

文章编号: 1006-9941(2007)01-0090-04

BDNPA/F 增塑剂的合成及其发展

王文浩, 周集义

(黎明化工研究院, 河南 洛阳 471001)

摘要: 介绍了 BDNPA/F 的合成方法及进展。美国早期开发出氧化硝化法和氯化硝化法两种制备 BDNPA/F 的方法, 其中氯化硝化法适于大规模生产时使用。随着环保意识的提高, 美国聚硫公司最近开发出了环境友好的 BDNPA/F 的合成工艺。针对 BDNPA/F 中 BDNPA 的热和化学稳定性比较差的问题, 人们已提出了几种改进方案, 其中一定组成的 BDNPF/DNBPF/BDNBF 增塑剂的能量与 BDNPA/F 相当, 但热和化学稳定性比 BDNPA/F 好, 具有良好的开发应用前景。

关键词: 有机化学; BDNPA/F; 硝酸酯增塑剂; 2,2-二硝基丙醇; 氯化硝化法; 氧化硝化法

中图分类号: O63; V512; TJ55

文献标识码: A

1 引言

双(2,2-二硝基丙醇)缩乙醛/双(2,2-二硝基丙醇)缩甲醛(BDNPA/BDNPF, 简称 BDNPA/F)是1946年由美国海军办公室牵头为无烟推进剂研制的硝酸酯增塑剂^[1]。该增塑剂从20世纪50年代后期开始生产。BDNPA/F最初用于北极星导弹系统中。最近, 美国坦克自动车辆和军械司令部(TACOM_ARDEC)炸药和技术组发现, BDNPA/F可用于开发低敏感炸药配方。在皮卡帝内军火库的24个炸药(PBX)配方中13个使用该增塑剂。其中最著名是PAX-2, 该配方是陆军的低敏感高威力炸药的替代物, 适于现在和未来高性能武器系统弹头应用。

BDNPA/F的制备方法主要有美国海军开发的BDNPA/F早期合成工艺^[2,3], 美国聚硫公司最近开发成功的环境友好的合成工艺^[4,5]。针对BDNPA/F中BDNPA热和化学稳定性比较差的问题, 美国、韩国的科学工作者^[6-8]已提出了几种改进方案。本文就这些内容进行了讨论。

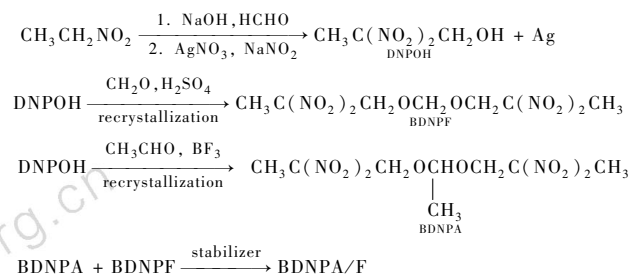
2 BDNPA/F 早期制备工艺

制备BDNPA/F的两种方法都是将硝基乙烷作为起始原料, 其主要差别是合成关键的中间体2,2-二硝基丙醇(简称DNPOH)的方法不同。

2.1 氧化硝化法

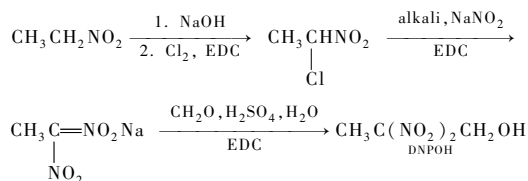
美国海军使用Kaplan和Shechter提出的氧化硝

化法^[2]制备关键的中间体2,2-二硝基丙醇(DNPOH)。该法采用硝基乙烷为起始原料, 在氢氧化钠催化剂作用下与甲醛进行羟甲基化反应、用硝酸银和亚硝酸钠硝化合成DNPOH。然后, DNPOH在催化剂三氟化硼作用下与乙醛反应生成BDNPA, 在催化剂硫酸作用下与甲醛反应生成BDNPF。分别对BDNPA和BDNPF进行重结晶, 然后掺混在一起加入稳定剂得到BDNPA/F产品。其主要化学反应式如下:



2.2 氯化硝化法^[2]

喷气公司以硝基乙烷为起始原料, 经氢氧化钠中和、于衬钛的反应器中在溶剂二氯乙烷(EDC)存在下氯化、在碱的作用下以硝基取代氯原子、在硫酸作用下与甲醛进行羟甲基化反应四步合成DNPOH。其化学反应式如下:



氯化硝化法由DNPOH制备BDNPA/F的方法与氧化硝化法相比, 除直接将BDNPA和BDNPF掺混在一起除去溶剂二氯乙烷得到BDNPA/F外, 其余相同。

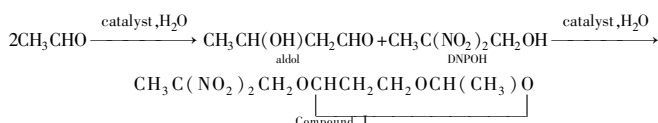
收稿日期: 2006-03-01; 修回日期: 2006-06-05

作者简介: 王文浩(1967-), 男, 高级工程师, 主要从事化学推进剂新材料开发工作。

氧化硝化法主要优点是无副反应、适于间歇操作,缺点是需要昂贵的硝酸银、低氯含量的氢氧化钠(为避免生成氯化银),需使用大量的硝酸使银再生为硝酸银。氯化硝化法适于连续操作。氧化硝化法的产率虽然比氯化硝化法高 15% (按硝基乙烷计分别为 80% 和 65%),但是氯化硝化法消耗的原料费用仅为氧化硝化法的一半左右。根据原材料费用、设备费用及人工费用等综合考虑,氧化硝化法适于间歇法制备少量到中等量的BDNPA/F,而大批量生产BDNPA/F时,氯化硝化法则更为经济。

2.3 BDNPA/F 的质量标准

研究发现,早期用氯化硝化法生产的 BDNPA/F 产品虽然符合当时的质量标准,但贮存后酸值升高,不能满足使用要求^[1]。使用带毛细管的气相色谱仪,对氯化硝化法生产的 BDNPA/F 进行分析,发现产品中存在许多杂质。采用 NMR、IR 和质谱分析技术对这些杂质进行分离和识别,发现其中含的化合物 I 是引起贮存时酸值升高的原因。化合物 I 是由二分子的乙醛在催化剂作用下生成 3-羟基丁醛 (Aldol), 然后与 DNPOH 反应生成。生成该化合物 I 的化学反应式为:



为提高产品的老化性能,必须降低产物中化合物 I 的量。采用的方法有:第一,将乙醛中的 3-羟基丁醛的量控制在低水平;第二,严格控制 BDNPA 生产工艺条件,使产品中几乎不含化合物 I。通过改进氯化硝化法的生产工艺条件,解决了影响产品贮存稳定性的问题,并制定了新的产品质量标准(见表 1)。

表 1 BDNPA/F 质量标准

Table 1 Quality specification of BDNPA/F

analysis	specifications
BDNPA content/%	45 ~ 55
BDNPF content/%	45 ~ 55
water content/%	Max. 0.05
refractive index/ n_d^{25}	1.462 ~ 1.464
stabilizer content, (DPA)/%	0.08 ~ 0.18
acid number/(mg KOH/g)	Max. 0.5
aged acid number/(mg KOH/g)	Max. 0.5

表 1 的 BDNPA/F 的质量标准和原来的 (WS 1141A) 相比,主要差别是增加了老化后酸值项目^[1]。老化在 105 °C 进行,时间为 7 天,要求老化后酸值最大不超过 0.5 mg KOH/g。

BDNPA/F 增塑剂已采用氯化硝化法生产了 30 年以上;自 1960 年以来,美国已交付了 1260 吨以上产

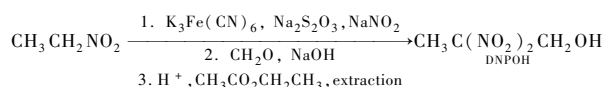
品。人们不断优化工艺过程,以降低产品成本和提高产品质量,但至今尚没有能取代氯化硝化法的方法。

3 环境友好的 BDNPA/F 制备工艺

由于氯化硝化法使用氯气和大量含氯的溶剂,生产过程中产生大量废水,对环境有一定污染。因此,随着环保意识的提高,美国聚硫公司开发了环境友好的 BDNPA/F 的生产工艺^[4,5]。该工艺以廉价过硫酸盐为氧化剂,在催化剂铁氰化钾作用下合成 DNPOH,用乙酸乙酯萃取 DNPOH;缩乙醛和缩甲醛的反应在无溶剂条件下进行,使用非氯惰性溶剂甲基叔丁基醚 (MTBE) 分离产品。

3.1 DNPOH 的制备

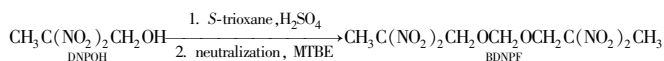
Grakauskas Vytautas 等^[9]开发了以铁氰化钾合成 DNPOH 的方法。硝基乙烷在催化剂铁氰化钾和氧化剂过硫酸钠作用下,与亚硝酸钠进行亚硝基取代反应,与甲醛进行羟甲基化反应,然后在酸性条件下用乙酸乙酯萃取出 DNPOH。其化学方程式如下:



研究发现由水相中萃取 DNPOH,较好的溶剂为乙酸乙酯和 MTBE。由有机溶剂浓缩得到的粗产品可直接用于下步反应中,不需要进一步提纯。DNPOH 合成过程中的关键参数是 pH 值和氧化步骤的停留时间。通过仔细控制 pH 值和停留时间, DNPOH 的产率可达 75%。该反应以廉价的过硫酸钠为氧化剂,铁氰化钾为催化剂。因此,用该方法合成 DNPOH 与氯化硝化法相比,环境友好且成本比较低。

3.2 BDNPF 的制备

Wardle^[5]等曾以己烷为溶剂进行下面的多相反应,结果表明产物既不溶于有机相也不溶于水相;制备的产品产率高,但产品不溶于己烷。这表明该反应可在无溶剂下进行。在这些试验的基础上聚硫公司 Wardle 等^[4,5]提出了环境友好的合成 BDNPF 的方法。制备 BDNPF 的反应式为:

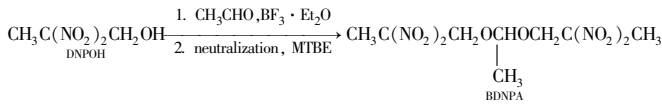


将固体的 DNPOH, S-三噁烷和硫酸在 0 °C 混合反应 1 h, 然后加入足够量的氢氧化钠水溶液中和硫酸并溶解未反应的 DNPOH, 之后用 MTBE 溶剂萃取 BDNPF。得到的有机相用氢氧化钠水溶液充分洗涤, 除去酸和未反应的 DNPOH。最后干燥有机相, 在减压下蒸去 MTBE, 得到 BDNPF。

在反应中,二缩甲醛是主要的副产物,应使反应在较低的温度下进行,控制适当的反应时间,加入碱除去未反应的 DNPOH,以得到纯度高的产品。

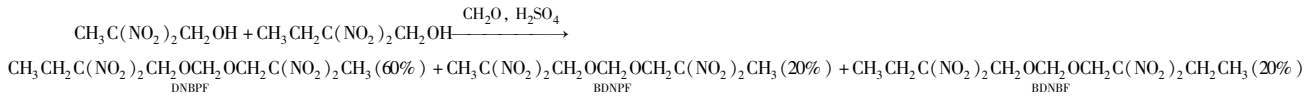
3.3 BDNPA 的制备

由缩甲醛的研究结果,可推测合成 BDNPA 的反应也可以不用溶剂。分别以三氟化硼乙醚和硫酸等为催化剂,对缩乙醛的反应进行了考察,结果表明用三氟化硼乙醚得到的产品产率和纯度最高。硫酸为催化剂时得到缩乙醛和缩甲醛的混和物,推测缩甲醛是由 DNPOH 分解释放的甲醛再与 DNPOH 反应生成的^[5]。使用三氟化硼乙醚催化剂时,该副反应被抑制。合成 BDNPA 的反应式为:



将固体 DNPOH 和乙醛配成溶液,搅拌下把三氟化硼乙醚缓缓加入。反应结束后,用水冷却反应溶液并用氢氧化钠溶液洗涤。然后,用 MTBE 萃取 BDNPA,减压下脱去 MTBE 得到产物 BDNPA,其质量收率按 DNPOH 计约为 60%。

以乙醛为原料与 DNPOH 反应中,通过控制反应条件使副产物 3-羟基丁醛的生成量最少。目前^[5],采



DNBPF 与 BDNPA 有大约相同的熔点(34 ~ 36 °C)和相同的密度,二者的分子式均为 C₈H₁₄N₄O₁₀。DNBPF 与 BDNPF 也形成(1 : 1 mol)二元低共熔点混合物,其熔点与 BDNPA/F 大约相同,但热稳定性、化学稳定性比 BDNPA/F 好。

BDNPF/DNBPF(1 : 1 mol)可以经一步制成。其制备方法为:在硫酸存在下,3 mol 2,2-二硝基丙醇和 1 mol 2,2-二硝基丁醇与 2 mol 甲醛反应,冷却使反应混合物保持在 -10 °C 到 25 °C,得到要求的混合物。

制备时最好使用 70% ~ 100% 的硫酸。制得的混合物中 BDNPF/DNBPF/BDNBF(摩尔比) = 1 : 1 : 0.05,产品中含少量的双(2,2-二硝基丁醇)缩甲醛(BDNBF)并不影响混合物的热和化学稳定性。

该增塑剂虽能一步合成,但其能量比 BDNPA/F 低。

4.2 BDNPF/BDNPDF 增塑剂

Cho^[7]等研究 Adolph 的 BDNPF/DNBPF 增塑剂^[6]制备方法时,发现反应的副产物 2,2-二硝基丙醇二缩甲醛(BDNPDF)可防止 BDNPF 结晶析出,提出了 BDNPF 和 BDNPDF 组成的二元含能增塑剂。二者组成

用这种环境友好路线的 BDNPA/F 生产装置已实现了自动化连续化操作,产品产率高,质量可满足技术标准要求。聚硫公司开发的这条合成 BDNPA/F 的路线与氯化硝化法相比,不使用氯气和含氯的溶剂且废水量大大减少,产品成本低,估计今后相当长一段时间内是生产 BDNPA/F 的主要方法。

4 BDNPA/F 的改进

BDNPA/F 的一个重要缺点为 BDNPA 化学和热稳定性较差。当二者在 150 °C 真空下分别加热 48 h, BDNPF 基本保持不变,而 BDNPA 至少分解 30%,形成了新的固体和液体产物,接着进一步分解。BDNPA 比 BDNPF 对酸性水解敏感。为解决 BDNPA/F 中 BDNPA 的热和化学稳定性比 BDNPF 差等问题,科技工作者进行了深入研究,提出了几种改进方案^[6-8]。

4.1 BDNPF 和 2,2-二硝基丁醇-2,2-二硝基丙醇缩甲醛增塑剂(DNBPF)

针对 BDNPA/F 的缺点,Adolph^[6]提出了摩尔比约为 1 : 1 的 BDNPF 和 DNBPF 组成的硝基增塑剂。DNBPF 由 2,2-二硝基丁醇和 2,2-二硝基丙醇与甲醛反应制得,为下列反应的主要产物:

低共熔点混合物,其热和化学稳定性可满足使用要求。BDNPF/BDNPDF(摩尔比)为 8% ~ 44% / 92% ~ 56%。其制法为:将 2,2-二硝基丙醇和三聚甲醛或 S-三噁烷溶解在二氯甲烷中,将溶液温度保持在 -30 ~ 20 °C,向溶液中缓缓加入浓硫酸溶液,由反应混合物中萃取出混合缩甲醛并进行纯化。

对合成的 BDNPF/BDNPDF 的结晶等性能进行了试验,结果表明产品在 -20 °C 放置 6 个月,未发现有结晶析出。在制备 BDNPF 时,勿需除去副产物 BDNPDF,即可得到 BDNPF/BDNPDF 增塑剂。因此,降低了增塑剂的成本。

4.3 BDNPF/DNBPF/BDNBF 增塑剂

Cho^[8]等认为 Adolph^[6]制备的 BDNPF/DNBPF 二组分混合缩甲醛产物中,含有 10% 的 BDNPDF 副产物,提出通过适当调节起始原料 2,2-二硝基丙醇和 2,2-二硝基丁醇的比例,可将产品中 BDNPF、DNBPF、BDNBF 三种缩甲醛的比例控制在一定范围内,使副产物 BDNPDF 含量低于 5%,甚至低于 1%。通过将 BDNPDF 含量降至最低,提高增塑剂的能量。

该增塑剂的制备方法为:将摩尔比为 3 : 1 ~ 6 : 1

的 2,2-二硝基丙醇和 2,2-二硝基丁醇溶解在二氯甲烷中,再将甲醛或 S-三噁烷溶解到其中,将硫酸溶液加到溶液中,加入硫酸过程中保持反应介质温度在 20 ℃ 以下,由反应混合物中分离出产物并进行提纯。制成的产物中 BDNPF/DNBPF/BDNBF(摩尔比)为 20% ~ 68%/28% ~ 50%/4% ~ 30%。

该增塑剂与 4.1 节中的组分是相同的,差别在于制备时通过改变两种醇的加料比,降低了产物中副产物 BDNPDF 的量并优化了产物中各组分的比例。其能量与 BDNPA/F 相当,而热稳定性比 BDNPA/F 好。Amir Weitz 等^[10]已对其合成工艺进行了优化。该增塑剂合成方法简单、-10 ~ 20 ℃ 不结晶、热稳定性好,有良好的开发应用前景。

5 结束语

BDNPA/F 含能增塑剂具有优异的性能,广泛用于含能配方中。美国海军开发了氯化硝化法和氧化硝化法两种合成方法;氯化硝化法适于大规模生产,其产品贮存过程中酸值升高是由于 3-羟基丁醛造成的。目前,国外已研究出环境友好 BDNPA/F 的制备方法,采用该工艺的生产装置已经投产。针对 BDNPA/F 中 BDNPA 热稳定性比较差的问题,已提出了 BDNPF/DNBPF/BDNPF/BDNPDF、BDNPF/DNBPF/BDNBF 几种解决方案。其中 BDNPF/DNBPF/BDNBF 增塑剂能量与 BDNPA/F 相当,但热和化学稳定性比 BDNPA/F 好。该增塑剂有良好的开发应用前景。

参考文献:

- [1] Renato Rindone, Donald A Geiss Jr, Hitoshi Miyoshi. BDNPA/BDNPF shows long-term aging stability [A]. In: *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium* [C], 2000. 254 - 274.
- [2] Kaplan R B, Shechter H. A new general reaction for preparing gem dinitro compounds: Oxidative nitration [J]. *J Am Chem Soc*, 1961, 83 (16): 3535 - 3536.
- [3] Hamel E E, Dehn J S, Love J A, et al. Synthesis of 2,2-dinitropropanol [J]. *Ind Eng Chem Prod Res Devel*, 1962, 1(2): 108 - 116.
- [4] Wardle R B, Hamilton R S, Johnstone H G, et al. An environmentally friendly pilot plant synthesis of the nitroplasticiser BDNPA/F [A]. 28th International Annual Conference of ICT [C], 1997. 107/1 - 8.
- [5] Wardle R B, Hamilton R S, Geslin M, et al. An environmentally favorable continuous process for the synthesis of BDNPA/F [A]. 30th International Annual Conference of ICT [C], 1999. 39/1 - 7.
- [6] Adolph H G. Bis(dinitropropyl) formal/dinitrobutyl dinitropropyl formal plasticizer [P]. USP 4997499, 1991.
- [7] Cho Jin Rai, Kim Jin Seuk, Lee Keun Deuk, et al. Energetic plasticizer comprising bis(2,2-dinitropropyl) formal and bis(2,2-dinitropropyl) diformal, and preparation method thereof [P]. USP 6592692, 2003.
- [8] Cho Jin Rai, Kim Jin Seuk, Lee Keun Deuk, et al. Energetic plasticizer comprising eutetic mixture of bis(2,2-dinitropropyl) formal, 2,2-dinitropropyl-2,2-dinitrobutyl formal and bis(2,2-dinitrobutyl) formal, and preparation method thereof [P]. USP 6620268, 2003.
- [9] Grakauskas Vytautas, Garver Lee C, Baum Kurt. Synthesis of geminal dinitro compounds [P]. USP 4910322, 1990.
- [10] Amir Weitz, Orly Dekel, Hagit Shulman. Optimizing the synthesis of mixed formals-an energetic plasticizer [A]. 33th International Annual Conference of ICT [C], 2002. 144/1 - 6.

Review on Synthesis of BDNPA/F Plasticizer and its Development

WANG Wen-hao, ZHOU Ji-yi

(Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471001, China)

Abstract: The synthetic methods and progress of bis(2,2-dinitropropyl) acetal/bis(2,2-dinitropropyl) formal (BDNPA/BDNPF, BDNPA/F) plasticizer were introduced. The oxidative-nitration route and the chlorination-nitration route were developed by USA. The chlorination-nitration route is suitable for large scale production. More environmental friendly synthetic technology for BDNPA/F was recently developed by Thiokol corporation. Thermal and chemical stabilities of BDNPA were worse than that of BDNPF, several improved compositions were proposed. Energy of DNBPF/BDNBF composite plasticizer is equal to that of the BDNPA/F mixture, but its chemical stability is better, therefore it has great potential application.

Key words: organic chemistry; BDNPA/F; nitroplasticizer; 2,2-dinitropropanol; chlorination nitration route; oxidative nitration route