

文章编号: 1006-9941(2020)07-0650-07

含能增塑剂双(3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)丙基)丙二酸酯的合成与性能

赵宝东¹, 金国良², 刘亚静¹, 高福磊¹, 陈斌¹, 汪营磊¹, 葛忠学¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900)

摘要: 以3-溴-2,2-双(溴甲基)-1-丙醇为起始物,经叠氮化反应、酯化反应,设计合成了新型含能增塑剂双(3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)丙基)丙二酸酯(BAAMP),并利用核磁共振和红外光谱对其进行了表征。研究了叠氮化反应和酯化反应的工艺条件,确定叠氮化反应的较佳反应条件为: $n(\text{TBrOH}):n(\text{NaN}_3)=1:3.3$,反应温度为90~95℃,反应时间为12h;酯化反应的较佳反应条件为: $n(\text{TAOH}):n(\text{MalAc}):n(\text{TsOH})=2:1:0.13$,甲苯回流反应时间15h,BAAMP的收率和纯度分别可达到89.5%和98.5%。差示扫描量热法(DSC)测试表明BAAMP的玻璃化转变温度为-58.3℃、热分解温度为231.0℃,根据GJB772A-1997方法测得BAAMP的撞击感度为 $H_{50}=40.9\text{ cm}$ 、摩擦感度为28%,表明BAAMP具有良好的低温性能和热稳定性以及较低的机械感度。此外,黏度和玻璃化转变温度表征结果显示,BAAMP可显著降低聚叠氮缩水甘油醚(GAP)的黏度和玻璃化转变温度,并且随着BAAMP添加比例的增加,GAP黏度的改善效果越加明显,GAP的玻璃化转变温度降低幅度增大,如BAAMP/GAP(4/10)30℃下的黏度比GAP降低了52.65%,其玻璃化转变温度为-53.2℃,比GAP降低了4.1℃。因此,BAAMP对GAP展现出较好的增塑效果。

关键词: 含能增塑剂;双(3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)丙基)丙二酸酯;叠氮化反应;玻璃化转变温度;黏度

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019308

1 引言

含能增塑剂是火炸药配方的重要组分,其主要作用是改善火炸药配方的加工性能和低温力学性能。随着火炸药面向高能化和宽环境适应性的发展,叠氮增塑剂因具有生成焓高、密度高、氮含量高、黏度低、玻璃化温度低等特点,备受国内外研究人员的广泛关注,是含能增塑剂的重要发展方向和研究热点^[1-7]。

目前叠氮增塑剂1,5-二叠氮-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)^[8-9]虽然具有能量密度高、热稳定性好等优点,但其玻璃化转变温度仅为-38℃。而Hafner等^[10]报道的2,2-二(叠氮甲基)丙烷-1,3-二丁酸酯(ButBAMP)虽然玻璃化转变温度为-95℃,但其密度仅为 $1.09\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,

氮含量为25.75%,能量密度和氮含量均比较低。双(2,3-二叠氮丙氧基)乙二醇^[11]、次氨基三亚乙基三(2-叠氮乙酸乙酯)^[12]和三(1,3-二叠氮丙-2-基)-2,2',2''-次氨基三乙酸酯^[13]等叠氮增塑剂同样存在能量特性、氮含量水平及玻璃化转变温度不能协调的问题。本课题组对叠氮含能增塑剂的长期探索研究^[14-23]结果表明,2-甲基-2-硝基-1,3-二叠氮基丙烷、1,3-二叠氮基-2-叠氮乙酸丙酯、三叠氮新戊醇乙酸酯、3-叠氮-2,2-二(叠氮甲基)丙基-2-叠氮乙酸酯等叠氮含能增塑剂具有玻璃化转变温度低、氮含量高、热稳定性良好、感度低、生成热高等优点。

为进一步探索叠氮增塑剂结构、性能与黏合剂的匹配关系,结合当前含能增塑剂向高氮含量、低感、低黏度和低玻璃化转变温度的发展趋势^[1,7,11],本课题组以3-溴-2,2-双(溴甲基)-1-丙醇为底物,经叠氮化反应、酯化反应设计合成了叠氮酯类增塑剂双(3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)丙基)丙二酸酯(BAAMP),并对其合成反应条件进行了优化,对其结构进行了表征,还通过DSC和TG研究了其热分解特性和低温特性,最后考察了BAAMP的用量对GAP体系的黏度和玻璃

收稿日期: 2019-12-03; 修回日期: 2020-02-07

网络出版日期: 2020-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助(21875185和21173163)

作者简介: 赵宝东(1989-),男,助理研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: zhaobaodong2006@163.com

通信联系人: 汪营磊(1983-),男,副研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: wangyl204@163.com

引用本文: 赵宝东, 金国良, 刘亚静, 等. 含能增塑剂双(3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)丙基)丙二酸酯的合成与性能[J]. 含能材料, 2020, 28(7):650-656.

ZHAO Bao-dong, JIN Guo-liang, LIU Ya-jing, et al. Synthesis and Properties of Energetic Plasticizer Bis (3-azido-2,2-bis (azidomethyl) propyl) malonate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):650-656.

化转变温度的影响,为其进一步应用提供了理论支撑。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

3-溴-2,2-双(溴甲基)-1-丙醇、丙二酸,分析纯,质量分数>99.0%,山东西亚化学工业有限公司;叠氮化钠,分析纯,质量分数>98.5%,西安庆峰医药化工有限公司;二甲基亚砜、对甲苯磺酸,分析纯,质量分数>99.0%,成都市科龙化工试剂厂。

AV 500 型超导共振核磁仪,瑞士 Bruker 公司; NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;Vario-EL-3 型元素分析仪,德国 EXEMENTAR 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪,日本岛津公司;DSC 204 型差示扫描量热仪,德国 NETZSCH 公司;TG/DSC-2 型热重/差热同步分析仪,瑞士梅特勒托利多公司; DSC 200F3 型差示扫描量热仪,德国 NETZSCH 公司; CAP 2000+锥板粘度计,美国 BROOKFIELD 公司。

2.2 实验方法

2.2.1 密度测试

密度测试采用真密度分析仪,测试条件:测试温度为 25 °C,样品量为 50 μL 。

2.2.2 DSC 测试

DSC 测试采用 DSC 204 型差示扫描量热仪,测试条件为:氮气流速为 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,测试压力 2 MPa,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度区间为 50~400 $^{\circ}\text{C}$,试样量 0.8~1.0 mg,试样皿为铝坩埚。

2.2.3 TG 测试

TG 测试采用 TG/DSC-2 型热重/差热同步分析

仪,测试条件为:氩气流速为 70 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度区间为 50~400 $^{\circ}\text{C}$,试样量为 10.0~15.0 mg,试样皿为氧化铝坩埚。

2.2.4 感度测试

撞击感度根据 GJB772A-1997 方法 601.2 测定,其中落锤 2 kg,药量 (30 \pm 1) mg;摩擦感度根据 GJB772A-1997 方法 602.1 测定,其中表压为 2.45 MPa,摆角为 66 $^{\circ}$,药量为 (20 \pm 1) mg。

2.2.5 黏度测试

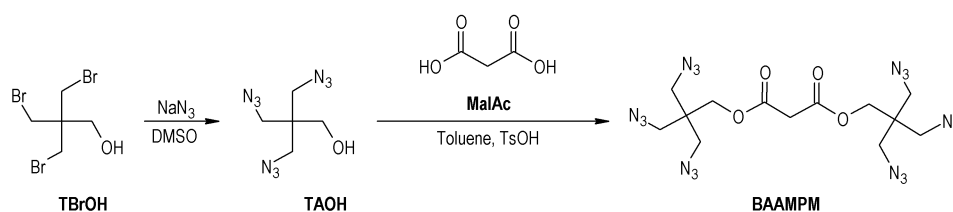
黏度测试使用 BROOKFIELD CAP 2000+ 锥板黏度计,测试前使用标准物质 CAP2L (25 $^{\circ}\text{C}$, 179.4 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) CAP4L (25 $^{\circ}\text{C}$, 699.9 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) 和 CAP6L (25 $^{\circ}\text{C}$, 3530.0 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) 校正,测试温度分别选择 30、40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 和 70 $^{\circ}\text{C}$,每个样品重复测试三次取平均值。

2.2.6 玻璃化转变温度测试

玻璃化转变温度测试采用 DSC 200F3 型差示扫描量热仪,测试条件为:动态氮气气氛,吹扫气流速为 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,保护气流速为 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度区间为 -130~25 $^{\circ}\text{C}$,试样量为 (5.0 \pm 0.5) mg,试样皿为铝坩埚。

2.3 合成路线

设计了以 3-溴-2,2-双(溴甲基)-1-丙醇(TBrOH) 原料,经叠氮化反应制得中间体 3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)-1-丙醇(TAOH),再在催化剂对甲苯磺酸(TsOH)作用下与丙二酸(MalAc)进行酯化反应,最终制得新型多叠氮含能增塑剂双(3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)丙基)丙二酸酯(BAAMPMP)的合成方案,具体合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of bis(3-azido-2,2-bis(azidomethyl)propyl) malonate (BAAMPMP)

2.4 实验过程

2.4.1 3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)-1-丙醇的合成

25 $^{\circ}\text{C}$ 下,将 3-溴-2,2-双(溴甲基)-1-丙醇(13.0 g, 40 mmol)和 70 mL 二甲基亚砜加入装有温度计、冷凝管、机械搅拌的 250 mL 烧瓶中,缓慢加热升温至 40 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,在机械搅拌下,将叠氮化钠(8.58 g, 132 mmol)于 20 min 内加入反应瓶中,再逐步升温至

90~95 $^{\circ}\text{C}$,在此温度下反应 12 h 后,关闭加热。待反应液降至室温后,反应液用二氯甲烷(30 mL \times 4)萃取,萃取液用蒸馏水(50 mL \times 3)洗涤后无水硫酸钠干燥,减压浓缩得到 7.8 g 棕黄色液体,收率为 92.4%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 $^{\circ}\text{C}$) δ : 3.55 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{—OH}$), 3.38 (s, 6H, CH_2), 1.60 (s, 1H, OH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 25 $^{\circ}\text{C}$) δ : 62.21 ($\text{CH}_2\text{—OH}$),

51.61(C_q), 44.73(CH₂); R(KBr, ν/cm^{-1}): 3446(OH), 2937, 2873(-CH₂), 2103(-N₃), 1451, 1294, 1046, 891, 553(C-N); Anal. calcd for C₅H₉N₃O: C 28.44, H 4.30, N 59.69; Found C 28.39, H 4.21, N 59.03。

2.4.2 双(3-叠氨基-2,2-双(叠氮甲基)丙基)丙二酸酯的合成

25 °C下,将100 mL甲苯加入装有温度计、冷凝管、机械搅拌的250 mL烧瓶中,然后在机械搅拌下,于25~30 °C温度下将3-叠氨基-2,2-双(叠氮甲基)-1-丙醇(21.10 g, 0.10 mol)、丙二酸(5.20 g, 0.05 mol)和对甲苯磺酸(1.12 g, 0.0065 mol)依次加入反应瓶中,逐步加热升温至甲苯回流,在此温度下反应15 h后关闭加热。待反应液降至室温后,反应液用蒸馏水洗涤至中性,然后将甲苯相减压浓缩得到21.9 g淡黄色液体,收率89.5%,HPLC纯度为98.5%。经柱层析(洗脱剂为乙酸乙酯:石油醚=1:15)进一步提纯可使其HPLC纯度达到99.3%。¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ : 4.09(s, 4 H, CH₂), 3.65(s, 2H, CH₂), 3.39(s, 12H, CH₂); ¹³C NMR(125 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ : 165.48(C=O), 64.00(CH₂), 51.23(CH₂), 43.55(C_q), 40.99(CH₂); IR(KBr, ν/cm^{-1}): 2938, 2873(-CH₂), 2105(-N₃), 1742(C=O), 1452, 1297, 1030, 895, 553(C-N); Anal. calcd for C₁₃H₁₈N₆O₄: C 31.84, H 3.70, N 51.41; Found C 31.67, H 3.85, N 52.23。

3 结果与讨论

3.1 合成条件优化

3.1.1 叠氮化反应工艺条件

3.1.1.1 物料比的影响

选取二甲基亚砜为反应溶剂,反应温度为90~95 °C,反应时间为12 h,在此条件下考察3-溴-2,2-双(溴甲基)-1-丙醇(TBrOH)和叠氮化钠(NaN₃)的物料比对叠氮化反应的影响,结果见表1。

由表1可知,随着TBrOH与NaN₃的物料比的增加,叠氮化产物3-叠氨基-2,2-双(叠氮甲基)-1-丙醇(TAOH)的收率和纯度均随之提高, $n(\text{TBrOH}):n(\text{NaN}_3)$ 为1:3.30时,收率达到92.4%,纯度达到98.3%,但继续增加叠氮化钠的添加比例,收率和纯度变化不明显。因此, $n(\text{TBrOH}):n(\text{NaN}_3)$ 的较佳物料比为1:3.30。

表1 物料比对叠氮化反应的影响

Table 1 Effect of the ratio of raw materials on the azidation reaction

$n(\text{TBrOH}):n(\text{NaN}_3)$	yield/%	purity/%
1:3.00	74.8	87.6
1:3.15	83.2	94.2
1:3.30	92.4	98.3
1:3.45	92.6	98.2
1:3.60	91.7	97.6

3.1.1.2 反应温度的影响

选取二甲基亚砜作为反应溶剂, $n(\text{TBrOH}):n(\text{NaN}_3)$ 为1:3.30,反应时间为12 h,考察了反应温度对叠氮化反应的影响,结果见表2。

由表2可知,在80~95 °C温度区间,随着反应温度的升高,叠氮化产物TAOH的收率和纯度均随之升高;当反应温度高于95 °C,反应温度的升高对叠氮化反应收率影响较小,但纯度明显下降,这可能是由于反应温度过高,随着反应时间延长,反应试剂及反应溶剂有可能发生缓慢分解,由此造成目标物的纯度下降。因此,本实验中叠氮化反应的较佳反应温度为90~95 °C。

表2 反应温度对叠氮化反应的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the azidation reaction

reaction temperature / °C	yield / %	purity / %
80-85	84.1	91.6
85-90	88.7	97.6
90-95	92.4	98.3
95-100	92.6	94.5
100-105	92.7	92.8

3.1.2 酯化反应工艺条件

选取甲苯作为反应溶剂,以108~110 °C作为反应温度,着重考察了催化剂对甲基苯磺酸的用量和反应时间对酯化反应的影响。

3.1.2.1 催化剂用量的影响

以3-叠氨基-2,2-双(叠氮甲基)-1-丙醇(TAOH)和丙二酸(MalAc)的物料比 $n(\text{TAOH}):n(\text{MalAc})=2:1$ 投料,反应温度为108~110 °C,反应时间为15 h,考察了催化剂对甲基苯磺酸(TsOH)的用量对酯化反应的影响,结果见表3。

由表3可知,随着 $n(\text{TsOH}):n(\text{MalAc})$ 的物料比由0.09:1增加至0.13:1,酯化产物BAAMP的收率和纯度均提高;但是,进一步增大对甲苯磺酸的用量,

BAAMPM的收率和纯度均有所下降,这可能是由于随着对甲苯磺酸用量的增加,体系酸性变强,多叠氮醇TAOH愈发不稳定,从而引发副反应。因此, $n(\text{TsOH}):n(\text{MalAc})$ 的较佳物料比为0.13:1。

表3 催化剂用量对酯化反应的影响

Table 3 The effect of the amount of catalyst on the esterification reaction

$n(\text{TsOH}):n(\text{MalAc})$	yield / %	purity / %
0.09:1	78.4	94.7
0.11:1	82.3	96.5
0.13:1	89.5	98.5
0.15:1	87.5	97.3
0.17:1	83.8	95.4

3.1.2.2 反应时间的影响

以 $n(\text{TAOH}):n(\text{MalAc}):n(\text{TsOH})=2:1:0.13$ 投料,反应温度为108~110℃,考察了反应时间对BAAMPM收率及纯度的影响,结果见表4。

由表4可知,随着反应时间由9 h延长至15 h,目标化合物的收率和纯度随之提高,反应时间为15 h时的BAAMPM的收率和纯度达到最大,分别为89.5%和98.5%;而继续将反应时间延长至18 h和24 h时,BAAMPM的收率和纯度变化较小。因此,酯化反应的较佳反应时间为15 h。

表4 反应时间对对酯化反应的影响

Table 4 The effect of reaction time on the esterification reaction

reaction time / h	yield / %	purity / %
9	71.3	93.7
12	85.5	95.3
15	89.5	98.5
18	90.6	98.3
24	90.7	98.6

3.2 BAAMPM的性能

3.2.1 BAAMPM热分解特性

首先,通过DSC获得了BAAMPM的DSC曲线,如图1所示。由图1可知,BAAMPM于175℃左右开始呈现放热行为,其热分解起始温度为225.7℃,此时可能经历酯基的断裂;而其热分解峰温为231.0℃,此时的热分解过程可能为叠氮基的分解,与文献值^[20]也较为吻合;温度继续升至260℃左右时,热分解完成,之后直至400℃未观察到新的放热行为。

其次,通过TG获得了BAAMPM的TG-DTG曲线,如图2所示。由图2可知,当加热温度至229.8℃

时,TG曲线开始呈现质量损失行为,表明BAAMPM由此温度开始发生热失重;DTG曲线峰值温度为232.8℃,表明此时的热失重过程最为激烈;温度继续升至240℃左右时,质量损失过程结束,全程热失重为100%。

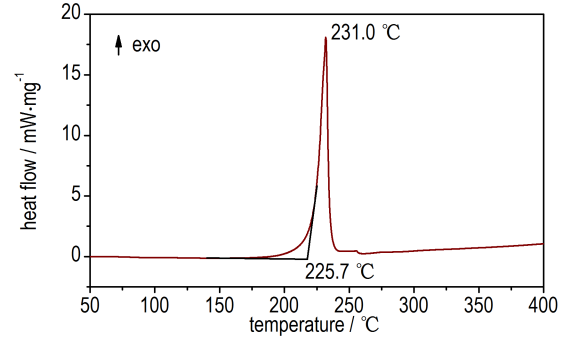


图1 BAAMPM的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of BAAMPM

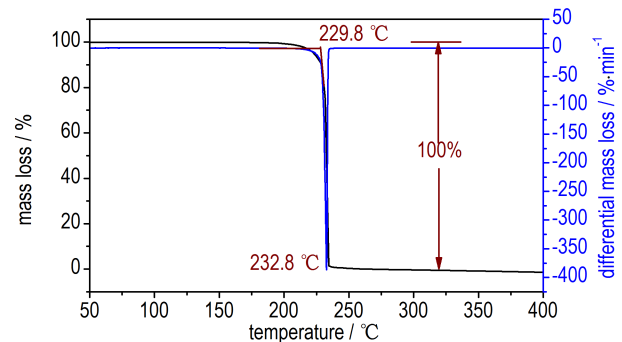


图2 BAAMPM的TG-DTG曲线

Fig.2 TG-DTG curves of BAAMPM

3.2.2 BAAMPM的玻璃化转变温度

BAAMPM的玻璃化转变温度DSC曲线如图3所示。由图3可知,利用“切线法”获得BAAMPM的玻璃化转变温度为-58.3℃,远低于文献^[14]中报道的GAP的玻璃化转变温度(-38℃),可见将BAAMPM加入GAP基火炸药配方中有望显著降低炸药配方的玻璃化转变温度,进而改善GAP基火炸药的低温力学性能。

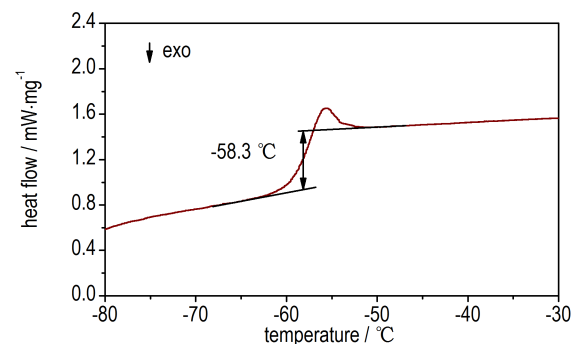


图3 BAAMPM的玻璃化转变温度DSC曲线

Fig.3 DSC curve of the glass transition temperature of BAAMPM

3.2.3 BAAMPM的综合性能

此外,测试了BAAMPM的密度、撞击感和摩擦感度,并通过 Gaussian 软件和密度泛函理论 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算了生成热。在表 5 中,汇总了 BAAMPM 与典型叠氮增塑剂 1,5-二叠氨基-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)^[9-10]的综合性能,并进行了比较。

由表 5 可知,BAAMPM 的氮含量、密度和热稳定性与 DIANP 几乎相当,而其生成热远高于 DIANP,其

结构中的柔性酯基使其具有较低的玻璃化转变温度,比 DIANP 的玻璃化转变温度低 20.3 °C,预期可以有效改善固体推进剂的低温力学性能。另一方面,BAAMPM 的撞击感度和摩擦感度均低于 DIANP。综上,BAAMPM 是一种高生成热、热稳定性良好、较为钝感、更利于改善叠氮聚醚黏合剂低温力学性能的新型叠氮酯类增塑剂,在宽温适用性不敏感叠氮基推进剂中有良好的应用前景。

表 5 BAMMPM 与叠氮增塑剂 1,5-二叠氨基-3-硝基-3-氮杂戊烷综合性能比较

Table 5 Comprehensive properties comparison of BAMMPM and azido plasticizer 1,5-diazido-3-nitrazapentane

compound	formula	mass / g·mol ⁻¹	nitrogen content / %	ρ / g·cm ⁻³	T_d / °C	T_g / °C	ΔH_f / kJ·mol ⁻¹	H_{50} / cm	friction sensitivity / %
BAAMPM	C ₁₃ H ₁₈ N ₁₈ O ₄	490.409	51.41	1.35	231.0	-58.3	1305.89	40.9	28
DIANP	C ₄ H ₈ N ₈ O ₂	200.162	55.98	1.33	241.9	-38.0	594.72	20.28	26

3.3 BAAMPM 的应用基础性能

3.3.1 BAAMPM 对 GAP 黏度的影响

将 BAAMPM 与 GAP 按照质量比分别配置了 BAAMPM/GAP (1/10)、BAAMPM/GAP (2/10)、BAAMPM/GAP (3/10) 和 BAAMPM/GAP (4/10) 等四种不同混合比例的样品,充分搅拌后得到均一透亮的浅红棕色液体,然后观察所配样品的状态随时间变化,观察发现所配样品于 15 日内一直保持均一透亮的状态,未出现分层现象。

然后,将四种不同混合比例的 BAAMPM/GAP 样品与单独的 GAP 在 CAP 2000+型锥板黏度计上测试了 30 °C 下的黏度,模拟常规储存条件下 BAAMPM 对 GAP 黏度的影响效果,结果见图 4。由图 4 可见,30 °C 下,GAP 的黏度为 4260 mPa·s,而 BAAMPM/GAP (1/10)、BAAMPM/GAP(2/10)、BAAMPM/GAP(3/10) 和 BAAMPM/GAP(4/10) 的黏度分别为 3350, 2730, 2325 mPa·s 和 2017 mPa·s,将 GAP 的黏度分别降低了 21.36%、35.92%、45.42% 和 52.65%,可见 BAAMPM 显著降低了 GAP 的黏度,而且随着 BAAMPM 添加量的增加,降黏效果越显著。

最后,利用 CAP 2000+型锥板黏度计上的程序升温装置分别测试了 40, 50, 60 °C 和 70 °C 条件下的黏度,模拟不同应用环境条件下 BAAMPM 对 GAP 的影响效果。然后,将不同温度条件下的黏度数据一同绘于图 5。由图 5 可知,随着温度升高,所有样品的粘度均有不同程度的降低,而与 GAP 相比,不同添加比例的 BAAMPM 均使 GAP 的粘度有所下降。其中,

BAAMPM/GAP(4/10)在 30、40、50、60 °C 和 70 °C 下使 GAP 的黏度分别降低了 52.65%、50.71%、49.14%、48.18% 和 46.89%,表现出良好的降粘效果。

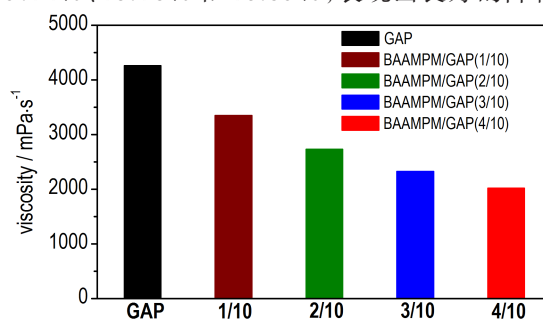


图 4 不同混合比例的 BAAMPM+GAP 及 GAP 在 30 °C 时的粘度柱状图

Fig.4 The histogram of viscosities of GAP and the mixtures of BAAMPM+GAP with different mixing ratios in 30 °C

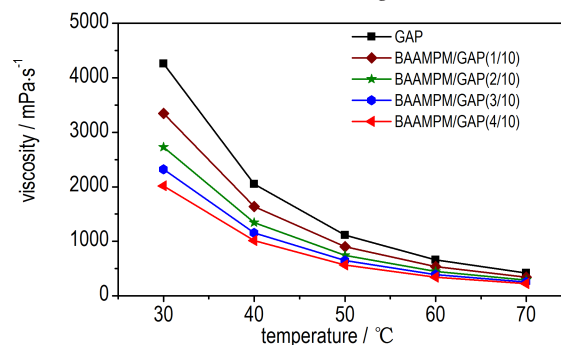


图 5 不同混合比例的 BAAMPM/GAP 样品的黏度-温度曲线

Fig.5 Viscosity-temperature curves of BAAMPM/GAP mixtures with different mixing ratios

3.3.2 BAAMPM 对 GAP 玻璃化转变温度的影响

通过 DSC 测试,获得 GAP 及四种不同混合比例的

BAAMP/ GAP样品的玻璃化转变温度DSC曲线,如图6所示。获得BAAMP/ GAP(1/10)、BAAMP/ GAP(2/10)、BAAMP/ GAP(3/10)和BAAMP/ GAP(4/10)的玻璃化转变温度分别为-51.7、-52.1、-52.5℃和-53.2℃,分别比GAP的玻璃化转变温度(-49.1℃)降低了2.6、3.0、3.4℃和4.1℃。因此,BAAMP对GAP具有一定的增塑效果,预期将对GAP体系的低温力学性能起到一定的提升作用。

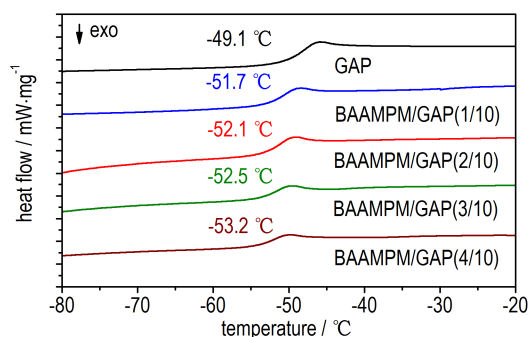


图6 不同混合比例的BAAMP/GAP的玻璃化转变温度DSC曲线

Fig.6 DSC curves of BAAMP/GAP mixtures with different mixing ratios

4 结论

(1)以3-溴-2,2-双(溴甲基)-1-丙醇为原料,经叠氮化反应、酯化反应合成了新型多叠氮含能增塑剂双(3-叠氮基-2,2-双(叠氮甲基)丙基)丙二酸酯(BAAMP),并通过核磁、红外、元素分析对其进行结构表征。

(2)对BAAMP的合成工艺进行了优化,其中叠氮化反应的较佳反应条件为: $n(\text{TBrOH}):n(\text{NaN}_3)=1:3.3$,反应温度为90~95℃,反应时间为12 h;酯化反应的较佳反应条件为: $n(\text{TAOH}):n(\text{MalAc}):n(\text{TsOH})=2:1:0.13$,反应温度为108~110℃,反应时间为15 h,BAAMP的收率和纯度分别为89.5%和98.5%。

(3)BAAMP的玻璃化转变温度为-58.3℃,热分解峰值温度为231.0℃,撞击感度为 $H_{50}=40.9\text{ cm}$,摩擦感度为28%,说明BAAMP具有良好的低温性能和热稳定性以及较为钝感的机械感度。

(4)BAAMP对GAP的黏度可以起到一定的改善作用,并且随着BAAMP添加比例增加,对GAP黏度的改善效果越加明显;BAAMP的添加可以较为明显地降低GAP体系的玻璃化转变温度,对GAP有较好的增塑效果,在GAP基火炸药配方中有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 赵宝东,高福磊,汪营磊,等.火药用叠氮含能增塑剂[J].化学进展,2019,31(2/3):475-490.
ZHAO Bao-dong, GAO Fu-lei, WANG Ying-lei, et al. Azido energetic plasticizers for gun and rocket propellants [J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(2/3): 475-490.
- [2] Zhang G, Li J, Sun S, et al. Azido-terminated hyperbranched multi-arm copolymer as energetic macromolecular plasticizer [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(3): 345-354.
- [3] Hafner S, Keicher T, Klapötke T M. Copolymers based on GAP and 1,2-epoxyhexane as promising prepolymers for energetic binder systems [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(2): 126-135.
- [4] Fareghi-Alamdari R, Jafari N, Shahidzadeh M, et al. Reactive plasticizers reactive plasticizers covalently linked to glycidyl azide polymer via catalyst-free Huisgen azide-alkyne cycloaddition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(9): 893-897.
- [5] Bodaghi A, Shahidzadeh M. Synthesis and characterization of new PGN based reactive oligomeric plasticizers for glycidyl azide polymer [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(4): 364-370.
- [6] 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.
- [7] 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,2005,28(4):47-51.
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, 28(4): 47-51.
- [8] 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.
- [9] 高福磊,姬月萍,刘卫孝,等.3-硝基-5-叠氮基-3-氮杂戊醇硝酸酯的合成及表征[J].含能材料,2015(3):302-303.
GAO Fu-lei, Ji Yue-ping, Liu Wei-xiao, et al. Synthesis and characterization of pentanol-3-nitrazo-5-azidonitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015(3): 302-303.
- [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] Baghersad M H, Habibi A, Heydari A. Synthesis, characterization, thermal and computational studies of novel tetra-azido compounds as energetic plasticizers [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1130: 447-454.
- [12] Kumar S, Kumar A, Yamajala K D B, et al. Design and evaluation of the thermal properties of di-, tri- and tetra-azido-esters [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(4): 844-860.
- [13] Kumari D, Anjitha S G, Pant C S, et al. Synthetic approach to novel azido esters and their utility as energetic plasticizers [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(75): 39924-39933.
- [14] Wang Y, Liu Y, Lu T, et al. Synthesis and properties of 3-azido-2,2-bis(azidomethyl)propyl 2-azidoacetate: A potential azido ester plasticizer [J]. *Chem Plus Chem*, 2019, 84(1): 107-111.

- [15] 陈斌, 刘亚静, 高福磊, 等. 3,5-二硝基-3,5-二氮杂庚烷合成与性能研究[J]. 含能材料, 2019, 27(12): 1036-1042.
CHEN Bin, LIU Ya-jing, GAO Fu-lei, et al. Synthesis and properties of 3,5-dinitro-3,5-diazaheptane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(12): 1036-1042.
- [16] 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.
- [17] 刘亚静, 汪营磊, 刘卫孝, 等. 三叠氮新戊醇乙酸酯的合成、表征与性能研究[J]. 火炸药学报, 2019, 42(1): 32-36.
LIU Ya-jing, WANG Ying-lei, LIU Wei-xiao, et al. Study on synthesis, characterization and properties of triazidopentaerythrite-acetate[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2019, 42(1): 32-36.
- [18] 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.
- [19] 丁峰, 刘亚静, 莫洪昌, 等. 1,3-双(叠氮乙酰氧基)-2-乙基-2-硝基丙烷的合成与性能[J]. 爆破器材, 2017, 46(1): 13-16.
DING Feng, LIU Ya-jing, MO Hong-chang, et al. Synthesis and properties of 1,3-di (azido-acetoxy)-2-ethyl-2-nitropropane [J]. *Explosive Materials*, 2017, 46(1): 13-16.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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, 19(4): 388-390.
JI Yue-ping, WANG Ying-lei, LIU Wei-xiao, et al. Synthesis and properties of 1,1,1-tris (azido ethyl) ethane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 388-390.
- [24] 汪营磊, 姬月萍, 李普瑞, 等. 2-甲基-2-硝基-1,3-二叠氮基丙烷的合成[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.
- [25] 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-diazido-2-propyl) formal (BDPF)[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(2): 86-88.

Synthesis and Properties of Energetic Plasticizer Bis (3-azido-2,2-bis (azidomethyl) propyl) malonate

ZHAO Bao-dong¹, JIN Guo-liang², LIU Ya-jing¹, GAO Fu-lei¹, CHEN Bin¹, WANG Ying-lei¹, GE Zhong-xue¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Research Institute of Gansu Yinguang Chemical Industry Group, Baiyin 730900, China)

Abstract: By using 3-bromo-2,2-bis(bromomethyl)propan-1-ol (TAOH) as starting material, a novel multi-azido energetic plasticizer bis (3-azido-2,2-bis (azidomethyl) propyl) malonate (BAAMPMP) was synthesized via consecutive azidonation reaction and esterification reaction. All structures were characterized by NMR and IR spectrum. The influencing factors of azidonation reaction and esterification reaction were studied, and the optimal reaction conditions were determined as follows: for azidonation reaction, $n(\text{TBrOH}) : n(\text{NaN}_3) = 1 : 3.3$, the reaction temperature is 90-95°C, and the reaction time is 12 h; for esterification reaction, $n(\text{TAOH}) : n(\text{MalAc}) : n(\text{TsOH}) = 2 : 1 : 0.13$, refluxing in toluene for 15 h, and the yield and purity of BAAMPMP are 89.5% and 98.5%, respectively. For BAAMPMP, the glass transition temperature (T_g) and thermal decomposition peak temperature were determined by differential scanning calorimetry (DSC) as -58.3 °C and 231.0 °C, respectively. According to the GJB772A-1997 method, the impact sensitivity of BAAMPMP was measured as $H_{50} = 40.9$ cm, the friction sensitivity was 28%, which indicate that BAAMPMP has good low temperature performance, good thermal stability as well as relatively low mechanical sensitivities. In addition, as the viscosity and glass transition temperature tests shown, BAAMPMP could notably reduce the viscosity and glass transition temperature of glycidyl azide polymer (GAP). With the increase of the proportion of BAAMPMP, the more obvious improvement for the viscosity of GAP, and the larger extent of lowering glass transition temperature of GAP are achieved. For example, the viscosity of BAAMPMP/GAP (4/10) at 30 °C is reduced by 52.65% compared with that of GAP, while its T_g is -53.2 °C, 4.1 °C lower than that of GAP. Therefore, BAAMPMP demonstrates good plasticizing effect on GAP.

Key words: energetic plasticizer; bis (3-azido-2,2-bis (azidomethyl) propyl) malonate; azidonation reaction; glass transition temperature; viscosity

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019308

(责编: 王艳秀)