

文章编号: 1006-9941(2003)03-0146-03

# 聚三硝基苯的合成研究

于占龙, 吴晓青

(华北工学院化学工程系, 山西 太原 030051)

**摘要:** 以 1,3-二氯三硝基苯(DCTNB)为原料, 聚合反应合成了聚三硝基苯(PNP), 测定了产物的分子量、热分解温度和堆积密度, 并讨论了反应中应注意的问题。

**关键词:** 有机化学; 合成; 聚三硝基苯(PNP); 含能化合物; 1,3-二氯三硝基苯(DCTNB)

**中图分类号:** TQ562

**文献标识码:** A

## 1 引言

含能材料的合成研究是含能材料研究开发的基础和重要内容之一, 其主要目标是合成能量密度高、危险性小、稳定性好的新一代含能材料。多硝基芳香族化合物是目前含能材料合成研究中的几个热点之一。这一领域中的工作重点是合成低感度、高热稳定性的耐热炸药。其技术途径主要采取以下两种方法: (1) 合成多硝基的环芳香族化合物, 以提高其分子量, 从而提高其熔点, 达到提高其热安定性的目的; (2) 合成含有相邻硝基和氨基的芳香族化合物, 分子中氨基和硝基相邻容易形成氢键, 从而提高其安定性。

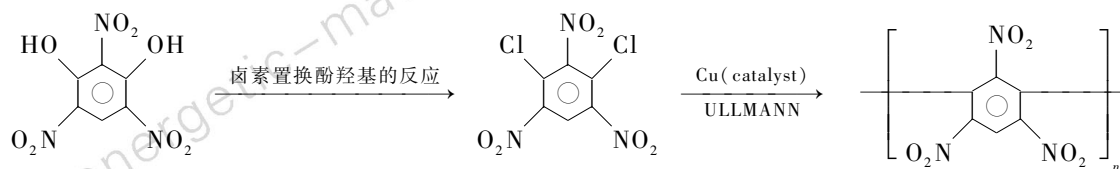
PNP 是一种多硝基芳香族化合物, 其主链是苯环, 通过芳香族 C—C 键连接, 每个苯环含有三个硝基基团, 这三个硝基基团以对称结构连接在苯环上。炸药分子在结构中具有对称性是炸药安定性的重要条件, 在同类炸药中, 对称性结构炸药比非对称性炸药热安定性要好, 这是一个带有普遍性的规律。例如 1,3,5-

三硝基苯比 1,2,4-三硝基苯的热安定性高约 4 000 倍。

另外, 炸药的安定性还与致爆基团的排列方式有重要关系, PNP 中, 由于苯环上引入较强的吸电子基团, 通过诱导效应使 C—NO<sub>2</sub> 键上的电子云向硝基方向偏移, 而苯环上没有其它推电子基团, 这时偏移程度相对减弱, 又由于苯环的共轭作用, C—N 键的电子云交盖程度相对增大, 键长变短, 从而使分子中最薄弱的 C—NO<sub>2</sub> 键得到加强而稳定化。因此 PNP 符合低感度、高热稳定性、耐热炸药的条件, 且它不存在晶状结构, 已经在发射药粘结剂<sup>[1]</sup>、无壳弹发射药柱<sup>[2]</sup>中获得了很好的应用。

## 2 合成

以三硝基间苯二酚为原料, 首先通过卤素置换酚中的羟基合成单体二氯三硝基苯(DCTNB), 然后再以铜粉为催化剂, 利用 ULLMANN 反应<sup>[3]</sup>, 聚合生成 PNP。合成路线如下:



### 2.1 中间体 DCTNB 的合成和性能

#### 2.1.1 DCTNB 的合成

量取 60 ml POCl<sub>3</sub> 倒入三口烧瓶中, 搅拌下水浴加热至 60~70℃, 用药勺分批加入称量好的 40g 三硝基

间二苯酚, 温度保持在 60~70℃, 溶液颜色先变成橙红色, 然后慢慢加深, 加料完毕后反应液呈粉红色。保温 15 min, 至溶液呈黄色。量取 32 ml 吡啶倒入分液漏斗中, 逐滴加入反应瓶, 有大量的白烟生成, 同时放出大量的热。保持温度在 60~90℃, 溶液颜色转为紫红色, 随着加入量的增加颜色变深, 溶液呈油状。加完后在 90℃ 左右保温 30 min。停止加热, 搅拌冷却至 60℃, 将反应液倒入约 400ml 冰水混合物中, 同时快

收稿日期: 2002-11-04; 修回日期: 2003-02-027

作者简介: 于占龙(1976-), 男, 在读硕士生, 从事应用化学研究。

速搅拌(多加些冰块,可避免搅拌时出现大量的泡沫)。倒完后搅拌几分钟,待冰块全溶后过滤,用自来水洗涤滤饼至中性。滤饼为浅黄色,烘干,即得到粗制 DCTNB。用丙酮将其精制得到晶状 DCTNB。

### 2.1.2 DCTNB 的性能

用红外光谱表征了 DCTNB 的结构,见图 1。

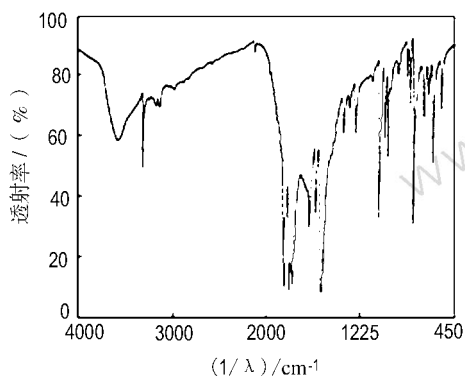


图 1 DCTNB 的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of DCTNB

通过与标准谱图对比,可知本文所合成的 DCTNB 完全符合我们的质量要求。

用熔点测定仪测得 DCTNB 的熔点 127 ~ 128 °C, 文献值 127 °C<sup>[6]</sup>。

## 2.2 PNP 合成和后处理

### 2.2.1 PNP 的合成

将 40 g 烘干精制的 DCTNB 加入到 250 ml 三口烧瓶中,加入 85 ml 硝基苯溶液,通入氮气,边搅拌边加热至 170 °C, 然后加入铜粉,约加入 8 g 铜粉时开始发生 Ullmann 反应,出现棕绿色颗粒,加完铜粉后,在温度不超过 185 °C 的情况下保温 60 min,然后在搅拌下冷却至 50 °C 以下,加入 80 ml 丙酮稀释,用滤布过滤,并用丙酮洗涤滤渣,得到 PNP 的滤液。

### 2.2.2 PNP 的后处理

将以上滤液进行减压蒸馏,采用油浴加热,油的温度不能超过 150 °C,以防止温度过高使 PNP 炭化。先蒸馏出来的是丙酮,然后是硝基苯(要保证压力不低于 74.66 kPa,否则不能蒸出硝基苯)。当混合物蒸至粘稠状时停止加热,以保证 PNP 不被炭化。冷却后,加入一定量的乙醚,溶胀 2 ~ 3 h,然后进行水蒸汽蒸馏,直至混合物变成固体颗粒。先蒸馏出的是乙醚,然后是硝基苯。蒸馏完毕后进行过滤,把滤渣加入过量的 30% 硝酸中搅拌 0.5 h,过滤。滤饼用 1% 氨水洗涤至碱性,过滤,再用自来水洗涤至中性,烘干即得到棕褐色的 PNP。

## 3 性能研究

### 3.1 分子量的测定

以凝胶色谱法测定了产物的分子量。图 2 是测定的 GPC 谱图。

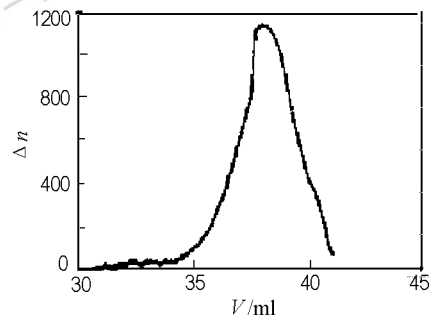


图 2 PNP 的 GPC 谱图

Fig. 2 GPC curve of PNP

测得产物的重均分子量是 2 592,数均分子量是 2 100,与文献值(1 862)<sup>[3]</sup>相比有所提高。

### 3.2 分解温度的测定

热分解温度的测定采用差热分析法,从差热曲线图 3 可看出:在 329 °C 有一个放热峰,这说明 PNP 热分解温度大于 300 °C,PNP 具有较好的耐热性和安全性。

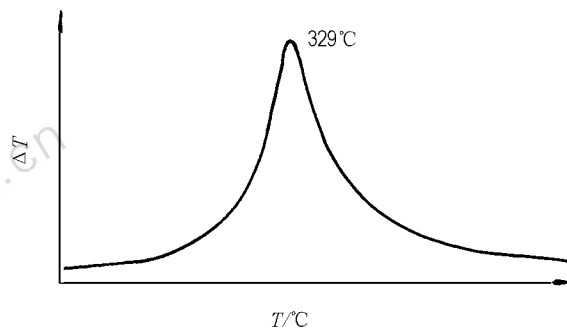


图 3 PNP 的差热分析曲线

Fig. 3 DTA curve of PNP

### 3.3 堆积密度的测定

堆积密度是指物质颗粒或粉末自然堆积在一起时,单位体积物质的质量。本次测试用样品 5 g,平行测试 3 次。测试方法为干法(GJB772A-97-402.1):将样品倒入 100 ml 的量筒中。把量筒提到 50 mm 高度处,使其自由落下 50 次,读出体积。经过测试,PNP 的堆积密度为 0.61 g · ml<sup>-1</sup>。

#### 4 结果与讨论

铜粉应分批加入,铜粉的加入速度应控制在使反应液温度保持在 180 ~ 185 ℃。温度过低不能激活反应;温度过高则会使 PNP 炭化,影响产品性能。反应过程中,要通入氮气保护,以防止铜粉再次被氧化而失活,从而导致聚合物的聚合度降低。后处理过程中,减压蒸馏应在混合物处于粘稠状态时停止,否则会出现炭化现象。乙醚溶胀时间要保证至少 2 ~ 3 h,以确保 PNP 充分溶胀,同时也可以减少水蒸汽蒸馏的时间。最后得到的产品热分解温度为 329 ℃,堆积密度为 0.61 g · ml<sup>-1</sup>。

在 DCTNB 的合成中加热采用水浴代替油浴,温度控制较文献[5]更为灵活一些,得到的 DCTNB 质量有所提高。PNP 的合成温度由文献[4]的 150 ℃ 提高到 180 ℃,使分子量也得到提高。

#### 参考文献:

- [1] 吴晓青,肖忠良. 发射药中粘结剂对耐热安全性的影响[J]. 火炸药学报,1999(3): 19.
- [2] 屈虹,马忠亮,肖忠良. PNP 在无壳弹发射药柱中的应用[J]. 火炸药学报,1998(2): 13.
- [3] Redecker K H, Hagel R. [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1987. 12.
- [4] 甘孝贤,崔燕军. 多硝基苯聚合物的合成[J]. 火炸药学报,1999(3): 39.
- [5] 周发岐. 炸药合成化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984: 457.
- [6] Psharin I G, Buzykin B J, Nurgation V V, et al. Moissak reaction of sym-trinitrobenzene derivatives with phosphoryl chloride in the presence of pyridine [J]. Zh. Org. Khim., 1967, Russian.

## Synthesis of Polynitropolyphenylene

YU Zhan-long, WU Xiao-qing

(Chemical Department, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The good properties of non-crystalline state, high thermal stability, and high energy have made polynitropolyphenylene (PNP) a promising energetic polymer in the field of explosives and propellants. PNP was synthesized *via* polymerization using dichlorotrinitrobenzene as starting material. The important parameters affecting the polymerization were analyzed and discussed in this paper. The obtained relative molecular mass of PNP, thermal decomposition temperature, and bulk density were all determined.

**Key words:** organic chemistry; synthesis; polynitropolyphenylene (PNP); energetic polymer; dichlorotrinitrobenzene (DCTNB)

(上接 140 页)

## 熔盐法合成 FeCl<sub>3</sub>-石墨层间化合物的稳定性研究

任 慧, 张同来, 乔小晶

(爆炸灾害预防与控制国家重点实验室 北京理工大学, 北京 100081)

**摘要:** 采用熔盐法合成出 FeCl<sub>3</sub>-石墨层间化合物, 将其在空气或某些液体媒介中放置一段时间, 运用 XRD、TG-DTG 测试技术研究了 FeCl<sub>3</sub>-GIC 的结构稳定性与热稳定性。结果表明, FeCl<sub>3</sub>-GICs 在空气中很稳定, 在水、酸溶液中具有较好的稳定性, 但在碱性溶剂及某些有机溶剂中不稳定。FeCl<sub>3</sub>-GICs 的热分解温度约为 330 ℃。

**关键词:** 无机化学; 石墨层间化合物; 三氯化铁; 稳定性; 熔盐法

中图分类号: TQ567.5

文献标识码: A