

文章编号: 1006-9941(2011)04-0469-04

# 1,3-偶极环加成反应在叠氮推进剂中的应用

陈炉洋, 唐承志, 李忠友, 陈中娥

(航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 在介绍 1,3-偶极环加成反应的基础上, 综述了该反应在聚叠氮基缩水甘油醚(GAP)侧基改性、叠氮化合物固化以及在 GAP 推进剂中的应用情况。指出了 1,3-偶极环加成反应对水分不敏感, 使用该方法可以在 45 ~ 65 °C 进行推进剂固化, 解决固化体系与高能组分的相容性问题, 获得感度较低的推进剂; 同时也指出该法将体积较大的基团引入侧链中, 使推进剂力学性能不够理想, 提出了在调节交联密度及其规整性的基础上改善性能的建议。

**关键词:** 有机化学; GAP 推进剂; 叠氮化合物; 1,3-偶极环加成反应; GAP 三唑聚合物; 固化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.026

## 1 引言

叠氮粘合剂是侧链带有叠氮基团的含能预聚物, 常用的含能粘合剂有聚叠氮基缩水甘油醚(GAP)、双叠氮甲基氧杂丁烷聚醚(BAMO)和叠氮甲基氧杂丁烷聚醚(AMMO)等。这类粘合剂应用在推进剂中, 能够提高推进剂的比冲和燃速, 改善温度敏感系数, 是高能低特征信号、低易损性推进剂理想的含能粘合剂<sup>[1]</sup>。

在叠氮粘合剂中, 由于 GAP 比其它叠氮粘合剂含氮量高, 玻璃化温度低而受到极大的重视, 国内外对 GAP 推进剂开展了广泛的研究。但由于 GAP 粘合剂主链的聚醚结构使得粘合剂本身具有一定的吸水性, 在采用异氰酸酯固化剂时, 固化反应对环境特别敏感; 其次叠氮侧基的体积较大, 影响主链的柔顺性, 使得该类推进剂的力学性能较差<sup>[2]</sup>。GAP 推进剂在低压下的燃烧性能差, 点火性能欠佳<sup>[3-4]</sup>, 与绿色高能材料二硝酰胺(ADN)的相容性问题<sup>[5]</sup>, 制约了 GAP 推进剂的推广应用。

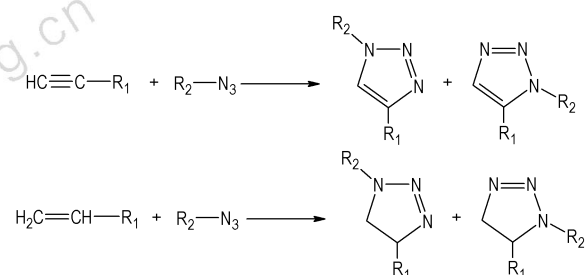
近年来, 采用叠氮基与碳碳双键、三键的 1,3-偶极环加成反应(1,3-dipolar cycloaddition)在叠氮推进剂中的应用引起国内外广泛关注。本文在介绍该反应的基础上, 综述了使用该方法在叠氮推进剂特别是 GAP 推进剂中的应用情况以及其优点, 有望利用该方法解决 GAP 推进剂应用中存在的问题。

收稿日期: 2010-07-22; 修回日期: 2010-11-08

**作者简介:** 陈炉洋(1985-), 男, 在读硕士研究生, 专业为航空宇航推进理论与工程。e-mail: chen\_lu\_yang@126.com

## 2 1,3-偶极环加成反应的特性

叠氮基团与炔烃或者烯烃的环加成反应作为 1,3-偶极环加成反应中重要的一类, 最早由 A. Michael<sup>[6]</sup>在 1893 年报道, 其为非催化体系环加成反应; 20 世纪 60 年代至 80 年代, 在 Rolf Huisgen<sup>[7]</sup>的研究中得以透彻理解, 确立了 Huisgen 1,3-偶极环加成反应为一类重要的新反应。2001 年, 丹麦的 Meldal<sup>[8]</sup>与美国的 Sharpless<sup>[9]</sup>分别独立发现了铜催化该类反应。这类反应需采用端基炔烃或者烯烃, 叠氮化合物与端炔烃和端烯烃的环加成反应见 Scheme 1。



**Scheme 1** Cycloaddition reaction of azide-alkyne and azide-alkene

在这类反应中, 叠氮化物与炔烃的化学势能都很高(热力学不稳定), 反应生成三唑环时可以放出大量热量(大于 188 kJ · mol<sup>-1</sup>), 同时三唑环较叠氮基与端烯烃反应得到的三唑啉稳定。其次, 对于非活化炔烃, 一般需要较长时间的反应。叠氮化物和炔(烯)烃对亲核试剂、亲电试剂和一般的溶剂均表现出惰性, 分

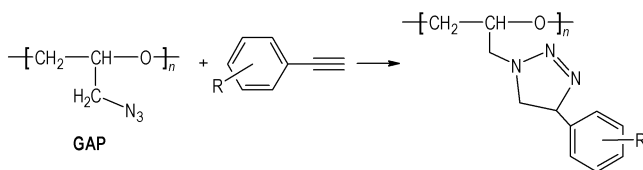
子间不形成强氢键,极性相对较弱,对连接在其上的其他结构的性质没有显著影响<sup>[10]</sup>,这有利于在原有的分子结构上对叠氮基团改性。

### 3 在叠氮推进剂中的应用

#### 3.1 对 GAP 高聚物叠氮侧基改性

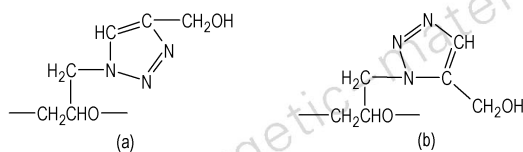
尽管含能粘合剂 GAP 在能量性能方面具有优势,但在固体冲压发动机中,GAP 推进剂在低压条件下的燃烧性能差。为了改善燃烧性能,可以通过添加弹道改良剂或者燃速调节剂来改变压强对 GAP 燃烧性能的影响<sup>[3]</sup>,从而获得较好的燃烧性能。但在极低压强下,燃速不稳定。三唑化合物具有较高的生成热( $+272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[11]</sup>,与 GAP 相比具有较好的机械性能、热稳定性和更高的燃速,可以从结构上对 GAP 高分子预聚体进行改性来解决这个问题。

含有叠氮侧基的聚醚粘合剂可以与含有乙炔基的化合物通过环加成反应形成三唑粘合剂。在铜催化剂的作用下,这种反应简单且非常有效,直接使用 GAP 可以合成一系列的 1,2,3-三唑基缩水甘油聚合物及衍生物<sup>[12]</sup>,其合成反应见 Scheme 2。



Scheme 2 Synthesis of glycidyl triazolyl polymers from GAP

通过炔丙醇与叠氮基团反应可以将三唑环引入到低分子量 GAP 增塑剂分子中,实现 GAP 三唑化合物的安全批量生产<sup>[12]</sup>,Scheme 3 为 GAP 与炔丙醇反应后得到的两种 GAP 三唑聚合物异构体结构。



Scheme 3 The chemical structures of two GAP-triazole isomers

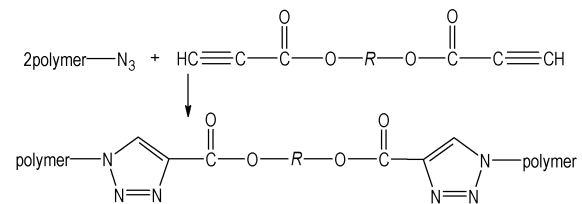
#### 3.2 叠氮聚合物新型固化方式

在推进剂中,通常使用异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和多异氰酸酯 N100 等固化剂与粘合剂的端羟基反应形成聚氨酯交联固化。在含有叠氮基的粘合剂(如 GAP, BAMO, AMMO 等)中,也可以利用上述 1,3-偶极环加成反

应,使用多官能度的偶极亲合试剂(端炔烃或者端烯炔)与叠氮基团反应实现交联固化的目的。

在固化反应过程中,控制多官能度偶极亲合试剂的使用量,可以使交联后的高分子网络中叠氮基含量保持较高水平,同时控制交联程度得到不同的形貌结构和硬度。

Russell Reed<sup>[14]</sup>使用芳香族二炔(1,4-二乙炔基苯、1,4-二乙炔基苯和 1,3-二氰乙炔基苯)等在不催化剂的条件下,实现 BAMO/NMMO(硝酸酯基甲基氧杂丁烷)共聚醚粘合剂的固化,得到力学性能较好的推进剂配方。Tony Manzara<sup>[15]</sup>使用双炔酯类偶极亲合试剂实现叠氮粘合剂的固化,双官能度偶极亲合剂的固化反应见 Scheme 4。



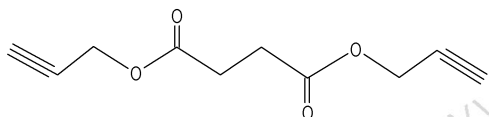
Scheme 4 Reaction scheme for cross-linking of azide polymers by difunctional dipolarophiles

与聚氨酯交联固化反应相比,1,3-偶极环加成反应固化对水分不敏感,因此,反应过程中不需要采取预防湿度(如填料的干燥等)的措施。此外,叠氮基团同偶极亲合试剂的交联反应把叠氮基团变成三唑啉或者三唑,可以保证交联聚合物的稳定性并提高燃速<sup>[16]</sup>。即偶极亲合反应有利于制备出交联的高能材料,如用叠氮聚合物、丙烯酸酯或者乙炔基酯可以得到较高燃速的叠氮聚合物。

叠氮化合物既能与缺电子也能与富电子的偶极亲合剂反应。文献[17]中报道了使用二异丁烯酸乙二醇酯固化聚烯丙基叠氮化合物(PAA)。Varma 等<sup>[18]</sup>对高缺电子的偶极亲合试剂(如马来酰亚胺等)与烯丙基叠氮和缩水甘油基叠氮的反应进行了研究,在 40~60 °C,固化得到的柔性产物有较好的热性能。

文献[19-20]也报道了使用丁二酸二炔丙醇酯(bis-propargyl-succinate,简称为 BPS,结构见 Scheme 5)实现 GAP 的固化,适宜的固化温度为 45~65 °C。固化胶片的 DSC 热分析表明,这种固化方式与传统固化方式相比保留了更多的能量,但使玻璃化转变温度( $T_g$ )提高了 2~9 °C;制得的胶片按照德国 BAM 法测定的撞击感度为 20 J,摩擦载重小于 360 N 时,摩擦

感度测不出;通过控制 BPS 含量调节交联密度,提高胶片强度,在 50 °C,拉速为 50 mm·min<sup>-1</sup> 条件下,最好力学性能为:最大拉伸强度为 0.215 N·mm<sup>-2</sup>,断裂强度为 0.214 N·mm<sup>-2</sup>,最大伸长率为 44.68%,断裂伸长率为 44.60%,模量为 0.612 N·mm<sup>-2</sup>,与 N-100 固化胶片相比力学性能较差,主要原因是引入的三唑环体积较大,且在分子结构中无规分布,使原本力学性能就不够理想的 GAP 变得更差。



Scheme 5 Chemical structure of bis-propargyl-succinate

冯增国等<sup>[21-22]</sup>详细研究了叠氮化合物端叠氮基聚乙二醇(ATPEG)与多官能度炔烃 *N,N,N',N'*-四炔丙基乙二胺及 1,1,1-三(炔丙氧甲基)丙烷的固化情况,FT-IR 跟踪固化反应过程中特征基团的变化,发现 ATPEG 与 *N,N,N',N'*-四炔丙基乙二胺固化反应峰温及反应活化能均高于与 1,1,1-三(炔丙氧甲基)丙烷的固化反应,且增加 ATPEG 的分子量,与多官能度炔烃的固化峰温升高,固化反应活化能降低。采用扩链剂仅降低固化反应活化能。

### 3.3 在 GAP 推进剂中的应用情况

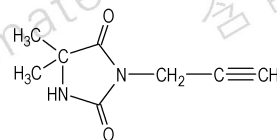
ADN 是理想的绿色高能氧化剂,但由于自身的吸水性及与异氰酸酯反应有自动催化作用,使得异氰酸酯固化 GAP/ADN 体系存在较大的困难。但基于 1,3-偶极环加成反应固化的 GAP/ADN/BPS 体系具有良好的相容性及稳定性,且固化产品也具有较好的稳定性<sup>[5]</sup>。

文献[23]报道了使用 BPS 固化 GAP 得到的推进剂性能。DSC 测得 GAP/BPS 体系推进剂的  $T_g$  高于相应 GAP/N100 体系的  $T_g$ ,且力学性能与 GAP/N100 体系相比较差,加入增塑剂可以降低  $T_g$ 。

ADN/GAP/BPS/TMETN 推进剂的羽烟特征信号等级为 AA 即无(微)烟推进剂,比冲与相应 N100 体系推进剂相比高 28.22 N·s,10 MPa 下的燃速则高 9.35 mm·s<sup>-1</sup>;使用 AP 可以使燃速低于相应的 N100 体系,压强指数为 0.52(2~25 MPa),比相应 N100 体系高。在 BPS 固化的 AP/GAP 和 ADN/GAP 推进剂中,AP/GAP 配方的燃速较 ADN/GAP 配方低,工艺性能较好,更小颗粒的 AP 可以使燃速高于 ADN/GAP 配方。而 ADN 粒度对配方燃速的影响相反,粒度越小,燃速越低。BPS 固化的 ADN/GAP 推进剂的燃速和压强指数还与固化时间(也就是形成的

三唑环数目)有关。BPS 固化的 ADN/GAP 推进剂的撞击感度和摩擦感度都比相应的 N100 体系低。

为了改善 GAP 推进剂的力学性能,张丽娜等<sup>[24]</sup>在海因类键合剂的基础上合成了 3-炔丙基-5,5-二甲基海因(PDMH),其化学结构见 Scheme 6。



Scheme 6 Chemical structure of 3-propargyl-5,5-dimethylhydantoin (PDMH)

将 GAP 与 PDMH 混合<sup>[25]</sup>,PDMH 上的炔基可以与叠氮基发生化学反应生成三唑五元环进入 GAP 的侧链。将 PDMH 应用于复合固体推进剂中,硝胺化合物(如 RDX 和 HMX)能与二甲基海因形成络合物,显著提高 GAP 推进剂的力学性能,在 20 °C,与空白实验数据相比,添加 GAP-PDMH 的推进剂其力学性能由  $\sigma_m = 0.21$  MPa,  $\varepsilon_m = 6.28\%$ ,  $\varepsilon_b = 8.44\%$  提高到  $\sigma_m = 0.65$  MPa,  $\varepsilon_m = 22.24\%$ ,  $\varepsilon_b = 25.87\%$ 。

## 4 结束语

1,3-偶极环加成反应对水分不敏感,反应条件温和,且与叠氮基形成的三唑环蕴含较高的能量,在固化网络结构中能够保存的能量比传统固化方式更高,适合在含有对水敏感填料(如 ADN)的推进剂中应用。使用该方法制得的 GAP/ADN 推进剂比冲较高,燃速也较传统固化方式得到的推进剂高,同时感度也有所降低,特别适用于高能钝感低特征信号推进剂。

但是,采用 1,3-偶极环加成反应固化的 GAP 推进剂力学性能较差,主要原因是在 GAP 侧链中引入了体积较大的三唑环,影响了主链的柔顺性,此外,分子结构中引入的三唑环交联结构的无规性也是原因之一。要提高力学性能,必须控制形成三唑环的数量即优化交联密度,并改进三唑环主链分布的规整性。

### 参考文献:

- [1] Frankel M, Grant L, Flanagan J. Historical development of GAP. AIAA89-2307[R]. 1989.
- [2] 庞爱民,张汝文,吴京汉. GAP 推进剂力学性能初步研究[J]. 固体火箭技术,1995,18(2): 31-34.  
PANG Ai-min, ZHANG Ru-wen, WU Jin-han. A preliminary investigation on the mechanical properties of GAP-based propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1995, 18(2): 31-34.

- [3] Kubota N, Kuwahara T. Combustion of energetic fuel for ducted rockets( I ) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16 (2): 51 – 54.
- [4] Dubois C, Lessard P, Nadeau G. Early development of a new GAP-based gas generator for ramjet propulsion. Technical Memorandum TM-9805 [R]: 1998.
- [5] Pontius H, Bohn M A, Aniol J. Stability and compatibility of a new curing agent for binders applicable with ADN evaluated by heat generation rate measurement [C] // 39th Int Annu Conf of ICT, Karlsruhe. 2008: 129.
- [6] Michael A. Ueber die einwirkung von diazobenzolimid auf acetylendicarbonsauremethylester [J]. *J Prakt Chem*, 1893, 48 (1): 94 – 95.
- [7] Huisgen R. 1, 3-Dipolar Cycloaddition Chemistry [M]. New York: Padwa A Wiley, 1984: 1 – 176.
- [8] Torn e C W, Christensen C, Meldal M, et al. Peptidotriazoles on solid phase: 1, 2, 3-Triazole by regioselective copper ( I )-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides [J]. *J Org Chem*, 2002, 67: 3057 – 3062.
- [9] Rostovtsev V V, Green L G, Fokin V V, et al. A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper ( I ) catalyzed regioselective “ligation” of azide and terminal alkynes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2596 – 2599.
- [10] Finn M G, Kolb H C, Fokin V V, et al. Click chemistry-definition and aims [J]. *Process in Chemistry*, 2008, 20(1): 1 – 4.
- [11] Drake G, Hawkins T, Brand A, et al. Energetic, low-melting salts of simple heterocycles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 174 – 180.
- [12] Jung J H, Lim Y G, Lee K H, et al. Synthesis of glycidyl triazolyl polymers using click chemistry [J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48: 6442 – 6448.
- [13] Dubois C, Silets S D, Nadeau G, et al. Chemical kinetics and heat transfer issues for a safe bench scale production of partially triazole substituted glycidyl azide polymer ( GAP ) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 107 – 113.
- [14] Reed R Jr. Triazole cross-linked polymers: USP 6103029 [P]. 2000.
- [15] Manzara A P. Azido polymers having improved burn rate: USP 5681904 [P]. 1997.
- [16] Frankel M B, Wilson E R, Woolery D O. Energetic azido curing agents: USP 4962213 [P]. 1990.
- [17] Varma I K. High energy binders: Glycidyl azide and allyl azide polymer [J]. *Macromol Symp*, 2004, 210: 121 – 129.
- [18] Varma I K, Choudhary V, Gaur B, et al. A process for the production of energetic binder ( azide polymer ): Indian Patent Appl. 1316/Del/2002 [P]. December 31, 2002.
- [19] Keicher T, Kuglstatler W, Eisele S, et al. Isocyanate-free curing of glycidyl-azide-polymer ( GAP ) with bis-propargyl-succinate [C] // 39th Int Annu Conf of ICT, Karlsruhe. 2008: P066.
- [20] Keicher T, Kuglstatler W, Eisele S, et al. Isocyanate-free curing of glycidyl azide polymer ( GAP ) with bis-propargyl-succinate ( II ) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 210 – 217.
- [21] 凌剑, 冯增国. 叠氮化物的固化反应特性研究 [J]. *火炸药学报*, 1999, 22(1): 19 – 21.  
LING Jian, FENG Zeng-guo. Study on curing reaction of azide [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999, 22(1): 19 – 21.
- [22] 王晓红, 冯增国, 凌剑. 多官能度炔烃与叠氮化物的固化研究 [J]. *高分子学报*, 2000(4): 397 – 401.  
WANG Xiao-hong, FENG Zeng-guo, LING Jian. An investigation on the curing kinetics of multifunctional alkynes with azides [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2000(4): 397 – 401.
- [23] Menke K, Heintz T, Schweikert W, et al. Approaches to ADN propellants based on two different binder systems [C] // 39th Int Annu Conf of ICT, Karlsruhe. 2008.
- [24] 张丽娜, 杨荣杰. 炔丙基二甲基海因的合成及表征 [J]. *火炸药学报*, 2008, 31(4): 18 – 21.  
ZHANG Li-na, YANG Rong-jie. Synthesis and characterization of 3-propargyl-5, 5-dimethylhydantoin [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(4): 18 – 21.
- [25] 张丽娜, 杨荣杰. 炔丙基二甲基海因改性 GAP 的合成与应用 [J]. *含能材料*, 2009, 17(5): 514 – 517.  
ZHANG Li-na, YANG Rong-jie. Synthesis of PDMH-GAP and its application [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials ( Hanneng Cailiao )*, 2009, 17(5): 514 – 517.

## Application of 1, 3-Dipolar Cycloaddition in Azide Propellants

CHEN Lu-yang, TANG Cheng-zhi, LI Zhong-you, CHEN Zhong-e

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASG, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** 1, 3-dipolar cycloaddition reaction was introduced. This reaction can be used in the modification of side chain of glycidyl azide polymer ( GAP ), cure of azides, and GAP propellant. It is shown that 1, 3-dipolar cycloaddition is insensitive to water. Propellant based on this reaction can cure at 45 – 65 °C. The problems of stability and compatibility between new curing agent and high energy ingredient were solved, and low impact and friction sensitivity propellant could be obtained. As introduction of large group to the side chain, the mechanical property of this new propellant is relatively low. To improve this performance, modification crosslinking density and tacticity should be concerned.

**Key words:** organic chemistry; GAP propellant; azide; 1, 3-dipolar cycloaddition; GAP-triazole; cure

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.026