

2-甲硝胺基乙基缩水甘油醚单体及其均聚和 与四氢呋喃共聚醚的合成和表征

——新型硝基粘合剂研究 II

陈世武 李开罢 徐志宏 顾其伟

(航天工业总公司 42 所, 襄樊 441003)

摘要 研究了一种性能良好的复合固体推进剂含能粘合剂——侧链含硝基氮杂基团的新型端羟基聚醚单体的合成和聚合。设计了单体 2-甲硝胺基乙基缩水甘油醚(NGE)的合成路线,建立了 NGE 的合成方法,取得纯度达 98%以上,单体产率达 70%的结果。用多种方法表征了 NGE 的组成、结构并测定了它的物化性质。同时简述了 NGE 的端羟基均聚醚(NPE-A)和它与四氢呋喃共聚醚(NPE-B)的合成和表征。

关键词 甲硝胺基乙基缩水甘油醚 含能聚醚粘合剂 固体推进剂

1 引言

在固体推进剂中使用含能粘合剂,如硝基粘合剂和含叠氮基的粘合剂等,是提高固体推进剂比冲或取得某些特殊性能的一个途径,多年来一直受到人们的重视,进行了许多研究。但目前,即使最受青睐的 GAP,其使用性能仍存在不少的问题,制造成本又极为昂贵,离实用还有不小距离。至于对硝基粘合剂的研究,尽管六、七十年代曾有大量的文献报道,研究了许多类型的硝基粘合剂,但未见其应用的报道。原因可能是其能量与性能之间的关系不协调。热稳定性和化学稳定性不够好,难以满足使用要求。而硝基粘合剂的能量潜力和在无烟火药和燃气发生剂上应用的优越性,以及制备成本较低等因素,人们还在不断地探索。

本系列研究,就是企图探索解决硝基粘合剂的能量与性能之间矛盾。笔者根据结构与性能关系的分析,设计并合成了在柔性聚醚主链上悬挂含能侧基甲硝胺基乙氧基($\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)和甲硝胺基甲氧基($\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{O}-$)的新型硝基粘合剂。本系列研究 I、III、V 已证明它们的性能良好^[1-3]。本文详述了单体甲硝胺基乙基缩水甘油醚

(NGE, $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-$)的合成及结构表征,测定了它的物化性质;简述了

用 NGE 与 NAEL 极性差异, 采用双溶剂萃取法达到了纯化的目的。除此之外, NGE 的合成反应研究和反应 (1)、(2) 和 (3) 中, 中间体甲胺基乙醇 (MAEL)、甲硝胺基乙基硝酸脂 (NANE)、NAEL 的合成方法将在本系列研究 (IV)^[4] 中叙述。

3.1 合成实例 1

在安装有电动搅拌器、球形冷凝器、温度计和恒压加料漏斗的 2l 四口反应瓶内, 加入 694g (7.5mol) 的环氧氯丙烷和 110g (2.75mol) 的粒状氢氧化钠, 在 50℃ 充分搅拌下, 滴加进 300g (2.5mol) 的 NAEL, 约 2~3h 加完, 继续反应 2h。

产物用 G-4 烧结漏斗减压抽滤, 滤液进行真空蒸馏, 收集高于 100℃/0.3mmHg 馏份, 此为纯度 85% 以上的 NGE 粗产品, 产率 70%。

将粗产品溶于三倍量的三氯甲烷中, 在分液漏斗中, 用蒸馏水洗至中性和无 NAEL (用气相色谱检查), 分离后, 减压脱溶剂 (80~90℃/2mmHg) 即得到 NGE 精品; 必要时可再减压蒸馏, 收集 139.5℃/0.7mmHg 馏份; 得 243g (1.38mol) 微浅黄色 NGE 精品, 纯度 99.3%, 产率 55%。

3.2 合成实例 2

在装有搅拌器、冷凝管、温度计和恒压加料漏斗的 2l 四口瓶中, 加入 883g (9mol) 环氧氯丙烷和 144g (3.6mol) NaOH。快速搅拌下升温至 50℃, 由加料漏斗滴加 NAEL 360g (3mol), 约 2~3h 加完, 此时补加理论量 20~30% 的 NaOH, 继续反应, 保持 50℃, 总反应时间 6h。反应结束后, 反应物用 G-4 烧结漏斗减压抽滤, 滤液转至 1000ml 分液漏斗中, 加 250ml 蒸馏水洗涤 4~5 次至中性, 产品层无 NAEL (色谱分析跟踪, 乳化严重时可用少量乙醇破乳, 静至分层, 取油层) 进行减压蒸馏, 截取馏份 120℃/0.2mmHg, 得浅黄色透亮液体产品, 产率 70%, 纯度 98% 以上。

3.3 NGE 产物的分析测定、物化性质和结构表征

由于 NGE 是一种新的含能聚合物单体, 需要对其进行较全面的分析测定和表征。经用气相色谱、环氧值测定、元素分析、红外光谱、质谱和核磁共振 ¹³C 谱分析等对 NGE 产物进行了分析确证, 并对其物化性质进行了测定。

3.3.1 NGE 产物的分析及物化性质

产物的气相色谱、环氧值测定、元素分析结果和物化性质测定结果如图 1、图 2 和表 1 所示。

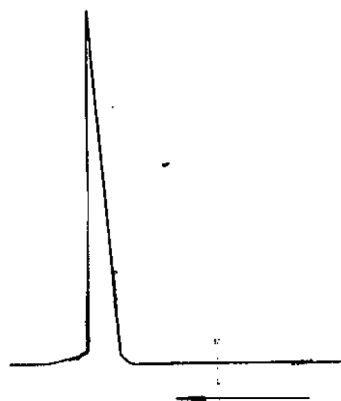


图 1 NGE 色谱图

Fig.1 Chromatograph of NGE

表 1 NGE 的组成和物化性质

Table 1 Composition and properties of NGE

NGE 化学式	元素组成/(%)				环氧值 mmol/100g	物化性质			
	C	H	N			馏份 (℃/mmHg)	n_D^{20}	D_4^{20}	分解温度/(℃) T_1 开始 T_2 峰值
$C_6H_{12}N_2O_4$	计算值	40.91	6.28	15.91	0.5666	139.5/0.7			
	实测值	41.02	6.62	15.61	0.5628	120.0/0.2	1.4802	1.219	209 231

从 NGE 的气相色谱图可见,产物是一个较纯的物质;元素分析和环氧值分析数据表明,该物质组成与设计的化合物相符,分子式为 $C_6H_{12}N_2O_4$,按环氧值数据计算,NGE 产物纯度达 99.3%。

3.3.2 NGE 产物的结构表征

NGE 产物的红外光谱图如图 3 所示。其特峰波数 (cm^{-1}) 为: 1525, 1307 ($N-NO_2$); 1125 ($C-O-C$); 920, 865, 3000, 3065 ($-CH-CH_2-$)。

图 4 是 NGE 的质谱图,其中显示出 NGE 产物具有如表 2 所示式量的基团和设计的 NGE 单体分子。

图 5 是

NGE 的核磁共振 ^{13}C 图谱,谱图的六个峰:

A, $\delta =$

43.133ppm;

B, $\delta =$

51.795ppm;

C, $\delta =$

66.912ppm;

D, $\delta =$

71.037ppm;

E, $\delta = 39.202ppm$;

F, $\delta = 49.903ppm$ 。与 NGE 分子结构式

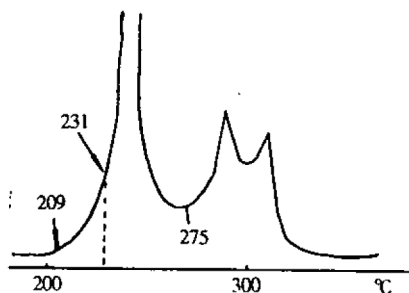
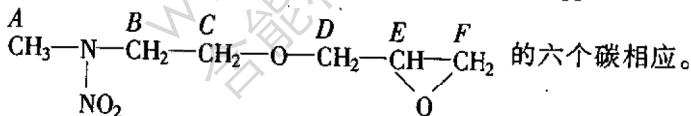


图 2 NGE 差热图

Fig.2 DTA curve of NGE

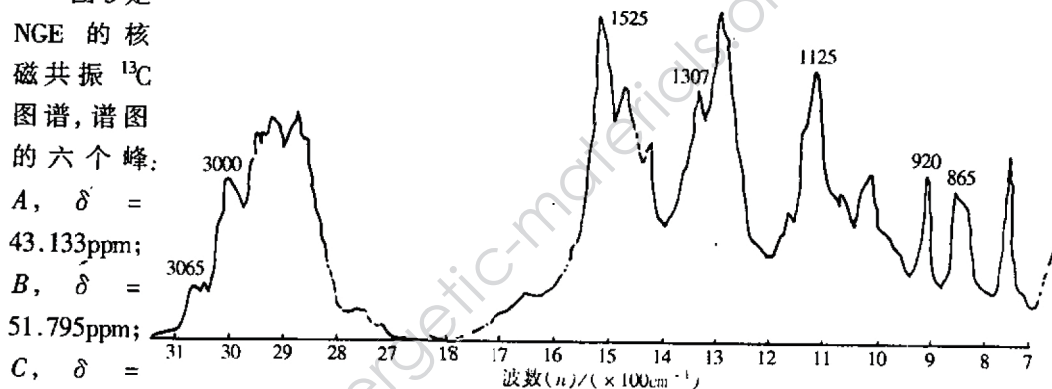


图 3 红外光谱图

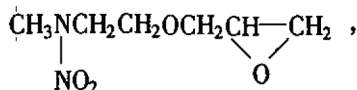
Fig.3 IR spectrum of NGE

表 2 NGE 质谱中式量相应的基团

Table 2 The corresponding groups in MS of NGE

式量	43	57	73	89
基团或分子式	$-CH-CH_2$ O	$-CH_2CH-CH_2$ O	$-OCH_2CH-CH_2$ O	$CH_3NCH_2CH_2-$ NO ₂
式量	130		176.5	
基团或分子式	$CH_3NCH_2CH_2OCH_2CH-CH_2$ O		$CH_3NCH_2CH_2OCH_2CH-CH_2$ NO ₂ O	

归纳以上分析测试数据,可断定合成的 NGE 产物的分子结构与设计的相符,即分子结构式为:



分子量为 176.5。

4 端羟基 NGE 均聚醚(NPE-A)和它与 THF 共聚醚(NPE-B)的合成和表征

本系列研究之 V^[5]发现了由于 NGE 结构的特殊性,当 NGE 用阳离子催化均聚或与 THF 共聚时,出现两个特异现象:

(1) 用 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 作催化剂均聚 NGE 单体时,发现 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 能与 NGE 迅速生成不溶于聚合反应溶剂 CH_2Cl_2 而可溶于水的白色固体,致使聚合反应难以得到预期聚合物;当改用 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 作催化剂时,没有此现象发生,聚合反应可顺利进行。出现此现象的原因可能是 NGE 的路易士碱性强于 Et_2O ,而使单体中硝胺基与 BF_3 生成固体络合物,影响了催化活性所致。NGE 与 THF 的路易士碱性相当或稍弱,不会使 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 解离,而可稳定催化环氧和 THF 的开环聚合物。

(2) 一般阳离子催化环醚开环聚合需要在较低的温度(如 0°C)下进行,而 NGE 均聚和 NGE 与 THF 共聚在 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 作催化剂、二乙二醇为助催化剂(引发剂)和 CH_2Cl_2 为溶剂的体系中,在低于 10°C 时,聚合反应却难以进行,需要将温度升高至 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 才能稳定地发生聚合反应,制得预期的端羟基聚醚。

NPE-A 和 NPE-B 聚合反应方程如下:

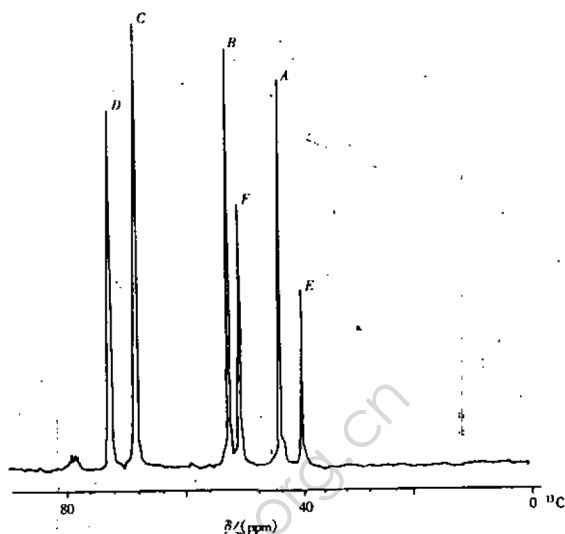
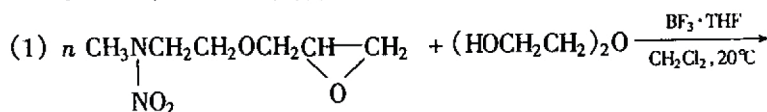


图4 NGE 质谱图

Fig.4 MS of NGE

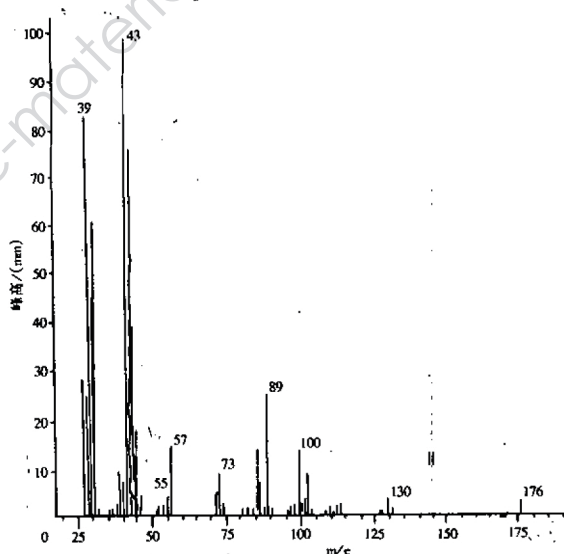
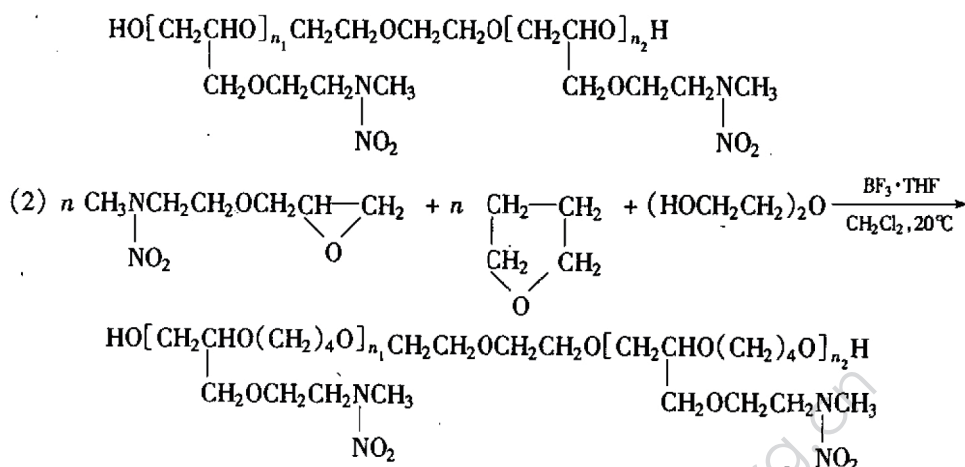


图5 NGE 的 ^{13}C 核磁共振谱图
(以 CDCl_3 定为 77ppm 作参照样)

Fig.5 ^{13}C NMR of NGE



4.1 NGE 的均聚醚(NPE-A)合成实例

在一装配有搅拌器、恒压滴液漏斗、温度计及液封鼓泡器的 500ml 四口反应瓶中,在氮气流下,加热干燥并冷到室温后,加进 NGE 200g(1.1mol),二乙二醇 10.6g(0.1mol),二氯甲烷 100ml,在 20℃,快速搅拌下慢慢滴加 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 12ml,约 30min 加完,继续反应 7h,加进 50ml 蒸馏水中止反应。

将反应产物移到 500ml 分液漏斗,用热蒸馏水洗到中性,必要时可加乙醇破乳,分离聚合物溶液,在 90℃下减压干燥(在旋转薄膜蒸发器内)约 3h,得浅黄色透明粘稠液,产率 85%,分子量 $M_{n(\text{VPO})}$ 1500, f_n 1.9。

4.2 NGE 与 THF(1:1)共聚醚(NPE-B)合成实例

在与 4.1 项相同的装置中,加进 THF 72g(1mol), $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ 4.44g(0.042mol), CH_2Cl_2 50g 和 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 6.8g,在 30℃快速搅拌下,2h 内滴加进 NGE 176.5g(1mol),保持 30℃,继续反应 5h。加进 H_2O 150ml 终止反应。将反应产物移至 500ml 分液漏斗中,水洗至中性,分离聚合物,在旋转薄膜蒸发器内,90℃下减压干燥。

产物为浅桔黄色透明粘稠液,产率 90% 以上,分子量 $\bar{M}_n$ 3400, f_n 1.9,其数均分子量可通过改变引发剂量等条件而加以调节。

4.3 NPE-A 和 NPE-B 的表征和理化性质

NPE 的元素分析值与理论计算值相符,结果如表 3 所示,红外光谱见图 6。NPE 理化性质如表 4 所示。

NPE-A 红外光谱(见图 6),其特征峰波数(cm^{-1}): 3480(-OH), 2870, 2912(C-H), 2940(-CH₃), 1525, 1305(N-NO₂), 1130(C-O-C), 770(C-N-C)。

NPE-B 红外光谱与图 6 相同,只是特征峰稍有偏移。其特征峰波数(cm^{-1}): 1495, 1282(N-NO₂), 1110(C-O-C), 765(C-N-C), 2870, 2912(C-H), 2940(-CH₃), 3940(-OH)。

表 3 NPE 的元素分析值

Table 3 Elemental analysis data of NPE %						
元素分析	NPE-A			NPE-B		
	C	H	N	C	H	N
理论值	41.1	7.0	14.6	48.3	8.1	10.8
实测值	41.8	7.1	13.8	48.2	8.1	10.7

从表 3 和图 6 可见, NPE-A 和 NPE-B 的组成和分子结构皆与设计的端羟基 NGE 均聚醚和与 THF 共聚醚相符。

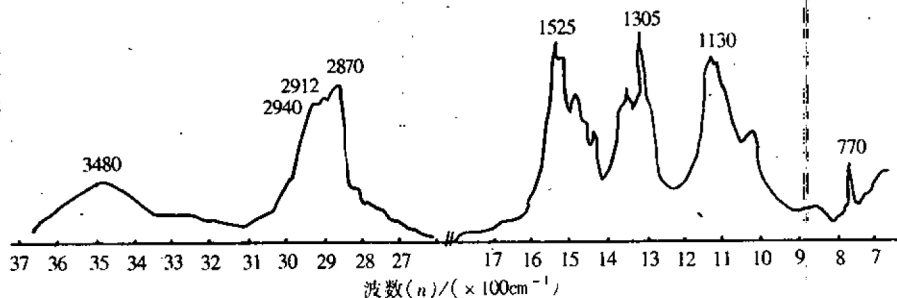


图 6 NPE-A 红外光谱图

Fig.6 IR spectrum of NPE-A

表 4 NPE 理化性质

Table 4 Properties of NPE

项目名称	η_{sp}^{20}	d_4^{20}	T_g (°C)	粘度 η (Pa·s)	生成热 ΔH_f (kJ/kg)	分解温度 T_d (°C)	撞击感度 (kg·cm)	摩擦感度 (%)
NPE-A	1.508	1.29	-29	5.38 ($M_n=1500$)	-1675 (计算)	210	> 300	0
NPE-B	1.4930	1.17	-43	27 ($M_n=3400$)	-1880 ± 3.4 (实测)	161	> 300	0

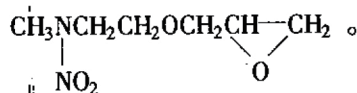
注: 测试条件 撞击感度: 落锤重 $W=10\text{kg}$, 落高 $h=30\text{cm}$;

摩擦感度: 压强 $p=2.94\text{MPa}$, 摆角 $\varphi=87.5^\circ$ 。

5 结 论

本研究设计并合成了新型含能硝基粘合剂单体(NGE)和它的均聚醚(NPE-A)以及它与 THF 共聚醚(NPE-B)。在单体 NGE 的合成研究中,提出了 NGE 的合成和纯化方法;采用真空蒸馏和用三氯甲烷或二氯甲烷作溶剂,用水萃取(洗涤)除去产物中难以用蒸馏分离的未反应的 NAEL,使 NGE 纯度达 98% 以上,产率达 70%。

NGE 产物经多方面分析鉴定,证实了它的组成和结构就是设计的化合物



本研究还成功地用 $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 催化,将 NGE 单体开环聚合制备了端羟基 NPE-A 均聚醚($M_n 1500, f_n 1.9$)和 NGE 与 THF 共聚醚(NPE-B)($M_n 2000 \sim 3500, f_n 1.9$),并表征了它的组成和结构。

本系列研究 III^[2]对 NPE 的性能和复合固体推进剂上应用作了较深入的研究,证明了它是一种性能良好的含能粘合剂。它在提高固体推进剂比冲和在无烟火药推进剂以及燃气发生剂上的应用都极具潜力。若市场有售 NANE 或 NAEL,则 NPE 的合成将相当简便,价格将比较低廉,可以认为它是一种具有吸引力的含能粘合剂。

致谢 204 所研究室第四工程组为本研究做了大量工作。孙兆桓为本文提供了帮助,深表谢意!

参 考 文 献

- 1 陈世武等. 新型硝基粘合剂研究(I). 硝基粘合剂研究现状和它的结构与性能关系. 固体火箭推进剂, 1985(1): 34~44
- 2 陈世武等. 新型硝基粘合剂研究(III)侧链含硝基氮杂基团的聚醚粘合剂性能及应用. 固体火箭技术, 1996(1)
- 3 渠冰, 陈世武等. 新型硝基粘合剂研究(V)[硕士论文]. 1988.
- 4 陈世武等. 新型硝基粘合剂研究(IV)(待发表). 1980.
- 5 陈世武等. 新型硝基粘合剂研究(V)(待发表). 1987.

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF AN ENERGETIC MONOMER (2-METHYLNITRAMINO ETHYL GLYCIDYL ETHER) AND ITS POLYMERS *A NEW TYPE OF NITRAZALKYL-BRACHED POLYETHER BINDER II*

Chen Shiwu Li Kaiba Xu Zhihong Gu Qiwei

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

ABSTRACT The synthesis of a new type of energetic monomer NGE (2-methylnitramino ethyl glycidyl ether) and its polymerization were studied. At first, the synthesis rout of the monomer NGE was designed. The synthesis method of NGE has been established successfully and obtained NGE in yield of 70% with 98% purity. The composition and constitution of NGE were determined and its physico-chemical properties were characterized. After polymerization of NGE, a hydroxy-terminated polyether with side-chain of nitrazalkyl group was obtained, which would be a promising energetic binder for solid propellants. The homopolymer of NGE and its copolymer with tetrahydrofuran (THF) were synthesized and characterized as well.

KEYWORDS energetic polyether binder, nitraza-group-containing monomer, solid propellant.