

文章编号: 1006-9941(2007)03-0201-04

笼形八(二硝基苯基)硅倍半氧烷的合成及性能研究

杜建科, 高钧驰, 杨荣杰

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用两种工艺路线制备了八(二硝基苯基)硅倍半氧烷(ODNPS), 收率分别达到91%和86%。对获得的样品的结构进行了表征, 表明八(2,4-二硝基苯基)硅倍半氧烷是一步法的唯一主要产物, 但八(3,5-二硝基苯基)硅倍半氧烷和八(2,4-二硝基苯基)硅倍半氧烷同时出现在二步硝化法产物中。研究了ODNPS作为含能材料的安全性能, 真空安定性试验发现它的放气量为 $0.13 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 48 \text{ h}$ (100 °C), 10 kg落锤测试的特性落高 H_{50} 为30.7 cm; 用线扫描摄像实时燃速测定系统测得燃烧速度为 $4.42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (5 MPa); 快速分解爆炸温度为393 °C。表明ODNPS是一种热稳定性较高的含能材料。

关键词: 有机化学; 八(二硝基苯基)硅倍半氧烷(ODNPS); 合成; 安全性能

中图分类号: TJ55; TQ314

文献标识码: A

1 引言

近年来, 新型含能材料的研究强调低敏感高性能氧化剂、含能粘结剂和降低感度的调节剂的使用^[1-3], 目标是研制低危险性、高性能的推进剂、发射药和炸药^[4-6]。

作为新型纳米杂化材料, 笼形低聚硅倍半氧烷(POSS)在改善高分子材料的力学和耐热性能等方面得到广泛关注^[7,8]。2004年, Chen Hong-Ji^[9]首次报道了采用90%硝酸和98%的硫酸一步合成八(二硝基苯基)硅倍半氧烷(ODNPS, 其结构见图1), TGA分析显示其在420 °C发生爆炸, 对其结构进行了分析表征, 此后未见其它相关的报道。

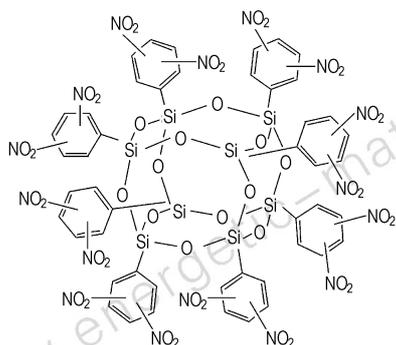


图1 ODNPS的结构示意图
Fig. 1 Structure of ODNPS

本试验同时采用八苯基硅倍半氧烷直接混酸硝化的改进一步法和先用硝酸硝化得到八(硝基苯基)硅

倍半氧烷, 再用混酸硝化的二步法以高收率合成了ODNPS, 对其热分解、燃速、撞击感度和真空安定性等性能进行了研究。

2 实验方法

2.1 主要原料

八苯基硅倍半氧烷, 自制^[10]。浓硫酸、发烟硝酸、丙酮、正己烷等, 均为分析纯。

2.2 制备过程

(1) 一步法

在带有电动搅拌和冰浴的250 mL三口烧瓶中加入20 mL发烟硝酸(95%), 搅拌同时缓慢滴加20.0 mL浓硫酸(98%)。在室温、氮气保护和强力搅拌的同时, 分批缓慢加入4 g八苯基硅倍半氧烷(3.87 mmol)。加热反应液至70 °C, 持续搅拌7 h。透明的黄色溶液冷却至室温, 在充分搅拌下倒入400 mL冰水中。过滤, 沉淀用5% Na_2CO_3 水溶液洗涤至中性, 然后将黄色沉淀溶于20 mL丙酮中, 在搅拌的同时倒入150 mL冷的正己烷中, 过滤获得黄色粉末, 70 °C下真空干燥10 h, 即得6.2 g ODNPS, 收率达91%。

(2) 二步法

为了系统研究八苯基硅倍半氧烷的硝化反应, 将硝化过程分为二步。第一步用硝酸硝化制得八(硝基苯基)硅倍半氧烷^[11], 然后再用混酸进行二硝化。二硝化过程如下: 在带有电动搅拌和冰浴的250 mL三口烧瓶中加入20 mL发烟硝酸(95%), 搅拌同时缓慢滴加20.0 mL浓硫酸(98%)。在室温和氮气保护下, 充分搅拌的同时分批缓慢加入5 g八(硝基苯基)硅倍

收稿日期: 2006-09-22; 修回日期: 2006-11-13

作者简介: 杜建科(1964-), 男, 副教授, 博士, 主要从事功能高分子材料研究。e-mail: jkdbit@sina.com

通讯联系人: 杨荣杰, e-mail: yryj@bit.edu.cn

半氧烷(3.59 mmol)。加热反应液至 70 °C, 然后搅拌 10 h。冷却至室温, 在充分搅拌下倒入 400 g 冰水中。抽滤, 沉淀用 5% Na_2CO_3 水溶液洗涤至中性, 再将黄色沉淀溶于 20 mL 丙酮中, 在搅拌下加到 200 mL 冷的己烷中, 过滤获得黄色粉末, 在 70 °C 下真空干燥 10 h, 即得 5.4 g 产品, 收率达 86%。

2.3 表征方法

FTIR 测试采用美国 Nicolet 公司产的 5DX 型傅立叶红外光谱仪, KBr 压片。热分析用美国 TA 公司产 TGA2050 型热分析系统, 空气气氛, 升温速度为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。 ^{29}Si NMR 谱采用瑞士 Bruker 公司产的 300 MHz 固体 NMR 波谱仪。X 射线衍射用日本理学 Rigaku 公司产 D/MAX 2500 型转靶阳极 X 射线衍射仪, Cu-KX-射线源, 波长 $\lambda = 0.154\text{ nm}$, 扫描角度范围 $2\theta = 2.6^\circ \sim 50^\circ$, 扫描速度 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。GPC 分析采用 Waters 的凝胶色谱系统, 以聚苯乙烯作标样, 四氢呋喃为流动相。

ODNPS 燃烧性能试验方法为: 称取 0.5 g 左右样品, 装入长约 35 mm 的有机玻璃管中, 在 WE-30 型油压材料试验机上将样品压成药柱。压力控制在 $14\text{ kN}\cdot\text{cm}^{-2}$, 保压 5 min。退模, 采用北京理工大学发明的线扫描摄像实时燃速测定系统^[12]测定燃速。主要测试条件为: 曝光时间 0.04 ms, 扫描行数 6000 次, 行扫描时间 0.08 ms, 压力 5 MPa, 系统参数 26.04。

真空安定性试验(VST)采用真空安定性试验仪, 依照 GJB772A-97 方法中 501.2 的规定进行测定。即称取 5 g 样品, 置于反应器的加热试管中, 将反应器接到真空安定性试验仪上抽真空, 在 100 °C 下连续加热 48 h, 自然冷却至室温, 冷却后的反应器再次接到安定性试验仪上, 测定试样分解释放出的气体压力。

撞击感度使用经过标定的 H3.5-10W 落锤式撞击感度仪, 采用 GJB772A-97 方法中 601.1 的规定进行测定。每发试验称取 (50 ± 1) mg 炸药, 每组试样 25 发, 用质量为 10 kg 的落锤测定样品的特性落高(H_{50})。

3 结果与讨论

3.1 影响硝化的主要因素

对一步硝化法合成 ODNPS, 经过反复试验, 将文献[9]的方法做了一定的改进。具体反应条件为, 固定硝酸比约为 7.5 (即硝酸与被硝化物的物质的量的比, 这里代表硝酸的实际用量与理论量之比, 下同), 发烟硝酸与硫酸的体积比为 1:1, 反应温度调整为 70 °C, 反应时间 7 h, 收率可达到 91%, 高于文献报道的 81.7% 的收率。

二步硝化法虽然与上述一步法的目标产物相同,

但在试验过程中发现, 如果采用与上述一步法相同的反应条件, 对八(硝基苯基)硅倍半氧烷进行二次硝化, 则二硝化不完全。这说明完成一步硝化法过程时, 八苯基硅倍半氧烷分子中每个苯基基团同时被两个硝基正离子 NO_2^+ 进攻形成中间过渡态的过程, 要比八(硝基苯基)硅倍半氧烷分子中每个硝基苯基基团再受硝基正离子 NO_2^+ 进攻形成与一步法类似的过渡态的过程容易实现。为此, 将硝酸比提高到约 16, 反应温度维持在 70 °C, 反应时间延长为 10 h, 收率达 86%。

3.2 结构表征

(1) FTIR 分析

图 2 是一步法制备的 ODNPS 的红外光谱, 二步法所得产物的红外光谱与此几乎完全相同。其中, 1540.7 cm^{-1} 处的吸收峰是由硝基的不对称伸缩振动 ν_{as} (NO_2) 产生的, 1346.6 cm^{-1} 处的吸收峰则为硝基的对称伸缩振动吸收峰 ν_{s} (NO_2)。文献[9]将 1541 cm^{-1} 附近的吸收峰归于苯环骨架振动产生的吸收峰值得讨论, 因为此区域内苯环的骨架振动吸收峰通常较弱甚至无法观察到, 而硝基的不对称伸缩振动吸收峰 ν_{as} (NO_2) 一般较强。实际上, $1620.6, 1584.6\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰才属于苯环的骨架振动吸收峰。 1118.0 cm^{-1} 处尖而单一的吸收峰是 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动吸收峰 ν_{as} (Si—O—Si)。 $916.0, 878.6, 727.2\text{ cm}^{-1}$ 处的谱带为苯环上氢的面外弯曲振动 ($\delta=\text{C}$) 吸收峰, 与苯环经间位三取代后骨架振动吸收峰分布一致。可见, 八(二硝基苯基)硅倍半氧烷保留了八苯基硅倍半氧烷原有的笼形结构^[10]。

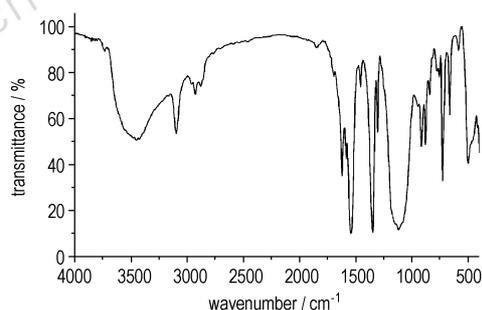


图 2 ODNPS 的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectrum of ODNPS

(2) 核磁共振谱分析

两种方法所得的 ODNPS 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 基本相同。 ^1H NMR 分析显示, 氢核的共振吸收峰分布在 8.0~9.1 之间, 几乎变成了吸收带, 这主要是因为该类样品属于低聚物使共振吸收峰明显变宽。由于两个 NO_2 基团的强吸电子诱导效应对氢产生的去屏蔽作用,

与八(硝基苯基)硅倍半氧烷相比,苯环氢的化学位移进一步向低场移动^[11]。对其进行¹³C NMR 分析发现,主要吸收峰分别位于 149.2, 134.5, 129.9, 122.0, 119.4 附近。

图 3 给出了 ODNPS 的²⁹Si NMR 谱。从中可以看出,一步法所得产物的²⁹Si NMR 谱(a 图)的主要吸收峰为单峰(-80.9),在-75.5 处存在一个小的肩峰。同时,在-101.0, -110.2 处有两个极小的共振吸收峰。二步法所得产物的²⁹Si NMR 谱(b 图)的主要吸收峰为-80.9 和肩峰-75.6,考虑到第一步硝化结束时生成的八(硝基苯基)硅倍半氧烷分子结构中同时存在间位和对位硝基取代基^[12],可以推测出在二步法产品中同时存在 2,4-二硝基和 3,5-二硝基取代的二种 ODNPS 异构体。根据二硝化产物的分子对称性、硝基的电子效应分析,认为一步硝化法产物以八(2,4-二硝基苯基)硅倍半氧烷为主体,仅存在极少量的八(3,5-二硝基苯基)硅倍半氧烷,与文献[9]的分析结果一致。而在二步法的二硝化产物中,八(3,5-二硝基苯

基)硅倍半氧烷的量大幅度增加。

(3) 元素分析

ODNPS 的分子式: $C_{48}H_{24}N_{16}O_{44}Si_8$; 相对分子质量 $M = 1753.5$; 理论计算值: C 32.88%, H 1.38%, N 12.78%; 实测值: 一步法 C 32.51%, H 1.60%, N 12.63%; 二步法 C 32.26%, H 1.62%, N 12.54%。

对样品进行凝胶渗透色谱分析发现,一步法制备的二硝化样品的 GPC 曲线为一单峰, $M_w/M_n = 1.0076$, 分子量分布极为狭窄,说明体系由单一分子组成,属于高纯度的单分散体系。二步法制备的二硝化样品的 GPC 曲线中除出现一个主峰外,还存在 1 个小峰,说明产物中存在少量杂质。

(4) X 射线衍射分析

图 4 为一步法制备的 ODNPS 样品再次溶于丙酮,然后倒入适量正己烷中,在冰柜中放置过夜缓慢析出的晶态样品的 XRD 曲线,显示出良好的结晶性。

以下分析均采用一步法所得样品。

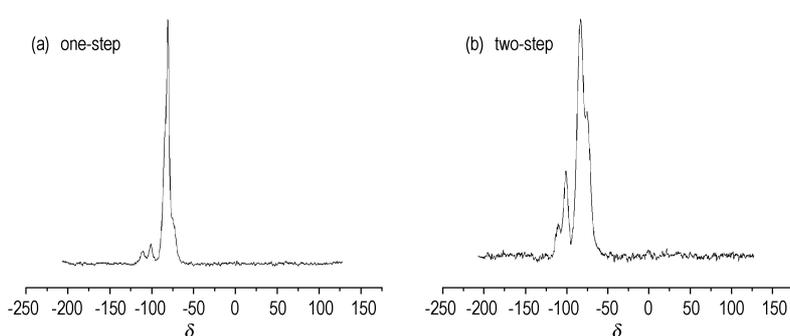


图 3 ODNPS 的²⁹Si NMR 谱
Fig. 3 ²⁹Si NMR spectra of ODNPS

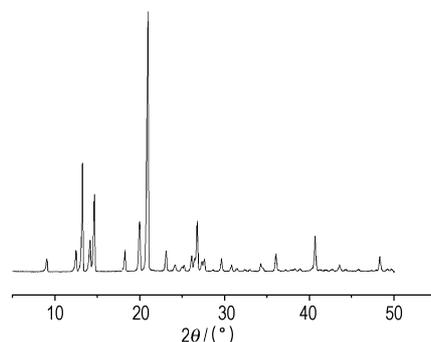


图 4 ODNPS 的 XRD 曲线
Fig. 4 XRD curve of ODNPS

3.3 热分解过程

在空气气氛下的热重分析结果(见图 5)表明,从 323 °C 开始体系就出现明显重量损失(失重 5%),升温至 393 °C 时已失重 10%,随后突然急剧失重,即发生了爆燃,与文献[9]的结果相类似。

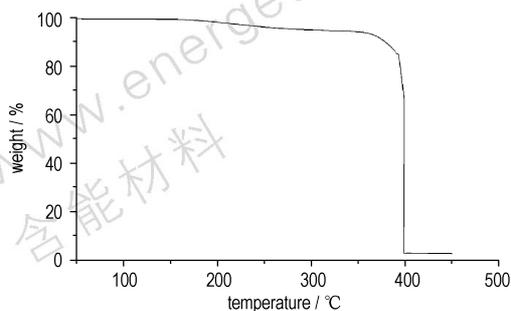


图 5 ODNPS 的热失重曲线
Fig. 5 TGA curve of ODNPS

3.4 ODNPS 的燃烧速度

在 5 MPa 压力的氮气气氛下,药柱平均密度为 $1.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时,两次测试的燃速分别为 4.78 、 $4.06 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; 平均燃速为 $4.42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。燃烧产生较多的黑色固体残余物。在相同压力下,奥克托今(HMX)的燃速为 $9.77 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3.5 安全性能分析

(1) 真空安定性

真空安定性即一定量的炸药在恒温真空条件下进行分解,经一定时间后测量其分解气体的压强,换算为标准状态下的气体体积 V_0 ,用来表示炸药的安全性。测试结果:两次测试的放气量分别为 0.13 、 $0.12 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 48 \text{ h}$ ($100 \text{ }^\circ\text{C}$),平均值: $0.13 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 48 \text{ h}$ ($100 \text{ }^\circ\text{C}$)。

ODNPS 与常见炸药的真空安定性^[13]对比见表 1。显然,它与奥克托今的真空安定性相同,安定性良好。

表 1 ODNPS 与常见炸药的真空安定性

Table 1 The vacuum stability of ODNPS and the common explosives

name	ODNPS	TNT	HMX	RDX	PETN
outgassing amount /mL · g ⁻¹ · 48 h(100 °C)	0.13	0.04	0.13	0.31	0.43

(2) 撞击感度

实验得到,ODNPS 的特征落高 $H_{50} = 30.7$ cm。与同等测试条件下黑索今(RDX)的特征落高 $H_{50} = 21$ cm相比,它的撞击感度较低。

4 结 论

(1) 用一步法和二步法制备了 ODNPS。一步硝化法产物中 2,4-二硝基苯基的 ODNPS 为主体,二步法的二硝化产物中同时存在 2,4-二硝基苯基和 3,5-二硝基苯基的 ODNPS。

(2) 八(2,4-二硝基苯基)硅倍半氧烷是一种安定性好、较钝感的爆炸性含能化合物,有望用于钝感火炸药中。

参考文献:

- [1] Pagoria Philip F, Lee Gregory S, Mitchell Alexander R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187 - 204.
- [2] Sikder A K, Sikder Nirmala. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications[J]. *J Hazardous Materials*, 2004, A112: 1 - 15.
- [3] Agrawal J P. *Prog Energy Combust.* 1998, 24: 1.
- [4] 徐复铭. 21 世纪先进发射药: 低敏感高能发射药(1) 新材料和新实验技术[J]. *南京理工大学学报*, 2003, 27(5): 551 - 560.

nology[J]. *J Nanjing Univer Sci Tech*, 2003, 27(5): 551 - 560.

- [5] 徐复铭. 21 世纪先进发射药: 低敏感高能发射药(2) 新配方、装药、点火和理论模拟技术[J]. *火炸药学报*, 2003, 26(4): 1 - 4, 22.
- XU Fu-ming. The insensitive high energy propellants in the 21th century [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 1 - 4, 22.
- [6] 刘学. 低危险性固体推进剂概念及研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2002, 25(1): 33 - 37, 50.
- LIU Xué. Advances in the low hazard solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(1): 33 - 37, 50.
- [7] Brown A S. New possibilities for high-temperature polymers[J]. *Aerospace America*, 1999, 37(1): 30, 33.
- [8] Li G, Wang L, Ni H, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review[J]. *J Inorg Organomet Polym*, 2001, 11(3): 123 - 154.
- [9] CHEN Hong-ji. An explosive organic/inorganic hybrid: Synthesis and thermal property of octa (2, 4-dinitrophenyl) silsesquioxane [J]. *Chem Res Chinese U*, 2004, 20(1): 42 - 45.
- [10] 杜建科, 杨荣杰. 笼形八苯基硅倍半氧烷的合成及表征[J]. *精细化工*, 2005, 22(6): 13 - 15.
- DU Jian-ke, YANG Rong-jie. Synthesis and characterization of polyhedral octaphenyl-silsesquioxane[J]. *Fine Chemicals*, 2005, 22(6): 13 - 15.
- [11] 杜建科. 笼形低聚硅倍半氧烷的合成及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2006.
- DU Jian-ke. Synthesis and application of polyhedral oligomeric silsesquioxane[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2006.
- [12] HUANG Jun-chao, HE Chao-bin, XIAO Yang, et al. Polyimide/POSS nanocomposites: Interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties[J]. *Polymer*, 2003, 44: 4491 - 4499.
- [13] 杨荣杰, 李玉平, 刘云飞, 等. 固体推进剂燃烧过程实时监控与燃烧速率测定系统[J]. *推进技术*, 2000, 20(1): 86 - 88.
- YANG Rong-jie, LI Yu-ping, LIU Yun-fei, et al. Advanced system of monitor and measurement for the combustion process and rate of solid propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 20(1): 86 - 88.
- [14] 郑孟菊, 俞统昌, 张银亮, 等. 炸药的性能及测试技术[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990.

Study on Synthesis and Performances of Polyhedral Octa-(dinitrophenyl) Silsesquioxane

DU Jian-ke, GAO Jun-chi, YANG Rong-jie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Octa-(dinitrophenyl) silsesquioxane (ODNPS) with the yields of 91% and 86% was synthesized by two nitration routes respectively. The composition and structure of the products were characterized by FTIR, ²⁹Si NMR, XRD, etc. The results show that the one-step nitration produce octa (2,4-dinitrophenyl) silsesquioxane in major, and the two-step nitration give octa (3,5-dinitrophenyl) silsesquioxane and octa (2,4-dinitrophenyl) silsesquioxane. TGA test of the ODNPS shows that it detonates at 393 °C. The volume of the released gas was 0.13 mL · g⁻¹ · 48 h(100 °C) in the thermal stability test in vacuum. Impact sensitivity H_{50} (specific height) was 30.7 cm using 10 kg drop hammer. At 5 MPa, the burning rate of the pressed ODNPS pellets was 4.42 mm · s⁻¹ with density of 1.85 g · cm⁻³ by a burning rate measurement system with real time line scan camera. These indicate that ODNPS is a thermal stable energetic materials.

Key words: organic chemistry; octa (dinitrophenyl) silsesquioxane (ODNPS); synthesis; safety performance