

文章编号: 1006-9941(2017)06-0493-05

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

陆婷婷, 张丽洁, 姬月萍, 丁峰, 刘亚静, 汪营磊

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以4,6-二羟基嘧啶为原料, 经过硝化-水解-加成得到4,4,4-三硝基丁酸(TNB), 以1,3-二氯丙醇为原料, 经叠氮化制备得到1,3-二叠氮基-2-丙醇(DAG), 而后TNB和DAG经酯化反应制备得到新型含能增塑剂4,4,4-三硝基丁酸-2-叠氮基-1-叠氮甲基乙酯(DPTB)。通过红外、核磁、元素分析对DPTB的结构进行了表征。合成中, 用二环己基碳二亚胺(DCC)和二甲基氨基吡啶对甲苯磺酸盐(DPTS)催化酯化法代替传统方法, 考察了物料比、反应温度、反应时间和溶剂用量对酯化反应的影响。用热重(TG)和差示扫描量热(DSC)法研究了DPTB的热分解性能。结果表明, DCC/DPTS催化酯化法代替传统方法, 使DPTB的酯化收率由17.9%提高到44.9%。在215℃和230℃, DPTB的DSC曲线有两个分解放热峰。它的TG曲线可分为两个阶段: 第一阶段, 从147℃到220℃, 伴随76.68%的质量损失, 第二阶段, 从220℃到351℃, 伴随15.23%的质量损失, 从分解反应开始到结束的总质量损失为91.19%。

关键词: 含能增塑剂; 4,4,4-三硝基丁酸-2-叠氮基-1-叠氮甲基乙酯(DPTB); 酯化反应; 热重-差示扫描量热(TG-DSC)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.008

1 引言

含能增塑剂是火炸药产品中不可缺少的功能助剂, 它对火炸药产品能量水平、工艺性能以及力学性能的改变起着至关重要的作用。在火炸药配方中, 含能增塑剂的主要作用是提高体系的能量水平、改进力学性能和加强安全特性, 这就要求增塑剂具有低的玻璃化转变温度、低黏度、低迁移、高氧平衡值、高热稳定性和低撞击感度。含能增塑剂按其能量基团种类的不同, 分为硝酸酯类、偕二硝基类、叠氮类以及混合类等^[1-3]。

叠氮增塑剂随着叠氮黏结剂的发展而发展。含有叠氮功能基团的聚合物如叠氮缩水甘油醚(GAP), 在力学性能方面不足, 与现有的含能增塑剂物理不相容, 所以研究人员致力于开发与之相适用的新型高安定性含能增塑剂。而叠氮类含能增塑剂因冲击感度低、能量高、氮量高、加工简单而引起人们高度重视^[4-5]。目前常用的含能增塑剂有双(1,3-二叠氮-2-丙基)琥珀酸酯(BAPS)、双叠氮乙二醇二乙酸酯(EGBA)和四叠氮季戊四醇的四乙酸酯(PETKAA)。

收稿日期: 2016-09-20; 修回日期: 2017-01-04

作者简介: 陆婷婷(1986-), 女, 副研究员, 主要从事含能材料制备及应用研究。e-mail: 252525tt@163.com

通信作者: 汪营磊(1983-), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事含能材料合成研究。

4,4,4-三硝基丁酸-2-叠氮基-1-叠氮甲基乙酯(DPTB), 分子式为 $C_7H_9N_9O_8$, 氮氧含量分别为36.31%和36.86%, 密度为 $1.5025\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[6]。DPTB分子中的酯基团是良好的增塑基团, 并且多次甲基形成的位阻减小了含能基团间的相互诱导以及分子摩擦, 增加了整个分子的安全性。综上, DPTB是一种应用前景较高的含能增塑剂。国外的Witucki等^[6]先将4,4,4-三硝基丁酸转化成4,4,4-三硝基丁酰氯, 再与1,3-二叠氮基丙醇反应, 合成了含能增塑剂DPTB, 但是此方法反应时间较长, 酯化收率较低, 仅为17.9%, 且未给出DPTB纯度、表征数据和性质测试数据。

根据相关文献^[7-11], 本研究设计了合成DPTB的路线, 以2,4-二羟基嘧啶和1,3-二氯丙醇为原料, 经过硝化-水解-加成-叠氮化和酯化反应, 得到终产物DPTB, 用红外、核磁、元素分析对DPTB的结构进行了表征。考察了不同的酯化方法、催化剂用量、酯化反应温度和时间对反应收率的影响, 确定了较佳的反应条件, 初步研究了DPTB的热力学性质, 为该化合物性能的进一步研究提供了参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

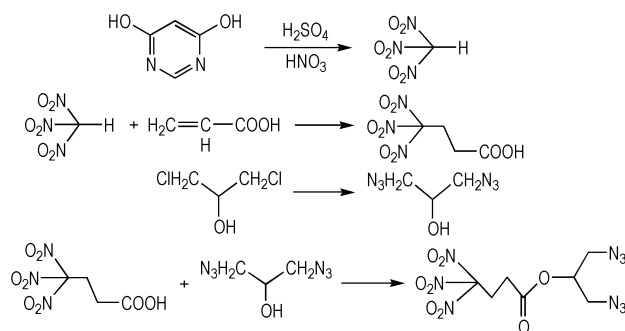
二甲基氨基吡啶对甲苯磺酸盐参考文献[12]自制,

4,6-二羟基嘧啶(DHP), 青岛海洋化工厂; 98% 硝酸, 成都市科龙化工试剂厂; 叠氮化钠, 成都市科龙化工试剂厂, 均为工业纯; 浓硫酸, 成都市科龙化工试剂厂; 丙烯酸, 成都市科龙化工试剂厂; 二氯甲烷, 广东光华科技股份有限公司; 1,3-二氯丙醇, 成都市科龙化工试剂厂; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 广东光华科技股份有限公司; 二环己基碳二亚胺(DCC), 上海凌峰试剂化学有限公司; 乙酸乙酯, 广东光华科技股份有限公司; 乙醚, 广东光华科技股份有限公司; 均为分析纯。

NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型(500 MHz) 超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEMETAR 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一法), 日本岛津公司; Q-200 型差示扫描量热仪, 美国 TA 公司; TA2950 型 TGA 仪, 美国 TA 公司。

2.2 合成路线

DPTB 合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of DPTB

2.3 实验过程

2.3.1 硝仿的合成

向三口瓶中加入 114.0 g 浓硫酸(1.16 mol), 常温下加入 7.2 g DHP(0.064 mol), 待其全部溶解后, 冷却, 在 0~5 °C 下滴加 21.0 g 硝酸(0.33 mol), 继续搅拌 10 min 后, 升温至 45 °C, 反应 2 h, 将反应液倒入冰水中, 搅拌 30 min, 用二氯甲烷萃取, 分出有机层, 干燥、减压蒸除二氯甲烷, 得到白色固体硝仿, *m. p.* 25 °C, 收率 82.4%, 纯度 98.7%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta$: 7.625 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta$: 114.410~114.709 (7 重峰, JC, N); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3031 (C—H), 2902, 1591, 1303 (NO_2), 942, 838, 775, 626, 570; Anal. Calcd. for $\text{CHN}_3\text{O}_6(\%)$: C 8.01, H 0.71,

N 27.57; Found C 7.95, H 0.66, N 27.81。

2.3.2 4,4,4-三硝基丁酸(TNB)的合成

向含有 8.0 g (0.053 mol) 硝仿的三口瓶中加入 16 mL 水, 待其全部溶解后, 滴加 5.0 g (0.069 mol) 丙烯酸, 滴加完毕, 升温至 50 °C, 反应 30 min, 将反应液倒入分液漏斗中, 静置分层, 分出下层冷却结晶, 过滤, 用 0 °C 水洗到无色, 干燥, 得到白色结晶即为目标物 TNB, *m. p.* 60 °C, 收率 60.5%, 纯度 98.5%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta$: 2.872~2.902 (t, 2H), 3.412~3.442 (t, 2H), 8.908 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta$: 175.173, 128.673, 29.598, 28.353; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3008, 2961, 1715 (C=O), 1594, 1426 (C—O—H), 1240, 932, 800, 666; Anal. Calcd. for $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_8(\%)$: C 21.52, H 2.24, N 18.83; Found C 21.48, H 2.27, N 18.67。

2.3.3 1,3-二叠氮基-2-丙醇(DAG)的合成

在 100 mL 的四口瓶中加入 6.5 g (0.05 mol) 1,3-二氯-2-丙醇和 40 mL 二甲亚砜, 并加入 10.3 g (0.16 mol) 叠氮化钠, 搅拌后升温至 100 °C, 反应 8 h。将反应液倒入冰水中, 搅拌 30 min, 用二氯甲烷萃取, 分出有机层, 干燥、减压蒸除二氯甲烷, 得到黄色液体 DAG。收率为 82.4%, 纯度为 98.1%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta$: 2.46 (bs, 1H), 3.37~3.46 (m, 4H), 3.91~3.96 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta$: 54.0, 69.7; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3428(OH), 2931, 2870, 2105 (N=N=N), 1285, 1090。

2.3.4 DPTB 的合成

在 15 °C 搅拌下, 将 3.4 g (15.0 mmol) 4,4,4-三硝基丁酸和 2.6 g (18.0 mmol) 1,3-二叠氮基-2-丙醇加入 150 mL 二氯甲烷中, 向其加入二环己基碳二亚胺(DCC)3.1 g (15.0 mmol) 和二氨基基吡啶对甲苯磺酸盐(DPTS)0.5 g (1.5 mmol), 升温至 30 °C, 反应 30 h 后, 常压蒸馏出二氯甲烷, 得到橘黄色浑浊液体。向其中加入 50 mL 乙醚, 冷却至 -5 °C, 滤去不溶物, 并常压蒸干乙醚, 得到黄色油状液体。向其中加入 10 mL 乙酸乙酯, 冷却至 -5 °C, 滤去不溶物, 并常压蒸干乙酸乙酯, 得到 2.3 g 目标产物黄色油状液体 DPTB, 收率 44.9%, 纯度 98.8%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta$: 2.85 (2H, s), 3.44 (2H, s), 3.50 (4H, s), 5.12 (1H, s); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz})\delta$: 29.54, 33.60, 51.40, 72.41, 76.78, 128.60; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3369, 2954 (—CH₂),

2597, 2103 ($-\text{N}_3$), 1747 ($-\text{C}=\text{O}$), 1594 ($-\text{NO}_2$), 1429, 1362, 1299, 1184, 1075, 984, 847, 854, 803, 642, 555, 469; Anal. Calcd. for $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_8$ (%): C 24.21, H 2.61, N 36.31; Found C 24.69, H 2.69, N 36.03, O 36.59.

3 结果与讨论

3.1 酯化方法的选择对收率影响

由于合成过程中的中间产物硝仿、TNB 和 DAG 都有成熟的合成工艺,因此本研究主要讨论了影响最后一步酯化反应产率的因素。

以 4,4,4-三硝基丁酸和 DAG 为底物,采用对甲苯磺酸(TsOH)催化酯化法^[11]和 DCC/DPTS 催化酯化法两种方法,并对比 Witucki 所报道的方法,进行酯化反应,反应结果见表 1。选择 DCC/DPTS 催化酯化法时,DPTB 的收率为 44.91%,纯度达到 98.76%,高于 Witucki 报道方法。分析原因可能是,DPTS 和 DCC 是效果良好的催化剂和脱水剂,并且反应温度不高,避免了含能反应物的分解和爆炸等。使用对甲苯磺酸催化酯化时,产物的收率仅为 5.2%,纯度也较低,原因可能是由于反应温度太高,从而导致三硝基丁酸分解等副反应的发生。Witucki 报道反应时间较长,酯化反应时间 7 d,后处理操作复杂,需要柱层析分离才能得到终产物,且总收率仅为 17.9%。

表 1 催化体系对酯化反应影响

Table 1 Effect of catalytic system on the esterification reaction

item	reaction method	yield/%	purity/%
1	DCC/DPTS/ CH_2Cl_2	44.9	98.8
2	TsOH/benzene	5.2	85.6
3	Witucki method ^[6]	17.9	/

3.2 DPTS 用量对酯化收率的影响

以 TNB 和 DAG 为底物,固定脱水剂 DCC 的用量,改变催化剂 DPTS 用量,考察了 TNB 与 DPTS 物料比对反应收率的影响,结果见表 2。

表 2 DPTS 用量对酯化反应影响

Table 2 Effect of DPTS dosage on the esterification reaction

item	$n(\text{DPTS}) : n(\text{TNB})$	yield/%
1	0.09 : 1.0	40.5
2	0.10 : 1.0	44.9
3	0.11 : 1.0	45.0

DPTS 活化反应底物 TNB,使酯化反应更容易进行。由表 2 可见,DPTS 与 TNB 摩尔比增大,DPTB 的产率提高,当摩尔比达到 0.1 : 1.0 时,DPTB 的收率达到 44.9%。继续提高 DPTS 与 TNB 摩尔比,收率无明显变化。由于 DPTS 的制备较为复杂,成本较高,因此 DPTS 与 TNB 的较佳投料比为 0.1 : 1.0。

3.3 DCC 用量对酯化收率的影响

以 TNB 和 DAG 为底物,固定催化剂 DPTS 的用量,改变 DCC 用量,考察了 TNB 与 DCC 物料比对反应收率的影响,实验结果见表 3。

表 3 DCC 用量对酯化收率的影响

Table 3 Effect of DCC dosage on the yield of esterification

item	$n(\text{DCC}) : n(\text{TNB})$	yield/%
1	0.7 : 1.0	31.6
2	0.9 : 1.0	39.5
3	1.0 : 1.0	44.9
4	1.1 : 1.0	42.3

在反应中,DCC 的主要用作脱水剂,脱去酯化反应生成的水,使反应向酯化方向进行。由表 3 可见,升高 DCC 与 TNB 摩尔比,产物 DPTB 的收率也随之提高,当摩尔比达到 1 : 1 时,DPTB 的收率 44.9%。继续提高摩尔比,收率下降。分析可能原因是 DCC 与水生成的 1,3-二环乙基脲(DCU),后者不溶于水,需用有机溶剂反复溶解过滤去除,从而间接造成了 DPTB 的损失,降低了收率。

3.4 溶剂加入量对酯化产率的影响

溶剂用量对酯化收率的影响结果见表 4。由表 4 可见,当溶剂二氯甲烷为 15 mL 时,DCC 溶解不充分,收率较低。增加 CH_2Cl_2 用量,DPTB 的产率也随之升高,并在 25 mL 时达到最大值。继续增加二氯甲烷的用量,DPTB 的产率无明显变化,故 CH_2Cl_2 最佳用量为 25 mL。

表 4 CH_2Cl_2 用量对酯化收率的影响

Table 4 Effect of CH_2Cl_2 dosage on the yield of esterification

item	$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2) / \text{mL}$	yield/%
1	15	31.8
2	20	38.6
3	25	44.9
4	30	45.0

3.5 反应时间和温度的影响

反应时间和反应温度对收率的影响如图 1 所示。

反应温度不变时, 延长反应时间, 收率增加, 并在 30 h 时达到最大值。继续延长反应时间, 收率无明显提高。反应时间不变时, 升高反应温度, 收率增加, 并在 30 °C 时达到最大值。继续提高反应温度到 35 °C, 反应收率明显下降, 可能原因是脱水剂 DCC 分解, 影响了反应收率。

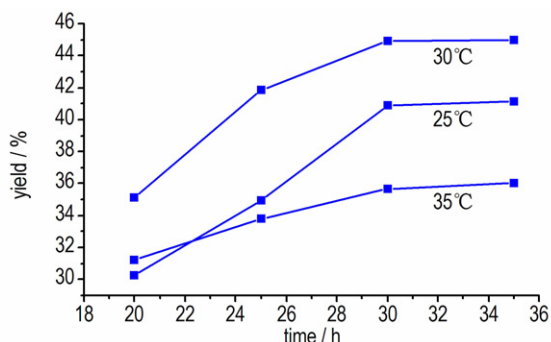


图 1 时间和温度对产率影响

Fig. 1 Effect of time and temperature on the yield

3.6 DPTB 的热稳定性

在 N_2 流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、升温区间为 $20 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下测试了 DPTB 的 DSC 和 TG-DTG 曲线, 样品量均为 0.5 mg , 结果如图 2 和图 3 所示。

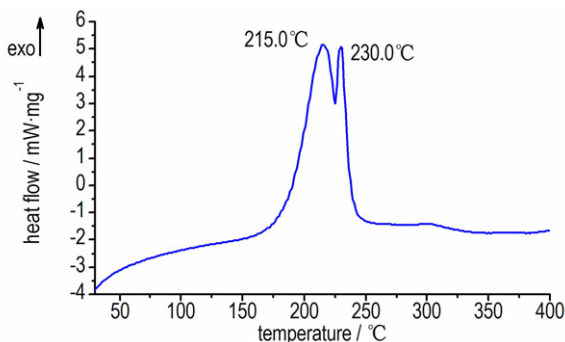


图 2 DPTB 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of DPTB

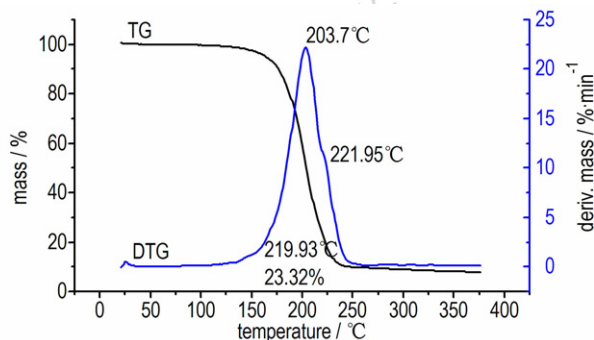


图 3 DPTB 的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curve of DPTB

由图 2 可见, DPTB 的 DSC 曲线上有两个明显的放热峰, 分别为 $215 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $230 \text{ }^\circ\text{C}$, 显示了 DPTB 有两个热分解阶段。推测在 $215 \text{ }^\circ\text{C}$ 发生的放热反应可能是 DPTB 硝基基团的分解; 在 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 则是叠氮基团的分解。DPTB 的 TG-DTG 曲线显示的分解温度分别为 $203.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $221.95 \text{ }^\circ\text{C}$, 较 DSC 显示的分解温度低, 这可能是 DPTB 在高温下挥发所致。

TG-DTG 曲线表明, DPTB 的热分解分为两个阶段: 第一阶段为 $147 \sim 220 \text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失 76.68% , 这说明 DPTB 在这一阶段发生了深度分解, 可能是其酯键断裂, 硝基基团和叠氮基基团的断裂与分解; 第二阶段是 $220 \sim 351 \text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失 15.23% , 这有可能是 DPTB 的碳链断裂并发生分解。虽然 DSC 和 DTG 曲线均显示 DPTB 在 $200 \sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$ 有两个明显的放热峰, 但是 TG 曲线显示 DPTB 的仅在 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现质量损失。这可能是由于 DPTB 放热分解温度 $203.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $221.95 \text{ }^\circ\text{C}$ 较为接近, 而 DPTB 在这一区域可能发生了剧烈的热分解过程, 导致在 TG 曲线上只显示了一个质量损失相应温度。

4 结论

(1) 以 4,6-二羟基嘧啶为原料, 经过硝化-水解、加成制备得到 4,4,4-三硝基丁酸 (TNB), 以 1,3-二氯丙醇位原料, 经叠氮化制备得到 1,3-二叠氮基-2-丙醇 (DAG), 而后 TNB 和 DAG 经酯化反应制备得到新型含能增塑剂 4,4,4-三硝基丁酸-2-叠氮基-1-叠氮甲基乙酯 (DPTB)。通过红外、核磁、元素分析首次对 DPTB 的结构进行了表征。

(2) 酯化反应的最佳条件为: $n(\text{TNB}) : n(\text{DAG}) : n(\text{DCC}) : n(\text{DPTS}) = 1 : 1.2 : 1 : 0.1$, 反应溶剂为二氯甲烷, 反应温度 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 30 h。新方法的酯化收率较 Witucki 报道酯化收率提高了 27% 。

(3) 初步研究了 DPTB 的热力学性质, DPTB 的 DSC 曲线上有两个明显的放热峰, 分别为 $215 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 。DPTB 的 TG 曲线显示热分解分为两个阶段, 从开始分解到结束共失重 92% 。

参考文献:

- [1] Paval Vavra. Produce for selection of molecular behavior of explosives having high performance[C]//Proceedings of 30th International Conference of ICT, Karsruhe, 1999.
- [2] 甘孝贤, 李娜, 卢先明, 等. BAMO/AMMO 基 ETPE 的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 81-85.

- GAN Xiao-xian, LI Na, LU Xian-ming, et al. Synthesis and properties of ETPE based on BAMO/AMMO [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 81-85.
- [3] Wagstaff D C. Desensitization of Energetic Materials: GB 2374867A[P]. Germany, 2002-10-30.
- [4] 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.
- [5] 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-wei, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [6] Edward F, Witucki, Milton B F. Synthesis of novel energetic aliphatic compounds[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1979, 24(3): 247-249.
- [7] 毕福强, 王伯周, 王锡杰, 等. 硝仿(NF)高安全制备工艺研究[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 14-17.
- BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Study on the preparation technique of nitroform with high security [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(3): 14-17.
- [8] 毕福强, 王伯周, 许诚, 等. 含能材料中间体硝仿的研究进展[J]. 化学试剂, 2012, 34(3): 15-18.
- BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, XU Cheng, et al. Progress of nitroform (NF), an important intermediate in the preparation of energetic materials[J]. *Chemical Reagents*, 2012, 34(3): 15-18.
- [9] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995.
- FAN Neng-ting. Encyclopedia of Organic Synthesis [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1995.
- [10] Detlef D, Dieter L, Angelika M. Synthesis and characterization of azido plasticizer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24: 159-162.
- [11] 闻韧. 药物合成反应[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- WEN Ren. Organic reaction for drug synthesis [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [12] 黄敏, 周统武, 蒋达, 等. 硫代二甘醇二豆蔻酸酯的合成及其性能研究[J]. 现代化工, 2010, 37(7): 38-40.
- HUANG Min, ZHOU Tong-wu, JIANG Da, et al. A study on synthesis and characterization of dithiodiglycol dimyristate[J]. *Modern Chemical Industry*, 2010, 37(7): 38-40.

Synthesis, Characterization and Thermal Properties of the Energetic Plasticizer 4,4,4-Trinitrobutyric Acid 2-Azido-1-azidomethyl-ethyl Ester

LU Ting-ting, ZHANG Li-jie, JI Yue-ping, DING Feng, LIU Ya-jing, WANG Ying-lei

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

Abstract: An energetic plasticizer 4,4,4-trinitrobutyric acid 2-azido-1-azidomethyl-ethyl ester (DPTB) was synthesized via esterification reaction from 4,4,4-trinitrobutyric acid (TNB) and 1,3-diazido-propan-2-ol (DAG), in which, TNB was prepared via nitration-hydrolysis and addition reaction using 4,6-dihydropyrimidine as raw material, and DAG was prepared via azidation by 1,3-dichloro-propan-2-ol as raw material. The structure of DPTB was characterized by IR, NMR and elemental analyses. In synthesis, traditional esterification method was replaced by dicyclohexylcarbodiimide (DCC)/dimethylaminopyridinium *p*-toluenesulfonate (DPTS) catalytic esterification method. The effects of material ratio, reaction temperature, reaction time and solvent dosage on the esterification reaction were investigated. The thermal decomposition properties of DPTB were studied by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Results show that replacing traditional esterification method with DCC/DPTS catalytic esterification method makes the yield of DPTB promote from 17.9% to 44.9%. There are two exothermic peaks at 215 °C and 230 °C on DSC curve of DPTB. Its TG curve can be divided into two stages: first-stage is from 147 °C to 220 °C accompanied with 76.68% mass loss; second-stage is from 220 °C to 351 °C accompanied with 15.23% mass loss and the total mass loss from start to the end of decomposition reaction is 91.19%.

Key words: energetic plasticizer; 4,4,4-trinitrobutyric acid 2-azido-1-azidomethyl-ethyl ester (DPTB); esterification reaction; thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC)

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.008