

## Butacene 合成方法的改进及性能研究<sup>\*</sup>

闫小川<sup>1</sup> 张 敏<sup>1\*\*</sup> 王维超<sup>2</sup> 沈颖辉<sup>1</sup> 王学武<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 陕西科技大学 西安 710021)

(<sup>2</sup>山东宏达新型化工材料责任有限公司 东营 257300)

**摘 要** 与以二茂铁,4-氯丁酰氯为原料的传统合成方法不同,直接以  $\gamma$ -二茂铁丁酸为原料,采用  $\text{NaBH}_4\text{-I}_2\text{-THF}$  体系代替有毒的锌汞齐作为还原剂,以  $\text{SOCl}_2$  为氯代试剂,制备了 4-氯丁基二茂铁,将其与镁粉反应制得格式试剂,再与二甲基氯硅烷反应合成 4-二茂铁丁基二甲基硅烷,在高效可重复使用铂催化剂(二氧化硅负载壳聚糖络合氯铂酸  $\text{SiO}_2\text{-CS-Pt}$ ) 催化下与端羟基聚丁二烯 (HTPB) 硅氢加成得到高收率的巴特辛 (Butacene). 采用  $^1\text{H-NMR}$  和 FTIR 对其化学结构进行了表征,采用 TGA 分析了产物的热性能,并测定了接枝率和羟值. 研究结果表明,所得产物与目标产物相符,初始热分解温度提前,热敏感度增加,热稳定性增加,具有良好的催化性能.

**关键词** Butacene,  $\text{NaBH}_4\text{-I}_2\text{-THF}$ , HTPB, 铂催化剂

二茂铁衍生物在 HTPB 固体燃速催化剂中的使用,已被美国等国家科学家证实达到军用标准的要求而广泛应用于火箭导弹推进剂,Butacene 作为一种新型的推进剂黏合剂预聚物可以有效地提高推进剂的燃速,同时使推进剂表现出优良的力学性能和工艺性能,而且还可以克服其他预聚物迁移和挥发的缺陷. 因而能在战略、战术导弹的火箭发动机等军事领域获得广泛应用. 早在 20 世纪 90 年代初期,法国火炸药公司就已经开始 Butacene 生产,而我国才开始了它的研制工作,但至今未能批量生产,主要依赖进口. 为使我国在现代战争和局部防御中处于优势地位,寻求一种 Butacene 新合成方法具有重大的国防意义. 国外许多文献<sup>[1-3]</sup> 均认为将(4-二茂铁丁基)二甲基硅烷作为单体接枝在含有不饱和双键的 HTPB 合成 Butacene,是解决迁移问题,提高推进剂力学性能的较好方法. 文献<sup>[2]</sup> 提供了一种通过 Friedel-Crafts 反应以二茂铁为原料合成二茂铁酰氯,然后再用金属氢化物还原的方法合成氯代烷基二茂铁,具有合成收率高、成本低的优点,但是其工艺条件较为苛刻、操作难度较大. 作者改进了南非 Piter, Mathilda 等<sup>[1]</sup>,黎明化工院赵晓东、王新德等<sup>[4]</sup>的合成方法,以  $\gamma$ -二茂铁丁酸为原料,采用

$\text{NaBH}_4\text{-I}_2\text{-THF}$  体系还原,  $\text{SOCl}_2$  为氯代试剂,高产率的得到了 4-氯丁基二茂铁. 再将其与镁粉反应生成格式试剂,迅速与二甲基氯硅烷反应合成出(4-二茂铁丁基)二甲基硅烷,在  $\text{SiO}_2\text{-CS-Pt}$  催化下硅氢加成合成 Butacene. 其合成路线如示意图 1 所示.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

$\gamma$ -二茂铁丁酸(西安化学试剂厂);碘晶,镁粉(天津化学试剂厂);二甲基氯硅烷(大连大特气体有限公司);氯铂酸(国药集团化学有限公司);壳聚糖(北海道曹緯会社),以上试剂均为分析纯;四氢呋喃(THF)使用前干燥处理,端羟基聚丁二烯(HTPB,工业纯,兰州石油化工有限公司,  $M_n = 2900$ )使用前进一步进行了纯化.

VECTOR-22 型 FTIR(德国 BRUKER 公司); Bruker 400 MHz 型核磁共振仪( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , TMS 为内标);Q500 型 TGA(美国 TA 公司,升温速率 10 K/min,温度范围 30 ~ 500℃);UV-2006A 型紫外可见分光光度计(上海仪器有限公司).

### 1.2 4-二茂铁基丁醇的合成

室温下向带有电动搅拌、恒压滴液漏斗装置

<sup>\*</sup> 2012-03-23 收稿,2012-05-14 修稿;科技部“863”计划项目子课题(项目号 2011AA100503)和陕西省教育厅产业化育研项目(项目号 2010JC01)资助.

<sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: zhanglaoshi00@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12077



次后碱洗液的吸光度变化曲线,随着碱洗次数增加,碱洗液的吸光度 (ABS) 急剧下降,当碱洗次数超过 6 次后碱洗液的吸光度趋近于零,表明  $\gamma$ -二茂铁丁酸已被  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  基本除净. 这是由于  $\gamma$ -二茂铁丁酸与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应后溶于水,多次碱洗后其含量甚微,溶液的吸光度几乎不变. 因此,用质量分数 5% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液对有机层碱洗 6 次可以消除  $\gamma$ -二茂铁丁酸的残留.

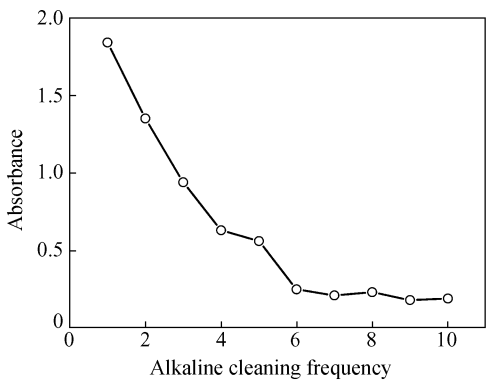


Fig. 1 Absorbance curve of alkali wash liquor

2.2 产物化学结构表征

如图 2 所示,HTPB 化学位移在  $\delta = 4 \sim 5$  处没有明显的共振氢谱谱带, $\text{Fc}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-HTPB}$  则在  $\delta = 4.1 \sim 4.2$  出现 2 个明显的吸收峰,即为二茂铁衍生物茂环上 9H 的特征谱带,表明 4-二茂铁丁基二甲基硅烷接枝在 HTPB 上;在  $\delta = 3.5$  附近的多重峰归属于与二茂铁相连的亚甲基质子峰;与 Si 相连的亚甲基分别在  $\delta = 2.6$  和 0.8 出现单峰; $\delta = 0.1$  处的单峰为  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  的 6 个质子峰. 这些特征峰进一步证明 4-二茂铁丁基二甲基硅烷接枝在 HTPB 上.

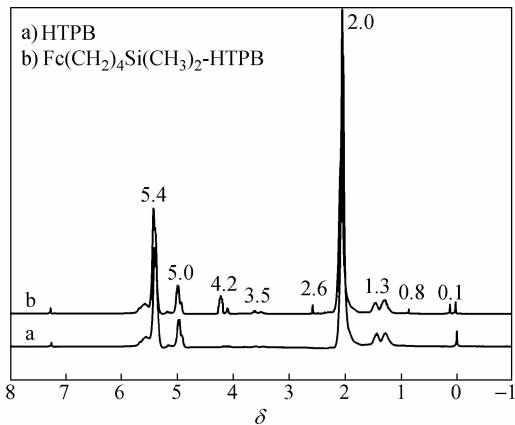


Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR contrast of HTPB (a) and  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-HTPB}$  (b)

如图 3 所示,在  $3425\text{ cm}^{-1}$  两者均出现  $\text{O-H}$  键的伸缩振动吸收,表明接枝反应并没有使羟基消失.  $3066\text{ cm}^{-1}$  为  $=\text{C-H}$  吸收,  $2900\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2$  的特征吸收,  $\text{C}=\text{C}$  双键特征吸收出现在  $1636\text{ cm}^{-1}$ . 对 HTPB 进行二茂铁有机硅接枝改性后,HTPB 红外图谱上出现一些新的吸收谱带:  $1187\text{ cm}^{-1}$  是单取代二茂铁基特征吸收,  $1244\text{ cm}^{-1}$  对应的是  $\text{C-Si}$  键弯曲振动峰,表明二茂铁有机硅接枝在 HTPB 上.

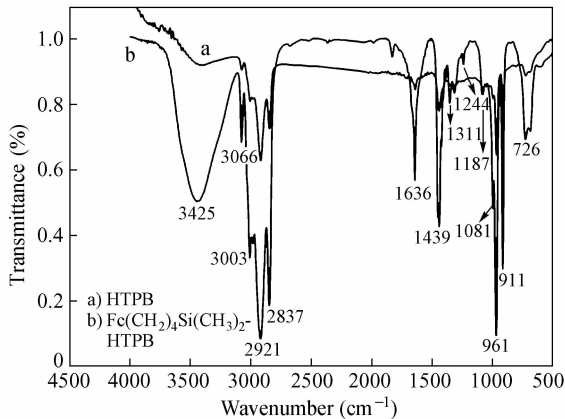


Fig. 3 FTIR spectra contrast of HTPB (a) and  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-HTPB}$  (b)

2.3 第五步接枝率的计算

二茂铁衍生物对固体推进剂燃速的催化能力取决于所含铁元素的质量分数,因此必须对接枝产物中的铁含量进行测试.

产物的接枝率是其实际铁含量与理论铁含量的百分比,即:

$$\text{接枝率} = \frac{\text{实际铁含量}}{\text{理论铁含量}} \times 100\%$$

理论铁含量是指 HTPB 中的 1,2-乙烯型结构被二茂铁硅烷 100% 接枝时产物中铁的含量. 实验中采用近红外光谱法测定其不饱和度分布<sup>[6]</sup>, 主要利用  $726\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰测定 1, 4-顺式结构链节含量;  $961\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰测定 1, 4-反式结构链节含量;  $911\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰测定 1, 2-乙烯基结构链节含量. 这 3 处吸收峰的吸收强度大小适中, 且受其它吸收峰的干扰少(见图 4).

通过各种微观结构的峰面积,可计算出 HTPB 样品微观结构的相对含量,其计算公式为:

$$C_{\text{顺}}(\%) = A_{726} / (A_{726} + A_{961} + A_{911}) \quad (1)$$

$$C_{\text{反}}(\%) = A_{961} / (A_{726} + A_{961} + A_{911}) \quad (2)$$

$$C_{1,2}(\%) = A_{911} / (A_{726} + A_{961} + A_{911}) \quad (3)$$

式中,  $A_{726}$ ,  $A_{961}$ ,  $A_{911}$  分别为相应吸收峰的峰面

积.  $C_{顺}$ ,  $C_{反}$ ,  $C_{1,2}$  分别代表顺 1,4 结构、反 1,4 结构、1,2 结构的相对含量<sup>[7]</sup>. 表 1 为 HTPB 样品的

微观结构相对含量, 计算理论含铁质量分数为 9.77%.

Table 1 Relative amount of microstructure of HTPB sample

| Sample | Relative amount of cis-1,4 structure<br>(%) | Relative amount of trans-1,4 structure<br>(%) | Relative amount of 1,2 structure<br>(%) |
|--------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| HTPB   | 25.39                                       | 54.27                                         | 20.34                                   |

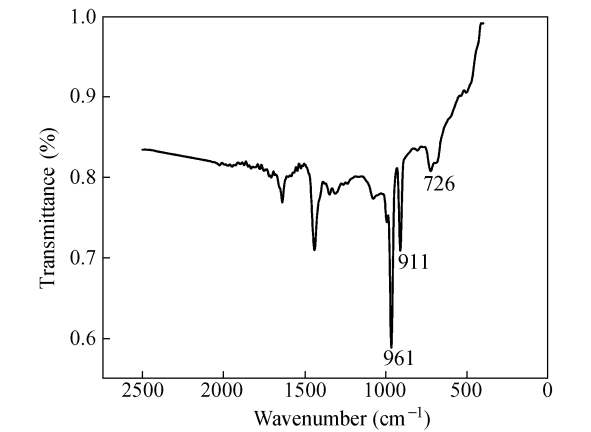


Fig. 4 FTIR spectrum of HTPB

实际铁含量测试方法采用氧化还原滴定法<sup>[8]</sup>, 以质量分数 5% 二苯胺磺酸钠指示剂, 用浓度为 0.005 mol/L 的  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液进行滴定, 终点时混合溶液由无色变为紫色. 实际铁含量的计算公式为:

实际铁含量 =  $\frac{c \times V \times 55.85 \times 10^{-3}}{m} \times 100\%$

式中  $c$  为  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液浓度, mol/L;  $V$  为  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液体积, mL;  $m$  为样品质量, g; 55.85 为 Fe 的摩尔质量, g/mol. 表 2 是第五步接枝率数据.

Table 2 Grafting rate data of  $Fe(CH_2)_4Si(CH_3)_2$ -HTPB

| Weight (g) | $c$ (mol/L) | $V$ (mL) | Reality content of Fe (%) | Theory content of Fe (%) | Average grafting percent (%) |
|------------|-------------|----------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 0.1078     | 0.0051      | 15.70    | 4.15                      | 9.77                     | 41.28                        |
| 0.0976     | 0.0051      | 13.36    | 3.90                      |                          |                              |
| 0.1049     | 0.0051      | 14.91    | 4.05                      |                          |                              |

2.4 羟值的测定

二茂铁有机硅接枝丁羟胶产品中羟基含量是调节配方的重要参数, 本研究采用醋酐-吡啶加热法: 先将样品和一定浓度的试剂一起置于蒸汽浴上加热反应 1~2 h, 过量的试剂经水解后用标准碱溶液滴定至酚酞的粉红色终点<sup>[9]</sup>. 表 3 数据是测得的 HTPB 和接枝产物的羟值.

Table 3 Hydroxyl value of HTPB and  $Fe(CH_2)_4Si(CH_3)_2$ -HTPB

| Sample                       | Hydroxyl value (mmol/g) |
|------------------------------|-------------------------|
| HTPB                         | 0.754                   |
| $Fe(CH_2)_4Si(CH_3)_2$ -HTPB | 0.736                   |

由表 3 可知, HTPB 和接枝产物的羟值变化不大, 表明  $Fe(CH_2)_4SiH(CH_3)_2$  主要以硅氢化加成接枝在 HTPB 的侧链上, 而不与端羟基反应接枝在 HTPB 的两端.

2.5 热分解性能分析

由图 5 中热失重曲线可以看出, 1,2 号样品失重 5% 时(一般认为材料失重 5% 则开始分解)对应的温度分别为 349.8℃ 和 287.8℃, 而接枝二

茂铁有机硅后 HTPB 初始分解温度大幅度降低, 即接枝后初始分解温度提前了. 这表明在温度缓慢上升的过程中, Butacene 接枝侧链二茂铁有机硅易发生断裂, 断裂后的二茂铁或二茂铁离子活性体与 HTPB 大分子相互吸引, 继而对 HTPB 催化分解, 从而使它的热敏感度增加, 初始分解温度提前<sup>[10]</sup>.

同时由 1,2 号样品的最大失重速率峰(图 6)可知, 在 364.4℃ 附近, HTPB 出现了 1 个小的失重速率峰而 Butacene 并未出现, 比较平缓. 二者相比, 最大失重速率时对应的温度分别为 445.1℃ 和 455.2℃, Butacene 的最大加速分解温度推迟 10℃, 它作为燃速催化剂, 具有持续性和平稳性, 引入有机硅能延迟 HTPB 分解, 增加热稳定性, 主要原因是 C—Si 键的键能(347 kJ/mol)比 C—C 键的键能(331 kJ/mol)略高, 有机硅接枝在 HTPB 侧链上, 将有机硅烷中 C—Si 链段引入到 HTPB 中, 从而提高了接枝产物的热分解温度, 增加了热稳定性.

由图 7 中的热失重曲线可以看出, 1,2 号样

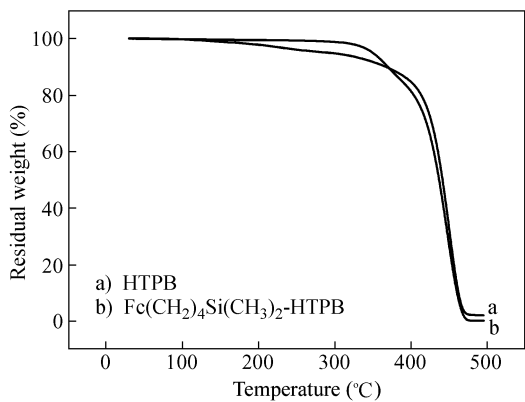


Fig. 5 TGA curves of HTPB (a) and  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-HTPB}$  (b)

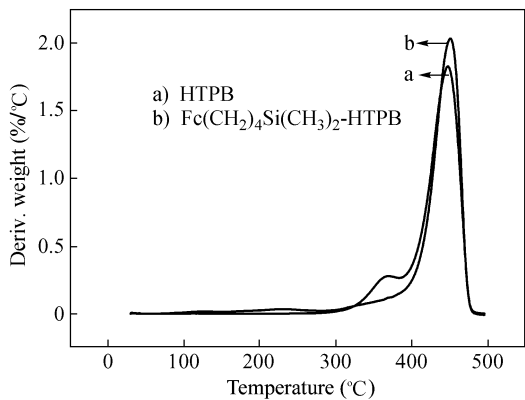


Fig. 6 Deriv. weight of HTPB (a) and  $\text{Fc}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-HTPB}$  (b)

品失重 5% 时对应的温度分别为 261.4℃, 183.3℃, 可知添加 5% Butacene 后 AP 的初始分解温度有所降低, 即添加燃速催化剂后初始分解温度提前了; 失重 50% 时对应的温度分别为 301.8℃, 341.6℃, 即添加 5% Butacene 后 AP 失重 50% 时温度推迟约 40℃, 可知 Butacene 的加入延迟了 AP 的分解; 失重 95% 时对应的温度分别为 446.4℃, 384.2℃, 即添加 5% Butacene 后, 最终分解温度提前了约 60℃. 综上, 当添加 5% Butacene 后 AP 的起始和最终热分解温度提前, 但质量缓慢损失, 具有持续性和平稳性, 这说明目

标化合物作为 AP 的燃速催化剂, 具有良好的催化性能.

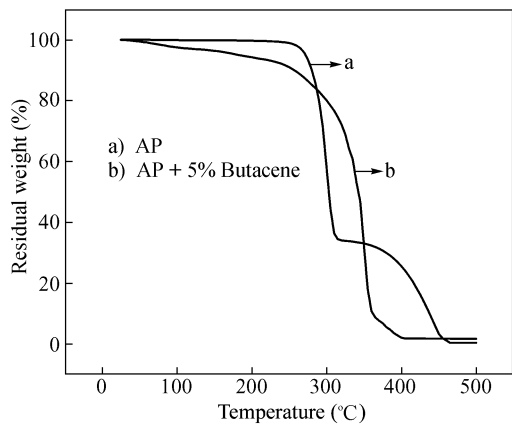


Fig. 7 TGA curves of AP and AP with 5% Butacene

## 2.6 Butacene 新合成方法探讨

Butacene 的传统合成方法都是以二茂铁和 4-氯丁酰氯为初始原料, 反应中二茂铁的转化率低, 必须回收未反应的二茂铁, 通常采用真空升华或(者)水蒸气蒸馏法, 真空升华对泵的真空度要求很高, 水蒸气蒸馏法除去二茂铁后还需苯提取产物, 后处理较繁琐. 新合成方法采用  $\gamma$ -二茂铁丁酸为原料, 碱洗 6 次可消除  $\gamma$ -二茂铁丁酸的残留. 选用  $\text{NaBH}_4\text{-I}_2\text{-THF}$  体系还原, 转化率高且避免了重金属污染. 第五步使用固体  $\text{SiO}_2\text{-CS-Pt}$  催化剂取代 Speier 催化剂<sup>[11]</sup>, 不但可重复使用而且催化效率极高.

## 3 结论

本文采用新原料, 环保型催化剂以及新的合成路线成功制备出 Butacene, 并采用  $^1\text{H-NMR}$  和 FTIR 对其化学结构进行了表征, 接枝率为 41.28%, 接枝前后羟值基本保持不变; 初始热分解温度降低, 热稳定性增加. 这种方法合成的 Butacene 产率高, 综合性能好, 与药浆浇注成型后的催化性能有待进一步测试.

## REFERENCES

- 1 Swarts P J, Immelman M, Lamprecht G J. S-Afr Tydskr Chem, 1997, 50(4): 208 ~ 216
- 2 Graindorge H, Mondet J C, Henry-Vincent C. A61K 31/41, US patent, 5550267. 1996-08-27
- 3 Gautier J C C, Fontanille M H, Raynal S F. C06B45/10, US patent, 4668313. 1987-05-26
- 4 Zhao Xiaodong(赵晓东), Wang Xinde(王新德), Wang Bo(王波), Niu QunZhao(牛群钊). FineChemical(精细化工), 2003, 20(9): 528 ~ 531
- 5 Zhao Jianbo(赵建波), Sun Yuan(孙雨安), Xie Bing(谢冰), Wu Shide(吴诗德), Sun Hongqi(孙红旗). ModernChemical Industry(现代化工), 2007, 27(2): 42 ~ 44
- 6 Yuan Yongchao(袁永朝), Cao Hongbao(曹红宝). Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料), 2009, 7(4): 19 ~ 20
- 7 Vilar W D, Moutinho M T M, Menezes S M C. Polym Bulle, 1997, 38: 319 ~ 325
- 8 Zhang Yan(张岩) Gao Guoxin(高国新). Chemical Propellants&Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料), 2011, 9(1): 19 ~ 20
- 9 Lin Xiurong(林秀荣). Journal of Solid Rocket Technology(固体火箭技术), 1990, 3(1): 207 ~ 210
- 10 Wang Ning(王宁), Zhao Xiaoshan(赵孝彬), Luo Lan(罗岚), Li Yanrong(李彦荣), Duan Weiye(段卫毅). Journal of Solid Rocket Technology(固体火箭技术), 2011, 34(2): 207 ~ 210
- 11 Speier J L, Webster J A, Bmaes G H. J Am Chem OSc, 1957, 79(4): 574 ~ 579

STUDIES ON SYNTHESIS METHOD AND  
PROPERTIES OF BUTACENE

Xiao-chuan Yan<sup>1</sup>, Min Zhang<sup>1</sup>, Wei-chao Wang<sup>2</sup>, Ying-hui Shen<sup>1</sup>, Xue-wu Wang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education,  
Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

(<sup>2</sup> New Chemical Materials company of Shan Dong Hong Da, Dongying 257300)

**Abstract** 4-Chlorobutylferrocene was synthesized from 4-ferrocenylbutanoic acid by typical reactions of  $\text{NaBH}_4$ - $\text{I}_2$ -THF reduction and thionyl chloride chlorination, in stead of the traditional method with ferrocene and 4-chlorobutryl chlorid as raw materials, in which  $\text{NaBH}_4$ - $\text{I}_2$ -THF system replaces toxic zinc amalgam as reducing agent. (4-Ferrocene-butyl) dimethyl silane was perpared from dimethyl chlorosilane and format reagent which was produced by magnesium powder and 4-chlorobutyl ferrocene. The butacene with high yield, which was formed from hydrosilylation, was successfully obtained by reaction of (4-ferrocene-butyl) dimethyl silane and hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) in the presence of the efficient and reusable platinum catalyst (silica-supported chitosan complex of chloroplatinic acid  $\text{SiO}_2$ -CS-Pt). The structure of the polymer was characterized by  $^1\text{H}$ -NMR and FTIR. Thermal stability of the polymer was studied using TGA. This work also measured the rate of grafting and the hydroxyl value. The results show that the desired target product with the advanced initial decomposition temperature, increased thermal sensitivity, increased thermal stability and excellent catalytic performance was obtained.

**Keywords** Butacene,  $\text{NaBH}_4$ - $\text{I}_2$ -THF, HTPB, Latinum catalyst