

文章编号: 1006-9941(2010)03-0266-04

含能粘合剂聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯的合成与性能

张公正, 李海华, 郭玲红

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要: 以硝基乙烷为原料, 经过氧化硝化反应、迈克尔加成反应、酯的水解反应、脱羧溴化反应、亲核加成反应、醇解反应、酯化反应得到了 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯, 并按自由基聚合机理, 合成了含能粘合剂聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯。用 FTIR、¹H NMR、XRD、DSC 等方法表征了聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯的结构和性能。结果表明, 聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯为无定型结构, 玻璃化温度 38 °C, 在 250 °C 下, 热失重 22%。

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; 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯均聚物

中图分类号: TJ55; V512; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.006

1 引言

在 PBX 炸药和固体火箭推进剂中, 含能粘合剂主要有叠氮类粘结剂、含能氧杂环聚合物、含能热塑性弹性体和偕二硝基类含能粘合剂等。其中偕二硝基类含能粘合剂主要有聚丙烯酸偕二硝基烷基酯和聚甲基丙烯酸偕二硝基烷基酯^[1-2], 这类聚合物含有中等能量, 稳定性好, 适合作为不敏感高能 PBX 炸药和推进剂的粘合剂。

近年来, 国内外有关偕二硝基类聚合物的研究又有新进展, 例如: 丙烯酸偕二硝基丙酯 (DNPA) 和 2,2-二硝基丁基丙烯酸酯 (DNBA) 的共聚物作为含能粘合剂用于压装 PBX 炸药具有较高的密度和较大的爆速^[3]。Lee 等^[4]对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进行了研究, 利用 DSC 测量各自聚合热值 ΔH_p ; 我们^[5]通过自由基聚合反应合成了聚丙烯酸偕二硝基丙酯, 讨论了引发剂用量和反应温度对聚合反应的影响。

尽管国外对于丙烯酸硝基烷基酯聚合物作为含能粘合剂用于推进剂和炸药领域的研究有过一些报道, 但很少有丙烯酸硝基烷基酯聚合物合成工艺过程的详细报道。作为单体, 由于 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯 (3,3-DNBA) 的合成比 2,2-二硝基丁基丙烯酸酯的合

成要困难得多, 目前还未见 3,3-DNBA 合成的详细报道。本实验合成了 3,3-DNBA 及其聚合物, 对它们的结构进行了表征并研究了聚合物的部分热性能。

2 合成路线

选择硝基乙烷为原料, 硝酸银和亚硝酸钠作为硝化试剂, 通过氧化硝化反应, 生成 1,1-二硝基乙烷, 再与丙烯酸甲酯发生迈克尔加成反应得到了 4,4-二硝基戊酸甲酯^[6] (I)。通过酯的水解反应得到 4,4-二硝基戊酸^[7] (II)。采用脱羧溴化反应 (Hunsdiecker 反应), 羧酸先与硝酸银反应形成羧酸银, 再与四氯化碳溴水溶液发生脱羧反应, 生成 3,3-二硝基 1-溴代丁烷^[7] (III)。在醋酸溶剂中 III 与醋酸银进行 SN2 亲核加成反应, 生成乙酸 3,3-二硝基丁酯 (IV)。将 IV 进行醇解反应得到 3,3-二硝基丁醇^[6] (V)。V 与丙烯酸进行酯化反应, 得到 3,3-DNBA (VI)。以 VI 为单体, 偶氮二异丁腈为引发剂, 乙酸乙酯为溶剂, 按自由基聚合机理, 合成了含能粘合剂聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯 (P3,3-DNBA, VII), 以期能作为不敏感含能粘合剂在 PBX 炸药和固体推进剂中得到应用。合成路线见 Scheme 1。

3 实验

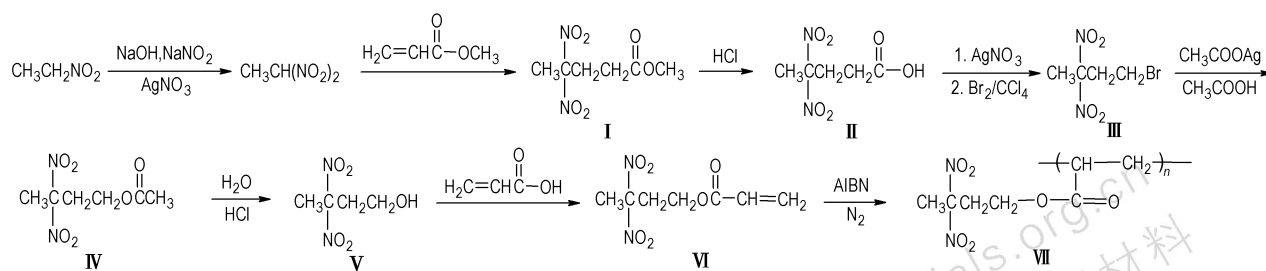
3.1 仪器与试剂

Perkin Elmer Precisely 公司红外光谱仪 (美国); Varian mercury-plus 400MHz 核磁共振谱仪 (美国);

收稿日期: 2009-09-20; 修回日期: 2009-10-13

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



Scheme 1

Rigaku TG8120 型热失重仪(日本),升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,范围 $35\sim 290\text{ }^{\circ}\text{C}$; SEIKO DSC6200 型差示扫描量热仪(日本),升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,由 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温到 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$,再由 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Waters 1515 型凝胶色谱仪(美国); X'Pert PROMPD 型 X 射线衍射仪(日本),Cu 靶,X 射线波长为 0.15406 nm ,扫描速度为 $5^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。

合成所用原料中,偶氮二异丁腈(AIBN)(分析纯,北京化工厂),使用前经重结晶提纯,其它试剂均为分析纯,直接使用。

3.2 实验步骤

3.2.1 4,4-二硝基戊酸甲酯(I)的合成

在装有电磁搅拌、回流冷凝管、温度计和加料漏斗的三口烧瓶中,加入 1.50 g 硝基乙烷(0.02 mol), 4 mL 的去离子水,开启搅拌, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下滴加 50% 的氢氧化钠溶液 1.68 g , 然后加入亚硝酸钠 1.44 g (0.02 mol), 21% 硝酸银溶液 30.4 g , 继续搅拌一定时间后反应完成,调 pH 到 $12\sim 13$, 抽滤,将滤液转移到三口瓶中,搅拌下慢慢滴加丙烯酸甲酯 4.18 g (0.056 mol), 反应若干小时后停止反应,萃取,水洗,干燥,蒸除溶剂,得黄色油状液体 2.52 g , 产率 63%。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz): $\delta 2.27\text{ (s, 3H)}$, $\delta 2.56\sim 2.59\text{ (t, 2H)}$, $\delta 2.91\sim 2.95\text{ (t, 2H)}$, $\delta 3.66\text{ (s, 3H)}$; IR (液膜法, cm^{-1}): $2958\text{ }(\nu_{\text{C-H}})$, 1567 和 $1395\text{ }(\nu_{\text{NO}_2})$, $1739\text{ }(\nu_{\text{C=O}})$, 1110 和 $1205\text{ }(\nu_{\text{C-O-C}})$ 。

3.2.2 4,4-二硝基戊酸(II)的合成

在装有电磁搅拌、回流冷凝管、温度计和加料漏斗的三口烧瓶中,加入 4,4-二硝基戊酸甲酯 4.28 g (0.021 mol), 37% 的浓盐酸 20 mL , 水 18 mL , 搅拌加热回流 4 h 后,加 0.2 g 的活性炭脱色,热过滤,滤液冷却后析出白色针状固体,过滤,干燥,得白色的产物 3.91 g , 产率 90%。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz): $\delta 2.27\text{ (s, 3H)}$, $\delta 2.56\sim 2.59\text{ (t, 2H)}$, $\delta 2.4\sim 2.5\text{ (t, 2H)}$, COOH 中的 H 在图谱中没有显示; IR (KBr

压片, cm^{-1}): $3058\text{ }(\nu_{\text{O-H}})$, $2974\text{ }(\nu_{\text{C-H}})$, 1562 和 $1329\text{ }(\nu_{\text{NO}_2})$, $1711\text{ }(\nu_{\text{C=O}})$, 1107 和 $1225\text{ }(\nu_{\text{C-O-C}})$ 。

3.2.3 3,3-二硝基-1-溴丁烷(III)的合成

在烧杯中加入 4,4-二硝基戊酸 3.52 g (0.018 mol), 氢氧化钾 1.17 g (0.02 mol), 蒸馏水 19 mL , 加热煮沸后,再加入 31.8% 硝酸银水溶液 10.27 g , 充分搅拌,冷却后抽滤,将固体(4,4-二硝基戊酸银)真空干燥 48 h 。在装有电动搅拌、回流冷凝管、温度计和加料漏斗的三口烧瓶中,加入 4,4-二硝基戊酸银 5.50 g (0.018 mol), 四氯化碳 30 mL , 搅拌下,用恒压滴液漏斗慢慢滴加液溴 3.00 g (0.019 mol), 加热回流 1.5 h 后,反应完成,抽滤,滤液用饱和的硫代硫酸钠溶液洗至无色,去掉水层,蒸除有机层的溶剂,得到黄色液体 3.23 g , 产率为 78%。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz): $\delta 2.3\text{ (s, 3H)}$, $\delta 3.21\sim 3.25\text{ (t, 2H)}$, $\delta 3.62\sim 3.66\text{ (t, 2H)}$; IR (液膜法, cm^{-1}): $2958\text{ }(\nu_{\text{C-H}})$, 1567 和 $1393\text{ }(\nu_{\text{NO}_2})$, $560\text{ }(\nu_{\text{C-Br}})$ 。

3.2.4 3,3-二硝基丁基乙酸酯(IV)的合成

在装有电磁搅拌、回流冷凝管、温度计和加料漏斗的三口烧瓶中,加入 3,3-二硝基-1-溴丁烷 3.01 g (0.013 mol), 乙酸银 3.75 g (0.022 mol), 冰醋酸 40 mL , 搅拌下加热回流 24 h , 抽滤,滤液用饱和碳酸钠溶液调 pH 为 7 后,用乙醚萃取三次,干燥,除去溶剂,得黄色液体 2.32 g , 产率为 84.7%。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz): $\delta 1.96\text{ (s, 3H)}$, $\delta 2.31\text{ (s, 3H)}$, $\delta 3.03\sim 3.05\text{ (t, 2H)}$, $\delta 4.31\sim 4.34\text{ (t, 2H)}$; IR (液膜法, cm^{-1}): $2973\text{ }(\nu_{\text{C-H}})$, $1747\text{ }(\nu_{\text{C=O}})$, 1568 和 $1394\text{ }(\nu_{\text{NO}_2})$, 1112 和 $1233\text{ }(\nu_{\text{C-O-C}})$ 。

3.2.5 3,3-二硝基-1-丁醇(V)的合成

在装有电磁搅拌、回流冷凝管、温度计的三口烧瓶中,加入 3,3-二硝基丁基乙酸酯 5.00 g (0.024 mol), 甲醇 176 mL , 浓盐酸 15 mL , 加热回流 5 h , 除去甲醇,用乙醚萃取,干燥,除去溶剂,得到黄色油状物 2.70 g , 产率 68%。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz): $\delta 2.26$

(s, 3H), δ 2.83 ~ 2.86 (t, 2H), δ 3.81 ~ 3.84 (t, 2H), δ 4.15 (s, 1H); IR (液膜法, cm^{-1}): 3390 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2901 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1567 和 1393 (ν_{NO_2})。

3.2.6 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯 (VI) (3,3-DNBA) 的合成

在装有电磁搅拌、回流冷凝管、分水器和温度计的三口烧瓶中,加 3,3-二硝基丁醇 2.05 g (0.013 mol), 丙烯酸 2.34 g (0.033 mol), 对苯二酚 0.20 g, 浓硫酸 0.05 mL 和苯 30 mL, 搅拌, 加热回流 12 h, 反应结束, 静止, 倾出清液, 10% 的氢氧化钠溶液洗至无色, 水洗, 干燥, 除去溶剂, 得 2.09 g 黄色油状产物, 产率 78%。经减压蒸馏提纯, 沸点 124 $^{\circ}\text{C}$ / 1.07 kPa。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3COCD_3 , 400 MHz): δ 2.84 (s, 3H), δ 3.10 ~ 3.13 (t, 2H), δ 4.43 ~ 4.46 (t, 2H), δ 5.92 ~ 5.96 (2d, 1H), δ 6.03 ~ 6.10 (2d, 1H), δ 6.28 ~ 6.33 (2d, 1H)。IR (液膜法, cm^{-1}): 2962 和 2906 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1731 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1635 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1568 和 1394 (ν_{NO_2}), 1270 和 1185 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)。

3.2.7 聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯 (VII) (P3,3-DNBA) 的合成

在一个配有电磁搅拌、回流冷凝管和温度计的三口圆底烧瓶中依次加入 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯 2.18 g (0.01 mol), AIBN 0.024 g (0.17 mmol) 和乙酸乙酯 6 mL, 通 N_2 , 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 温度下反应 5 h 后, 倒入大量甲醇中沉淀, 过滤, 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重, 得白色粉末 1.65 g, 产率 75.5%。

该投料条件下 (单体浓度 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 引发剂浓度 $7.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 获得的聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯分子量数据为: $M_n/M_w/\text{MWD} = 18484/54601/2.95$ 。

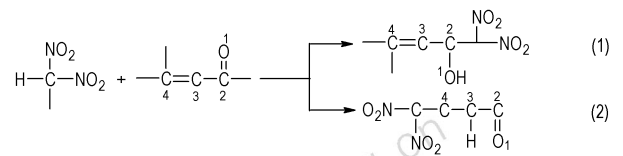
4 结果与讨论

4.1 3,3-二硝基-1-丁醇合成过程中的某些反应机理

由硝基乙烷为原料, 经过氧化硝化、迈克尔加成反应、Hunsdiecker (亨斯狄克) 反应、脱羧反应和醇解反应得到 3,3-二硝基-1-丁醇, 反应步骤长, 影响因素多, 反应中的某些机理值得讨论。

硝基烷烃在碱性条件下可以与 α, β -不饱和羰基化合物进行迈克尔加成反应, 其中硝基烷烃包括单硝基烷烃、二硝基烷烃和偕二硝基烷烃, 而 α, β -不饱和羰基化合物则包括 α, β -不饱和醛、 α, β -不饱和酮以及丙烯腈等。4,4-二硝基戊酸甲酯的合成就是通过偕二硝基乙烷与丙烯酸甲酯之间的迈克尔加成反应来实现

的, 反应机理如下^[8]:



该反应是选择性反应, 偕二硝基烷烃上的活泼氢可能进攻丙烯酸甲酯的 1-2 位上 ($\text{C}=\text{O}$), 生成不饱和的偕二硝基醇 (反应 (1)), 也可能进攻 3-4 位 ($\text{C}=\text{C}$), 生成偕二硝基在 5 位上的羰基化合物 (反应 (2))。在碱性催化条件下, 偕二硝基烷烃的活泼氢进攻 $\text{C}=\text{C}$ 比 $\text{C}=\text{O}$ 有更大的优势。酸性的偕二硝基烷烃进攻 $\text{C}=\text{C}$ 生成的 C^+ 中间体的能量要比进攻 $\text{C}=\text{O}$ 生成的中间体的能量要低很多, 应该以反应 (2) 为主。

4.2 聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯的结构表征

在 3,3-DNBA 和 P3,3-DNBA 的红外谱图上 (图 1), 1568, 1394 cm^{-1} 处分别显示 NO_2 基团的不对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰, 1328, 1140 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特有的吸收峰, 1731 cm^{-1} 左右为羰基的特征吸收峰。在聚合物 (P3,3-DNBA) 的红外光谱中看不到 (1635 cm^{-1}) $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) 的数据为: δ 4.38 (t, 2H, CH_2), δ 3.17 (t, 2H, CH_2), δ 2.90 ~ 2.80 (m, 3H, CH_2CH), δ 2.37 (s, 3H, CH_3), 结果显示核磁谱图上峰面积比等于 P3,3-DNBA 的重复单元氢质子数之比。

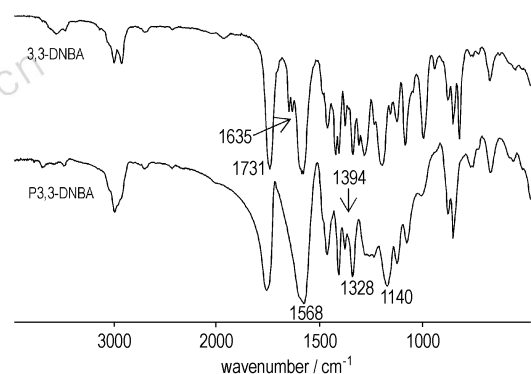


图 1 3,3-DNBA 和 P3,3-DNBA 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of 3,3-DNBA and P3,3-DNBA

图 2 为聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯的 X 射线衍射图。由图可见, 在 $2\theta = 17.5^{\circ}$ 处有一单峰, 该峰与文献 [1] 报道的无定型聚硝基丁基丙烯酸酯的衍射峰位置相接近, 可以认为所获得 P3,3-DNBA 为无定型结构聚合物。

4.3 聚3,3-二硝基丁基丙烯酸酯的热性能

作为含能粘合剂通常需评价热稳定性能,其中包括测定粘合剂的玻璃化温度和热分解温度。P3,3-DNBA的TG-DTA曲线如图3所示,从TG曲线可以看出,

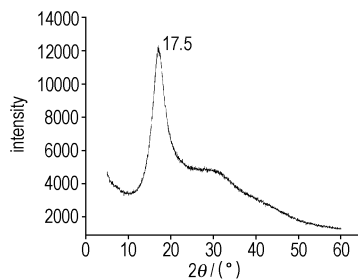


图2 P3,3-DNBA的XRD谱图

Fig.2 XRD spectrum of P3,3-DNBA

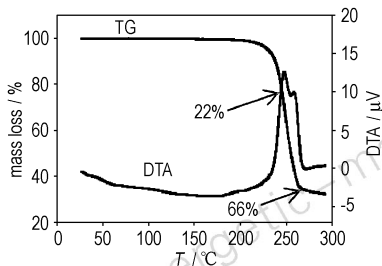


图3 P3,3-DNBA的TG-DTA曲线

Fig.3 TG-DTA curves of P3,3-DNBA

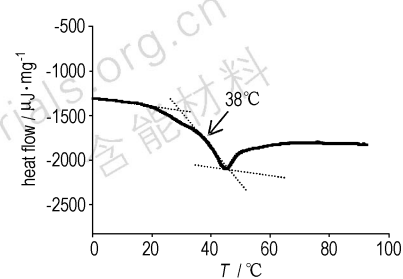


图4 P3,3-DNBA的DSC曲线

Fig.4 DSC curve of P3,3-DNBA

5 结论

(1) 以硝基乙烷为原料,通过氧化硝化等若干步反应制得3,3-二硝基-1-丁醇,再与丙烯酸进行酯化反应得到3,3-二硝基丁基丙烯酸酯。

(2) 以3,3-二硝基丁基丙烯酸酯为单体,偶氮二异丁腈为引发剂,乙酸乙酯为溶剂,采用溶液聚合的方法合成了含能粘合剂聚3,3-二硝基丁基丙烯酸酯,并对其结构进行了表征。XRD数据显示聚合物为无定型结构。

(3) DSC和TG-DTA测试结果表明:聚3,3-二硝基丁基丙烯酸酯的玻璃化温度为38°C,在200°C以前没有热失重,热分解峰温250°C,热失重22%,270°C热失重66%,该聚合物在200°C以下,是热稳定的。

参考文献:

- [1] Tanaka A, Sasaki K, Hozumi Y, et al. Polymerization of nitroalkyl acrylates[J]. *J Appl Polym Sci*, 1964, 8: 1787-1799.
- [2] Takahashi K, Abe S, Namba K. The polymerization and copoly-

P3,3-DNBA在200°C以前几乎没有失重,在250°C热失重22%,270°C热失重66%。从DSC曲线(图4)看,该聚合物的玻璃化温度为38°C。

merization of nitroalkyl acrylates and nitroalkyl methacrylates [J]. *J Appl Polym Sci*, 1968, 12: 1683-1695.

- [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] Lee K, Kim J, Lee B. Free radical polymerization of nitropropyl acrylates and methacrylates [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81 (12): 2929-2935.
- [5] 张公正,王芳,房永曦,等. 含能粘合剂聚丙烯酸酯二硝基丙酯的合成及性能[J]. *含能材料*, 2008, 16(2): 125-127. ZHANG Gong-zheng, WANG Fang, FANG Yong-xi, et al. Synthesis and property of energetic binder poly(2,2-dinitropropyl acrylate) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 125-127.
- [6] Herzog L, Klager K, Gold M H. 3,3-Dinitro-1-alkanols [J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73(3): 1276-1278.
- [7] Shechter H, Zeldin L. The synthesis of 3,3-dinitro-1-butene [J]. *J Org Chem*, 1958, 23(11): 1809-1810.
- [8] Shechter H, Zeldin L, Ley D E. Elective reduction of nitrocarbonyl compounds to nitrocarbinols [J]. *J Am Chem Soc*, 1952, 74 (14): 3664-3668.

Synthesis and Property of Energetic Binder Poly(3,3-dinitrobutyl acrylate)

ZHANG Gong-zheng, LI Hai-hua, GUO Ling-hong

(School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: 3,3-Dinitrobutyl acrylate was prepared from 3,3-dinitro-1-butanol and acrylic acid through direct esterification, which was obtained by the reaction of the oxidative-nitration, Michael addition, hydrolyzation, decarboxylative-bromating, nucleophilic addition and alcoholysis using nitroethane as starting materials. The energetic binder poly(3,3-dinitrobutyl acrylate) was synthesized by the free radical polymerization of 3,3-dinitrobutyl acrylate in ethyl acetate by using azobisisobutyronitrile as initiator. The structures and properties of poly(3,3-dinitrobutyl acrylate) were also characterized by FTIR, ¹H NMR, XRD, TG-DTA and DSC. Results show that poly(3,3-dinitrobutyl acrylate) is amorphous, and its glass state temperature is 38°C, and its mass loss is 22% at 250°C.

Key words: polymer chemistry; energetic binder; gem-dinitro compound; free radical polymerization; 3,3-dinitrobutyl acrylate homopolymer

CLC number: TJ55; V512; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.006