,再延长反应时间,收率和纯度均略显下降,可能是生成的产物在高温下又进行了少量水解,1,3-二叠氮丙醇残留在产物中。

#### 4.2 PCPAA 性能

利用密度瓶法测试了 PCPAA 的密度,DSC 法测试了其热安定性,采用 GJB772A-1997 方法 601.2 测

试了其摩擦感和撞击感度,GJB770B-2005 方法 701.2 测试了燃烧热。并与典型叠氮增塑剂 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷(DIANP)进行了性能对比,结果见表 4。

表 4 PCPAA 性能

Table 4 The properties of PCPAA

material	PCPAA	DIANP <sup>[5]</sup>
molecular formula	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
appearance	light yellow liquid	light yellow liquid
nitrogen content/%	55.99	55.99
$\rho$ /g·cm <sup>-3</sup>	1.32	1.33
T <sub>p</sub> /°C (DSC)	240.5	241.9
T <sub>g</sub> /°C	<-80	-38
impact sensitivit/cm	37.2	20.28
friction sensitivit/%	0	26
heat of combustion/J·g <sup>-1</sup>	21179	16585

由表 4 可以看出,与常用叠氮增塑剂 DIANP 相比,PCPAA 的氮含量、热分解温度及密度与 DIANP 相当;PCPAA 结构中含有柔性酯基基团,使其具有极低的玻璃化温度,有望改善固体推进剂的低温力学性能;其摩擦感度、撞击感度均低于 DIANP,赋予了其钝感含能增塑剂的特征,燃烧热远高于 DIANP,能为高能叠氮推进剂和高能低烧蚀发射药的发展提供技术支撑,综合可以看出,PCPAA 是一种钝感、高能、高氮的新型特色叠氮增塑剂,该化合物热安定性较好,生成热较高,玻璃化温度极低,且具有适中的密度和感度,有望在推进剂或发射药中得以应用。另外,高氮量特征可能使该化合物用作氮气发生剂。

#### 5 结论

(1) 以氯代乙酸乙酯为起始原料,经叠氮化、水解、酯化等反应合成了新型叠氮含能化合物 1,3-二叠氮基-2-叠氮乙酸丙酯(PCPAA),并经红外光谱、核磁共振及元素分析对其结构进行了鉴定。

(2) 优化了 PCPAA 合成反应,确定了较佳酯化反应条件为醇/酸摩尔比 1.4,催化剂为浓硫酸,反应时间 9 h。

(3) 测试了 PCPAA 部分性能,其热分解温度为 240.5 °C,玻璃化温度小于 -80 °C,摩擦感度 0%,撞击感度 37.2 cm,燃烧热 21179 J·g<sup>-1</sup>,表明 PCPAA 是一种钝感、高能的新型特色叠氮增塑剂,有望应用于推进剂或发射药中。

## 参考文献:

- [1] Witucki E F. Azido niteamaino ether containing solid propellants; US 4482404[P]. 1984.
- [2] Jeong K K, Jin S K, Keun D L, et al. A new energetic mixed formal plasticizer, using diformal as energetic material[C]//Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego:NDIA, 2000: 421-426.
- [3] Jorg M, Hans S. Military high explosives[J]. *Chimia*, 2004, 58(6): 383-389.
- [4] Weitz A, Yehuda H, Kiryat T. Energetic plasticizer for explosive charges; WO, 2006025047A2[P]. 2006.
- [5] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 6(4): 15-18.  
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A Review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 6(4): 15-18.
- [6] 王静刚, 李俊贤, 张玉清. 叠氮增塑剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(3): 10-20.  
WANG Jing-gang, LI Jun-xian, ZHANG Yu-qing. Research advance of azido plasticizers[J]. *Chemical propellants & Polymeric Materials*, 2008, 6(3): 10-20.
- [7] 汪营磊, 姬月萍, 李普瑞, 等. 2-硝基-2-甲基-1,3-二叠氮基丙烷的合成研究[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 11-14.  
WANG Ying-lei, JI Yue-ping, LI Pu-rui, et al. Synthesis of 2-methyl-2-nitro-1,3-diazido-propane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 11-14.
- [8] 刘亚静, 莫洪昌, 汪营磊, 等. 含能增塑剂 DAMNP 的合成与性能[J]. 含能材料, 2015, 23(7): 712-714.  
LIU Ya-jing, MO Hong-chang, WANG Ying-lei, et al. Synthesis and properties of energetic plasticizer DAMNP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)* 2015, 23(7): 712-714.
- [9] 姬月萍, 汪营磊, 刘卫孝, 等. 1,1,1-三叠氮甲基乙烷合成与性能研究[J]. 含能材料, 2011, 15(4): 388-390.  
JI Yue-ping, WANG Ying-lei, LIU Wei-xiao et al. Synthesis and properties of 1,1,1-tris(azidomethyl) ethane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)* 2011, 19(4): 388-390.
- [10] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 6(4): 15-18.  
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 6(4): 15-18.
- [11] 刘亚静, 莫洪昌, 丁峰, 等. 三叠氮三乙酸甘油酯的合成及表征[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 732-735.  
LIU Ya-jing, MO Hong-chang, DING Feng, et al. Synthesis and characterization of triazidotriacetin[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 732-735.
- [12] Kavita Ghosh, Javaid Athar, Suman Pawar, et al. Synthesis, characterization, and rheological evaluation of 1,3-diazido-2-ethyl-2-nitropropane as an energetic plasticizer[J]. 2012, 30(2): 107-123.
- [13] 陆婷婷, 张丽洁, 姬月萍, 等. 4,4,4-三硝基丁酸-2-叠氮基-1-叠氮甲基乙酯的合成、表征和热性能[J]. 含能材料, 2017, 25(6): 493-497.  
LU Ting-ting, ZHANG Li-jie, JI Yue-ping, et al. Synthesis characterization and thermal properties of the energetic plasticizer 4,4,4-trinitrobutyric acid 2-azido-1-azidomethyl-ethyl ester[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(6): 493-497.

## Synthesis and Properties of 1,3-Diazido-2-azido-propylacetate

DING Feng, WANG Wei, WANG Ying-lei, LIU Ya-jing, LIU Wei-xiao, JI Yue-ping

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** A new energetic plasticizer 1,3-diazido-2-azido-propyl acetate (PCPAA) was synthesized via azide substitution, hydrolysis, esterification etc reaction using ethylchloroacetate as primary substance. Its structure was identified by IR spectrometry, nuclear magnetic resonance spectrometry and elemental analysis. The esterification reaction conditions were optimized. The factors affecting the esterification reaction yield, including 1,3-diazido-propan-2-ol (DAG)/2-azido-acetic acid (AAE) molar ratio, catalyst, and reaction time were investigated. The thermal properties, friction sensitivity and impact sensitivity of PCPAA were measured by DSC and sensitivity tester. Results show that under the determined optimal reaction conditions of esterification reaction: molar ratio of DAG/AAE is 1.4, catalyst is  $H_2SO_4$ , reaction time is 9 h, the yield is 71.4% and the purity is 99.1%. For PCPAA,  $\rho = 1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , glass transition temperature as  $T_g(\text{DSC}) < -80 \text{ }^\circ\text{C}$ , decomposition peak temperature  $T_p(\text{DSC}) = 240.7 \text{ }^\circ\text{C}$ , friction sensitivity as 0%, impact sensitivity as 37.2 cm.

**Key words:** azido plasticizers; 1,3-diazido-2-azido-propyl acetate; synthesis

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.07.014