

文章编号: 1006-9941(2008)02-0125-03

## 含能粘合剂聚丙烯酸偕二硝基丙酯的合成及性能

张公正<sup>1</sup>, 王芳<sup>1</sup>, 房永曦<sup>2</sup>, 王鹏<sup>1</sup>, 李海华<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 以丙烯酸偕二硝基丙酯(DNPA)为单体, 偶氮二异丁腈为引发剂, 甲苯为溶剂, 按自由基聚合机理, 合成了含能粘合剂聚丙烯酸偕二硝基丙酯(PDNPA)。讨论了引发剂用量和反应温度对聚合反应的影响。采用 FTIR、<sup>1</sup>HNMR、UV、DSC 等方法研究了聚丙烯酸偕二硝基丙酯的结构和性能。结果表明, 增加引发剂用量使聚合物的分子量降低, 在 80 °C 的反应温度下、2 h 内获得 60% 的单体转化率。聚丙烯酸偕二硝基丙酯的热分解温度为 252.8 °C, 是较稳定的聚合物。

**关键词:** 高分子化学; 含能粘合剂; 偕二硝基化合物; 自由基聚合; 丙烯酸偕二硝基丙酯均聚物

**中图分类号:** TJ55; V512; O63

**文献标识码:** A

### 1 引言

偕二硝基化合物含有一定能量, 稳定性好, 适合做不敏感高能高聚物粘结炸药(PBX)的增塑剂<sup>[1-2]</sup>和粘结剂。聚丙烯酸偕二硝基烷基酯作为含能高聚物粘结剂, 对 PBX 炸药的能量有明显贡献, 文献[3]报道以丙烯酸偕二硝基丙酯(2,2-dinitropropyl acrylate, DNPA)和丙烯酸偕二硝基丁酯(DNBA)的共聚物做压装 PBX 的含能粘结剂, 制成 HMX/DNPA-DNBA 共聚物/F&F(混合增塑剂)的炸药配方有较高的密度、较大的爆速。

聚丙烯酸偕二硝基烷基酯是以丙烯酸偕二硝基烷基酯为单体经自由基聚合反应得到, Gold 等<sup>[4]</sup>报道了若干种丙烯酸偕二硝基烷基酯的物理性质和合成方法, Takahashi 等<sup>[5]</sup>以硝基烷基丙烯酸酯和硝基烷基甲基丙烯酸酯为单体, 研究了均聚反应和共聚反应, Lee 等<sup>[6]</sup>利用 DSC 研究了硝基丙基丙烯酸酯和硝基丙基甲基丙烯酸酯的自由基聚合反应, 获得了各自的聚合热值  $\Delta H_p$ 。尽管国外对于丙烯酸硝基烷基酯聚合物作为含能粘结剂用于推进剂和炸药领域的研究有过一些报道, 但未见聚丙烯酸偕二硝基烷基酯合成及结构性能方面的详细报道, 为此本文对聚丙烯酸偕二硝基丙酯[poly(2,2-dinitropropyl acrylate), PDNPA]的合成、结构和性能进行了相关研究。

### 2 实验

#### 2.1 试剂和仪器

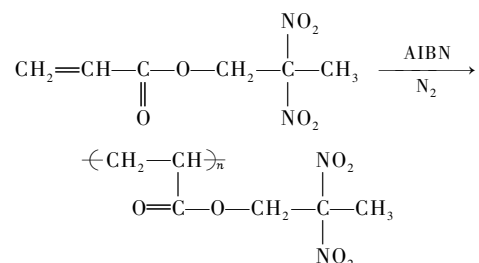
DNPA, 沸点 108 °C/1.07 kPa, 无色透明液体, 按文献[6]自制; 偶氮二异丁腈(AIBN), 使用前经重结晶提纯, 甲苯, 甲醇, 均为分析纯, 北京化工厂产品。

红外光谱采用美国 Perkin Elmer Precisely 公司的傅立叶变换红外光谱仪测试; <sup>1</sup>HNMR 采用 Varian mercury-plus 400 核磁共振仪测定; UV 光谱采用北京瑞利分析仪器公司的 UV-1201 紫外分光仪测试; DSC 热分解曲线采用日本 Seiko DSC6200 差示扫描量热仪测试, 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>; 分子量及分子量分布由美国 Waters 1515 GPC 测定, 流动相四氢呋喃。

含能聚合物的热安定性采用真空安定性试验(VST)测定, 测试参照 GJB772A-97 501.2 真空安定性试验的压力传感器法进行<sup>[7]</sup>, 放气量小于 2 mL · g<sup>-1</sup>, 判定热安定性良好。测试条件: 每份试样量为 1.000 g, 每个样品称取 2 份平行试样; 测试时间 48 h, 试验温度为 120 °C。

#### 2.2 合成

反应式如下:



收稿日期: 2007-08-13; 修回日期: 2007-10-08

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目(10676003)

作者简介: 张公正(1956-), 男, 博士, 教授, 从事功能材料的合成研究。e-mail: zgongz99@yahoo.com.cn

在配有电磁搅拌、回流冷凝管和温度计的三口圆底烧瓶中,依次加入 DNPA, AIBN 和 10 mL 甲苯,通入  $N_2$ ,在设定温度下反应一定时间后,冷却至室温,过滤,固体物质用二氯甲烷溶解后倒入大量甲醇中沉淀,再过滤,用甲醇反复洗滤饼,在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥至恒重,得白色粉末,称重计算单体转化率。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 引发剂用量对聚合反应的影响

为了考察引发剂(AIBN)用量对聚合反应的影响,在聚合时间 6 h、聚合温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,合成了两批聚合物 PDNPA,结果见表 1。

表 1 引发剂用量对聚合反应的影响

Table 1 Effect of initiator concentration on polymerization

No	DNPA /mol	AIBN /mmol	conversion /%	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	MWD
1	0.01	0.12	63	10555	22672	2.15
2	0.01	0.24	72	8339	15687	1.99

Note:  $\bar{M}_n$  is number average molecular weight,  $\bar{M}_w$  is weighted average molecular weight, MWD is molecular weight distribution.

由表 1 可以看出,两批聚合物的分子量不是很大,其原因可能是硝基类单体的链转移常数较大,或者是引发剂用量过多。表 1 的结果同时显示了引发剂用量与重均分子量的影响关系,增加引发剂用量时,提高了单体的转化率,使聚合物分子量分布(MWD)变窄,却降低了聚合物的分子量。对于自由基聚合反应,聚合速率随引发剂量增加,获得高的转化率。另一方面,引发剂用量能直接影响聚合物分子量,根据动力学链长与引发剂浓度平方根成反比的关系式,增加引发剂浓度来提高聚合速率的措施,往往使产物相对分子质量降低<sup>[8]</sup>。

#### 3.2 温度对聚合反应的影响

温度对热聚合反应的影响较大,温度升高聚合速率加快。根据偶氮类引发剂一般在  $45\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$  下使用,以及自由基引发热聚合反应对温度敏感的特点,在考察温度对聚合反应的影响时,分别选择较高温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$  和较低温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。图 1 为丙烯酸偕二硝基丙酯分别在两个不同温度、相同的投料比条件( $0.01\text{ mol DNPA}$ ,  $0.12\text{ mmol AIBN}$ )下,不同的反应时间的均聚反应时间-转化率关系。

从图 1 中可见, $80\text{ }^\circ\text{C}$  下 DNPA 在 2 h 内获得 60% 的转化率,反应进行 4 h 后,单体转化率随反应时间增加较缓慢; $60\text{ }^\circ\text{C}$  下 DNPA 在 2 h 内获得 10% 转化率,反应进行到 7 h 只有 40% 的转化率,整个过程中转化

率随反应时间缓慢增加,5 h 后增加速度越来越慢,说明反应进行 5 h 后转化率增加得不多。

#### 3.3 聚丙烯酸偕二硝基丙酯的结构表征

DNPA 和 PDNPA 的红外光谱测试结果如图 2 所示。在聚合物的红外光谱中完全看不到 DNPA 的  $=\text{CH}$  伸缩振动( $3014\text{ cm}^{-1}$ )和  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动( $1635\text{ cm}^{-1}$ )的特征吸收峰,可以认为 DNPA 单体被聚合成 PDNPA。除此之外,在  $1574\text{ cm}^{-1}$  和  $1326\text{ cm}^{-1}$  保留有  $\text{NO}_2$  特有的吸收峰,在  $1237\text{ cm}^{-1}$  和  $1146\text{ cm}^{-1}$  保留有  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  特有的吸收峰。

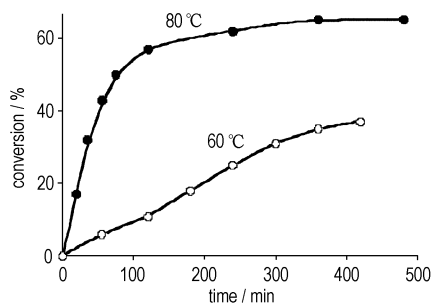


图 1 丙烯酸偕二硝基丙酯在甲苯中的聚合反应

Fig. 1 Effect of temperature on the polymerization of DNPA in toluene

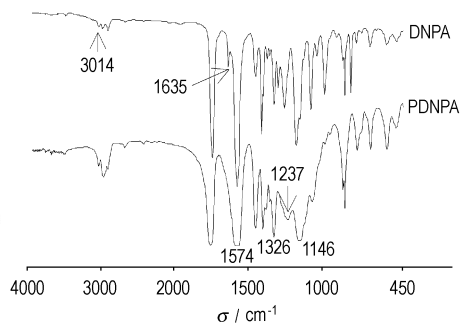


图 2 DNPA 与 PDNPA 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of DNPA and PDNPA

PDNPA 的核磁共振谱图中显示聚合物重复单元氢质子数比等于峰面积比。 $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ):  $\delta 5.08$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta 2.80\sim 2.75$  (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ),  $\delta 2.37$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )。

DNPA 和 PDNPA 的紫外光谱图如图 3 所示。由图 3 可见, DNPA 在未聚合前存在共轭结构,谱图上在  $234\text{ nm}$  有一个比较强的吸收峰。聚合后双键打开共轭消失, PDNPA 谱图上出现了  $236\text{ nm}$  和  $278\text{ nm}$  两个吸收峰,分别是羰基的  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁和硝基的  $n\rightarrow\pi^*$  跃迁的吸收带。

#### 3.4 聚丙烯酸偕二硝基丙酯的热性能

图 4 为聚丙烯酸偕二硝基丙酯的热分解曲线。由图

4 可以看出,聚丙烯酸偕二硝基丙酯在252.8 °C开始分解,峰温为267.8 °C,热分解放热707.6 J·g<sup>-1</sup>。从温度曲线看,该聚合物在分解瞬间,样品池附近的热偶温度由250 °C骤升到267.8 °C,致使温度曲线突然升高。

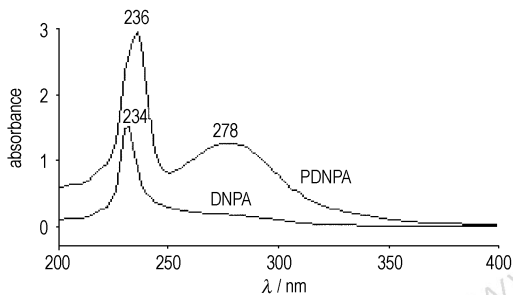


图3 DNPA与PDNPA的紫外光谱图

Fig. 3 UV absorption spectra of DNPA and PDNPA

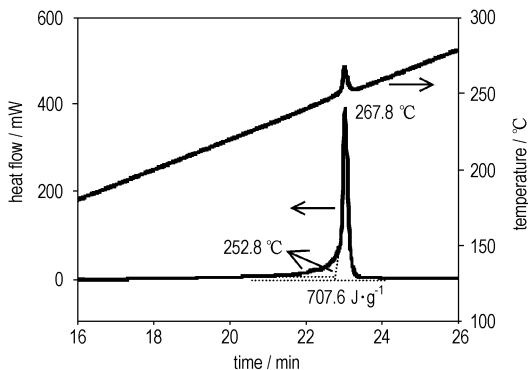


图4 PDNPA的热分解曲线

Fig. 4 Thermal decomposition curves of PDNPA

聚丙烯酸偕二硝基丙酯的VST试验结果为放气量0.06 mL·g<sup>-1</sup>。根据含能材料热安定性的相关评判标准<sup>[7]</sup>,小于2 mL,判定其热安定性良好。

## 4 结论

(1) 以丙烯酸偕二硝基丙酯为单体,偶氮二异丁

腈为引发剂,甲苯为溶剂,采用溶液聚合的方法合成了含能粘合剂聚丙烯酸偕二硝基丙酯,并对其结构和物理性能进行了表征。

(2) 讨论了引发剂用量和反应温度对聚合反应的影响。增加引发剂用量时,可以提高单体的转化率,降低聚合物的分子量。DNPA在相同反应时刻80 °C比60 °C的转换率要大。

(3) DSC和VST测试结果表明:PDNPA的热分解温度为252.8 °C,放气量0.06 mL·g<sup>-1</sup>,是较稳定的聚合物。

### 参考文献:

- [1] 王文浩,周集义. BDNPA/F增塑剂的合成及其发展[J]. 含能材料,2007,15(1): 90-93.  
WANG Wen-hao, ZHOU Ji-yi. Review on synthesis of BDNPA/F plasticizer and its development [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 90-93.
- [2] 陈斌,张志忠,姬月萍. 偕二硝基类含能增塑剂的合成及应用[J]. 火炸药学报,2007,30(2): 67-70.  
CHEN Bin, ZHANG Zhi-zhong, JI Yue-ping. Synthesis and application of geminal dinitro energetic plasticizers [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(2): 67-70.
- [3] Cho S G, Lee K D. Development of the copolymer of dinitropropyl and dinitrobutyl acrylates for pressable PBX formulations [C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 2001. 163-169.
- [4] Gold M H, Vanneman C R, Klager K, et al. Gem-dinitroalkyl acrylates [J]. *J Org Chem*, 1961, 26: 4729-4731.
- [5] Takahashi K, Abe S, Namba K. The polymerization and copolymerization of nitroalkyl acrylates and nitroalkyl methacrylates [J]. *J Appl Polym Sci*, 1968, 12: 1683-1695.
- [6] Lee K, Kim J, Lee B. Free radical polymerization of nitropropyl acrylates and methacrylates [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81(12): 2929-2935.
- [7] GJB772A-97 炸药实验方法 501.2[S].
- [8] 董炎明,张海良. 高分子科学教程[M]. 北京: 科学出版社, 2004.  
DONG Yan-ming, ZHANG Hai-liang. *Course of Polymer Science* [M]. Beijing: Science Press, 2004.

## Synthesis and Characterization of Energetic Binder Poly(2,2-dinitropropyl acrylate)

ZHANG Gong-zheng<sup>1</sup>, WANG Fang<sup>1</sup>, FANG Yong-xi<sup>2</sup>, WANG Peng<sup>1</sup>, LI Hai-hua<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The energetic binder poly(2,2-dinitropropyl acrylate) (PDNPA) was synthesized by the free radical polymerization of 2,2-dinitropropyl acrylate in toluene with azobisisobutyronitrile as initiator, and were characterized by FTIR, <sup>1</sup>HNMR, UV and DSC. The effects of initiator concentration and temperature on polymerization were investigated. Results show that the average molecular weight of the polymer decreases and molecular weight distribution (MWD) becomes narrow as increasing initiator concentration. Monomer is with 60% conversion obtained at 80 °C within 2 hours. The thermal decomposition temperature of PDNPA is 252.8 °C.

**Key words:** polymer chemistry; energetic binder; gem-dinitro compound; free radical polymerization; 2,2-dinitropropyl acrylate homopolymer