

文章编号: 1006-9941(2007)04-0313-03

3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环及其均聚物的合成与性能

莫洪昌, 甘孝贤

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以三羟甲基丙烷和碳酸二乙酯为原料经环化、硝化两步反应合成了化合物 3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环 (NIMEO); 采用 1,4-丁二醇 (BDO) 为引发剂, 三氟化硼·乙醚 ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) 为催化剂, NIMEO 发生阳离子开环聚合得到一种端羟硝酸酯均聚醚 PNIMEO。讨论了催化剂/引发剂的摩尔比、反应温度对聚合反应的影响。性能研究表明: PNIMEO 的玻璃化转变温度为 $-25\text{ }^\circ\text{C}$, 分解温度为 $218\text{ }^\circ\text{C}$, 分解焓为 $+1212\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 爆炸概率为 0, 特性落高为 109.6 cm 。

关键词: 有机化学; 含能粘合剂; 3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环; 阳离子开环聚合; 均聚; 性能

中图分类号: TJ55; V512; O63

文献标识码: A

1 引言

硝酸酯聚醚型粘合剂具有与硝酸酯类的增塑剂相容性好、氧含量高、燃气较为洁净等特点; 由于其本身含有能量 (侧链上含有硝酸酯基), 可不用或少用感度较高的硝酸酯增塑剂, 提高了推进剂的使用安全性。是国外重点研究的一类含能粘合剂。其中聚硝酸酯缩水甘油醚 (PGN) 和聚 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环 (PNIMMO) 是受到广泛关注的两种粘合剂^[1-3]。研究表明, PGN 是目前所得到的能量最高的一种粘合剂, 但是它经异氰酸酯固化之后存在着老化降解的问题, 虽然也尝试着采用各种方法对其改性, 但总体效果不尽人意; 相对于 PGN 来讲, PNIMMO 虽然能量较低, 但交联体不存在化学降解问题, 综合性能好^[4]。国外已经将 PNIMMO 应用于高能低易损性 (LOVA) 的发射药配方中, 效果很好, 是一种很有应用前景的含能粘合剂^[5]。

3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环 (NIMEO) 是一种与 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧丁环 (NIMMO) 结构相类似的新化合物, 其经阳离子开环聚合可得到 3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环的均聚物 (PNIMEO)。本文对此化合物的合成、聚合反应及相关性能进行了扼要介绍。

2 实验部分

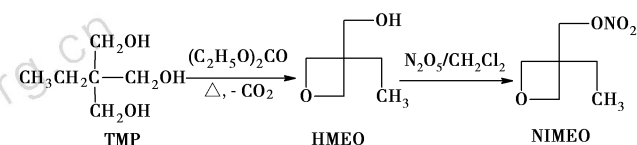
2.1 试剂及仪器

试剂: 1,1,1-三羟甲基丙烷 (TMP) 与碳酸二乙酯, 均为工业级; 三氟化硼·乙醚络合物 ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), 化

学纯, 使用前重新减压蒸馏; 1,4-丁二醇 (BDO), 化学纯, 使用前在氢化钙存在下减压蒸馏, 加分子筛干燥; 二氯甲烷, 分析纯, 加分子筛干燥; 五氧化二氮, 自制^[6]。

仪器: Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; AVANCE Av500 型核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; DSC-2910 型差热分析扫描仪 (升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 美国 TA 公司; TGA-2950 型热失重分析仪 (升温速率 $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 美国 TA 公司; K-7000 型蒸汽压力渗透仪 (VPO), 德国 Knauer 公司; ZDJ-4A 型自动电位滴定仪, 上海精密科学仪器有限公司; D/MAX-2400 型 X-衍射仪, 日本理学公司。

2.2 NIMEO 合成路线



2.3 3-羟甲基-3-乙基氧丁环 (HMEO) 的合成

在一个装有机机械搅拌、温度计、回流冷凝管的 500 mL 三口瓶中依次加入 134 g (1.0 mol) TMP、129.8 g (1.1 mol) 碳酸二乙酯、0.3 g KOH, 加热至 $115\text{ }^\circ\text{C}$ 回流, 当温度降至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 将回流装置改为蒸馏装置, 缓慢的升高反应温度, 使乙醇均匀蒸出来, 当釜温达到 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 二氧化碳气体开始释放, 水泵减压至 $395 \sim 3950\text{ Pa}$, 收集粗品, 精馏, 收集 $85 \sim 87\text{ }^\circ\text{C}/395 \sim 656\text{ Pa}$ 馏分, 得无色透明的液体产品 93.1 g, 收率为 80.3%。元素分析 (%): C₆H₁₂O₂, 计算值 C 62.04, H 10.41; 实测值 C 62.02, H 10.30。FI-IR (KBr, cm^{-1}): 3619 (O—H); 978 (环上的 C—O—C); 1051 (伯醇 C—O)。¹H NMR (CDCl₃), δ : 0.894 ~ 0.924 (t, 3H,

收稿日期: 2006-09-29; 修回日期: 2007-04-17

作者简介: 莫洪昌 (1981-), 男, 硕士研究生, 从事于军用粘合剂的合成研究。e-mail: hongchangmo@163.com

—CH₂CH₃); 1.717 ~ 1.762 (m, 2H, —CH₂CH₃); 4.414 ~ 4.474 (m, 4H, 环上的氢); 3.776 (s, 2H, —CH₂OH)。

2.4 3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环(NIMEO)的合成

在一个装有机械搅拌、温度计、回流冷凝管的500 mL三口瓶中,加入 46.3 g (0.429 mol) N₂O₅ 的 200 mL CH₂Cl₂ 溶液,降温至 -15 °C 以下,在强烈的搅拌下,滴加预先冷冻的 45.2 g (0.39 mol) HMEO,控制温度不超过 -10 °C,滴毕,加入到 2500 mL 的 3% 的 Na₂CO₃ 水溶液中和,水洗至中性,分出油相,无水硫酸镁干燥过夜,过滤,浓缩得到粗品,粗品精馏,收集 67 ~ 68 °C / 395 ~ 656 Pa 馏分,得到无色透明液体产品 44.1 g,收率为 70.2%。元素分析(%): C₆H₁₁NO₄, 计算值 C 44.71, H 6.89, N 8.69; 实测值 C 44.36, H 6.98, N 8.61。FI-IR (KBr, cm⁻¹): 1633, 1279, 870 (—ONO₂); 984 (环上的 C—O—C)。¹H NMR (CDCl₃), δ: 0.930 ~ 0.960 (t, 3H, —CH₂CH₃); 1.786 ~ 1.831 (m, 2H, —CH₂CH₃); 4.435 ~ 4.474 (m, 4H, 环上的氢); 4.654 (s, 2H, —CH₂ONO₂)。

2.5 3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环均聚醚(PNIMEO)合成

在配有机械搅拌、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250 mL 四口圆底烧瓶中依次加入 100 mL CH₂Cl₂、1.32 g (0.0147 mol) BDO 和 1.02 mL (8.066 mmol) BF₃ · Et₂O, 室温下搅拌 30 min 后,滴加 42.5 g (0.264 mol) 的 NIMEO,滴毕,室温下继续反应 48 h。用质量分数为 2% 的 Na₂CO₃ 水溶液 60 mL 终止反应,有机相水洗至中性,减压除去溶剂。得到淡黄色粘稠液体 40.3 g,放置数天后变成蜡状固体,测定其羟值及分子量。

3 结果与讨论

3.1 HMEO 的合成

三羟甲基丙烷与碳酸二乙酯在碱催化作用下首先进行酯交换反应生成中间体环状碳酸酯,然后内酯在高温下热解脱羧生成 HMEO。实验中发现热解温度对产品的收率有着重要的影响,当热解温度控制在 180 ~ 190 °C 时,收率最高。当温度超过 190 °C 时,收率反而下降。这主要是由于在高温、碱性条件下会造成一部分 HMEO 发生局部聚合形成带有下垂羟基,熔点较高的聚醚型聚合物,从而影响了产品的收率^[7]。

3.2 NIMEO 的合成

本实验采用了 N₂O₅ 作为硝化剂,反应介质选用惰性的氯代烃溶剂二氯甲烷。这是因为在这样的体系中,N₂O₅ 具有温和的硝化能力,硝化选择性高,特别有利于制备硝酸酯取代的氧杂环单体。此硝化反应速度

很快,放热明显,因此需在低温下缓慢地滴加单体来使反应平稳的进行。滴加完毕后,温度开始下降,表明反应已完成,立即进行中和终止反应。

3.3 NIMEO 的均聚反应

3.3.1 BF₃ · Et₂O/BDO 的摩尔比对聚合反应的影响

以阳离子开环聚合活性单体机理^[8]为理论指导,设计理论分子量为 2988,理论羟值为 37.55 mgKOH/g,控制反应温度在 10 ~ 15 °C 之间,采用缓慢滴加的方式加入单体,考察了 BF₃ · Et₂O/BDO 的摩尔比对聚合反应的影响,结果如表 1 所示。

由表 1 可见,随着 BF₃ · Et₂O/BDO 的摩尔比的降低,聚醚的实测分子量与羟值越来越接近于理论值,官能度越接近于 2。但是当 BF₃ · Et₂O/BDO 的摩尔比小于 0.55 时,分子量与羟值与理论值偏差很大,这可能是由于催化剂用量少,活性中心较少,引发效率降低,增长链易发生链转移或链终止。因此,BF₃ · Et₂O/BDO 的最佳摩尔比为 0.55。

表 1 催化剂/引发剂的摩尔比对聚合反应的影响

Table 1 Effect of BF₃ · Et₂O / BDO molar ratio on polymerization

$n(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}) / n(\text{BDO})$	number molecular weight	hydroxyl equivalent / (mgKOH/g)	functionality
1.00/1.00	2281	40.93	1.66
0.75/1.00	2382	40.44	1.72
0.55/1.00	2695	39.94	1.92
0.35/1.00	1708	58.96	1.79

3.3.2 反应温度对聚合反应的影响

保持 BF₃ · Et₂O/BDO 的摩尔比为 0.55 不变,在上述同样的条件下,讨论了反应温度对聚合反应的影响。结果见表 2,不难看出,随着聚合温度的下降,分子量与羟值越来越接近于理论值。但是当温度低于 10 °C 时,反应速度很慢,在相同的反应时间内,只形成痕迹量的聚合物。因此,选择在 10 ~ 15 °C 进行聚合反应。

表 2 反应温度对聚合反应的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on polymerization

reaction temperature / °C	number molecular weight	hydroxyl equivalent / (mgKOH/g)	functionality
30 ~ 35	2263	39.37	1.59
20 ~ 25	2518	39.03	1.75
10 ~ 15	2705	39.01	1.88
0 ~ 5		little polymer	

3.4 PNIMEO 的结构与性能

通过红外光谱对 PNIMEO 的结构进行了表征。3614 cm⁻¹、3447 cm⁻¹ 附近的吸收峰谱带为端羟基

(—OH)的伸缩振动,1630,1281,870 cm^{-1} 处的吸收峰为硝酸酯基(—ONO₂)的特征吸收;链上醚键(C—O—C)的特征吸收峰在1113 cm^{-1} 处。

从理论上讲,具有3,3-不对称结构的氧丁环单体,其均聚物在常温下的聚集态应是无定形的液体,然而PNIMEO在常温下是部分结晶的蜡状固体,见X-射线衍射图谱(图1),其熔点为50℃。

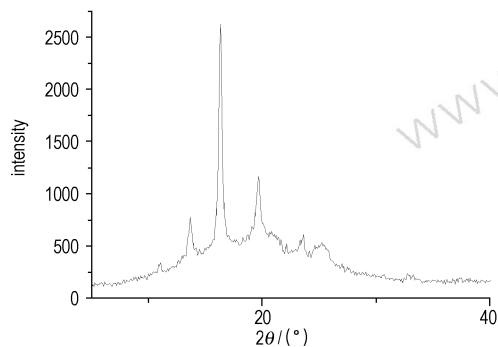


图1 PNIMEO的X-射线衍射曲线

Fig. 1 X-ray diffraction curve of PNIMEO

按GJB772A-97标准,采用了摩擦摆测定了PNIMEO的摩擦感度,其爆炸概率为0,采用了立式落锤仪测定了PNIMEO的撞击感度,其特性落高为109.6 cm,可见它是一种低敏感的含能粘合剂。

由差热分析扫描仪(DSC)测得PNIMEO玻璃化温度为-25℃,分解温度为218℃,分解焓为+1212 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。热失重曲线如图2所示,可以看出,PNIMEO的热分解过程存在两个阶段:分解峰温分别为218.62℃和294.68℃,第一阶段是其分解的主要阶段,质量损失率为58.92%;第二阶段几乎无热量放出,出现了“热中性”现象。当温度达到500℃,分解完毕,剩余残渣的质量为6.704%。

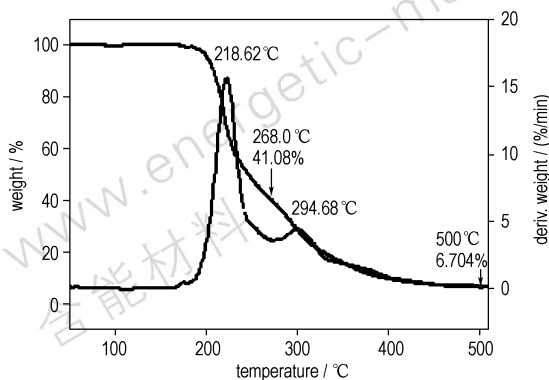


图2 TGA curve of PNIMEO

Fig. 2 PNIMEO的热失重曲线

4 结论

(1)以三羟甲基丙烷与碳酸二乙酯为原料,经过环化、硝化两步反应合成出了一种含能化合物3-硝酸酯甲基-3-乙基氧丁环(NIMEO)。两步反应的收率分别为80%与70%。

(2)以1,4-丁二醇为引发剂,三氟化硼·乙醚为催化剂,NIMEO开环聚合得到一种端羟硝酸酯均聚醚PNIMEO。最佳聚合参数为: $n(\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O})/n(\text{BDO}) = 0.55$,反应温度为10~15℃。

(3)PNIMEO在常温下是部分结晶的蜡状固体,熔点为50℃,是一种低敏感、热稳定性较好的含能粘合剂。

参考文献:

- [1] Jin Rai Cho, Jin Seuk Kim, Young Gu Cheun. An improved method of Poly(NIMMO) and PGN Prepolymers[A]. International Symposium on Energetic Materials Technology Proceedings[C], Phoenix Arizona, 1995, 62-67.
- [2] 张续柱, 经德齐. 聚NIMMO的合成及在火药中的应用[J]. 含能材料, 2002, 10(4): 189-191.
ZHANG Xu-zhu, JIN De-qi. PolyNIMMO and its application in propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2002, 10(4): 189-191.
- [3] 周劲松, 于海成, 冯渐超. 聚缩水甘油醚硝酸酯合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(6): 9-12.
ZHOU Jin-song, YU Hai-cheng, FENG Jian-chao. Research progress on synthesis of the polyglycidyl ether nitrate[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2003, 1(6): 9-12.
- [4] Leeming, W B H. An investigation into polyGLYN cure stability[A]. The proceedings of 27th ICT[C], 1996.
- [5] Chris Leach and David Debenham. Advanced in polyNIMMO Composite Gun Propellants[J]. Propellants, Explosive, Pyrotechnics, 1998, (23): 313-316.
- [6] 莫洪昌, 甘孝贤. 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2006, 29(6): 58-60.
MO Hong-chang, GAN Xiao-xian. Synthesis and Characterization of 3-Nitatomethyl-3-Methyloxetane [J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants, 2006, 29(6): 58-60.
- [7] 韩涛, 甘孝贤, 邢颖, 等. 3-叠氮甲基-3-乙基氧杂环丁烷及其均聚物的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(5): 72-75
HAN Tao, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Synthesis and properties of 3-azidomethyl-3-ethyloxetane and its homopolymer[J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants, 2006, 29(5): 72-75.
- [8] Wardle, Robert B, Hinshaw, et al. Cationic polymerization of cyclic ethers[P]. USP 4988797, 1991.

(下转 319 页)

- catalysis mechanism of PNTD in GAP propellant combustion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(1): 16-19.
- [15] 关大林, 李上文, 阴翠梅, 等. 某些 NTO 盐的热分解特性及在固体推进剂中催化特性的相关性研究[J]. *推进技术*, 1999, 20(3): 91-94.
- GUAN Da-lin, LI Shang-wen, YIN Cui-mei, et al. Relativity study on pyrolytic characteristics and catalytic activities of some NTO salts in solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1999, 20(3): 91-94.
- [16] LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, FAN Xi-ping, et al. Compatibility study of 1,3,3-trinitroazetidine with some energetic components and inert materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(3): 779-784.
- [17] 刘磊力, 李凤生, 谈玲华, 等. 纳米铜粉对高氯酸铵热分解的影响[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(10): 1526-1530.
- LIU Lei-li, LI Feng-sheng, TAN Ling-hua, et al. Effect of nanometer Cu powder on thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(10): 1526-1530.

Influence of Lead(II) and Copper(II) Salts of NTO on the Combustion Characteristics and Thermal Decomposition of AP-CMDB Propellant

FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, ZHANG La-ying, WANG Bo-zhou, LIU Xiao-gang
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The influence of bis(3-nitro-1,2,4-triazole-5-onato) lead(II) ($\text{Pb}(\text{NTO})_2$), tetraaquo-bis(3-nitro-1,2,4-triazole-5-onato) copper(II) ($\text{Cu}(\text{NTO})_2$) and tetraaquo-3-nitro-1,2,4-triazolato-5-onato copper(II) ($\text{Cu}(\text{NTO})$) on the combustion characteristics and the thermal behavior of AP-CMDB propellants were experimentally studied. The results show that the thermal decomposition of NC and NG for the AP-CMDB propellants are affected obviously by the lead and copper salts of NTO, and the pressure exponents of the AP-CMDB propellants decreases obviously with the increase in burning rates of the propellants in the pressure range of 1~7 MPa and the decrease in the pressure range of 10~20 MPa. It is also found that $\text{Cu}(\text{NTO})$ has great effect on the combustion characteristics of the AP-CMDB propellant because the decompositions of both NC/NG and AP of the propellant are obviously promoted by $\text{Cu}(\text{NTO})$.

Key words: physical chemistry; CMDB propellant; combustion characteristic; energetic catalyst, NTO

(上接 315 页)

Synthesis and Properties of 3-Nitratomethyl-3-ethyloxetane and its Homopolymer

MO Hong-chang, GAN Xiao-xian
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3-Nitratomethyl-3-ethyloxetane was synthesized by the process of cyclization, nitration from trimethylolpropane and diethyl carbonate, and the homopolymer of 3-nitratomethyl-3-ethyloxetane was synthesized with 1,4-butanediol as initiator and boron trifluoride etherate as a catalyst by cationic ring-opening polymerization. The effect of catalyst/initiator molar ratio and reaction temperature on polymerization was discussed. The study of properties indicates that PNIMEO has a glass transition temperature of $-25\text{ }^\circ\text{C}$, the temperature decomposition of $218\text{ }^\circ\text{C}$, the decomposition enthalpy of $+1212\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, the explosion probability of 0, the 50% point of 109.6 cm.

Key words: organic chemistry; energetic binders; 3-nitratomethyl-3-ethyloxetane; cationic ring-opening polymerization; homopolymerization; property