

## ФУРФУРИЛПРОИЗВОДНЫЙ СВЯЗУЮЩИЙ КОМПОНЕНТ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В.А.Джафаров

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана*

*Разработан способ получения многофункциональных азид- и пропиленхлоргидриновых аминотиоэфирных связующих компонентов на основе 1-фурфурилового эфира 2,3-эпителипропана, амина и эпихлоргидрина в качестве высокоэнергетического химического источника для изготовления высоконаполненных дисперсных материалов многоцелевого назначения.*

Одной из актуальных проблем современной прикладной химии, химической и нефтехимической технологии является разработка новых легкодоступных, взрывобезопасных и безотходных высокоэнергетических связующих компонентов для изготовления химических источников многоцелевого назначения [1-5].

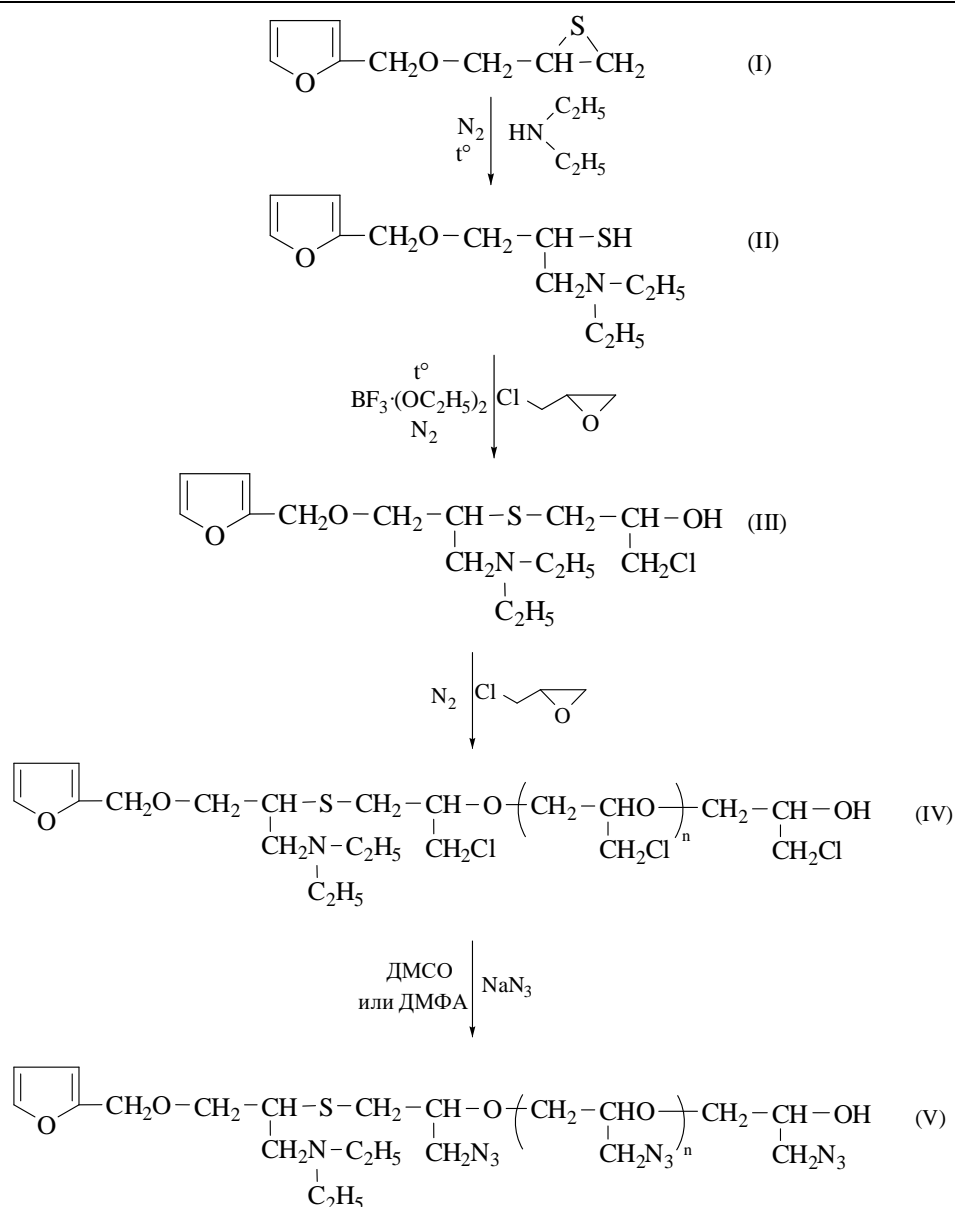
В начале 80-х годов XX века военно-воздушные силы США финансировали программу по изучению глицидилазидполимера (GAP). Производство GAP было доведено до уровня 100 кг, и теперь его можно приобрести в компаниях ЗМ (США) и SNPE (Франция). Однако GAP совместим с большинством пластификаторов. Механические свойства топлив на основе GAP также нуждаются в улучшении.

В области связующих для твердых ракетных топлив получил известность ряд полимерных связующих соединений, содержащих такие энергетические функциональные группы, как азидная ( $-N_3$ ), нитрогруппа ( $C-NO_2$ ), нитратная группа ( $O-NO_2$ ), нитроаминная группа ( $N-NO_2$ ) или менее распространенная геминальная дифтораминная группа ( $-NF_2$ ). Наиболее азидистой является азидная группа. Тепло, выделяющееся при распаде одной такой группы, составляет около 355 кДж. Первым из этого класса полимеров стал разрабатываться глицидилазидполимер (GAP), который приобрел наибольшую

известность в 90-х годах XX века [6-11].

Разработаны новые составы и новые пути получения связующих компонентов с высокой энергией хлора с высоким содержанием кислорода, являющихся привлекательными как с экономической точки зрения, так и с точки зрения безопасности [12-16].

С целью получения гетероциклических аминотиоэфиров полиглицидазидгидрина использован фурфурилсодержащий 1,2-эпителипропановый эфир (ФФТГ) и их аминотиолы (ФФ-АТЭ). Для введения хлоргидриновых групп в молекулу ФФТГ проведена реакция фурфурилсодержащего эфира аминотиола (ФФ-АТЭ) с эпихлоргидрином (ЭХГ) в присутствии катализатора –  $VF_3(OC_2H_5)_2$  или  $SnCl_4$  в токе азота. Показано, что взаимодействие ЭХГ с тиольными группами, имеющимися в молекуле ФФ-АТЭ, приводит к образованию вторичного спирта хлоргидрина, способного реагировать также с другой молекулой ЭХГ. Указанная поликонденсация с раскрытием эписульфидного цикла продолжает поглощать больше ЭХГ, приводя к образованию пяти- и шестифрагментного полифункционального олигомера с концевыми хлор- и азидгидриновыми группами. Реакция экзотермична и для управления олигомеризацией желательнее провести ее при более низкой температуре по нижеследующей схеме:



Выходы продуктов реакции по схемам (II-V) были высокими и колебались в пределах 86-95%.

Показано, что получение полифункционального олигомера с различными молекулярными массами зависит от подачи в различных соотношениях ЭХГ. Молекулярные массы полученных олиго-

меров определены методом эксклюзионной хроматографии (ЭХ) и криоскопии. Причем из данных ЭХ видно, что синтезированные олигомеры обладают довольно узким распределением молекулярной массы, о чем свидетельствует величина  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ , которая меняется в интервале 1.13-1.15.

Таб.1 .Данные криоскопии и эксклюзионной хроматографии

$\overline{MM}$ криоскопии		Данные эксклюзионной хроматографии		
M	n*	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
640	2	740	630	1.17
940	5	1090	950	1.15
2420	10	2760	2450	1.13

\*Число n.

Молекулярный вес по данным ЭХ (табл. 1) составляет 2450, где n=10.

В нижеследующий таблице указаны превращения фурфурилсодержащего диэтиламинотиоэфира полиглицидилазидгидрина (ФФ-АТЭ-ПГАзид.Гидр.) в олигомер фурфурилсодержащего диэтиламинотиоэфира полипропиленхлоргидрина (ФФ-АТЭ-ППХГ) в олигомер

Таб. 2. Превращения ФФ-АТЭ-ПЭХГ в ФФ-АТЭ-ПГАзид.Гидрин.

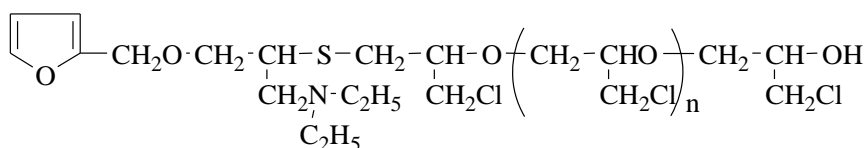
Растворитель	Т-ра, °С	Время, час	Конверсия
ДМФ	106	10	72.0
ДМСО	75	30	75.0
ДМСО	95	18	~ 100.0
ДМСО	105	10	~ 100.0

Структура полученных по схеме (V) полифункциональных хлоргидриновых олигомеров подтверждена также и спектральными методами.

В ИК-спектре исчезновение пика при  $750\text{ см}^{-1}$ , соответствующего С-Cl связи в ФФ-ПЭХГ, и появление интенсивного пика при  $2100\text{ см}^{-1}$  соответствующего С-N<sub>3</sub> связи, свидетельствует превращению группы СН<sub>2</sub>-Cl в СН<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Полоса в области  $3560\text{ см}^{-1}$  показывает присутствие гидроксильных групп в молекуле олигомера. По данным

ИК-спектроскопии было обнаружено, что для полного превращения СН<sub>2</sub>-Cl в СН<sub>2</sub>N<sub>3</sub> потребовалось 10 ч при  $105^\circ\text{C}$ .

ЯМР-спектр ясно показывает сигналы протонов СН<sub>2</sub> групп фурфурилсодержащего диэтиламинового тиоэфира пропиленхлоргидрина (ФФ-АТЭ-ПЭХГ) в пределах 1.9-2.1 м.д., неопределенность протонов фурфурилового эфира найдена в 5.2-5.6 м.д. и сигналы всех остальных протонов полихлоргидрина найдены в пределах 3-4 м.д.



Показано, что для полного превращения по схеме (V) СН<sub>2</sub>Cl группы в СН<sub>2</sub>N<sub>3</sub> в ДМСО при  $95^\circ\text{C}$  потребовалось 18 часов. Однако при  $75^\circ\text{C}$  превращение было неполным даже после 30 ч. При использовании ДМФА в качестве растворителя превращение было медленным по сравнению с олигомеризацией в растворе ДМСО.

Установлено, что имеющиеся в молекуле полифункционального олигомера С-S-C и С-O-C связи с аминными и концевыми гидроксильными группами могли также включаться в процесс отверждения ФФ-АТЭ-ПЭХГ. Если скорость реакции отверждения концевых гидроксильных групп ФФ-АТЭ-ПГАзид.Гидрина с ФФ-АТЭ-ПЭХГ сравнима, тогда полифункциональный многокомпонентный олигомер будет распределяться в сети отверждения. Предполагается, что совместимость олигомера ФФ-АТЭ-ПГАзид.Гидрина с ФФ-АТЭ-ПЭХГ и его

высокая энергия из-за присутствия аминной и полиазидной группы, в том числе неопределенного фурфилового фрагмента с концевыми гидроксильными и хлорметиленовыми группами повысит скорость сжигания и механические свойства олигомеров при использовании их в качестве добавки в ракетном топливе.

Показано [4], что ФФ-АТЭ-ПГАзид.Гидр. – более чем пяти- и шестифрагментный полифункциональный олигомер с тиоэфирными, аминными, азидными и концевыми гидроксильными группами и атомами хлора у неопределенного фурфурилсодержащего эфира, что делает его ценным связующим компонентом для изготовления высокоэнергетического химического источника для получения высоконаполненных сыпучих материалов многоцелевого назначения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение. 1964. с.397.
2. Аэрозоли в сельском хозяйстве. Под ред. Амелина А.Г. М.: Химия. 1965. с.346.
3. Волжин А.Н., Сизов Ю.Г. Борьба с самонаводящимися ракетами. М.: Военное издательство. 1983. с.276.
4. А.с. № 298525 СССР. 1989.
5. Джафаров В.А. // Азерб. химический журнал. 2002. №3. С.101.
6. Arber A., Bagg C., Colcough E. et al. / Proc. 21<sup>st</sup> Intern. Ann. Conf. of ICT. Karlsruhe, Germany. 1990. P. 3/1-3/11.
7. Nazare A.N., Asthana S.N., Singh H. // J. Energ. Mater. 1992. V. 10. P. 4.
8. Ambiko Devik., Bhagawan S.S., and Niman K.N., // J.Aero.Soc. of India. 84(4), 319.(1996).
9. Vasudevan V., Sundararajan G. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1999. V.24. P. 295.
10. Sanderson A.G. et al. / Proc. 32<sup>nd</sup> Intern. Ann. Conf. of ICT. 2001. P. 107/1-107/9.
11. Asthana S.N., Nukundan T. // Chapter in: Advances in Solid Propellant Technology. Tata McGraw Hill. India. 2002. P. 61-86.
12. Галавер М.Б., Сивабалан М, Анни-яппан М. и др. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 1. С. 72.
13. Джафаров В.А. / Тез. докл. VI Межд. нефтехим. конф. Баку. 2005. С. 165.
14. Джафаров В.А. / Тез. докл. III Межд. науч. конф. "Тонкий органический синтез и катализ". Баку. 2005. С. 76.
15. Патент 2251550 (РФ). // Б.И. 2005. № 13.
16. Патент 2284330 (РФ) // Б.И. 2006. № 27.

**ՏՈՒՆԱՆՈՒՄԻ ՓՐՓՐՈՒՐԻԼ ԿՐՅԱԿԻԼԻ ԿՐՅԱԿԻԼԱՆԴԻՐԻՍԻ  
ԿՈՄՍՈՆԵՆՏ**

**Վ.Կ.Տյաֆյարով**

*1-Փրֆրուրիլ-2,3-էփիտիոփրոփան էֆիրինին ամին, էփիքլորիքլիդրին կասյնդն անդ, փրոփլենքլորիքլիդրին վյա քիոէֆիր քրքիքլի կրյակրյանդիրսի կոմփոնենտ քիլյանիք շննչրլննաքիքլիդր վյա կքքսյն էներքիլի կիմյանի կրյանքիլ կիմի քոքկոմփոնենքլի դիսքերս մաքրիալլար կքնն քոքքնքսյնդիլի քսիքֆնդյնսի նյնքրդյա քուքլմաքիքլիդր.*

**FURFURYL DERIVATIVE BINDING COMPONENT OF MULTIPURPOSE  
ASSIGNMENT**

**V.A.Jafarov**

*The method of preparation of multifunctional azide- and propylenechlorhydrin aminothioether binding components on the basis of 1-furfuryl ether of 2,3-epithiopropene, amine and epichlorhydrin as high energetic chemical source for producing of highly filled disperse materials of multipurpose assignment has been developed.*