

文章编号: 1006-9941(2009)06-0681-04

三臂型叠氮含能增塑剂 GAPA 的合成与性能

徐若千, 姬月萍, 丁 峰, 汪 伟, 兰 英, 刘亚静

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:以三元醇为起始剂, 三氟化硼为催化剂, 环氧氯丙烷为单体进行聚合反应, 合成了分子量不同的两种高分子聚合物(PECH), 硝化叠氮化后首次合成了两种三臂型叠氮基封端的聚叠氮缩水甘油醚(GAPA), 并对其进行了结构表征及性能测试。结果表明, 合成的 GAPA 玻璃化温度 $-52.86\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热分解温度 $247.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, 是一种性能优良的齐聚物含能增塑剂。

关键词:有机化学; 齐聚物; 含能增塑剂; 聚叠氮缩水甘油醚(GAP)

中图分类号: TJ55; O633

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.010

1 引 言

当前各国都在探索各种新型含能黏合剂体系和固体推进剂配方, 其中最引人注目的是聚叠氮缩水甘油醚(GAP)及其推进剂^[1-3], 它是下一代高性能钝感推进剂的代表品种之一。但是此类叠氮黏合剂体系粘稠, 影响推进剂药浆工艺, 难以提高氧化剂固体含量, 制约了推进剂能量水平及力学性能的进一步提高。含能增塑剂是解决这一问题的有效途径之一, 而常用的小分子含能增塑剂(如 NG 等)易挥发、迁移, 安全性及稳定性较差, 且与叠氮黏合剂相容性差^[4]。而叠氮齐聚物增塑剂兼具叠氮黏合剂的优点, 且与 GAP 相容性良好, 能有效解决体系粘稠等问题^[5], 但 GAP 分子中存在端羟基, 能与异氰酸酯交联剂反应而进入交联网络, 失去增塑作用。

为克服这一不足, 加拿大国防部和美国 Rockwell 公司先后合成了以二元醇为起始剂叠氮基封端的聚叠氮缩水甘油醚(GAPA)^[6-7], 有效改善了 GAP 推进剂的工艺特性和力学性能。国内也进行了此方面的合成研究, 叠氮缩水甘油醚聚合物(ATGAP)^[8]等是此类含能增塑剂的候选物之一。

GAP 推进剂中常用的硝胺氧化剂(如 RDX)分子结构中存在 C—N 杂环, 为提高与此类分子的亲合性, 本研究以具有 C—N 杂环的 1,3,5-三羟乙基三嗪酮作为起始剂, 与环氧氯丙烷进行聚合反应。再经过硝化叠氮

化反应, 利用分子量可控技术首次合成了两种未见文献报道的三臂型 GAPA 叠氮增塑剂。其特殊的三臂型星状结构较以往的线状结构将具有更优良的耐迁移性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1,3,5-三羟乙基三嗪酮为工业品, 经甲醇重结晶精制使用。NaN₃、发烟硝酸为工业品, 直接使用。三氟化硼乙醚、二氯甲烷、环氧氯丙烷、浓硫酸、碳酸氢钠、无水硫酸镁、二甲基亚砷均为分析纯试剂。

美国 Nicolet 公司 NEXUS 870 型 FTIR 型红外光谱仪(KBr), 美国 TA 公司 Nexus 870 型热分析仪, 美国 TA 公司 910S 差示扫描量热仪, 英国 PL 公司 GPC-50 凝胶色谱仪(标准物质为聚苯乙烯)。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

合成路线设计见 Scheme 1。

2.2.2 合成实例

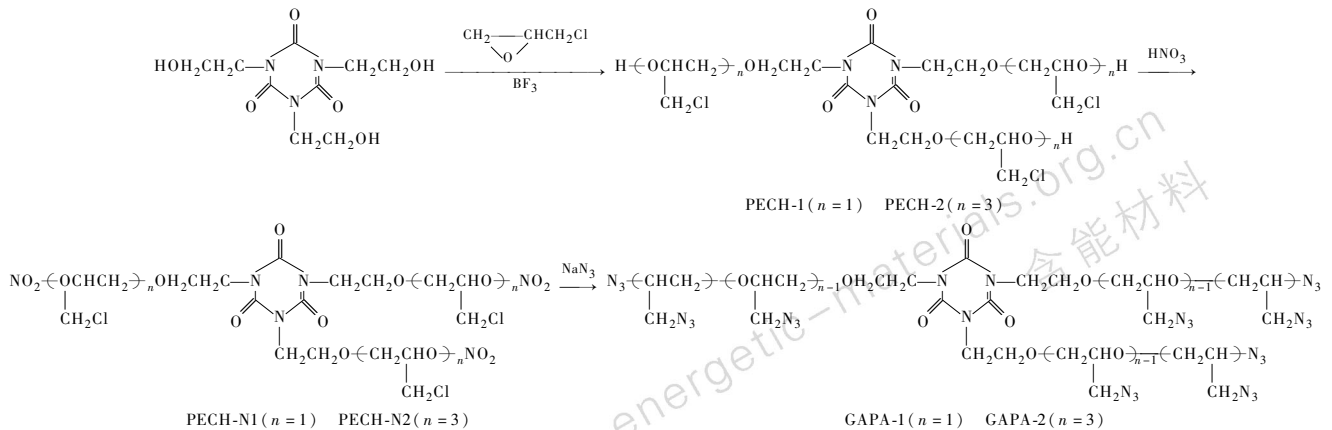
2.2.2.1 PECH 的合成

向装有温度计、搅拌器、冷凝器以及加液漏斗的 500 mL 四口瓶中, 加入一定量的 1,3,5-三羟乙基三嗪酮, 三氟化硼乙醚和溶剂二氯甲烷, 充分搅拌下缓慢滴加环氧氯丙烷, 控制温度不高于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 约 6 h 加完, 保温 2 h, 反应结束。再向反应瓶中加入适量二氯甲烷, 使反应产物完全溶解, 用水洗涤 4 次, 当洗液 pH 为 7 时, 分离出有机相, 并减压蒸馏得淡黄色粘性液体 PECH(羟基封端齐聚物)。IR(KBr), cm^{-1} : ν_{OH} : 3474 (s), ν_{CH_2} : 2877 (s), 2959 (s), $\nu_{\text{C-O-C}}$: 1125 (s)。GPC: PECH-1 633(538.5), PECH-2 926(1093)。

收稿日期: 2009-03-13; 修回日期: 2009-05-13

基金项目: 火炸药青年基金资助项目(No. 40406030201)

作者简介: 徐若千(1983-), 女, 硕士研究生, 主要从事有机合成研究。
e-mail: nutar@163.com



2.2.2.2 PECH-N 的合成

在装有温度计、搅拌器、冷凝器以及加液漏斗的 500 mL 四口瓶中,配制硝磺混酸的二氯甲烷溶液,保持温度为 5 ℃,向其中缓慢滴加 PECH 的二氯甲烷溶液,滴加完毕于 5 ℃ 保温 1 h 后,倒入适量的冰水中,分离出有机相,水洗一次,5% 碳酸氢钠水溶液洗一次,再水洗一次,加入无水硫酸镁干燥,减压蒸馏得黄色粘性液体产物 PECH-N(硝基封端齐聚物)。经红外图谱分析端羟基全部转化为硝基。IR(KBr) cm^{-1} : ν_{NO_2} : 1642(s), 1281(s), 845(s), ν_{CH_2} : 2878(s), 2958(s), $\nu_{\text{C-O-C}}$: 1131(s)。

2.2.2.3 GAPA 的合成

在装有温度计、搅拌器、冷凝器以及加液漏斗的 500 mL 四口瓶中,加入 PECH-N、二甲基亚砷和叠氮化钠,升温至 100 ℃,反应 8 h,反应结束后降温,倒入水中,加入二氯甲烷提取,分离出有机相,水洗五次,加入无水硫酸镁干燥,过滤得深红色液体,加入活性炭回流脱色,减压蒸馏得目标产物 GAPA。经红外图谱分析为目标产物。IR(KBr), cm^{-1} : ν_{N_3} : 2101(s), ν_{CH_2} : 2876(s), 2926(s), $\nu_{\text{C-O-C}}$: 1128(s)。GPC, GAPA-1: 767(633.3), GAPA-2: 1077(1270)。

2.2.3 GAPA 性能表征

GAPA 为黄色粘性液体,采用密度瓶法测试其在 20 ℃ 时的密度为 $1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 采用 GPC 法,测试 GAPA-1 的分子量为 767, GAPA-2 为 1077; 采用 DSC 方法,测试 GAPA-1 的玻璃化温度为 $-52.86 \text{ }^\circ\text{C}$, GAPA-2 为 $-48.09 \text{ }^\circ\text{C}$; 测试 GAPA-1 的热分解温度为 $243.3 \text{ }^\circ\text{C}$, GAPA-2 为 $247.9 \text{ }^\circ\text{C}$; 利用真空安定性法(GJB770B-2005 方法 501.2)分析了 GAPA 与常见含能材料的相容性。结果见表 1。表 1 数据表明, GAPA 与 Al 粉、RDX、HMX 的相容性良好,而与 NG 不相容(放气量 $< 0.6 \text{ mL}$ 为相容,否则不相容)。

表 1 GAPA 的相容性分析结果

Table 1 Analytical results of compatibility of GAPA

sample	mass ratio	$T/^\circ\text{C}$	t/h	vacuum stability/mL	result
GAPA-1/Al powder	0.5 g/0.5 g	90	40	-0.06	compatible
GAPA-1/RDX	0.5 g/0.5 g	90	40	0.08	compatible
GAPA-1/HMX	0.5 g/0.5 g	90	40	0.04	compatible
GAPA-1/NG	0.5 g/0.5 g	90	40	1.45	incompatible

3 结果与讨论

3.1 聚合物分子量调节

通常情况下,齐聚物含能增塑剂的分子量一般控制在 500 ~ 1000 范围内。因为分子量过小,聚合物性能倾向于小分子化合物;分子量过高,齐聚物会具有黏合性能,失去增塑作用。因此,笔者设计合成了分子量在 500 ~ 1000 范围内的两种 GAPA 叠氮增塑剂。根据预先设计的分子量,固定起始剂用量,以三氟化硼为催化剂,控制聚合单体用量,进行聚合反应。聚合实验中主要研究了起始剂、单体用量,聚合温度,聚合时间以及单体加入方式等因素对聚合的影响,确定出较佳的聚合条件,成功合成不同分子量的中间体 PECH,再经硝化、叠氮化得到了不同分子量的 GAPA,结果见表 2。

如表 2 所示,PECH 实测分子量与理论设计基本吻合,且 GAPA 分子量较 PECH 有了一定的提高。这是由于引入硝基封端后,硝基取代羟基,硝基分子量比羟基大,而叠氮基取代氯和硝基时,叠氮基分子量与氯和硝基大致相同,所以 GAPA 分子量高于 PECH。

3.2 GAPA 的热稳定性

采用 DSC 对 PECH、PECH-N 和 GAPA 的热分解性能进行了分析测试,结果见图 1 和图 2(以 GAPA-2 为例)。

表 2 齐聚物的 GPC 分析结果
Table 2 GPC results of polymers

No.	$n_{\text{initiator}} : n_{\text{monomer}}$	\bar{M}_n		molecular weight distribution	note
		theoretical	experimental		
PECH-1	1 : 3	539	633	1.0727	light yellow viscid liquid
PECH-2	1 : 9	1093	926	1.1426	light yellow viscid liquid
GAPA-1	1 : 3	633	767	1.1447	yellow viscid liquid
GAPA-2	1 : 9	1270	1077	1.2252	yellow viscid liquid

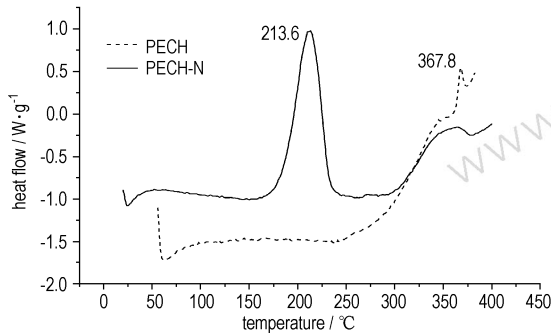


图 1 PECH、PECH-N 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of PECH and PECH-N

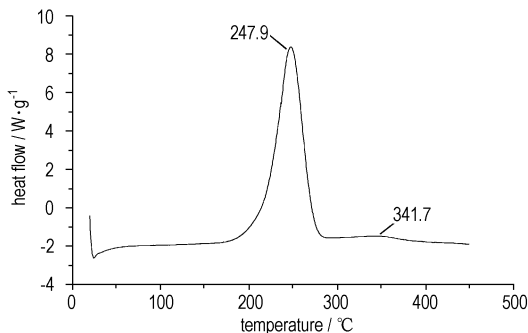


图 2 GAPA 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of GAPA

由 DSC 图谱数据可知, PECH 在 367.8 °C 有明显的放热峰; PECH-N 在 213.6 °C 有明显的放热峰; GAPA 在 247.9 °C 有明显的放热峰。PECH-N 的热分解温度较 PECH 明显提前, 说明硝基封端后, PECH-N 的热稳定性下降, 这是由于大分子中引入了相对不稳定的硝氧基, 使分子的热稳定性下降, 而叠氮化后, 分子中的氯和端硝氧基都被叠氮基所取代, 叠氮基较硝氧基较稳定, 所以 GAPA 的热分解温度比 PECH-N 有所提高。

3.3 GAPA 的热分解性能

图 3 为 GAPA 的 TG-DTG 曲线。由图 3 可知, GAPA 的热分解主要分为两个阶段: 在 200 ~ 250 °C 之间失重 42.97% 的放热分解; 在 280 ~ 550 °C 之间的吸热分解。分析认为第一阶段为叠氮基团的分解(氮的质量分数为 43.01%), 第二阶段为残存聚合物侧基及主链的分解。

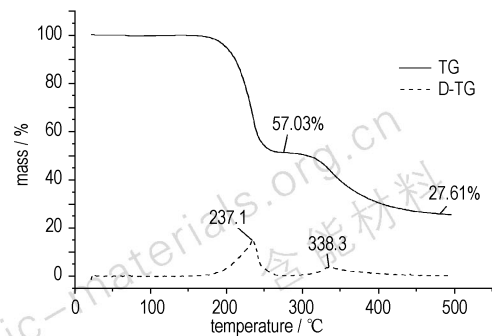


图 3 GAPA 的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of GAPA

4 结论

(1) 本研究通过控制起始剂与单体的摩尔比, 优化反应条件, 以 1,3,5-三羟乙基三嗪酮为起始剂, 经过硝化、叠氮化设计合成得到两种全新 GAPA 系列产物。

(2) GAPA 氮量 43.01%, 玻璃化温度 -52.86 °C, 热分解温度 247.9 °C, 是一种性能优良的齐聚物含能增塑剂, 在叠氮推进剂中会有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈沛, 赵风起. 国外对 GAP 复合推进剂性能的研究进展[J]. 飞行导弹, 1999, (10): 31-35.
- [2] 刘晶如, 罗运军, 杨寅. GAP 推进剂黏合剂固化体系力学性能的研究[J]. 精细化工, 2007, 24(11): 1128-1135.
LIU Jing-ru, LUO Yun-jun, YANG Yin. Study of mechanical properties of GAP propellant binder curing system [J]. *Fine Chemicals (Jingxi Huagong)*, 2007, 24(11): 1128-1135.
- [3] Takeo Saito, Masataka Shimoda, Tsuyoshi Tsuyuki, et al. CO₂ laser-induced pulsating regression behavior of GAP at sub-atmospheric pressures[J]. *Combust Flame*, 2001, 124, (124): 611-623.
- [4] 姬月萍, 李谱瑞, 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 (Huozhayao Xuebao)*, 2005, 28(4): 47-51.
- [5] Finck B, Graindorge H. New molecules for high energy materials[C] // 27th Int Ann Conf of ICT. Karlsruhe: ICT, 1996.
- [6] Wilson E R, Valley S, Frankel M B, et al. Azide-terminated azido compound: US, 4781861[P]. 1988.
- [7] Guy A. Synthesis of a diazido terminated energetic plasticizer: US, 5124463[P]. 1992.
- [8] 李娜, 甘孝贤, 邢颖, 等. ATGAP 的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2008, 31(1): 20-22.
LI Na, GAN Xiao-xian, XING Ying, et al. Synthesis and properties of azido terminated glycidyl azide polymer[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2008, 31(1): 20-22.

Synthesis and Properties of Tri-arms Glycidyl Azide Polymer Azide

XU Ruo-qian, JI Yue-ping, DING Feng, WANG Wei, LAN Ying, LIU Ya-jing

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

Abstract: Taking 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione as initiator, boron-trifluoride etherate as catalyst, and 2-chlorooxirane as monomer, two polymers (polyepichlorohydrin (PECH)) with different molecular weights were synthesized by the opening-ring polymerization of epichlorohydrin. And then two bran-new tri-arms glycidyl azide polymer azide (GAPA) were obtained by the reaction of nitration and azidonation. The structure of GAPA was characterized by IR and GPC. Results show that the glass transition temperature of GAPA is $-52.86\text{ }^{\circ}\text{C}$, and its thermal decomposition temperature is $247.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. The superior properties of GAPA show that it can be used as an energetic plasticizer.

Key words: organic chemistry; polymer; energetic plasticizer; glycidyl azide polymer (GAP)

读者·作者·编者

《含能材料》2008年第6期被EI收录论文

题名	第一作者	出版年卷期页
由原子化反应法求算高能化合物的生成热	邱丽美	(2008)16-06-0647-05
多硝基芳烃的电火花感度和热安定性关系(英)	Svatopluk Zeman	(2008)16-06-0652-07
TATB基PBX介观结构的耗散粒子动力学模拟	张艳丽	(2008)16-06-0659-04
Mn(CHZ) ₂ (N ₃) ₂ 配合物的合成、晶体结构与热分解研究(英)	刘振华	(2008)16-06-0663-06
四乙酰基六氮杂异伍兹烷的胺醛缩合反应	孙成辉	(2008)16-06-0669-03
2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成与性能	成健	(2008)16-06-0672-04
1-氨基-1,2,3-三唑的合成	施宏刚	(2008)16-06-0676-03
含氟介质中乌洛托品硝解制RDX研究	易文斌	(2008)16-06-0679-03
端羟基聚环氧氯丙烷与叠氮聚醚的后处理研究	卢先明	(2008)16-06-0682-04
LLM-105重结晶与性能研究	李海波	(2008)16-06-0686-03
ATP-28在浇注固化炸药中的应用探索	高立龙	(2008)16-06-0689-04
PBX药柱温升过程中的性能变化研究	兰琼	(2008)16-06-0693-05
制备工艺对HMX机械感度和热分解特性的影响	宋小兰	(2008)16-06-0698-05
PBX部件机械加工过程中的夹持变形预测	唐维	(2008)16-06-0703-05
RDX混合炸药的摩擦静电起电性能测定与分析	陆明	(2008)16-06-0708-04
聚氨酯黏合剂包覆球形ADN的性能研究	胥会祥	(2008)16-06-0712-04
RDX-CMDB推进剂的催化热分解Ⅱ.分解气体产物和催化作用机理	谢明召	(2008)16-06-0716-05
铝粉含量及粒径对CMDB推进剂性能的影响	陈雪莉	(2008)16-06-0721-03
富燃料推进剂燃烧热测试中防烧蚀材料的选取	王英红	(2008)16-06-0724-03
多孔硅/高氯酸钠复合材料合成与爆炸特性研究	黎学明	(2008)16-06-0727-04
准球形EFP成型影响因素的数值模拟	王树有	(2008)16-06-0731-03
一种爆炸硬化用高聚物粘塑型炸药及应用研究	安二峰	(2008)16-06-0734-03
铝粉含量对乳化炸药性能影响	张虎	(2008)16-06-0738-03
数值模拟研究分叉巷道中冲击波传播规律	覃彬	(2008)16-06-0741-04
CdS/Cu纳米光催化剂降解废水中的HMX和RDX试验研究(英)	Hamid Reza	(2008)16-06-0745-08
HMX的β→δ晶型转变研究进展	薛超	(2008)16-06-0753-05
环磷腈类高能密度化合物研究Ⅵ.环磷腈化合物及其在含能材料中的应用	郑慧慧	(2008)16-06-0758-04
微反应器在强放热反应中的应用	宋红燕	(2008)16-06-0762-04