

文章编号: 1006-9941(2008)04-0395-03

支化聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯的制备

王 平, 郁卫飞, 刘 春

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:为改善含能粘结剂及增塑剂的流变性与氧平衡,用聚环氧氯丙烷(PECH)、叠氮钠(NaN_3)、氢氧化钠(NaOH)、在乙二醇(EG)引发下,100 °C 反应获得了支化聚叠氮缩水甘油醚(B-GAP),浓硝酸-20 ~ 0 °C 反应,将 B-GAP 转化为支化聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯(B-GAPN)。研究了用反应条件控制 B-GAP 羟值及 B-GAP 与 B-GAPN 分子量。从 B-GAP 红外光谱的—OH 特征峰削弱和—ONO₂ 峰的出现,可判断合成产物为 B-GAPN。

关键词:有机化学;支化聚叠氮缩水甘油醚硝酸酯(B-GAPN);支化聚叠氮缩水甘油醚(B-GAP);羟值
中图分类号:TJ55; O631.5 **文献标识码:**A

1 引 言

聚叠氮缩水甘油醚(GAP)是一种性能优良的含能粘结剂,用于火箭推进剂、烟火剂和 PBX 炸药,可以改善其能量释放特性^[1-3]。然而线型 GAP(L-GAP)玻璃化温度(T_g)偏高(-30 ~ -45 °C),羟基官能度($f_n \leq 2$)低,与炸药混合终点的流变性不佳,不利于应用推广。Ahad^[4]采用氯醚胶(PECH)与叠氮钠反应,合成了支化型 GAP(B-GAP),其 f_n 值达 6 ~ 11, T_g 为 -50 ~ -65 °C,远低于相应分子量的 L-GAP,且成本低廉,成为 GAP 粘结剂合成的一个新方向。笔者进行跟踪研究^[5],得到了 f_n 达 2.7 ~ 9.0, T_g 低达 -45 ~ -60 °C 的 B-GAP。

由于支化 GAP 中—OH 增多,若用—ONO₂ 取代之,必将改善其氧平衡,提高能量。这种改性化合物与 GAP 及含有—ONO₂、—N—NO₂、—NO₂ 的炸药有相似的结构单元或含能基团,可形成相容性较好的体系,有利于改善高聚物粘结炸药(PBX)或推进剂的装药工艺和低温性能,可望用作含能粘结剂或增塑剂。此前国外已有线型 GAP 二硝酸酯的应用报道^[6]。本文则介绍支化 GAP 硝酸酯(B-GAPN)的制备与应用方向。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

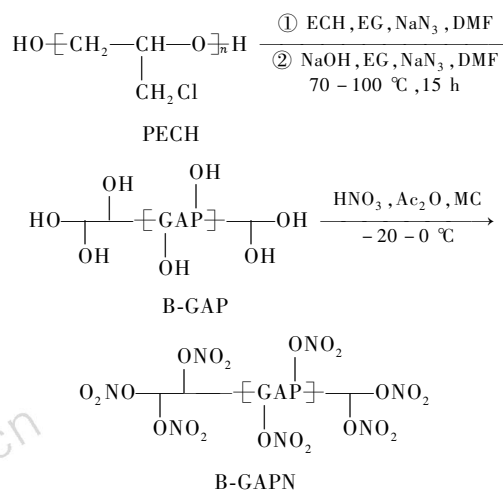
仪器: Nicolet 800 FTIR 红外光谱仪; Waters M244 型高效凝胶色谱仪(GPC);

试剂: 工业氯醚胶(PECH),叠氮钠(NaN_3),氢氧化钠(NaOH),乙二醇(EG),二甲基甲酰胺(DMF),浓

硝酸,醋酸酐(Ac_2O)均为 CA 级。

2.2 合成路线

支化 GAP 硝酸酯(B-GAPN)合成路线见 Scheme 1。



PECH: poly (epoxy chloropropane); ECH: epoxy chloropropane; DMF: dimethyl formamide; EG: glycol; MC: methylene chloride; NA: nitric acid; Ac_2O : acetic anhydride

Scheme 1

2.3 B-GAP 的合成

此前笔者在文献[5]中已报道了路线①合成 B-GAP,本实验将选择路线②的制备方法,并根据含能粘结剂与增塑剂对 B-GAP 分子量与羟值高低的不同要求,制定相应的实验方案,使产物满足合成 B-GAPN 的技术要求,通用方法如下。

把 50 g (0.54 mol) PECH 加入盛有 350 mL DMF 的烧瓶中,于 100 °C 搅拌溶解,加入 EG 引发剂 5 g, NaOH 1 ~ 4 g,降温至 70 ~ 80 °C,再缓慢加入干燥 NaN_3 40 ~ 65 g,升温至 100 °C 搅拌 15 h,至料液呈淡黄色。冷却滤出胶液,于 50 °C 减压蒸除大部分 DMF,加

收稿日期: 2008-02-14; 修回日期: 2008-04-17

基金项目:中国工程物理研究院基金(No. 960574)

作者简介:王平(1950-),男,高级工程师,从事含能材的合成与细化研究。

入 250 mL 二氯甲烷 (MC), 连续 4 次用 500 mL 混合溶剂 (10% 丙酮 + 90% 水) 洗涤分出下层有机相, 用无水硫酸镁干燥脱水, 滤除固体物后于 50 °C 真空浓缩除去 MC, 得到琥珀色粘稠状 B-GAP (见 Scheme 1 第一步)。

2.4 B-GAPN 的合成

用作含能粘结剂的 B-GAPN, 需要一定的粘结强度, 要求分子量大, 支化程度高, 且在分子中保留至少 2 个以上的一OH, 以利于化学交联, 因此宜选择大分子量、支链多的 B-GAP 作原料, 且浓硝酸用量应适当。作为含能增塑剂, 要求流动性好, 需要小分子量 B-GAPN, 宜选用小分子 B-GAP 作原料, 浓硝酸用量应使一OH 全部酯化。

分析 B-GAP 羟值 (—OH) 后, 根据应用需求, 按下式采取不同的配料比:

- OH/NA/Ac₂O = 1 : 5 ~ 10 : 3 (摩尔比)
- Ac₂O/MC = 1 : 6 (质量比)
- B-GAP/MC = 1 : 5 (质量比)

操作: 按配料比把浓 NA 缓慢滴加到搅拌下的 Ac₂O/MC 体系, 全部配料在冰柜中冷至预定温度。把 B-GAP/MC 加入装有温度计的三口反应瓶, 在冰盐浴或低温恒温槽控温下, 将 NA/Ac₂O/MC 从漏斗缓缓滴加到搅拌下的三口瓶中, 并保持反应料液在预定的控温范围。加料完毕, 撤去低温浴, 使物料升至室温, 继续反应 30 min, 再把反应料液转入分液漏斗, 用 3% 碳酸氢钠水溶液洗涤料液至中性, 分出下层物料, 用足量无水硫酸镁干燥过滤, 减压蒸除 MC, 得淡黄色 B-GAPN (见 Scheme 1 第二步)。

3 实验结果与讨论

3.1 红外光谱分析

用红外光谱分析 B-GAP、B-GAPN 的基本结构, 并与 L-GAP^[7] IR 谱图对比 (见图 1)。

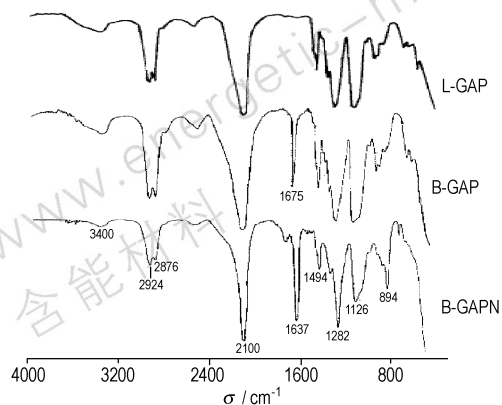


图 1 L-GAP、B-GAP、B-GAPN 的 IR 图

Fig. 1 IR spectra of L-GAP, B-GAP and B-GAPN

IR (KBr 压片, cm⁻¹), ν : 3400 (—OH), 2924, 2876 (—CH₂, —CH), 2100 及 1282 (—N₃), 1637 (—ONO₂), 1126 (C—O—C), 而 B-GAP 谱图在 1675 cm⁻¹ 处则显示了 L-GAP 在此处所没有的支化特征峰, 对比 B-GAP 与 B-GAPN 谱图, 3400 cm⁻¹ 处的一OH 强峰在酯化后变弱, 说明 B-GAP 中一OH 大部分已转化为一ONO₂。

3.2 B-GAP 分子量及羟值的控制

制备满足应用要求的 B-GAPN, 需预先合成出适合分子量 (\bar{M}_n) 与羟值 (—OH) 的 B-GAP。这就需要对其进行预控。为此考察了 NaOH 对这两个参数的影响。样品采用凝胶色谱测试, 化学法测试羟值, 结果见表 1。

表 1 NaOH 用量对 B-GAP 分子量及羟值的影响

Table 1 The effect of NaOH dosage on molecular weight and hydroxy number of B-GAP

No.	NaOH/PECH/EG (g/g/g)	\bar{M}_n	hydroxy number /(mg/g)
1	1/50/5	4932	1.664
2	2/50/5	3910	1.798
3	3/50/5	2918	1.946
4	4/50/5	2316	2.472

从表 1 结果看出, 在 PECH/EG 预定料比下, 随着加入 NaOH 量的增加, 所得 B-GAP 的减小 \bar{M}_n , 羟值增大。这是由于支化催化剂 NaOH 中的一OH 进攻 PECH 链上的 C—O—C 键, 并使之断键。当 NaOH 增加时, 分子链的断裂加剧, 从而产生更多的小分子, 使 B-GAP 端羟基增多。因此, 通常可以通过加入 NaOH 量来控制 B-GAP 分子量与羟值。如果需要制备更高分子量的 B-GAP, 可根据文献 [5-6] 的方法, 采取通入 N₂, 加入催化剂, 缩短热反应时间, 减轻 PECH 断链。

3.3 B-GAPN 分子量及酯化率的控制

用硝酸将 B-GAP 转化成一ONO₂, 其机理属酯化反应, B-GAP 分子中的一OH 被 H⁺—ONO₂ 中的一ONO₂ 取代生成 B-GAPN, 一OH 与 H⁺ 结合生成 H₂O 分子, 而后被 Ac₂O 吸收, 使反应得以进行。通常 B-GAP 中的一OH 被一ONO₂ 取代转化率 (酯化率), 主要取决于浓硝酸用量及反应是否彻底。而反应过程的分子稳定性, 主要受系统温度及活性物质影响, 当局部反应温度高或有残留 H₂O, 都会使 B-GAP 分子链中极性原子组成的 C—O—C 键断裂, 引起 B-GAPN 分子量降低。由于大分子 B-GAP 分子链中 C—O—C 键含量要多于小分子, 受温度与 H₂O 分子影响而断裂的几率比小分子高。同时大分子在系统中的运动速度低于小分子, 故积累在链节处的热扩散比小分子慢, 故在相同温度下, 大分子也比

小分子易断裂。总之,实验中滴加硝酸过快,局部升温高,搅拌速度低,冷却效果差,都会加剧 B-GAP 分子断裂。因此缓慢加酸,快速搅拌,严格控制冷却系统低温恒定,使反应更加温和。以确保 B-GAPN 分子量稳定。

实验针对不同 \bar{M}_n 的 B-GAP,设计了不同反应温度范围,从大分子→小分子,温度范围逐渐降低,以求得到分子量相对均匀的目标产物。B-GAP 与 B-GAPN \bar{M}_n 及二者间分布值(D)的测试结果见表 2。

表 2 B-GAP 与 B-GAPN 的分子量及分布值
Table 2 Molecular weight and distribution ratio of B-GAP and B-GAPN

No.	$\bar{M}_n(\text{B-GAP})$	$T/^\circ\text{C}$	$\bar{M}_n(\text{B-GAPN})$	D
1	6837	0~5	1723	3.97
2	4947	-2~5	1672	2.96
3	4900	-4~5	2011	2.44
4	2896	-8~-5	2136	1.35
5	2907	-12~-5	2201	1.32
6	876	-16~-5	684	1.28
7	782	-20~-5	674	1.16

Note: T is reaction temperature; D is $\bar{M}_n(\text{B-GAP})/\bar{M}_n(\text{B-GAPN})$.

从表 2 看出,B-GAP 在所有酯化反应温度下,均出现了程度不同的分子断链,使得到的 B-GAPN 分子量均小于相应的 B-GAP。酯化温度相对较高时,B-GAPN 分子量降低幅度大,分子量分布值大,酯化温度低时,B-GAPN 分子量降低轻微,相应分子量分布值小。因此通过酯化反应温度,可以在一定范围内调节分子断链程度,从而预控 B-GAPN 的分子量。这对于合成用作含能增塑剂的低分子量 B-GAPN(分子量 400~2000)是非常适用的;如果需要制备用作含能粘结剂的高分子量 B-GAPN,除选用更高分子量的 B-GAP 作原料,还应该保持恒定的 -20°C 低温反应,并控制好 B-GAPN 分子中的一 ONO_2 转化率。定量检测分子中 ONO_2 含量,可通过检测产物羟值推算。

4 结论

(1) 采用 PECH、 NaN_3 、 NaOH 、DMF、EG 为原料,热反应合成出 B-GAP,再将其在浓硝酸/ Ac_2O /MC 中低温反应转化为 B-GAPN。红外分析表明,合成产物均为目标化合物。

(2) 实验表明:改变 NaOH 用量可调控 B-GAP 分子量与羟值;通过 B-GAP 分子量与酯化反应温度,可调控 B-GAPN 分子量与分布值;利用 B-GAP 羟值及硝酸用量,可预控 B-GAPN 分子中 ONO_2 含量。

因此根据应用需求,可设计部分酯化的大分子 B-GAPN 作含能粘结剂,全酯化的小分子 B-GAPN 作含能增塑剂。

参考文献:

- [1] 李常青,王平,黄悦,等. 叠氮缩水甘油醚聚合物(GAP)的研究[J]. 兵工学报—火化工分册,1991(1): 6-9.
- [2] LI Chang-qing, WANG Ping, HUANG Yue, et al. Investigation of glycidyl azide polymer [C] // Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar Combined with the 2nd Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing, 1991: 451-459.
- [3] Vandenberg E J et al. Polyethers containing azidomethyl side chains: USP3645 917[P], 1972.
- [4] Ahad E. Branched hydroxy-terminated azide polymers [C] // 21st International Annual Conference of ICT, Germany, 1990.
- [5] 王平,夏中均,王晓川,等. 支化叠氮缩水甘油醚聚合物的合成[J]. 含能材料,1998,6(2): 54-58.
WANG Ping, XIA Zhong-jun, WANG Xiao-chuan, et al. Synthesis of branched glycidyl azide polymer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Caliao)*, 1998, 6(2): 54-58.
- [6] Volk F, Bathelt H. The Thermochemical Data Base [M]. 1995.
- [7] 王平,夏中均,尹莉莎,等. 高分子量线型叠氮缩水甘油醚聚合物的合成[J]. 含能材料,1998,6(3): 102-106.
WANG Ping, XIA Zhong-jun, YIN Li-sa, et al. Synthesis of high molecular weight glycidyl azide polymer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Caliao)*, 1998, 6(3): 102-106.

Preparation of Branched Glycidyl Azide Polymer Nitrate

WANG Ping, YU Wei-fei, LIU Chun

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Branched glycidyl azide polymer (B-GAP) was obtained at 100°C , using poly epoxy chloropropane, sodium azide, and sodium hydroxide as reactants and glycol as initiator. B-GAP was transformed to branched glycidyl azide polymer nitrate (B-GAPN) with concentrated nitric acid at $-20-0^\circ\text{C}$. Reaction parameters were used to control molecular weight and hydroxy number of B-GAP, and molecular weight of B-GAPN. The preparation product B-GAPN is testified by infrared spectrum analysis which indicates evident decrease of hydroxy group and emergence of nitrate peak.

Key words: organic chemistry; branched glycidyl azide polymer nitrate (B-GAPN); branched glycidyl azide polymer (B-GAP); hydroxy number