

文章编号: 1006-9941(2011)03-0258-04

丙烯酸偕二硝基丙酯与苯乙烯的共聚合及共聚物性质

张公正¹, 向星¹, 房永曦², 王晓川²

(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: 丙烯酸偕二硝基丙酯(DNPA)与苯乙烯(St)在乙酸乙酯溶液中自由基共聚合反应得到 DNPA-St 共聚物, 利用红外光谱法测定了共聚物的组成, 从而测得了丙烯酸偕二硝基丙酯与苯乙烯的竞聚率, 采用 FT-IR、¹H NMR、DSC 等方法研究了 DNPA-St 共聚物的结构和热性能。研究表明, 用 Fineman-Ross 方法, 求得丙烯酸偕二硝基丙酯和苯乙烯两单体的竞聚率分别为 $r_{\text{DNPA}} = 0.911$, $r_{\text{St}} = 0.038$, DNPA 和 St 共聚为非理想共聚, 得到的产物均为无规共聚物; DNPA-St 共聚物的玻璃化温度是 63.3 °C, 热分解峰温为 251.4 °C, 真空安定性好, 与 RDX 和 HMX 相容, 是较稳定的聚合物。

关键词: 高分子化学; 丙烯酸偕二硝基丙酯; 苯乙烯; 溶液共聚合; 竞聚率

中图分类号: TJ55; V512; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.004

1 引言

为解决惰性黏结剂引起的高聚物黏结炸药(PBX)能量损失问题, 国外正在大力进行含能黏结剂的研究。重点研究了聚叠氮缩水甘油醚(GAP)及其衍生物、含能氧杂环聚合物、含能热塑性弹性体、偕二硝基类含能黏结剂等。其中, 偕二硝基聚合物含有中等能量, 稳定性好, 近些年又有新的研究进展^[1-3]。偕二硝基聚丙烯酸酯作为含能高聚物, 密度比碳氢型高聚物大, 使用它们作为黏结剂, 对混合炸药的能量有明显贡献。但是, 以单一的偕二硝基丙烯酸酯均聚物作为 PBX 的黏结剂, 难以完全改善混合炸药配方存在的感度高、安定性差等问题。那么, 一种有效的技术途径是将偕二硝基丙烯酸酯单体与其它单体进行共聚。

本实验用自由基聚合的方法合成了 DNPA-St 共聚物, 测定了共聚物的结构与部分性能; 研究了 DNPA 与苯乙烯(St)在乙酸乙酯溶液中共聚合, 采用红外光谱法测定了共聚物的组成, 得到了 DNPA 与 St 的竞聚率。该研究结果为此类聚合物的研究开发与应用提供了理论依据。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

丙烯酸偕二硝基丙酯(DNPA), 沸点 108 °C/1.07 kPa, 无色透明液体, 按文献[3]自制; 苯乙烯(St), 分析纯, 天津大茂化学试剂厂产品, 使用前经蒸馏提纯; 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 北京化工厂产品, 使用前经重结晶提纯; 乙酸乙酯, 分析纯, 北京化工厂产品; 甲醇, 分析纯, 北京化工厂产品; 聚丙烯酸偕二硝基丙酯(PDNPA)的制备见文献[3]; 聚苯乙烯(PS)采用自由基溶液聚合制得^[4]。

Perkin Elmer Precisely 公司红外光谱仪(美国); Varian mercury-plus 400 MHz 核磁共振谱仪(美国); SEIKO DSC6200 型差示扫描量热仪(日本)(玻璃化温度测定: 样品量 10 mg, 升温速率 5 °C·min⁻¹, 范围 25 °C到 150 °C。热分解测定: 样品量 2 mg, 升温速率 10 °C·min⁻¹, 范围 25 °C到 290 °C); Waters 1515 型凝胶色谱仪(美国)。

含能共聚物的热安定性和与主体炸药的相容性采用真空安定性试验(VST)测定, 测试参照 GJB772A-97 炸药实验方法中 501.2 真空安定性试验的压力传感器法进行^[5]。安定性: 每克放气量小于 2 mL, 判定热安定性良好; 相容性: 每克放气量小于 3 mL, 判定为相容。测试样品量: 单组分 1 g, 换算为标准规定的 2.5 g; 混合组分 1 g/1 g, 换算为标准规定的 2.5 g/2.5 g。测试时间 40 h, 试验温度为 100 °C。

收稿日期: 2010-07-07; 修回日期: 2010-07-23

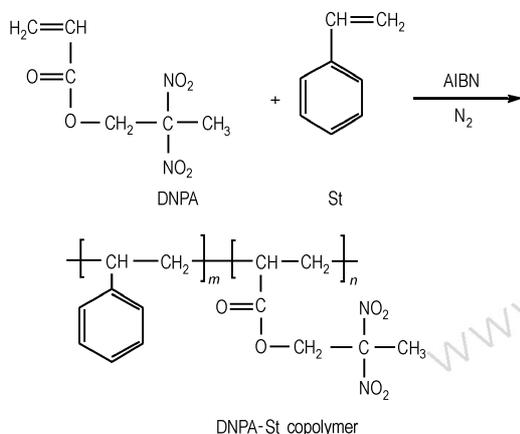
基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目(10676003)

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

2.2 丙烯酸偕二硝基丙酯与苯乙烯共聚合

2.2.1 共聚物样品的制备

反应式如下:



在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管的三口烧瓶中,加入一定量的乙酸乙酯、丙烯酸偕二硝基丙酯(2 mol)和苯乙烯(1 mol),通入 N_2 , 匀速搅拌一定时间后,加入偶氮二异丁腈,温度控制在 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 引发剂用量约为单体总摩尔数的 1%, 在低转换率下终止反应,用甲醇为沉淀剂,沉淀出共聚物。产物用无水甲醇多次洗涤,最后 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重。DNPA-St 共聚物的数均分子量 (M_n) 为 31057, 重均分子量 (M_w) 为 59753。所获样品用于结构分析、热性能、安定性和相容性测定。

2.2.2 共聚物组成分析

采用红外光谱仪测定不同单体配比下共聚物的化学组成^[6],按 Fineman-Ross 法处理实验数据,计算 DNPA-St 溶液共聚反应中共聚单体的竞聚率。

3 结果与讨论

3.1 共聚物的竞聚率

图 1 为 PS 均聚物, DNPA-St 共聚物, PDNPA/PS 共混物和 PDNPA 均聚物的 FT-IR 分析结果,选择 1750 cm^{-1} 的 $C=O$ 伸缩振动峰 (PDNPA 所属) 和 699 cm^{-1} 的苯环上 $C-H$ 面外弯曲振动峰 (PS 所属) 来定量分析共聚物组成。从不同配比的聚丙烯酸偕二硝基丙酯和聚苯乙烯共混物的红外光谱,得到红外光谱中 $C=O$ 特征吸收峰高 H_{1750} 和苯环上 $C-H$ 面外弯曲振动峰高 H_{699} 。以共混物重量比 W_{PDNPA}/W_{PS} (x) 为横坐标、特征峰高比 H_{1750}/H_{699} (y) 为纵坐标绘制工作曲线(图 2)。经拟合处理,可以得到如下关系式(相关系数为 0.9971):

$$y = 0.3702x + 0.1554 \quad (1)$$

控制 DNPA-PS 溶液共聚合的转换率小于 10%, 合成一系列不同单体配比的共聚物,从这些共聚物的红外光谱得到特征峰高比 H_{1750}/H_{699} , 再利用工作曲线可以得到共聚物的化学组成(见表 1), 表中 $[DNPA]/[St]$ 和 $d[DNPA]/d[St]$ 分别代表两种单体的投料摩尔比和聚合物实际组分摩尔比。

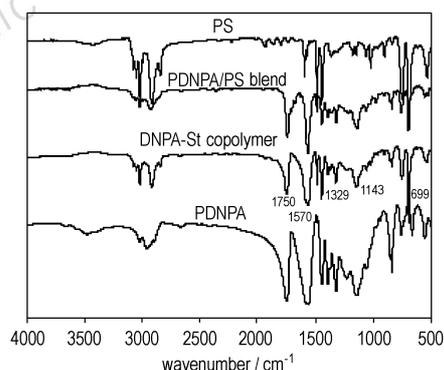


图 1 PS, DNPA-St 共聚物, PDNPA/PS 共混物和 PDNPA 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of PS, DNPA-St copolymer, PDNPA/PS blends and PDNPA

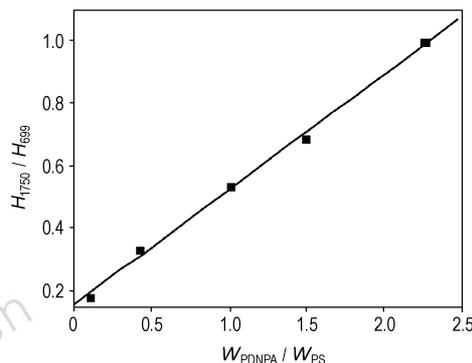


图 2 PDNPA/PS 共混物组成与特征峰高比的关系曲线

Fig. 2 Standard curve of the composition and the ratio of H_{1750} to H_{699} for PDNPA/PS blends

表 1 单体投料比与 DNPA-St 共聚物的组成

Table 1 Monomer feed ratio and the composition of DNPA-St copolymer

| No. | $[DNPA]/[St]$ | H_{1750}/H_{699} | W_{DNPA}/W_{St} | $d[DNPA]/d[St]$ |
|-----|---------------|--------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 0.5 | 1.28 | 3.04 | 1.55 |
| 2 | 1.0 | 1.53 | 3.71 | 1.89 |
| 3 | 2.0 | 1.94 | 4.82 | 2.46 |
| 4 | 2.7 | 3.45 | 8.91 | 4.54 |
| 5 | 4.0 | 4.77 | 12.47 | 6.35 |

竞聚率的测定采用 Fineman-Ross 法^[6]处理, 令

$d[\text{DNPA}]/d[\text{St}] = \rho, [\text{DNPA}]/[\text{St}] = R$, 竞聚率方程:

$$R - \frac{R}{\rho} = \frac{R^2}{\rho} r_1 - r_2 \quad (2)$$

由于转化率较低, 利用红外光谱法测定不同 $[\text{DNPA}]/[\text{St}]$ 下对应的共聚物组成, 可以近似地认为该共聚物的组成就是投料配比 $[\text{DNPA}]/[\text{St}]$ 所对应的瞬时共聚物组成 $d[\text{DNPA}]/d[\text{St}]$ 。以 R^2/ρ 为横坐标, $R - R/\rho$ 为纵坐标作图, 结果如图 3 所示, 直线相关系数为 0.985, 从图中直线斜率和截距可得 r_1 和 r_2 , 即: $r_{\text{DNPA}} = 0.911, r_{\text{St}} = 0.038$ 。 $r_{\text{DNPA}} < 1, r_{\text{St}} < 1$, 即共聚倾向大于自聚倾向。在 DNPA/St 共聚物分子链中, 相同单体单元连接的几率小于不同单体单元相连接的几率, 为无规共聚。

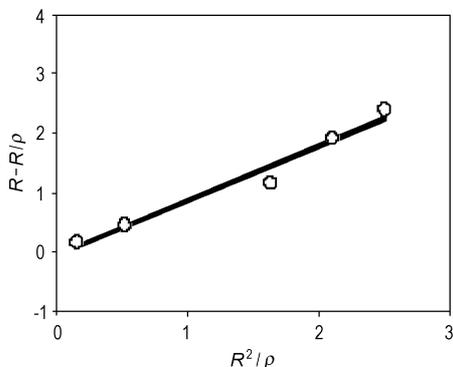
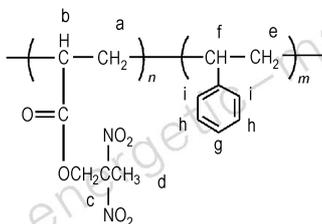


图 3 由 Fineman-Ross 方法得到的 R^2/ρ 与 $R - R/\rho$ 的关系

Fig. 3 The plot of R^2/ρ vs $R - R/\rho$ for Fineman-Ross method

3.2 DNPA-St 共聚物的结构表征

由图 1 可知, 1570 和 1329 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, 1143 cm^{-1} 为 C—O—C 特有的吸收峰, 1750 cm^{-1} 左右为羰基的特征吸收峰, 699 cm^{-1} 为苯环上 C—H 面外弯曲振动的吸收峰。

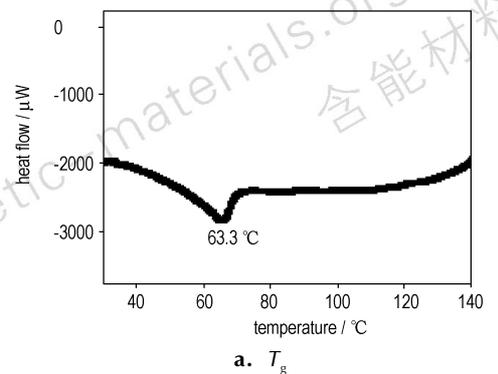


DNPA-St 共聚物的 $^1\text{H NMR}$ ($\text{CDCl}_3, 400 \text{ MHz}$): $\delta 7.36 - 7.25$ (H-i, H-h, H-g), $\delta 5.09$ (H-c), $\delta 2.38$ (H-f), $\delta 2.09$ (H-b), $\delta 1.73 - 1.31$ (H-d, H-a, H-e)。

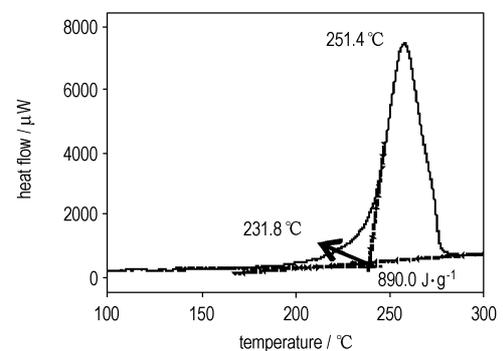
3.3 DNPA-St 共聚物的热性能

图 4 为 DNPA-St 共聚物的 DSC 曲线。由图 4a

可以看出共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 63.3 $^\circ\text{C}$; 由图 4b 可以看出, 共聚物在 231.8 $^\circ\text{C}$ 开始分解, 峰温在 251.4 $^\circ\text{C}$, 热分解放热 890.0 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。



a. T_g



b. thermal decomposition

图 4 DNPA-St 共聚物的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of DNPA-St copolymer

3.4 DNPA-St 共聚物的真空安定性与相容性

DNPA-St 共聚物的 VST 试验结果为放气量 1.05 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 每克放气量均小于 2 mL , 热安定性良好。共聚物与主体炸药相容性测试结果见表 2。

表 2 DNPA-St 共聚物与主体炸药相容性

Table 2 Compatibility of the copolymer with explosives

| mixed systems | increment values of released gas/mL | net increment values of released gas/mL | result |
|---------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------|
| DNPA-St copolymer and RDX | 1.15 | -0.10 | ≤ 3 , compatible |
| DNPA-St copolymer and HMX | 1.12 | -0.03 | ≤ 3 , compatible |

由表 2 可见, 共聚物与 RDX 共混的放气量为 1.15 mL , 与 HMX 共混的放气量为 1.12 mL , 这说明 DNPA-St 共聚物与 RDX 和 HMX 均相容。

4 结 论

(1) 以丙烯酸偕二硝基丙酯和苯乙烯为单体,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丙烯酸偕二硝基丙酯-苯乙烯共聚物,并对其结构和分子量进行了表征。

(2) 用红外光谱法可以确定 DNPA-St 共聚物的组成,竞聚率的测定采用 Fineman-Ross 法处理,根据竞聚率方程求得两组分的竞聚率分别为 $r_{St} = 0.038$, $r_{DNPA} = 0.911$,共聚倾向大于自聚倾向,得到的聚合物为无规共聚物。

(3) DSC 和 VST 测试结果表明: DNPA-St 共聚物的玻璃化温度是 $63.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,热分解峰温为 $251.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空安定性好(放气量 $1.05\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$),与主体炸药(RDX 和 HMX)相容,是较稳定的聚合物。

参考文献:

- [1] 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. Bordeaux, France. 2001: 163-169.
- [2] Lee K, Kim J, Lee B. Free radical polymerization of nitropropyl acrylates and methacrylates[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81(12): 2929-2935.
- [3] 张公正,王芳,房永曦,等. 含能黏合剂聚丙烯酸偕二硝基丙酯的合成及性能[J]. 含能材料, 2008, 27(2): 84-87.
ZHANG Gong-zheng, WANG Fang, FANG Yong-xi, et al. Synthesis and characterization of energetic binder poly(2, 2-dinitropropyl acrylate) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 28(2): 84-87.
- [4] Foldes-Berezsich T, Szesztay M, Boros-Gyevi E, et al. Kinetics of radical polymerization, polymerization of styrene in solution[J]. *J Polym Sci, Part A-1, Polym Chem*, 1980, 18(4): 1223-1232.
- [5] GJB772A-97 炸药实验方法 501. 2[S].
- [6] 杨定国. 波谱分析基础及应用[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1993: 82-86.
YANG Ding-guo. The Basis of Spectral Analysis and Application [M]. Beijing: Textile Industry Press, 1993: 82-86.

Copolymerization of 2,2-Dinitropropyl Acrylate with Styrene and Property of Copolymer

ZHANG Gong-zheng¹, XIANG Xing¹, FANG Yong-xi², WANG Xiao-chuan²

(1. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: 2,2-Dinitropropyl acrylate - styrene (DNPA-St) copolymer was synthesized by free radical polymerization in ethyl acetate by using azobisisobutyronitrile as initiator. The structure and properties of DNPA-St copolymer were also characterized by FTIR, ¹H NMR and DSC measurements. The behavior of the copolymerization between 2,2-dinitropropyl acrylate (DNPA) and styrene (St) was studied, the composition of the copolymer was determined using infrared spectrum method, and the reactivity ratios of DNPA and St were measured. Results show that the reactivity ratios of DNPA and St was obtained by using the Fineman-Ross method, $r_{DNPA} = 0.911$ and $r_{St} = 0.038$, respectively. The polymerization of DNPA with St is a non-ideal copolymerization, and the products are random copolymers. The glass transition temperature and thermal decomposition temperature of the DNPA-St copolymer is $63.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $251.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. It is compatible with RDX and HMX, and thermal stability.

Key words: polymer chemistry; 2,2-dinitropropyl acrylate; styrene; solution copolymerization; reactivity ratio

CLC number: TJ55; V512; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.004