

文章编号: 1006-9941(2013)04-0439-04

含能粘结剂丙烯酸偕二硝基丙酯-乙酸乙烯酯共聚物的合成及性能

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: 以丙烯酸偕二硝基丙酯(DNPA)和乙酸乙烯酯(VAc)为单体, 偶氮二异丁腈为引发剂, 乙酸乙酯为溶剂, 合成了含能粘结剂 DNPA-VAc 共聚物。讨论了单体配比、引发剂用量和反应时间对共聚反应的影响。采用 FT-IR、¹H NMR、DSC、TG 等方法研究了 DNPA-VAc 共聚物的结构和性能。研究表明, DNPA 和 VAc 的投料摩尔比为 3:1, 在 80 °C 下反应 8 h, 获得共聚物产率为 72%。DNPA-VAc 共聚物的玻璃化温度是 59.7 °C, 热分解峰温为 259.1 °C, 放气量 1.7 mL·g⁻¹, 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; 乙酸乙烯酯; 溶液共聚合; 含能粘结剂

中图分类号: TJ55; V512; O63

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.007

1 引言

高聚物粘结炸药(PBX)主要由高能炸药和粘结剂、增塑剂、钝感剂等组成, 粘结剂在其中一般占 5%~12%, 其主要作用是粘结 PBX 炸药中的各组分, 使之易于成型, 并获得一定的力学性能。粘结剂对高性能 PBX 炸药发展起着重要作用。使用含能粘结剂, 可进一步提高 PBX 炸药的能量^[1]。因此, 含能粘结剂的研究具有十分重要的意义。

含能粘结剂种类主要有聚叠氮缩水甘油醚(GAP)及其衍生物、含能氧杂环聚合物、硝酸酯聚醚类聚合物、偕二硝基聚合物等。其中, 偕二硝基聚合物含有中等能量, 稳定性好, Cho 等^[1]采用丙烯酸偕二硝基丙酯和丙烯酸偕二硝基丁酯的共聚物做压装 PBX 炸药的含能粘结剂, 提高了炸药的爆速。Lee 等^[2]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 ΔH_p 。笔者曾报道了聚丙烯酸偕二硝基丙酯^[3]、聚-甲基丙烯酸偕二硝基丙酯^[4]、聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯^[5]、聚 2,2-二硝基丁基丙烯酸酯^[6]的研究结果, 表明, 丙烯酸偕二硝基烷基酯的均聚物作为含能粘结剂,

对混合炸药的能量有明显贡献, 但难以改善混合炸药配方感度高、安定性差的问题。

聚苯乙烯和聚乙酸乙烯酯曾作为惰性粘结剂用于 PBX 炸药配方, 一种有效的技术途径是将丙烯酸偕二硝基烷基酯与曾经使用过的惰性聚合物粘结剂的单体进行共聚, 得到的共聚物含能粘结剂可在安全性能和能量获得最佳匹配。文献[7]的结果表明, 丙烯酸偕二硝基丙酯与苯乙烯共聚物真空安定性好, 与 RDX 和 HMX 相容, 性能较稳定。丙烯酸偕二硝基丙酯与乙酸乙烯酯的共聚研究则尚未见报道。

本研究采用自由基聚合的方法合成了丙烯酸偕二硝基丙酯-乙酸乙烯酯共聚物, 测定了共聚物的结构与部分性能, 以期作为新的含能粘结剂应用于 PBX 炸药中。

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 × 10³ Pa, 无色透明液体, 按文献[2]自制; 乙酸乙烯酯(VAc), 分析纯, 天津南开允公合成技术有限公司产品, 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。

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);

收稿日期: 2012-07-09; 修回日期: 2012-12-26

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(11076002 和 10676003)

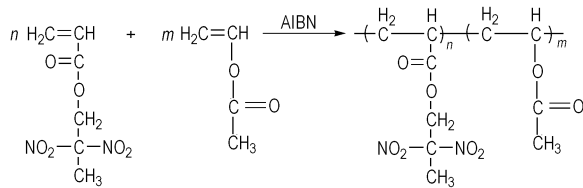
作者简介: 张公正(1956-), 男, 博士, 教授, 主要从事功能材料的合成研究。e-mail: zgongz99@bit.edu.cn

SEIKO DSC6200 型差示扫描量热仪(日本),升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,范围 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$; 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 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; Waters 1515 型凝胶色谱仪(美国)。

含能聚合物的热安定性和相容性参照 GJB772A-1997 炸药实验方法中 501.2 真空安定性试验的压力传感器法测试^[8]。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 $1\text{ g}/1\text{ g}$,换算为标准规定的 $2.5\text{ g}/2.5\text{ g}$ 。测试时间 40 h ,试验温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 丙烯酸偕二硝基丙酯与乙酸乙烯酯共聚物的合成

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和乙酸乙烯酯,通入 N_2 将体系中氧气排除后,加入偶氮二异丁腈,温度控制在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应 $4-10\text{ h}$ 后终止反应,用甲醇为沉淀剂,沉淀出共聚物。产物用无水甲醇多次洗涤, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重,得白色粉末。称重计算共聚物产率。反应式见 Scheme 1。



Scheme 1

3 结果与讨论

3.1 合成工艺条件对共聚物产率的影响

研究了反应时间、两单体投料比、引发剂用量等对共聚物产率的影响,结果见表 1。从表 1 可知,引发剂用量 0.30 mmol ,反应 8 h ,DNPA/VAc 的摩尔比为 $3:1$ 时,共聚物的产率为 72% ;DNPA 与 VAc 投料摩尔比由 $1:2$ 增加至 $4:1$,其产率由 24% 增加到 78% 。这可能是因为 DNPA 和 VAc 的竞聚率不同引起。当 DNPA 的竞聚率大于 VAc 的竞聚率时, DNPA 的共聚和均聚趋势明显。因此,提高 DNPA 单体的投料量,会增加共聚物的产率。两种单体的竞聚率需要通过进一步实验加以测定。

共聚物的产率还与引发剂的用量有关,在 DNPA 与 VAc 投料摩尔比为 $4:1$,反应时间 8 h 条件下,随着引发剂用量的增加,共聚物的产率由 24% 增加至

78% ,当引发剂用量超过 0.3 mmol ,产率由 78% 减少为 73% 。表 1 的结果还说明,反应时间对共聚物的产率也有一定的影响,在两单体和引发剂投料量一定的条件下,反应时间由 4 h 增加到 8 h ,产率由 20% 增加到 78% ,超过 8 h 后,继续延长反应时间,会使共聚物的产率由 78% 降低为 58% 。

用表 1 中 No. 4 样品进行性能与结构表征,该样品的分子量数据为: $M_n/M_w/M_{wD} = 21926/37924/1.73$ 。

表 1 工艺条件对共聚反应的影响

Table 1 Effect of reaction conditions on copolymerization

No.	molar ratio of DNPA /VAc	AIBN /mmol	time /h	yield /%
1	1 : 2	0.30	8	24
2	1 : 1	0.30	8	32
3	2 : 1	0.30	8	64
4	3 : 1	0.30	8	72
5	4 : 1	0.30	8	78
6	4 : 1	0.20	8	62
7	4 : 1	0.25	8	66
8	4 : 1	0.35	8	73
9	4 : 1	0.30	4	20
10	4 : 1	0.30	6	48
11	4 : 1	0.30	10	58

3.2 DNPA-VAc 共聚物的结构表征

DNPA-VAc 共聚物的红外光谱如图 1 所示。 1570 cm^{-1} 和 1329 cm^{-1} 处分别显示 $-\text{NO}_2$ 基团的不对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰, 1143 和 1250 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特有的吸收峰, 1750 cm^{-1} 左右为 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 2945 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰。

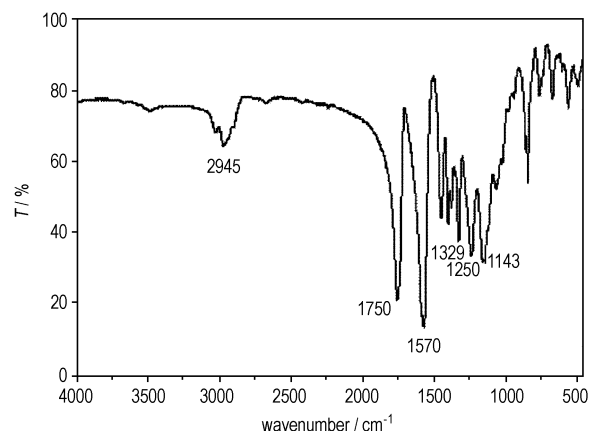


图 1 DNPA-VAc 共聚物的红外光谱

Fig.1 IR spectra of DNPA-VAc copolymer

DNPA-VAc 共聚物的¹H NMR (D_6 -acetone, 400 MHz) 谱如图 2 所示。由图 2 可知, $\delta 5.08$ (H-c); $\delta 2.85$ (H-b); $\delta 2.37$ (H-d); $\delta 2.09$ (H-g); 2.05 (H-f); $\delta 1.98$ (H-a); $\delta 1.64$ (H-e)。通过拟合积分, 可以得到各峰的面积, $\delta 2.37$ (H-d) / $\delta 2.09$ (H-g) 的峰面积比为 2.4。由此计算出共聚物链中 $d[\text{DNPA}] / d[\text{VAc}]$ 为 2.4 : 1, 与 DNPA 与 VAc 投料摩尔比 3 : 1 接近。

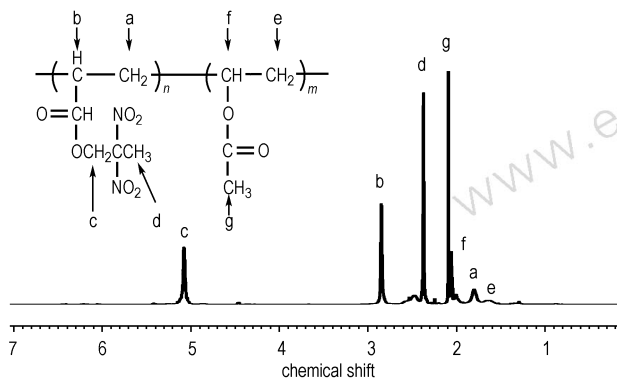


图 2 DNPA-VAc 共聚物的核磁共振谱

Fig. 2 ¹H NMR spectra of DNPA-VAc copolymer

3.3 DNPA-VAc 共聚物的热性能

图 3 为 DNPA-VAc 共聚物的 DSC 曲线, 由该曲线可以看出, 共聚物的玻璃化温度为 59.7°C , 峰温在 259.1°C , 热分解放热 $1137.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。DNPA-VAc 共聚物的 TG-DTA 曲线如图 4 所示, 从 TG 曲线可以看出, 该共聚物从 180°C 开始失重, 在 259.1°C 热失重 49%, 主要是 C—N 键断裂, 产生 NO_2 和 NO ; 283.4°C 热失重 65%, 主要是 C—O 键断裂, 产生 CO 和 CO_2 ; 450.0°C 热失重 80%, 主要是 C—C 键断裂。

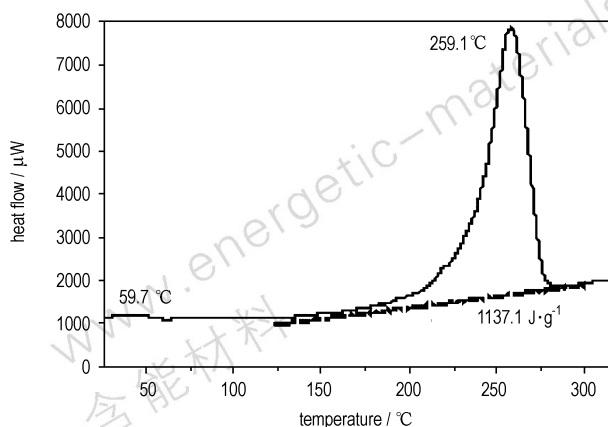


图 3 DNPA-VAc 共聚物的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of DNPA-VAc copolymer

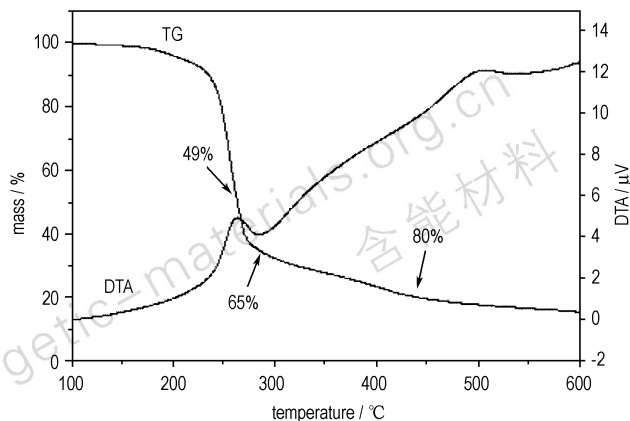


图 4 DNPA-VAc 共聚物的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA curves of DNPA-VAc copolymer

3.4 DNPA-VAc 共聚物的热稳定性和相容性

DNPA-VAc 共聚物的 VST 试验结果为放气量 $1.70 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据含能材料热稳定性的相关评判标准, 该样品的每克放气量均小于 2 mL , 热安定性良好。

共聚物与主体炸药相容性测试结果如表 2 所示, 根据评判标准, 放气量小于或等于 $3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 为相容。该共聚物与 RDX 共混的放气量为 1.72 mL , 与 HMX 共混的放气量为 1.48 mL , 为相容。

表 2 DNPA-VAc 共聚物与主体炸药相容性的测试结果

Table 2 Compatibility of the DNPA-VAc copolymer with explosives

mixed systems	increment values of released gas /mL	net increment values of released gas /mL	results
DNPA-VAc copolymer and RDX	1.72	-0.18	≤ 3 , compatible
DNPA-VAc copolymer an HMX	1.48	-0.32	≤ 3 , compatible

4 结论

(1) 以丙烯酸偕二硝基丙酯和乙酸乙烯酯为单体, 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丙烯酸偕二硝基丙酯-乙酸乙烯酯共聚物, 并对其结构和分子量进行了表征, 共聚物链中 $d[\text{DNPA}] / d[\text{VAc}]$ 为 2.4 : 1, $M_n / M_w / M_{wD} = 21926 / 32924 / 1.73$

(2) 讨论了单体投料比、引发剂投料量和反应时间对聚合反应的影响。增加 DNPA/VAc 的摩尔比、适

当提高引发剂的用量以及适当延长反应时间可以提高共聚物的产率。在 DNPA/VAc 的摩尔比为 3 : 1, 引发剂的用量为 0.3 mmol, 反应 8 h, 共聚物的产率为 72%。

(3) DSC、TG 和 VST 测试结果表明: DNPA-VAc 共聚物的玻璃化温度是 59.7 °C, 热分解峰温为 259.1 °C, 在 259.1 °C 热失重 49%, 真空安定性好(放气量 1.70 mL · 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 PBX³ formulations [C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 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. 含能粘合剂聚丙烯酸偕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 characterization of energetic binder poly(2,2-dinitropropyl acrylate) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 125 - 127.
- [4] 张公正, 徐琴, 赵珊, 等. 含能粘结剂聚甲基丙烯酸偕二硝基丙酯的合成及性能 [J]. 北京理工大学学报, 2007, 27(增刊 2): 84 - 87.
ZHANG Gong-zheng, XU Qin, ZHAO Shan, et al. Synthesis and characterization of energetic binder poly(2,2-dinitropropyl methacrylate) [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2007, 27(suppl. 2): 84 - 87.
- [5] 张公正, 李海华, 郭玲红. 含能粘合剂聚 3,3-二硝基丁基丙烯酸酯的合成与性能 [J]. 含能材料, 2010, 18(3): 266 - 269.
ZHANG Gong-zheng, LI Hai-hua, GUO Ling-hong. Synthesis and property of energetic binder poly(3,3-dinitrobutyl acrylate) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 266 - 269.
- [6] 张公正, 李海华, 黄云霞, 等. 含能粘合剂聚 2,2-二硝基丁基丙烯酸酯的合成与性能 [J]. 北京理工大学学报, 2011, 31(6): 737 - 740.
ZHANG Gong-zheng, LI Hai-hua, HUANG Yun-xia, et al. Energetic binder poly(2,2-dinitrobutyl acrylate): synthesis, structure and properties [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2011, 31(6): 737 - 740.
- [7] 张公正, 向星, 房永曦, 等. 丙烯酸偕二硝基丙酯与苯乙烯的共聚合及共聚物性质 [J]. 含能材料, 2011, 19(3): 258 - 261.
ZHANG Gong-zheng, XIANG Xing, FANG Yong-xi, et al. Copolymerization of 2,2-dinitropropyl acrylate with styrene and property of copolymer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(3): 258 - 261.
- [8] GJB772A - 1997 炸药实验方法 501.2 [S].

Synthesis and Property of Energetic Binder 2,2-Dinitropropyl Acrylate-Vinyl Acetate Copolymer

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

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

Abstract: The 2,2-dinitropropyl acrylate-vinyl acetate (DNPA-VAc) copolymer was synthesized by the free radical polymerization in ethyl acetate using azobisisobutyronitrile as initiator. The effects of molar ratio of monomers, initiator concentration and time on copolymerization were investigated. The structure and properties of DNPA-VAc copolymer were also characterized by FTIR, ¹H NMR, DSC and TG measurements. Results show that the copolymer is obtained with the yield of 72% under conditions of DNPA and VAc molar ratio of 3:1 at 80 °C within 8 hours. The glass transition temperature and thermal decomposition peak temperature of the DNPA-VAc copolymer is 59.7 °C and 259.1 °C. It is compatible with RDX and HMX, and thermal stable.

Key words: polymer chemistry; 2,2-dinitropropyl acrylate; vinyl acetate; solution copolymerization; energetic binder

CLC number: Tj55; V512; O63

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.007