

文章编号: 1006-9941(2015)07-0712-03

# 含能增塑剂 DAMNP 的合成与性能

刘亚静, 莫洪昌, 汪营磊, 卢先明, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**以 2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇为原料,经酯化、叠氮化两步反应设计合成出 1,3-二(叠氮乙酰氧基)-2-甲基-2-硝基丙烷(DAMNP),总收率 84.7%,纯度不低于 98.3%(HPLC)。用红外光谱、核磁共振、元素分析对 DAMNP 结构进行了表征。用差示扫描量热法(DSC)和热重-微商热重法(TG-DTG)研究了 DAMNP 的热行为,玻璃化转变温度为 $-50.73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,热分解温度为 $227.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,表明 DAMNP 具有良好的热稳定性。DAMNP 的密度为 $1.38\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,撞击感度 $H_{50}$ 为 $69.2\text{ cm}$ (落锤 $2\text{ kg}$ ),摩擦感度为 $4\%$ (摆角 $66^{\circ}$ )。

**关键词:**1,3-二(叠氮乙酰氧基)-2-甲基-2-硝基丙烷(DAMNP);合成;性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.019

## 1 引言

含能增塑剂是火炸药产品中不可缺少的主要功能助剂之一,其应用可以扩大火炸药产品的使用温度范围、提高整体能量水平、改进加工工艺、改善低温力学性能。优异的含能增塑剂应具有以下特征:粘度较小、能量密度较高、玻璃化转变温度较低且感度、挥发性小、安全性好等。研究发现有机叠氮液体化合物是一类优异的含能增塑剂,可有效改善火药的力学性能<sup>[1-4]</sup>。

叠氮乙酸-3-(2-叠氮乙酰氧基)-2-(2-叠氮乙酰氧基)-2-硝基-丙酯(TMNTA)<sup>[5]</sup>具有氮含量较高、能量较高等优点,是一种性能优异的含能增塑剂,但由于感度和玻璃化温度均较高,在一定程度上限制了其应用。为此,本研究针对 TMNTA 存在的不足,设计了高性能叠氮增塑剂——1,3-二(叠氮乙酰氧基)-2-甲基-2-硝基丙烷(DAMNP)分子结构,以 2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇为原料,经酯化、叠氮化两步反应,合成出 DAMNP。利用红外光谱、核磁共振、元素分析对目标化合物的结构进行了表征;测试了其密度和机械感度,并利用差示扫描量热法(DSC)、热重-微商热重法(TG-DTG)及真空安定性(VST)法研究了 DAMNP 的热安全性,发现目标化合物的玻璃化转变温度、感度均

低于 TMNTA,可为进一步开展应用研究提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

**试剂:**2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇,自制,纯度 $\geq 99.7\%$ ;氯乙酸,分析纯,纯度 $\geq 99.5\%$ ,天津市科密欧化学试剂开发中心;对甲苯磺酸,化学纯,纯度 $\geq 99.0\%$ ,西安化玻站化学厂; $\text{NaN}_3$ ,工业品,纯度 $\geq 99.0\%$ ,西安近代化学研究所;其它试剂均为化学纯。

**仪器:**美国 Nicolet 公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪;瑞士 Bruker 公司 AV 500 型(500 MHz)超导共振核磁仪;日本岛津公司 LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法);德国 EXEMETAR 公司 Vario-EL-3 型元素分析仪;美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪;美国 Nicolet 公司 TA2950 热重仪;美国 TA 公司 DSC2910 型差示扫描量热仪。

**差示扫描量热(DSC)测定:**美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪,动态氮气气氛,压力 $1\text{ MPa}$ ,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,试样量约 $0.8\text{ mg}$ ,试样皿为铝盘。

**热重(TG)测试:**美国 Nicolet 公司 TA2950 热重仪,动态氮气气氛,温度范围 $25\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,试样量约 $0.93\text{ mg}$ ,试样皿为铝盘。

**玻璃化温度( $T_g$ )测试:**美国 TA 公司 DSC2910 型差示扫描量热仪,动态氮气气氛,升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,试样量约 $26.39\text{ mg}$ ,试样皿为铝盘。

**真空安定性(VST)测试:**参照 GJB772A-1997 方法 501.2,样品量 $5.0\text{ g}$ ,试验温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,试验时间 $48\text{ h}$ 。

**感度测试:**按 GJB772A-1997 方法 601.2 测定

收稿日期: 2013-11-26; 修回日期: 2014-03-18

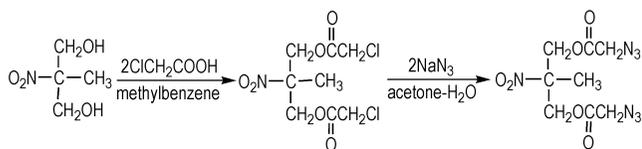
基金项目: 总装预研项目(40406030101)

**作者简介:**刘亚静(1980-),女,工程师,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: duckling2008@163.com

**通信联系人:**姬月萍(1963-),女,研究员,主要从事含能材料设计与合成研究。e-mail: jyp204@126.com

DAMNP 特性落高,其中落锤 2 kg,药量 30 mg;按 GJB772A-1997 方法 602.1 测定 DAMNP 摩擦感度,表压 2.45 MPa,摆角 66°,药量 20 mg。

## 2.2 合成路线



Scheme 1 Synthesis route of DAMNP

## 2.3 实验过程

### 2.3.1 1,3-二(氯乙酰氧基)-2-甲基-2-硝基丙烷的合成

参考文献[5-8]的方法,在装有机机械搅拌、温度计、分水器、回流冷凝管的 500 mL 三口圆底烧瓶中依次加入 67.5 g(0.5 mol)2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇,113.4 g(1.20 mol)氯乙酸,3.4 g(0.02 mol)催化剂对甲苯磺酸,反应溶剂 260 mL 甲苯,105~110 °C 加热反应至分水器中甲苯透亮为止,自然冷却至室温,多次水洗至中性,减压蒸馏除去甲苯,得到亮棕黄色液体 130 g,收率 90.3%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3013, 2962 ( $-\text{CH}_3$ ), 1768 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1556, 1352 ( $-\text{NO}_2$ ), 1164, 1028 (COC), 793 ( $\text{C}-\text{Cl}$ );  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 Hz)  $\delta$ : 4.58~4.67 (s, 4H), 4.45 (s, 4H), 1.63 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 Hz)  $\delta$ : 166.68 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 87.71 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 65.66 (C), 40.74 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 17.56 ( $\text{CH}_3$ ); 元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{N}$  (%): 计算值: C 33.33; H 3.819; N 4.861; 实测值: C 33.52; H 3.819; N 4.460。

### 2.3.2 DAMNP 的合成

在装有机机械搅拌、温度计、回流冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 5 g(0.017 mol)1,3-二(氯乙酰氧基)-2-甲基-2-硝基丙烷,20 mL 75% 丙酮水溶剂,然后分批加入 2.48 g(0.038 mol)  $\text{NaN}_3$ ,40~45 °C 反应 4 h,加入 20 mL 水溶解反应产生的固体及多余的  $\text{NaN}_3$ ,二氯甲烷提取两次,合并有机相,再水洗至中性,减压蒸馏除去溶剂,得亮黄色透明液体 4.9 g,产率 93.8%,纯度 >98.3%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3002, 2964 ( $-\text{CH}_3$ ), 2107 ( $-\text{N}_3$ ), 1752 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1552, 1350 ( $-\text{NO}_2$ ), 1172, 1027 (COC), 554 ( $\text{C}-\text{N}$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 Hz)  $\delta$ : 4.63 (s, 4H), 3.93 (s, 4H), 1.71 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 Hz)  $\delta$ : 167.46 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 86.68 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 65.21 (C), 50.09 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 19.23 ( $\text{CH}_3$ ); 元素分析  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_7$  (%): 计算值: C 31.89; H 3.654; N 32.55; 实测值:

C 32.08; H 3.644; N 32.02。

## 2.4 DAMNP 的性能

本研究对合成的 DAMNP 进行了理化及能量特性测试,结果见表 1。DAMNP 为亮黄色透明液体,密度  $1.38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,可溶于丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、二甲基亚砷(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等溶剂,不溶于水、乙醚等。采用 DSC、TG-DTG 及 VST 研究了 DAMNP 热性能,其 DSC 图线谱如图 1 所示, DAMNP 在加压 1 MPa 时的热分解温度为 227.6 °C。图 2 为 DAMNP 的 TG-DTG 图谱,从图 2 可知,样品从 146.26 °C 开始分解,失重出现在 232.8 °C,264.19 °C 时已失重 78.31%,411.13 °C 时失重 88.17%。DAMNP 的玻璃化转变温度( $T_g$ )为 -50.73 °C(如图 3 所示),低于 TMNTA<sup>[5]</sup>的 -34.1 °C。5 g DAMNP 在 100 °C,48 h 试验条件下放气量为  $0.28 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。测定 DAMNP 的特性落高为 69.2 cm(落锤 2 kg,药量 30 mg),爆炸概率 4%(2.45 MPa,摆角 66°,药量 20 mg),感度低于 TMNTA 的 44.7 cm(落锤 2 kg)。可以看出,DAMNP 是一种热稳定性良好,感度较低的叠氮类含能材料。

表 1 DAMNP 的性能

Table 1 Properties of DAMNP

properties	results
appearance	yellow oily liquid
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.38
purity/%	>98.3
decomposition temperature/°C	227.6
$T_g$ /°C	-50.73
$V/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.28
$H_{50}/\text{cm}$	69.2
friction sensitivity/%	4
dissolubility	soluble in acetone, dichloromethane, ethyl acetate, dimethyl sulfoxide, <i>N,N</i> -dimethylformamide

Note:  $T_g$  is glass transition temperature.

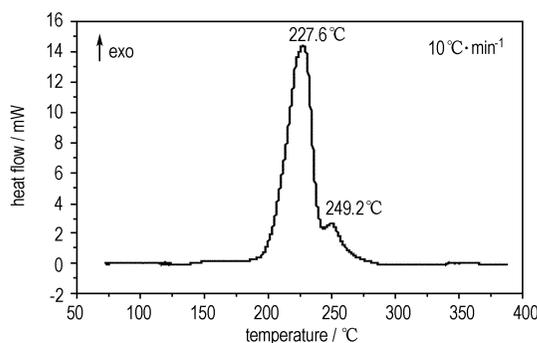


图 1 DAMNP 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of DAMNP

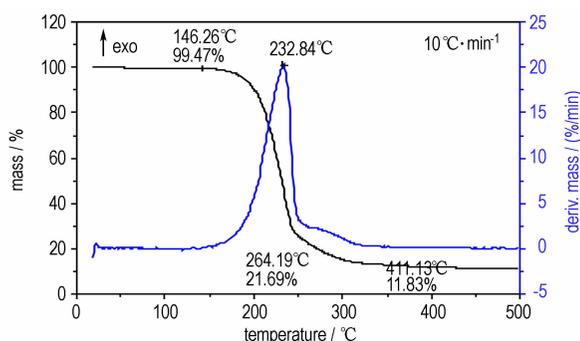


图2 DAMNP的TG-DTG曲线

Fig. 2 TG-DTG curves of DAMNP

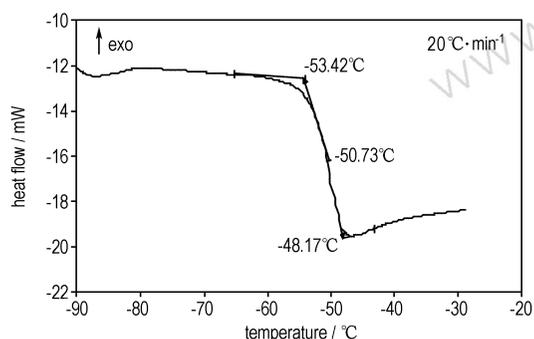


图3 DAMNP玻璃化转变温度的DSC曲线

Fig. 3 DSC curve for the glass transition temperature of DAMNP

### 3 结论

(1) 以2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇为原料,经酯化、叠氮化两步反应合成出未见文献报道的DAMNP,总收率84.7%,纯度不低于98.3%(HPLC)。

(2) 采用DSC、TG-DTG及VST法研究了DAMNP的热行为,其玻璃化转变温度为 $-50.73\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,低于TMNTA<sup>[5]</sup>( $-34.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。分解峰温 $227.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,DAMNP从 $146.26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解,失重出现在 $232.8, 264.19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时已失重78.31%, $411.13\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失重88.17%。同时,

### Synthesis and Properties of Energetic Plasticizer DAMNP

LIU Ya-jing, MO Hong-chang, WANG Ying-lei, LU Xian-ming, JI Yue-ping

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

**Abstract:** 1,3-Di(azido-acetoxy)-2-methyl-2-nitropropane(DAMNP) was designed and synthesized via two-step reactions of esterification and azidation using 2-methyl-2-nitro-1,3-propanediol as raw material with a total yield of 84.7% and a purity up to 98.3%. Its structure was characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and elemental analysis. The thermal behavior of DAMNP was studied by differential scanning calorimetry(DSC) and thermogravimetry-derivative thermogravimetry(TG-DTG). Results show that it has a glass transition temperature at  $-50.73\text{ }^{\circ}\text{C}$  and an exothermic decomposition peak at  $227.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , indicating a better stability. The main properties of DAMNP was tested as following density  $1.38\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , impact sensitivity  $H_{50}\text{ }69.2\text{ cm}$  (falling weight 2 kg), friction sensitivity 4% (pendulum angle  $66^{\circ}$ ).

**Key words:** 1,3-di(azido-acetoxy)-2-methyl-2-nitropropane(DAMNP); synthesis; properties

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.07.019

DAMNP在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,连续加热48 h条件下放气量为 $0.28\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表明DAMNP具有较好的热稳定性。

(3) DAMNP的特性落高为 $69.2\text{ cm}$ (落锤2 kg),爆炸概率为4%(摆角 $66^{\circ}$ ),感度低于TMNTA的 $44.7\text{ cm}$ (落锤2 kg),表明DAMNP是一种较钝感的叠氮类含能材料。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 孙亚斌,周集义.含能增塑剂研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2003,1(5):20-25.
- [3] 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.
- [4] 姬月萍,汪营磊,刘卫孝,等.1,1,1-三叠氮甲基乙烷合成与性能研究[J].含能材料,2011,15(4):388-390.
- [5] Detlef D, Dieter L, Angelika M. Synthesis and characterization of azido plasticizer[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999, 24: 159-162.
- [6] Zalkow L H, Oehlschlager A C. The reaction of benzenesulfonyl azide with bicyclo[2,2,1]-2-heptene[J]. J Org Chem, 1963, 28(12): 3303.
- [7] 汪伟,李普瑞,兰英,等.新型叠氮增塑剂EGBAA的合成研究[J].含能材料,2004(增刊):208-211.
- [8] 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.