

文章编号:1006-9941(2019)12-1043-07

双叠氮直链醚增塑剂的合成与性能

丁峰,汪伟,赵宝东,汪营磊,高福磊,陈斌,刘卫孝

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 分别以一缩二乙二醇(DEG)和二缩三乙二醇(TEG)为原料,经硝化、叠氮化反应合成了新型含能增塑剂1,5-二叠氮基-3-氧杂戊烷(AZDEGDN)和1,8-二叠氮基-3,6-二氧杂辛烷(AZTEGDN),优化了叠氮化反应条件,并采用红外光谱、核磁共振及元素分析对其结构进行了表征。结果表明,合成AZDEGDN的最佳反应条件为:叠氮化钠和一缩二乙二醇二硝酸酯(DEGDN)的摩尔比为2.7:1,反应温度80℃,反应时间8h;在此条件下,AZDEGDN收率为96.4%,纯度为99.1%。合成AZTEGDN的最佳反应条件为:叠氮化钠和二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)的摩尔比为2.5:1,反应温度75℃,反应时间8h;在此条件下,AZTEGDN收率为96.0%,纯度为99.2%。AZDEGDN的主要性能:生成焓912.5 kJ·mol⁻¹,热分解温度249.3℃,摩擦感度0%,撞击感度64.6 cm;AZTEGDN的主要性能:生成焓898.1 kJ·mol⁻¹,热分解温度256.1℃,摩擦感度0%,撞击感度151.4 cm。两者玻璃化温度均小于-100℃。

关键词: 叠氮增塑剂;1,5-二叠氮基-3-氧杂戊烷(AZDEGDN);1,8-二叠氮基-3,6-二氧杂辛烷(AZTEGDN);合成;性能

中图分类号:TJ55;O62

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2018290

1 引言

随着现代军事武器的发展,对固体推进剂^[1-4]的能量和安全性能要求越来越高。高能叠氮固体推进剂研究大多选用叠氮类聚合物作为粘合剂,但此类粘合体系粘稠,与部分硝酸酯增塑剂存在一定相容性问题,不仅影响固体推进剂药浆工艺,且高氯酸铵(AP)、黑索今(RDX)等固体填料含量很难进一步提高,制约了固体推进剂能量水平、力学性能的进一步提高。叠氮增塑剂^[5-7]因具有较低玻璃化温度、低迁移性、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,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^[8-13]。近年来,国内外相关科研人员相继报道了双(1,3-二叠氮基-2-丙

基)缩甲醛(BDPF)、三叠氮三乙酸甘油酯(TAA)、1,5-二叠氮-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)等叠氮增塑剂^[11,14-17],且在不同配方体系中取得了良好的应用前景,但由于固体推进剂或发射药配方种类较多,对增塑剂的结构、种类和性能要求不同,因此,各国竞相开展高热稳定性、低玻璃化温度和低凝固点的叠氮增塑剂研究工作。

由于增塑剂中引入叠氮基可以提高体系的氮含量和能量水平以及改善火炸药配方的综合性能,而烷基醚链可以增强分子结构的柔顺性,基于此本研究自行设计了叠氮直链醚增塑剂1,5-二叠氮基-3-氧杂戊烷(AZDEGDN)和1,8-二叠氮基-3,6-二氧杂辛烷(AZTEGDN)的分子结构及合成方法,优化了反应条件,测定了AZDEGDN和AZTEGDN的热分解温度、感度、凝固点和玻璃化温度等性能,并计算了生成焓。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:一缩二乙二醇,二缩三乙二醇,分析纯,质量分数≥99.0%,Alfa Aesar;二甲基甲酰胺,浓硫酸,分析纯,质量分数分别≥99.0%和≥98.0%,成都市科龙化工

收稿日期:2018-10-14;修回日期:2019-03-01

网络出版日期:2019-05-23

基金项目:国家自然科学基金(21173163,21875185)

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

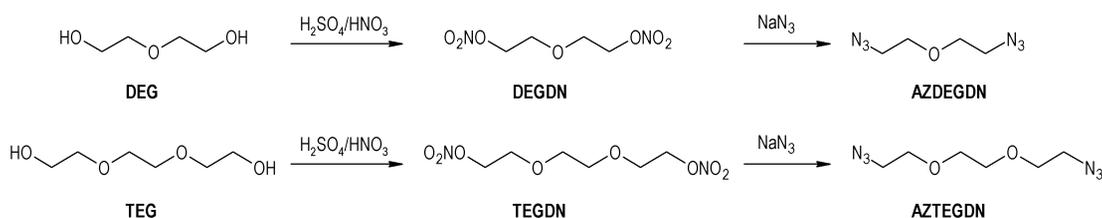
通信联系人:汪营磊(1983-),男,副研究员,从事含能功能材料合成及性能研究。e-mail:wangyl204@163.com

引用本文:丁峰,汪伟,赵宝东,等.双叠氮直链醚增塑剂的合成与性能[J].含能材料,2019,27(12):1043-1049.

DING Feng, WANG Wei, ZHAO Bao-dong, et al. Synthesis and Properties of Diazido Linear Ether Plasticizers[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(12):1043-1049.

试剂厂;叠氮化钠(NaN_3),浓硝酸,工业纯,质量分数 $\geq 97.0\%$,分别购自西安市庆华精细化工厂和西安化学试剂厂;二氯甲烷,分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$,广州市金华大化学试剂有限公司。

仪器:美国 Nicolet 公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪;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 EXEMETAR 公司 Vario-EL-3 型元素分析仪。



Scheme 1 Synthesis route of AZDEGDN and AZTEGDN

2.2.2 DEGDN 的合成

向装有搅拌器、温度计及冷凝管的 50.0 mL 四口烧瓶中,加入浓硫酸 9.5 mL,充分搅拌,冰水浴冷却,使温度保持在 15 °C 以下,慢慢滴加浓硝酸 28.6 mL,然后,滴加一缩二乙二醇 15.8 mL,控制温度 20~25 °C,滴加完毕,保温 5 min,将反应液倾入等体积的冰水中,搅拌,静置,分离出下层油状物,再分别用冷水、热水以及弱碱水和蒸馏水洗涤至中性,即得无色或淡黄色透明液体一缩二乙二醇二硝酸酯(DEGDN) 27.48 g,收率 84.0%,纯度 98.6%(HPLC)。FTIR(KBr, ν/cm^{-1}): 2974, 2895($-\text{CH}_2-$), 1632, 1280($-\text{NO}_2$), 139($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 3.75(m, 4H), 4.67(m, 4H)。

2.2.3 AZDEGDN 的合成

搅拌下,在温度 20~25 °C,将 3.2 g 一缩二乙二醇二硝酸酯加入到 13 mL 二甲基甲酰胺中。缓慢升温至 80~85 °C,在升温过程中分批加入 5.1 g 叠氮化钠(NaN_3)。恒温反应 8 h 后中止反应,冷至室温,反应液倒入水中,用二氯甲烷萃取三次,合并有机萃取层,用水洗涤二氯甲烷相三次,减压蒸除去二氯甲烷,得到 1,5-二叠氮基-3-氧杂戊烷 4.51 g,收率 96.4%,纯度 99.1%(HPLC)。FTIR(KBr, ν/cm^{-1}): 2929, 2870($-\text{CH}_2-$), 2108($-\text{N}_3$), 1129($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 3.69(m, 4H), 3.41(m, 4H); ^{13}C NMR(125 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 70.08, 50.77; Anal. calcd. for $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}$ (%): C 30.77, H 5.12; N 53.85; Found

2.2 合成部分

2.2.1 反应路线

以一缩二乙二醇(DEG)和二缩三乙二醇(TEG)为原料,经硝化,得到一缩二乙二醇二硝酸酯(DEGDN)和二缩三乙二醇二硝酸酯^[18](TEGDN),再以二甲基甲酰胺为溶剂,叠氮化钠为叠氮化试剂,经叠氮化反应合成了新型含能增塑剂 1,5-二叠氮基-3-氧杂戊烷(AZDEGDN)和 1,8-二叠氮基-3,6-二氧杂辛烷(AZTEGDN),反应路线如 Scheme 1 所示。

C 30.75, H 5.14, N 53.74。

2.2.4 TEGDN 的合成

向装有搅拌器、温度计及冷凝管的 50.0 mL 四口烧瓶中,加入浓硫酸 4.73 mL,充分搅拌,冰水浴冷却,使温度保持在 15 °C 以下,慢慢滴加浓硝酸 14.3 mL,然后,滴加二缩三乙二醇 11.0 mL,控制温度 20~25 °C,滴加完毕,保温 5 min,将反应液倾入等体积的冰水中,搅拌,静置,分离出下层油状物,再分别用冷水、热水以及弱碱水和蒸馏水洗涤至中性,即得淡黄色透明液体二缩三乙二醇二硝酸酯(TEGDN) 16.42 g,收率 83.3%,纯度 99.4%(HPLC)。FTIR(KBr, ν/cm^{-1}): 2896($-\text{CH}_2-$), 1628, 1279($-\text{NO}_2$), 1129, 1029($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 3.71(m, 4H), 4.65(m, 4H)。

2.2.5 AZTEGDN 的合成

搅拌下,在温度 20~25 °C,将 3.0 g 二缩三乙二醇二硝酸酯加入到 10 mL 二甲基甲酰胺中。缓慢升温至 73~77 °C,在升温过程中分批加入 3.3 g NaN_3 。恒温反应 8 h 后中止反应,冷至室温,反应液倒入水中,用二氯甲烷萃取三次,合并有机萃取层,用水洗涤二氯甲烷相三次,减压下蒸除二氯甲烷,得到 1,8-二叠氮基-3,6-二氧杂辛烷 3.84 g,收率 96%,纯度 99.2%(HPLC)。FTIR(KBr, ν/cm^{-1}): 2924, 2869($-\text{CH}_2-$), 2107($-\text{N}_3$), 1124($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 3.69(m, 8H), 3.39(m, 4H); ^{13}C NMR(125 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 70.76, 70.15, 50.72; Anal. calcd. for $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$ (%): C 36.00, H 6.00, N 45.65;

Found C 36.17, H 6.02, N 45.02。

2.3 性能测试

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1 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AZDEGDN和AZTEGDN特性落高,其中落锤2 kg,药量 $(30\pm 1)\text{ mg}$;按GJB772A-1997方法602.1测定AZDEGDN和AZTEGDN摩擦感度,表压2.45 MPa,摆角 66° ,药量 $(20\pm 1)\text{ mg}$ 。

3 结果与分析

3.1 结构表征

3.1.1 1,5-二叠氨基-3-氧杂戊烷(AZDEGDN)的结构表征

AZDEGDN的红外谱图如图1所示。由图1可知,2929,2870 cm^{-1} 处的吸收峰为主链上亚甲基($-\text{CH}_2-$)的特征吸收,2108 cm^{-1} 处的吸收峰为叠氨基($-\text{N}_3$)的特征吸收,链上醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的特征吸收峰在1129 cm^{-1} 。

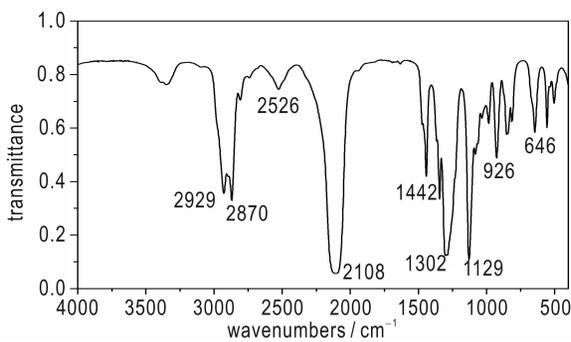


图1 AZDEGDN的红外图谱
Fig.1 Infrared spectra of AZDEGDN

AZDEGDN的 ^1H NMR图谱如图2a所示。由图2a可知,其化学位移(δ)归属为:3.69对应于氧相邻碳上的氢,3.41对应于叠氨基 α 碳上的氢。AZDEGDN的 ^{13}C NMR的图谱如图2b所示。由图2b可知,70.08对应于氧相邻的碳,50.77对应于叠氨基 α 碳。以上分析结果可以表明产物为1,5-二叠氨基-3-氧杂戊烷。

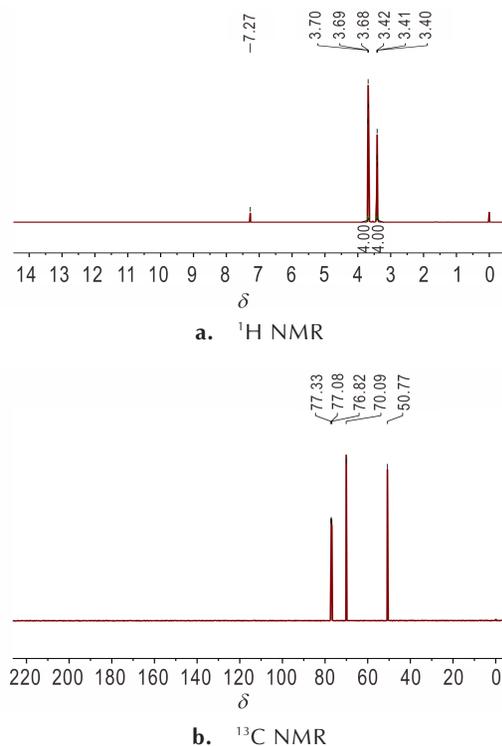


图2 AZDEGDN的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR图谱
Fig.2 ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of AZDEGDN

3.1.2 1,8-二叠氨基-3,6-二氧杂辛烷(AZTEGDN)的结构表征

AZTEGDN的红外谱图如图3所示。由图3可知,2924,2869 cm^{-1} 处的吸收峰为主链上亚甲基($-\text{CH}_2-$)的特征吸收,2107 cm^{-1} 处的吸收峰为叠氨基($-\text{N}_3$)的特征吸收,链上醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的特征吸收峰在1124 cm^{-1} 。

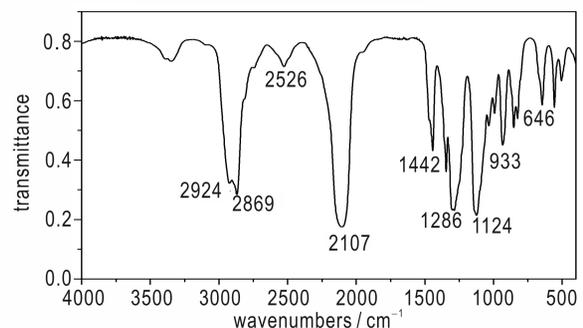


图3 AZTEGDN的红外图谱
Fig.3 Infrared spectra of AZTEGDN

AZTEGDN的 ^1H NMR图谱如图4a所示。由图4a可知,其化学位移(δ)归属为:3.69对应于叠氨基 β 碳上的氢,其中链段最中间两个碳上的氢由于对称显单峰,且与叠氨基 β 碳上氢的三重峰重合,由放大后

三重峰的1/2积分面积可证实其H的数量为4个,3.39对应于叠氨基 α 碳上的氢。AZTEGDN的 ^{13}C NMR的图谱如图4b所示。由图4b可知,70.76对应于两个叠氨基的 β 碳,70.15对应于链段中间两个碳,50.72对应于叠氨基的 α 碳。以上分析结果可以表明产物为1,8-二叠氨基-3,6-二氧杂辛烷。

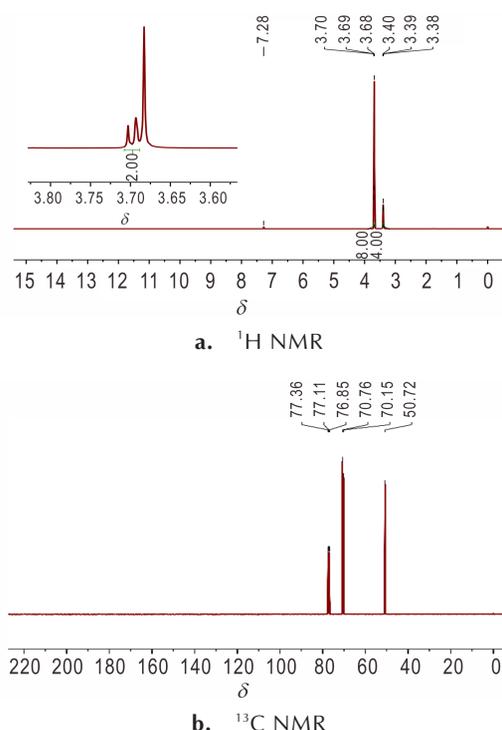


图4 AZTEGDN的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR图谱
Fig.4 ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of AZTEGDN

3.2 反应优化

3.2.1 反应物的摩尔比

在叠氮化反应中,反应物摩尔比是影响叠氮化收率和产物纯度的重要因素之一。在反应温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为8 h条件下,考察了 NaN_3 与DEGDN摩尔比对叠氮化反应收率和纯度的影响,结果见表1。在反应温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为8 h条件下,考察了 NaN_3 与TEGDN摩尔比对叠氮化反应收率和纯度的影响,结果见表2。

表1 NaN_3 与DEGDN摩尔比对AZDEGDN收率和纯度的影响

Table 1 The effect of molar ratio of NaN_3 and DEGDN on AZDEGDN's yield and purity

$n(\text{NaN}_3)/n(\text{DEGDN})$	2.3	2.5	2.7	3.0	3.3
yield/%	85.7	94.1	96.4	95.3	95.6
purity/%	97.9	98.8	99.1	99.0	98.8

表2 NaN_3 与TEGDN摩尔比对AZTEGDN收率和纯度的影响
Table 2 The effect of molar ratio of NaN_3 and TEGDN on AZTEGDN's yield and purity

$n(\text{NaN}_3)/n(\text{TEGDN})$	2.3	2.5	2.7	3.0	3.3
yield/%	94.5	96.0	95.4	95.7	95.6
purity/%	98.1	99.2	99.0	99.0	98.9

由于AZDEGDN和AZTEGDN属于同系物,所以反应条件对两个化合物合成过程的影响机制基本相同。从表1和表2可以看出,随着 NaN_3 与DEGDN、TEGDN摩尔比的增加,AZDEGDN、AZTEGDN的收率和纯度均呈现出升高后稍有下降或者基本保持不变的趋势,这是由于 NaN_3 加入量增加,提高了反应物浓度,使反应物间的碰撞频率及有效碰撞均增大,有利于反应向正方向进行,宏观表现为产品收率和纯度的提高。随着叠氮化钠含量继续增加,产物收率和纯度几乎不变。综合考虑 NaN_3 的毒性、成本等因素,本实验确定 NaN_3 和DEGDN的摩尔比为2.7:1, NaN_3 和TEGDN的摩尔比为2.5:1。

3.2.2 反应温度

反应温度对叠氮化反应安全性及产物的收率、纯度等有着较大影响。在反应物 NaN_3 与DEGDN摩尔比为2.7:1,反应时间为8 h条件下,考察了反应温度对叠氮化收率和AZDEGDN纯度的影响,结果见表3。在反应物 NaN_3 与TEGDN摩尔比为2.5:1,反应时间为8 h条件下,考察了反应温度对叠氮化收率和AZTEGDN纯度的影响,结果见表4。

表3 反应温度对AZDEGDN收率和纯度的影响

Table 3 The effect of temperature on AZDEGDN's yield and purity

temperature/ $^\circ\text{C}$	60	70	80	90	98
yield/%	85.7	93.1	96.4	91.3	89.6
purity/%	94.1	98.2	99.1	98.5	98.0

表4 反应温度对AZTEGDN收率和纯度的影响

Table 4 The effect of temperature on AZTEGDN's yield and purity

temperature/ $^\circ\text{C}$	65	70	75	80	85
yield/%	91.7	94.2	96.0	95.3	94.6
purity/%	96.1	98.1	99.2	98.6	98.2

反应温度是影响叠氮化反应进程的关键因素,由表3和表4可以看出,AZDEGDN和AZTEGDN合成的最佳反应温度分别为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 。在反应过程中

随着反应温度的升高,叠氮化反应收率和纯度会逐渐提高,但当温度过高时,收率和纯度有所下降,主要是因为原料 DEGDN 和 TEGDN 属于硝酸酯类化合物,在较高温度下不稳定,会部分分解,导致收率下降。

3.2.3 反应时间

在反应物 NaN_3 与 DEGDN 摩尔比为 2.7:1,反应温度为 80 °C 条件下,考查了不同反应时间对 AZDEGDN 收率和纯度的影响,结果见表 5。在反应物 NaN_3 与 TEGDN 摩尔比为 2.5:1,反应温度为 75 °C 条件下,考查了不同反应时间对 AZTEGDN 收率和纯度的影响,结果见表 6。

由表 5 和表 6 可知,延长反应时间,有利于叠氮化

表 5 反应时间对 AZDEGDN 收率和纯度的影响

Table 5 The effect of reaction time on AZDEGDN's yield and purity

reaction time/h	4	6	8	10	12
yield/%	78.8	91.7	96.4	92.2	91.0
purity/%	98.0	98.1	99.1	98.2	98.2

表 7 AZDEGDN 和 AZTEGDN 的性能

Table 7 The properties of AZDEGDN and AZTEGDN

material	AZDEGDN	AZTEGDN
molecular formula	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_6\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$
appearance	light yellow liquid	light yellow liquid
nitrogen content / %	53.85	45.65
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.135	1.132
$T_p / ^\circ\text{C}$ (DSC)	249.3	256.1
freezing point / °C	< -20	< -20
$T_g / ^\circ\text{C}$	< -100	< -100
impact sensitivity / cm	64.6	151.4
friction sensitivity / %	0	0
enthalpy of formation / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	912.5	898.1

Note: ρ is the density. T_p is the thermal decomposition temperature. T_g is the glass temperature.

由表 7 可以看出, AZDEGDN 和 AZTEGDN 两种叠氮醚类增塑剂具有氮含量高、热安定性好、生成焓适中、凝固点和玻璃化温度低且感度较低等优点,有望部分或全部代替 TEGDN 和 DEGDN 作为固体推进剂、发射药的优良增塑剂,提高配方安全性和能量水平,尤其是较低的玻璃化温度,可有效改善固体推进剂和发射药配方的低温力学性能。另外,由于结构中含有醚键且无支链,链段柔顺性较好,两端具有可与炔基反应的叠氮基官能团,有望作利用点击化学固化端炔基聚醚的固化剂。

表 6 反应时间对 AZTEGDN 收率和纯度的影响

Table 6 The effect of reaction time on AZTEGDN's yield and purity

reaction time/h	4	6	8	10	12
yield/%	73.8	92.7	96.0	93.2	92.0
purity/%	94.0	98.2	99.2	98.1	98.2

反应进行,当反应时间延长至 8h 时,收率和纯度达到最高,再延长反应时间,由于原料中的硝酸酯基和主链中含有醚键,在高温下长时间反应可能会易引起缓慢分解或降解,造成收率和纯度均有所降低。因此,最佳的反应时间为 8 h。

3.3 AZDEGDN 和 AZTEGDN 的性能

采用国家标准规定的含能材料相关性能的分析 and 测试方法对 AZDEGDN 和 AZTEGDN 的相关性能进行了表征,其中密度测试参照 GJB772A-97 401.1 标准,撞击感度测试参照 GJB772A-1997 601.2 标准,摩擦感度测试参照 GJB772A-1997 602.1 标准,生成焓采用 Gaussian 98 B3LYP 方法计算,具体结果见表 7。

4 结论

(1) 分别以一缩二乙二醇和二缩三乙二醇为原料,经硝化,得到一缩二乙二醇二硝酸酯和二缩三乙二醇二硝酸酯,再以二甲基甲酰胺为溶剂,叠氮化钠为叠氮化试剂,经叠氮化反应合成了新型含能增塑剂 1,5-二叠氮基-3-氧杂戊烷和 1,8-二叠氮基-3,6-二氧杂辛烷,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 AZDEGDN 和 AZTEGDN 合成工艺,

确定了最佳叠氮化反应条件。AZDEGDN合成: NaN_3 与DEGDN摩尔比为2.7:1,反应温度80℃,反应时间8h,收率为96.4%,纯度为99.1%;AZTEGDN合成: NaN_3 与TEGDN摩尔比2.5:1,反应温度75℃,反应时间8h,收率为96.0%,纯度为99.2%。

(3)测试了AZDEGDN和AZTEGDN部分性能,其热分解温度分别为249.3℃和256.1℃,摩擦感度均为0%,撞击感度分别为64.6cm和151.4cm,表明AZDEGDN和AZTEGDN均为热稳定性较好、感度较低的新型叠氮增塑剂,有望应用于固体推进剂或发射药中。

参考文献:

- [1] Badgular D M, Talawar M B, Zarko V E, et al. New directions in the area of modern energetic polymers: an overview [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2017, 53(4): 371-387.
- [2] Straessler N, Lee M. Synthesis and characterization of diglycero-tetra-nitrate (DGTN)—an energetic plasticizer for use in explosive and propellant formulations [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2017, 35(1): 1-8.
- [3] Lotmentsev Y M, Kondakova N N, Bakeshko A V, et al. 3-Alkyl-4-nitrofurazans - plasticizers for polymers [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53(6): 740-745.
- [4] Schulze M C, Chavez D E. Synthesis and characterization of energetic plasticizer AMDNNM [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(2): 129-137.
- [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] Kumari D, Yamajala K D B, Singh H, et al. Application of azidoesters as energetic plasticizers for LOVA propellant formulations [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(6): 805-809.
- [7] 丁峰, 汪伟, 汪营磊, 等. 1,3-二叠氮基-2-叠氮乙酸丙酯的合成与性能 [J]. *含能材料*, 2018, 26(7): 633-636.
DING Feng, WANG Wei, WANG Ying-lei, et al. Synthesis and properties of 1,3-diazido-2-azido-propylacetate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(7): 633-636.
- [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] Kumari D, Balakshe R, Banerjee S, et al. Energetic plasticizers for gun and rocket propellants [J]. *Review Journal of Chemistry*, 2012, 2(3): 240-262.
- [10] Hafner S, Hartdegen V A, Hofmayer M S, et al. Potential energetic plasticizers on the basis of 2,2-dinitropropane-1,3-diol and 2,2-bis(azidomethyl)propane-1,3-diol [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 806-813.
- [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] Ghosh K, Athar J, Pawar S, et al. Synthesis, characterization, and rheological evaluation of 1,3-diazido-2-ethyl-2-nitropropane as an energetic plasticizer [J]. *Journal of Energetic Materials*, 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.
- [14] 姬月萍, 汪伟, 丁峰, 等. 双(1,3-二叠氮基-2-丙基)缩甲醛的合成及表征 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(2): 86-88.
JI Yue-ping, WANG Wei, DING Feng, et al. Synthesis and characterization of bis(1,3-diazo-2-propyl) formal (BDPF) [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(2): 86-88.
- [15] 姬月萍, 兰英, 李普瑞, 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷的合成及表征 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(3): 44-46.
JI Yue-ping, LAN Ying, LI Pu-rui, et al. Synthesis and characterization of 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DIANP) [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(3): 44-46.
- [16] 高福磊, 姬月萍, 汪伟, 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷合成反应动力学 [J]. *火炸药学报*, 2011, 34(3): 12-15.
GAO Fu-lei, JI Yue-ping, WANG Wei, et al. Synthesis reaction kinetics of 1,5-diazido-3-nitrazapentane [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(3): 12-15.
- [17] 高福磊, 姬月萍, 刘卫孝, 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷合成方法改进 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2014, 12(6): 79-81.
GAO Fu-lei, JI Yue-ping, LIU Wei-xiao, et al. Improvement on synthesis methods of 1,5-diazido-3-nitrazapentane [J]. *Chemical propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(6): 79-81.
- [18] 韩骏奇, 孟子晖, 孟文君, 等. 微反应器中合成硝酸酯炸药 [J]. *含能材料*, 2010, 18(1): 34-36.
HAN Jun-qi, MENG Zi-hui, MENG Wen-jun, et al. Synthesis of nitrate ester explosives in micro reactor [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 34-36.

Synthesis and Properties of Diazido Linear Ether Plasticizers

DING Feng, WANG Wei, ZHAO Bao-dong, WANG Ying-lei, GAO Fu-lei, CHEN Bin, LIU Wei-xiao

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

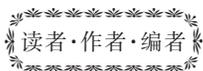
Abstract: With diethylene glycol (DEG) and triethylene glycol (TEG) as starting materials, novel energetic plasticizers 1,5-diazido-3-oxopentane (AZDEGDN) and 1,8-diazido-3,6-dioxooctane (AZTEGDN) were synthesized via nitration and azidation reaction. The conditions of azidation reaction were optimized. And the structures were characterized by infrared spectra, magnetic resonance spectra and element analysis. Results show that the optimal reaction conditions for the synthesis of AZDEGDN are the molar ratio of sodium azide and DEGDN of 2.7:1, the reaction temperature of 80 °C, and the reaction time of 8 h, under which the yield of AZDEGDN is 96.4% and the purity is 99.1%. The optimal reaction conditions for the synthesis of AZTEGDN are the molar ratio of sodium azide and TEGDN of 2.5:1, the reaction temperature of 75 °C, and the reaction time of 8 h, under which the yield of AZTEGDN is 96% and the purity is 99.2%. In addition, the enthalpy of formation, the decomposition temperature, the friction sensitivity and impact sensitivity of AZDEGDN are 912.5 kJ·mol⁻¹, 249.3 °C, 0% and 64.6 cm, respectively; while the main properties of AZTEGDN are 898.1 kJ·mol⁻¹, 256.1 °C, 0% and 151.4 cm, respectively. However, both of their glass transition temperatures are less than -100 °C.

Key words: azido plasticizer; 1,5-diazido-3-oxopentane (AZDEGDN); 1,8-diazido-3,6-dioxooctane (AZTEGDN); synthesis; property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018290



向审稿人致谢

2019年,在各级领导的关心和各位同行专家的帮助下,本刊得以顺利出版发行,为此,编辑部特向在2018年11月21日~2019年11月27日为本刊审阅稿件的各位审稿人致谢!(以汉语拼音为序)

教文 白红娟 白颖伟 毕福强 边亮 蔡水洲 曹端林 曹一林 车望军 陈军 陈朗 陈利平 陈鹏万
 陈清畴 陈荣 陈小伟 陈智刚 陈智群 程广斌 程贺 程扬帆 池旭辉 褚思义 崔庆忠 代晓淦 邓琼
 邱友莹 丁黎 丁玉奎 董海平 董奇 杜仕国 杜志华 段晓惠 段卓平 樊学忠 范春华 范桂娟 付秋菠
 甘云丹 高大元 高红旭 葛红光 巩飞艳 贡雪东 顾文彬 顾晓辉 郭效德 韩克华 韩勇 何春林 何璇
 胡炳成 胡春波 胡宏伟 胡洪波 胡双启 黄靖伦 黄明 黄石亮 黄文尧 黄西成 黄寅生 黄志萍 姬广富
 贾宪振 姜炜 蒋建伟 蒋新广 焦清介 焦纬洲 解立峰 金波 晋苗苗 居学海 李高春 李洪珍 李吉祯
 李金山 李敬明 李军 李亮亮 李明 李群 李生华 李伟兵 李晓杰 李笑江 李永祥 厉刚 刘波
 刘庚冉 刘建忠 刘健峰 刘睿 刘少武 刘所恩 刘涛 刘亚青 刘英哲 刘渝 刘玉存 刘志永 卢斌
 卢先明 卢永刚 鲁国林 陆明 罗观 罗景润 罗军 罗庆平 罗一鸣 罗运军 马海霞 孟子晖 倪培君
 聂福德 牛余雷 潘功配 潘清 潘仁明 潘勇 庞思平 庞维强 裴翠祥 裴明敬 裴重华 蒲翰涛 强洪夫
 乔相信 乔小晶 秦能 冉秀伦 任慧 任炜 沈飞 沈锦优 沈瑞琪 沈兆武 盛涤伦 史长根 宋锦泉
 宋浦 苏波 孙成辉 孙杰 孙占峰 索志荣 唐承志 唐维 田先清 田勇 涂小珍 万代红 王伯良
 王伯周 王成 王桂吉 王海洋 王浩 王建龙 王金相 王晶禹 王军 王康才 王亮 王明伟 王鹏程
 王庆法 王树山 王万军 王伟力 王晓 王晓峰 王焯军 王玄玉 王尹军 王友兵 王占江 王长利 王哲君
 王志刚 王志军 魏学涛 温茂萍 温玉全 文尚刚 文玉史 吴艳青 吴耀国 武海军 武双章 向翠丽 肖金武
 肖正刚 肖忠良 熊鹰 胥会祥 徐抗震 徐培渝 徐瑞娟 闫鸿浩 闫石 严彪 严楠 严启龙 炎正馨
 杨光成 杨俊清 杨明华 杨鹏 杨卫娟 杨毅 杨玉林 杨志剑 杨宗伟 姚维尚 姚熊亮 叶迎华 叶志文
 仪建华 易文斌 尹建平 尹平 郁红陶 郁卫飞 袁俊明 岳中文 曾贵玉 翟茂林 张朝阳 张皋 张国防
 张海军 张建国 张建军 张江波 张俊杰 张俊林 张丽华 张龙 张蒙正 张奇 张庆华 张树海 张同来
 张伟斌 张炜 张文全 张先锋 张亚军 张远波 张跃军 张遵真 赵凤起 赵国政 赵省向 郑保辉 郑申声
 智小琦 周集义 周伟良 周阳 周遵宁 朱朝阳 朱朋 朱顺官 朱锡 邹吉军

《含能材料》编辑部

二〇一八年十一月