

文章编号: 1006-9941(2013)05-0612-04

1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷溶解度参数的估算与测定

姬月萍¹, 高福磊¹, 韩瑞², 陈斌¹, 汪营磊¹, 刘卫孝¹, 刘亚静¹, 姚逸伦¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 7100651; 2. 中国五洲工程设计有限公司, 北京 100053)

摘要: 采用基团贡献法估算了1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)的溶解度参数。用浊度滴定法测定了其溶解度参数。研究了DIANP在不同溶剂中的溶解性。结果表明,基团贡献法的估算值与浊度滴定法的测定值相吻合。测得DIANP的溶解度参数为22.29 (J/mL)^{1/2}。DIANP在不同溶剂中的溶解性符合“溶解度参数相近相溶”原则。

关键词: 物理化学; 1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷; 溶解度参数; 基团估算法; 浊度滴定法

中图分类号: TJ55; O648

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.011

1 引言

1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP),不仅具有优异的增塑性能,还具有高能、高燃速、低燃温、燃气分子量小、产气量大以及感度低、挥发性小、热稳定性好等优点,被广泛应用于高能低烧蚀发射药中^[1-4]。1983年Flanagan^[5-6]等人首次报道了DIANP的合成并用作含能增塑剂。姬月萍^[7]等人对DIANP的合成工艺进行了优化,使其收率、纯度均得到较大提高。近年来,国内外对DIANP的性能及应用研究不断深入^[1-4,7],但尚未见关于DIANP溶解性方面的报道。

溶解度参数^[8-9]作为衡量两种材料是否共溶的一个较好指标,广泛应用于选择溶剂和溶剂混合体系,表征聚合物与溶剂(增塑剂、增粘剂)的相互作用^[10-11]。溶解度参数的计算方法有试验与估算法、基团贡献法,以及近年来迅速发展的分子动力学模拟计算^[12-15]等。其中溶解度参数的基团贡献法在分子及相关领域得到广泛应用,但应用于小分子有机化合物溶解度参数估算方面研究较少。因此,本研究采用基团贡献法估算了DIANP的溶解度参数,利用浊度滴定法对其溶解度参数进行了测定,并对二者结果进行了比较,以进一步验证基团贡献法的准确性、可靠性;同时通过溶解性实验,研究了DIANP在不同溶剂中的溶解性,以期对DIANP良溶剂选择以及判断DIANP与聚合物

的溶解性、相容性提供理论依据。

2 理论部分

2.1 溶解度参数理论

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H - RT}{M/d} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中, E 为内聚能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; V 为摩尔体积, $\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔH 为摩尔汽化热, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; M 为物质的分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ 为物质的密度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。Hildebrand溶解度参数用来表征分子间的相互作用力,但只适用于非极性液体混合物。Hansen $C M$ ^[14]进一步完善了溶解度参数理论,将体系的内聚能分为色散力内聚能、极性内聚能、氢键力内聚能三部分,即: $E = E_d + E_p + E_h$, (2)

从而将溶解度参数从非极性液体混合物推广到极性体系及缔合体系。而随着溶解度参数理论不断完善,溶解度参数成为研究混合体系的重要部分,在萃取、重结晶等化工分离过程、聚合物相容性的预测^[12,16]、功能助剂的选择等方面得到广泛的应用^[17-18]。

2.2 基团贡献法理论

溶解度参数的计算方法众多^[13],最常用的是基团贡献法。由(1)式可知,溶解度参数是与混合焓有关的热力学量,与物质的结构有关。因此,Small $P A$ ^[19]首次提出根据物质的结构计算溶解度参数,即根据物质蒸发能的基团贡献值和基团摩尔体积,建立了用基团贡献值估算物质溶解度参数的方法^[20]。将物质的化学结构分割成适当的原子或基团,并假设各基团的

收稿日期: 2012-06-03; 修回日期: 2013-05-24

作者简介: 姬月萍(1963-),女,研究员,主要从事含能材料合成研究。
通讯联系人: 高福磊(1985-),男,工程师,主要从事含能材料合成研究。
e-mail: gfl198510@163.com

内聚能(ΔE)和摩尔体积(V_m)具有加和性,把各基团的内聚能(ΔE)和摩尔体积(V_m)加和后用下式计算:

$$\delta = (\sum \Delta E / \sum V_m)^{1/2} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (3)$$

式中, δ_d 、 δ_p 、 δ_h 分别为 δ 的色散分量、极化分量、氢键分量,各参数分量可根据基团贡献法进行计算,其计算式如下所示:

$$\delta_d = \sum F_{di} / V \quad (4)$$

$$\delta_p = (\sum F_{pi}^2)^{1/2} / V \quad (5)$$

$$\delta_h = (\sum E_{hi} / V)^{1/2} \quad (6)$$

式中, F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 分别为克分子吸引常数 F 的色散分量、极化分量、氢键分量,各基团的 F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 均可从手册中查得^[8]。

3 实验部分

3.1 试剂与仪器

DIANP,纯度99.8%,自制;四氢呋喃(THF)、二氯甲烷、甲醇、无水乙醇,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;正己烷、丙酮、氯仿,分析纯,西安化学试剂厂;N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、甲苯、二甲基亚砜,分析纯,天津市红岩化学试剂厂。

3.2 DIANP 溶液浊度点的测定

按照相关文献的方法^[21-22],准确称取3g样品,溶于50mL四氢呋喃中,用移液管吸取5mL溶液置于大试管中,先用蒸馏水滴定,直至出现沉淀不再消失为止,记下所用蒸馏水的体积;然后再用移液管吸取5mL溶液置于大试管中,用正己烷作为沉淀剂,滴定DIANP溶液直至出现沉淀不再消失为止,记下所用正己烷的体积。

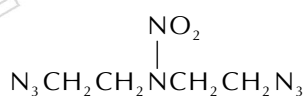
3.3 溶解性的测试

将DIANP置于各种溶剂体系中,依据物质溶解性实验方法^[23],确定溶质与溶剂的质量比为5:95,密封振荡24h后观察其溶解状况。

4 结果与讨论

4.1 DIANP 溶解度参数的估算

本研究利用基团贡献法估算DIANP溶解度参数,DIANP的结构式如下所示:



DIANP各基团的 F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 值^[10]见表1。

表1 DIANP各基团的 F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 值^[10]

Table 1 The values of solubility parameters F_{di} , F_{pi} and E_{hi} of various groups of DIANP

group of DIANP	F_{di} /(J/mL) ^{1/2} · mol ⁻¹	F_{pi} /(J/mL) ^{1/2} · mol ⁻¹	E_{hi} /J · mol ⁻¹
—CH ₂ —	270	0	0
	20	800	5000
—NO ₂	500	1070	1500
—N ₃	430	1100	2500

$$V = M/\rho = 200/1.337 = 149.58 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式中, M 、 ρ 分别为DIANP的分子量、密度。

将表中DIANP各基团的 F_{di} 、 F_{pi} 、 E_{hi} 值代入公式(3)、(4)、(5)、(6),计算得:

$$\begin{aligned} \delta_d &= \sum F_{di} / V \\ &= (270 \times 4 + 20 + 500 + 430 \times 2) / 149.58 \\ &= 16.45 \text{ (J/mL)}^{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta_p &= (\sum F_{pi}^2)^{1/2} / V \\ &= (0^2 \times 4 + 800^2 + 1070^2 + 1100^2 \times 2)^{1/2} / 149.58 \\ &= 13.71 \text{ (J/mL)}^{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta_h &= (\sum E_{hi} / V)^{1/2} \\ &= ((0 \times 4 + 5000 + 2500 \times 2) / 149.58)^{1/2} \\ &= 8.18 \text{ (J/mL)}^{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta &= (\sum \Delta E / \sum V_m)^{1/2} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \\ &= (16.452 + 13.712 + 8.182)^{1/2} \\ &= 22.92 \text{ (J/mL)}^{1/2} \end{aligned}$$

即基团贡献法估算DIANP溶解度参数为22.92(J/mL)^{1/2}。

4.2 DIANP 溶解度参数的测定

本研究利用浊度滴定法对DIANP溶解度参数进行了测定。浊度滴定法是将待测物溶于某一已知溶解度参数的溶剂中,然后选择另一已知溶解度参数的沉淀剂(能与该溶剂混溶但不溶解待测物)来滴定,直至溶液开始出现浑浊,且不再消失为止,此时即浊度点,可从公式(7)得到待测物在浊度点混合溶剂中的溶解度参数。

$$\delta = \varphi_A \delta_A + \varphi_B \delta_B \quad (7)$$

式中, δ 是待测样品的溶解度参数; φ_A 是溶液中组分A的体积分数; φ_B 是溶液中组分B的体积分数; δ_A 是溶液A的溶解度参数; δ_B 是溶液B的溶解度参数。选用两种溶解度参数相差很大的沉淀剂来滴定待测物溶液,可得到待测物混合溶剂溶解度参数的上限 δ_h 和下限 δ_l ,然后取平均值,即为待测物的溶解度参数。

$$\delta = (\delta_h + \delta_l) / 2 \quad (8)$$

在本实验中,分别测定了三种浓度DIANP溶液的

浊度点, 相关数据见表 2, 并根据公式(7), 分别计算了 H₂O/THF 和 CH₃(CH₂)₄CH₃/THF 两体系, 在浊度点时相应混合溶剂各组分体积分数及溶解度参数, 结果见表 2 和表 3。

由式(8)计算得:

$$\begin{aligned}\delta &= (\delta_h + \delta_l) / 2 \\ &= (29.23 + 15.34) / 2 \\ &= 22.29 (\text{J/mL})^{1/2}\end{aligned}$$

利用浊度滴定法测得 DIANP 的溶解度参数为 22.29 (J/mL)^{1/2}, 与基团贡献法估算的结果基本一致。

表 2 THF/H₂O 体系中各组分体积分数及溶解度参数

Table 2 The volume fraction of individual components and solubility parameters in the THF/H₂O system

concentration of DIAN / g · mL ⁻¹	THF/mL	H ₂ O/mL	φ_A (THF) / %	φ_B (H ₂ O) / %	δ_h / (J/mL) ^{1/2}	average of δ_h / (J/mL) ^{1/2}
0.04	20	12.48	0.6158	0.3842	29.32	
0.06	20	12.32	0.6188	0.3812	29.22	29.23
0.08	20	12.20	0.6211	0.3789	29.16	

表 3 THF/CH₃(CH₂)₄CH₃ 体系中各组分体积分数及溶解度参数

Table 3 The volume fraction of individual components and solubility parameters in the THF/CH₃(CH₂)₄CH₃ system

concentration of DIAN / g · mL ⁻¹	THF/mL	n-Hexane/mL	φ_A (THF) / %	φ_B (n-Hexane) / %	δ_l / (J/mL) ^{1/2}	average of δ_l / (J/mL) ^{1/2}
0.04	5	20.98	0.1925	0.8075	15.33	
0.06	5	20.35	0.1972	0.8028	15.35	15.34
0.08	5	20.20	0.1984	0.8016	15.35	

4.3 DIANP 的溶解性

实验研究了 DIANP 在不同溶剂中的溶解性。将 DIANP 置于各种溶剂体系中, 室温密封振荡 24 h 后观察其溶解状况, 结果见表 4。同时将各种溶剂的溶解度参数列于表 4。

表 4 DIANP 在不同溶剂中的溶解性

Table 4 The solubility of DIANP in different solvents

solvent	δ / (J/mL) ^{1/2} [24]	solubility
water	47.87	-
methanol	29.67	-
ethanol	26.39	-
dimethyl sulfoxide	24.80	+
N,N-dimethylformamide	24.10	+
butanol	23.32	+
n-propanol	23.35	+
N-methyl-2-pyrrolidone	22.88	+
acetone	20.05	+
tetrahydrofuran	20.28	+
dichloromethane	19.85	+
chloroform	19.06	-
benzene	18.82	-
toluene	18.24	-
n-hexane	14.98	-

Note: “+” indicates soluble, “-” indicates insoluble.

由表 4 结果可知, DIANP 在二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷等溶剂中溶解性较好, 溶剂的溶解度参数 (19.85 ~ 24.80 (J/mL)^{1/2}) 与

DIANP 的溶解度参数 (22.29 (J/mL)^{1/2}) 一致或在其溶解范围内, 则该溶剂 (或混合溶剂) 就能有效地溶解 DIANP, DIANP 在不同溶剂中的溶解性符合“溶解度参数相近相溶”原则。

5 结论

采用基团贡献法估算了 DIANP 的溶解度参数, 并利用浊度滴定法对其溶解度参数进行了测定, 结果表明估算结果与试验结果基本相符, 进一步验证了基团贡献法计算方法简便、可靠。对 DIANP 在不同溶剂中的溶解性研究表明 DIANP 在二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、丙酮、四氢呋喃、二氯甲烷等溶剂中溶解性较好, 符合“溶解度参数相近相溶”原则, 这为 DIANP 良溶剂选择以及判断 DIANP 与聚合物的溶解性、相容性提供理论依据。

参考文献:

- [1] 汪伟, 丁峰, 梁忆, 等. DIANP 纯度标准物质的制备及表征[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 52-55.
WANG Wei, DING Feng, LIANG Yi, et al. Preparation and characterization of DIANP certified reference material[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(5): 52-55.
- [2] 王建灵, 姬月萍, 高福磊, 等. 叠氮硝胺安全性能参数的实验测定[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 693-696.
WANG Jian-ling, JI Yue-ping, GAO Fu-lei, et al. Experimental measurement of safety parameters of DIANP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 693-696.

- [3] 高福磊, 姬月萍, 汪伟, 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷合成反应动力学研究[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3):12-14.
GAO Fu-lei, JI Yue-ping, WANG Wei, et al. Reaction kinetics of 1,5-Diazido-3-nitrazapentane. [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(3):12-14.
- [4] 汪营磊, 姬月萍, 李普瑞, 等. 2-硝基-2-甲基-1,3-二叠氮基丙烷的合成研究[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-diazidopropane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1):11-14.
- [5] Flanagan J E. 1,5-Diazido-3-nitrazapentane and method of preparation thereof; US, 5013856 [P], 1991
- [6] Flanagan J E. 1,3-Diazido-3-nitrazapentane; US, 4085123 [P], 1978.
- [7] 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 & Propellants*, 2008, 31(3):44-46.
- [8] 范克雷维伦 D W. 聚合物的性质[M]. 许元泽等译. 北京: 科学出版社, 1981.
- [9] Hildebrand J H, Scott R L. The solubility of nonelectrolytes (3rd) [M]. New York: Reinhold, 1950.
- [10] 李倩, 姚维尚, 谭惠民. 叠氮粘合剂与硝酸酯溶度参数的分子动力学模拟[J]. 含能材料, 2007, 15(4):370-373.
LI Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min. Molecular dynamics simulation of solubility parameter of azide binders and nitrate Ester [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 15(4):370-373.
- [11] 李陵岚, 何应, 叶楚平, 等. (S)-2-氯丙酸溶解度参数的估算与萃取剂的选择[J]. 精细化工中间体, 2008, 38(5):22-25.
LI Ling-lan, HE Ying, YE Chu-ping, et al. Estimation of solubility parameter and selection of extraction agent for (S)-2-chloropropionic acid [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2008, 38(5):22-25.
- [12] 孙志娟, 张心亚, 黄洪, 等. 溶解度参数的发展及应用[J]. 橡胶工业, 2007, (54):54-57.
SUN Zhi-juan, ZHANG Xin-ya, HUANG Hong, et al. Application and development of the solubility parameter [J]. *China Rubber Industry*, 2007, (54):54-57.
- [13] 栗印环, 郭鹏. 液体溶解度参数的计算[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2002, 15(1):52-53.
JIA Yin-huan, GUO Peng. Calculation of solubility parameter for liquids [J]. *Journal of Xinyang Teachers College (Natural Science Edition)*, 2002, 15(1):52-53.
- [14] Hansen C M. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient [M]. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967: 522-528.
- [15] Fedor R F. Method for estimation both the solubility parameters and molar volumes of liquids [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1974, 14(2):147-154.
- [16] 游长江, 石小华. 溶解度参数预测共混物的相容性[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1):1-4.
YOU Chang-jiang, SHI Xiao-hua. Predict miscibility of polymer blends by the solubility parameter [J]. *Polymer materials Science and engineering*, 2001, 17(1):1-4.
- [17] 吕涯, 施佳佳, 孙磊. 应用溶解度参数理论筛选柴油萃取脱蜡的溶剂[J]. 燃料化学学报, 2008, 3(38):297-301.
LÜ Ya, SHI Jia-jia, SUN Lei. Investigation of the selection of extraction solvent for extracting the n-alkane from diesel by means of solubility parameters theory [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, 3(38):297-301.
- [18] Hansen C M. Polymer additives and solubility parameters [J]. *Progress in Organic Coating*, 2004, 51(2):109-112.
- [19] Small P A. Some factors affecting the solubility of Polymers [J]. *J Appl Chem*, 1953, 3(10):69-71.
- [20] Fedors R F. Method for estimation both the solubility parameters and molar volumes of liquids [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1974, 14(2):145-148.
- [21] 朱思君, 段友容, 王庆瑞. 酚酞基聚醚砜溶解度参数的测定[J]. 化工新型材料, 2005, 33(6):21-23.
ZHU Si-jun, DUAN You-rong, WANG Qing-rui. Determination of solubility parameter of phenolphthalein poly(ether sulfone) [J]. *New Chemical Materials*, 2005, 33(6):21-23.
- [22] 吴石山, 窦强, 潘良金, 等. 甲基乙烯基硅橡胶溶解度参数的测定[J]. 橡胶工业, 1999, 46(3):166-168.
WU Shi-shan, DOU Qiang, PAN Jin-liang, et al. Determination of solubility parameter of methyl vinylsilicone rubber [J]. *China Rubber Industry*, 1999, 46(3):166-168.
- [23] 龚春丽, 文胜. 基团法估算磺化聚苯醚的溶解度参数[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(5):39-41.
GONG Chun-li, WEN Sheng. Estimation of solubility parameter and selection of extraction agent for (S)-2-chloropropionic acid [J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2006, 18(5):39-41.
- [24] 詹姆斯 G. 斯佩特编著. 陈晓春, 孙巍译. 化学工程师使用数据手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

Estimation and Determination of the Solubility Parameter of 1,5-Diazido-3-nitrazapentane

JI Yue-ping¹, GAO Fu-lei¹, HAN Rui², CHEN Bin¹, WANG Ying-lei¹, LIU Wei-xiao¹, LIU Ya-jing¹, YAO Yi-lun¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. China Wuzhou Engineering Corporation LTD, Beijing 100053, China)

Abstract: The solubility parameter of 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DIANP) was estimated by group contribution method and determined by turbidity titration method. The solubility of DIANP in different solvents was studied. Results show that the estimated values are in accordance with the determined ones. The solubility parameter of DIANP is determined as $22.29 \text{ (J/mL)}^{1/2}$. The solubility of DIANP in different solvents follows the "better miscibility with similar solubility parameter" principle.

Key words: physical chemistry; 1,5-diazido-3-nitrazapentane; solubility parameter; turbidity titration method; group contribution method

CLC number: Tj55; O648

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.011