

文章编号: 1006-9941(2003)03-0149-04

叠氮硝化甘油的合成研究

郭绍俊, 苏天铎, 封利民, 王兴义, 张丽洁, 张 川

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 1,3-二氯丙醇-(2) 为原料成功地合成了硝化甘油二叠氮取代物——1,3-二叠氮基-2-硝酸酯基丙烷(DANG), 并对 DANG 性能进行了初步测试。试验结果表明, DANG 的凝固点明显低于 NG 的凝固点, 而危险等级与硝甘相当或略低。

关键词: 有机化学; 叠氮硝化甘油; 1,3-二叠氮基-2-硝酸酯基丙烷

中图分类号: O62; TQ560

文献标识码: A

1 引 言

硝化甘油(NG)是使用近百年的优秀含能增塑剂, 但它存在凝固点偏高(稳定型 13 °C, 不稳定型 2.2 °C)、低温易析出等缺陷, 给使用带来极大的危险。例如, 美国在大型战略型号推进剂研制中使用 NG 为增塑剂, 当进行低温循环试验时就曾发生过重大事故。因此国内外在研制战略型号推进剂 NEPE 时均采用硝化甘油与 1,2,4-丁三醇三硝酸酯的混合物, 简称 NG/BTTN, 为含能增塑剂。适当配比的混合酯其凝固点可达 -40 °C, 能有效地改善推进剂的低温性能。

虽然 NG/BTTN 能降低凝固点, 改善低温性能, 但由于 BTTN 的引入, 相对地降低了 NG 的能量水平。能否对 NG 进行结构改性, 既能降低凝固点, 又能最少地降低 NG 的能量呢?

我们在先期研究叠氮硝酸酯时曾总结出两条规律^[1]:

(1) 硝酸酯经局部叠氮基取代后可以合成出凝固点比母源硝酸酯更低的新含能材料;

(2) 多元醇硝酸酯经部分叠氮基取代后, 理论上可以合成出多个叠氮硝酸酯新材料, 如一叠氮太安、二叠氮太安、三叠氮太安、四叠氮太安、一叠氮硝化甘油、二叠氮硝化甘油、三叠氮硝化甘油, 从而合成出新一族叠氮硝酸酯新型含能材料, 大大扩充含能材料范畴。

按此规律, 硝化甘油经部分叠氮基取代后不仅可以衍生出多个叠氮硝化甘油新材料, 而且可使合成的新含能材料的凝固点低于 NG, 从而达到降低 NG 凝固点改善推进剂低温性能的目的。硝化甘油中引入部分 -N₃ 基, 合成出既含 -N₃ 基, 又含 -ONO₂ 基的新含能材料, 它将保留 NG 优良增塑能力, 又具有一 N₃ 基生成热高的优势, 同时含氮量更高, 凝固点更低。本着这一目的, 我们进行了硝化甘油叠氮化探索研究。

2 实验部分

2.1 合成路线的设计

硝化甘油危险等级高, 近百年来人们只是使用 NG, 没有研究者敢于改造 NG, 因此没有资料可循。

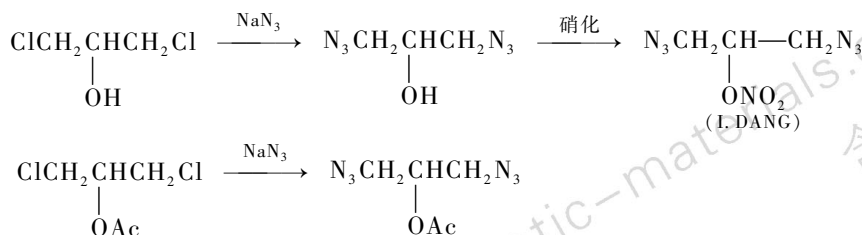
从理论分析, 硝化甘油经部分叠氮基取代, 可衍生出三种叠氮硝酸酯新材料。本研究为避开以 NG 为原料的危险性, 另行设计了三条路线合成制备叠氮硝化甘油。

收稿日期: 2002-10-08; 修回日期: 2003-03-04

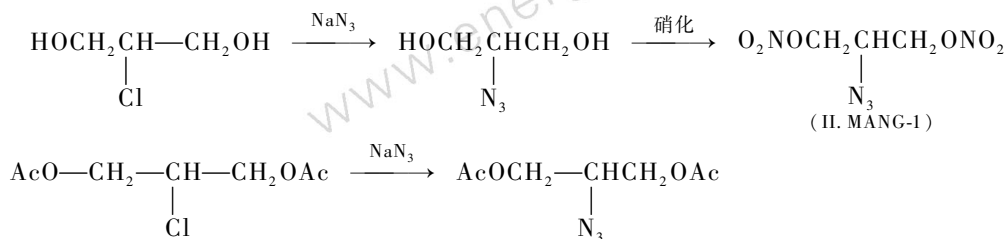
基金项目: 国防科技预研基金资助(J12.6.2)

作者简介: 郭绍俊(1942-), 男, 研究员, 长期从事含能材料合成与应用研究。

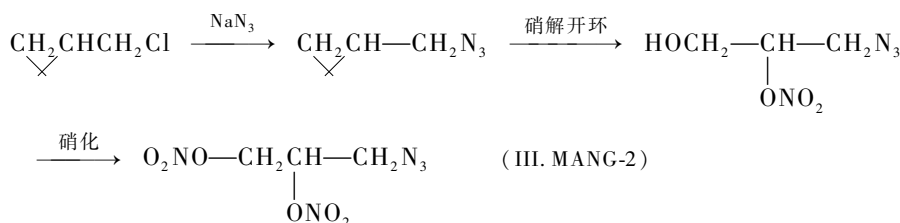
(1) 以1,3-二氯丙醇-(2)为原料



(2) 以2-氯-1,3-丙二醇为原料



(3) 以环氧氯丙烷为原料



2.2 实验

根据原材料来源,本研究选择了第一条路线,合成出了 DANG,进行了结构鉴定和相关性能测试,其他两条路线也正在实验探索之中。

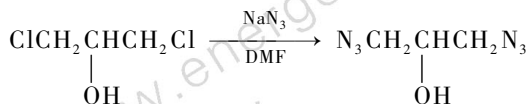
2.2.1 原材料

1,3-二氯丙醇-(2), CP(进口); NaN_3 , 工业纯; DMF, 工业纯; CH_2Cl_2 , 工业纯; 硝酸, 工业纯; 无水 MgSO_4 , CP。

2.2.2 分析仪器: Varian 5000 高压液相色谱仪

色谱条件: 色谱柱 C18 200 × 4.6; 流动相: 甲醇/水 = 50 : 50 (V/V); 流速: $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 检测器: UV; 检测波长: $\lambda 254 \text{ nm}$ 。

2.2.3 1,3-二叠氮基丙醇-(2)的合成



向 250 ml 配有搅拌、温度计的三口瓶中加入 39 g (0.3 mol) 1,3-二氯丙醇-(2), 100 ml DMF, 搅拌下加入 54 g (0.83 mol) NaN_3 升温至 $(95 \pm 3)^\circ\text{C}$ 反应 1.5 h, 冷却至室温后用 CH_2Cl_2 萃取 3 次, 合并萃取液, 水洗 3 次, 分出有机层并用无水 MgSO_4 干燥, 过滤, 除 CH_2Cl_2 溶剂, 得 20.4 g 1,3-二叠氮基丙醇-(2), 得率为 50%, 纯度为 98.0% (HPLC)。

红外光谱: 在 2102 cm^{-1} 处, 有一 N_3 强吸收峰; 在 3422 cm^{-1} 处, 有一 OH 强吸收峰。

元素分析: $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}$ 计算值与实测值相符。HPLC: 98.0%。

2.2.4 1,3-二叠氮基-2-硝酸酯基丙烷的合成

250 ml 三口瓶, 冰浴, 向三口瓶中加入 50 ml CH_2Cl_2 和 4 g (0.028 mol) 1,3-二叠氮基丙醇-(2), 冷却至 0°C , 搅拌下滴加 12 ml HNO_3 (约 20 min) 并在 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 反应 3 h, 反应完后, 加 H_2O 搅拌 10 min, 分出有机层, 并水洗 3 次分离, 用无水 MgSO_4 干燥有机层, 过滤, 除溶剂 CH_2Cl_2 , 得 1,3-二叠氮基-2-硝酸酯基丙烷 (DANG) 产品 3.8 g (0.02 mol), 得率 72%。

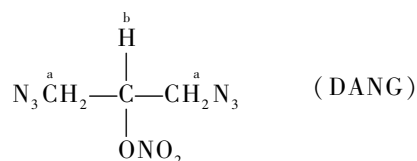
2.2.5 结构鉴定

红外分析: 在 2108 cm^{-1} 处, 有一 N_3 强吸收峰; 在 1649 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} , 845 cm^{-1} 处, 有一 ONO_2 强吸收峰。

核磁共振图: $\delta(\text{ppm}) 3.6(\text{a})$, 有一 CH_2N_3 化学位移; $\delta(\text{ppm}) 5.2(\text{b})$, 有一 $\text{CH}-\text{ONO}_2$ 化学位移。

元素分析(%): $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_7$ 计算值 C 19.5, H 2.67, N 52.4; 实测值 C 22.37, H 3.34, N 52.1。HPLC: 96%。

结构鉴定表明得到的产物为:



3 结果与讨论

3.1 性能测试

3.1.1 凝固点测试

以 DSC 分析,至 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 未发现明显凝固点;将样品置于冰箱冷冻,在 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 下仍为可流动液体;根据试验现象可以断定 DANG 的凝固点低于 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.1.2 热分析试验

DSC 分析结果表明,DANG 在 $188\text{ }^\circ\text{C}$ 发生分解,在 $149.5\text{ }^\circ\text{C}$ 处有一吸热峰,其原因有待进一步分析确认。

3.1.3 摩擦感度测试

兵总 213 所按 WJ-1871-89 标准(66° 摆角,表压为 2.5 MPa ,装药量:适量,均匀分布于两滑柱之间)测试:

DANG 第一组 25 发试样,发火率 84% ;第二组 25 发试样,发火率 96% ;平均结果 90% ;

硝化甘油(NG)在 90° 摆角, -3.9 MPa 下发火率为 100% 。

3.1.4 撞击感度测试

按 WJ-1870-89 标准(落锤: 1.2 kg ,装药量:适量,点装于试样皿中心)测试: DANG50% 发火感度,落高 31.5 cm ;

硝化甘油(NG): 2 kg 落锤, 25 cm 落高的爆炸概率 100% ; 2 kg 落锤在 10 次试验中至少有一次爆炸的最低高度为 15 cm ^[2]。

3.2 讨论

3.2.1 叠氮化反应

1,3-二氯丙醇-(2)进行叠氮化时,曾在 $(90 \pm 3)\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应长达 $12 \sim 13\text{ h}$,实验证明,中间体叠氮醇在较高温度($90\text{ }^\circ\text{C}$)下约 10 h 不分解,表明叠氮醇是热稳定物质。

3.2.2 硝化反应

以 1,3-二叠氮丙醇-(2)进行硝化时(在 $15\text{ }^\circ\text{C} \sim 75\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下),得到的产物不是目的物,而是硝化甘油。随着反应温度升高,得到的 NG 纯度也不断提高。

实验表明,在较高温度下进行硝化,叠氮基($-\text{N}_3$)会随着温度升高逐渐转化成硝酸酯基($-\text{ONO}_2$),只有在适当温度下($-5 \sim 5\text{ }^\circ\text{C}$)可以得到目的物。较高温度下的实验结果表明,含量 93% 的 NG 在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 能经受 $1 \sim 3\text{ h}$ 不分解,从而为 NG 的安全处理提供了一个有参考价值的试验数据。

表 1 反应温度与 NG 纯度的关系

Table 1 Relationship of reaction temperature and purity of NG

序号	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/h	NG 纯度/ $\%$ (HPLC)
016	15		8.25
027	30	1 ~ 3	27
023	40		50
021	50		61
036	55		69.4
044-1	65	1 ~ 3	87.3
054	70		90
044-2	75		93

4 结论

(1) 经过探索研究表明,以 1,3-二氯丙醇-(2)为原料,经叠氮化、硝化反应得到的产品为 1,3-二叠氮-2-硝酸酯基丙烷(DANG),并进行了结构鉴定,证明为目的物。

(2) 合成的 DANG 的凝固点明显低于 NG,又一次证明以叠氮基局部取代硝酸酯中的硝酸酯基能合成出凝固点比母源硝酸酯凝固点更低的新材料^[1]规律的正确性。

(3) DANG 的感度与 NG 相当或略低,经进一步其他性能测试满足要求之后,可进行试用研究。

(4) NG 叠氮化探索研究在国内外属首例,DANG 的成功合成和初步性能测试表明:叠氮硝化甘油并不是人们传统认为的比硝化甘油更危险的新材料,经过进一步探索研究,有可能在同系物中找到综合性能更好的新材料。

参考文献:

- [1] GUO Shao-jun. A new group of energetic materials-azidonitrates[A]. 23rd IPS, Japan [C], 1997, 10: 187 - 192.
- [2] 第五机械工业部第二〇四研究所编. 火炸药手册第一分册,单质炸药与混合炸药[M]. 1981. 115 - 116.

Synthesis of 1,3-diazido-2-nitryloxypropane

GUO Shao-jun, SU Tian-duo, FENG Li-min, WANG Xing-yi, ZHANG Li-jie, ZHANG Chuan

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

Abstract: 1,3-diazido-2-nitryloxypropane (DANG), also known as azido-substituted nitroglycerin (NG), was synthesized using 1,3-dichloro-2-propanol as starting material *via* azidation and nitration. The structures of both DANG and its intermediate 1,3-diazido-2-propanol (DAHP) were identified by IR, ¹HNMR and elemental analysis. HPLC results show that the purity is 98.0% for DAHP and 96.0% for DANG respectively. In addition, some important properties of DANG, including solidification point, thermal stability, friction sensitivity, and impact sensitivity were all determined, and it has been proved that DANG remains liquid state at -15 °C.

Key words: organic chemistry; azido-substituted; nitroglycerin; 1,3-diazido-2-nitryloxypropane (DANG)

(上接 145 页)

本文所得的 β -HNIW 的 LR 光谱, 与文献 [4] 报道基本一致。

参考文献:

[1] Simpson K L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. Prop. Expos. Pyrotech., 1997, 22: 249 - 255.

[2] Wardle B R, Hinshaw C J, Braithwaite P, et al. Synthesis of the caged nitramine HNIW (CL-20) [A]. In

Proceedings of the 27th ICT conference on propellants, explosives and pyrotechnics. Karlsruhe, 1996, C27 - 1 - C27 - 11.

[3] 贾会平. 六硝基六氮杂异戊兹烷的合成与表征 [D]. 北京: 北京理工大学, 1997.

[4] MeNesby K L, Wolfe J E, Morris J B, et al. Fourier Transform Raman spectroscopy of some energetic materials and propellant formulations [J]. J. Raman Spectroscopy, 1994, 25: 75 - 87.

The FIR and LR Spectra of Four Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, LIU Jin-quan, Lü Lian-ying, HAN Wei-rong

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: This paper presents the far infrared (FIR) and Laser Raman (LR) spectra of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) existing at ambient conditions. The characteristics of the spectra are analyzed and compared. The information given is believed to be very useful to the qualitative identification, the quantitative determination, and the crystal form control for HNIW in production.

Key words: analytic chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); polymorph; far infrared (FIR); laser Raman (LR)