

· 研究简报 ·

聚丙烯酸叠氮乙酯的合成与表征*

龚文林¹ 金 波^{1**} 彭汝芳^{1**} 舒远杰² 楚士晋¹

(¹西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室
培育基地 绵阳 621010) (²中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

摘 要 以丙烯酸和氯乙醇为原料,经过酯化、自由基聚合以及叠氮化三步反应合成得到了一种新型叠氮类聚合物—聚丙烯酸叠氮乙酯,可满足高聚物黏结炸药和固体火箭推进剂对黏结剂不敏感及相容性较好的要求.经元素分析、FTIR、UV-Vis、¹H-NMR 等方法对聚合物结构进行了表征,得到结构正确且叠氮化率为 98.67% 的产物;用 GPC 对聚合物的分子量以及分子量分布进行了检测,结果表明聚合物数均分子量(M_n)为 1.14×10^5 ,分子量分布指数(M_w/M_n)为 3.20;用 DTA、DSC、TGA 等方法对聚合物的热稳定性进行了分析,结果表明聚丙烯酸叠氮乙酯在空气中 220 ℃ 以内未见分解,热稳定性好,其玻璃化转变温度为 -11.77 ℃.并用差热分析技术研究聚丙烯酸叠氮乙酯与炸药的相容性,结果表明其能在 TNT 及 HMX 炸药中安全使用,在 RDX 炸药中相容性欠佳.

关键词 聚丙烯酸叠氮乙酯,自由基聚合,叠氮化,相容性

现代武器的迅速发展,对弹药的能量性能要求越来越高,比如作战时的低易损性、隐蔽特性、高能以及环境问题等^[1-3].在高聚物黏结炸药(PBX)和固体火箭推进剂中,黏结剂研究是促进推进剂力学性能、工艺性能、老化性能等不断改善的基础^[4].早期常用的胶粘剂由于生成焓为负值,能量不高^[5],所以研究合成各种新型含能胶粘剂始终是火药工作者坚持不懈地追求目标.

20 世纪 60 年代中期开始展开对含能黏合剂的研究,近 40 年来,国内外在进行了大量的探索研究之后,重点集中到叠氮黏合剂^[6-9]和硝酸酯聚醚黏合剂^[10-14]两个方面.叠氮基的生成热为 +378 J/g,不仅能量高,而且其热分解先于主链且独立进行,故不但能增加推进剂的能量,还能起到加速推进剂分解的作用,同时机械感度又较硝酸酯低^[15],以缩水甘油叠氮聚醚(GAP)为叠氮类黏合剂的典型代表,此外研究较多的还有支化 GAP(BGAP)、双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)、叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷(AMMO)等.GAP 是最早开发成功的叠氮黏合剂,虽然它在制备方法与能量方面具有优势,但其力学性能与黏结性能

较差,给固体推进剂配方力学的调节带来了很大困难^[16].对于 BAMO 与 AMMO,因其分子量较低,其力学性能欠佳,使用时需加入一定增塑剂均聚物,操作麻烦.因此需要找到一种新的含能黏结剂,既具有较高的能量,又具有较好的机械性能.

本文以丙烯酸、氯乙醇和 NaN_3 为原料,经三步反应合成得到了一种新型的叠氮类高分子聚合物黏结剂-聚丙烯酸叠氮乙酯,并对目标物的合成、结构表征及部分热性能进行研究,目前相关工作鲜见文献报道.这种合成法得到的目标物主链含有与聚乙烯型类似的线性结构因而具有较好的力学性能,此外目标物中还具有高含氮量而具有高能量,用它作黏结剂将对混合炸药的能量有一定贡献,有望作为一种新的含能黏合剂在熔铸炸药和 PBX 炸药中得到应用.

1 主要原料

丙烯酸、氯乙醇、浓硫酸、二甲基甲酰胺(DMF)、过氧化苯甲酰(BPO)、甲苯、无水硫酸镁、无水乙醇、叠氮化钠(NaN_3),分析纯,成都市科龙化工试剂厂.

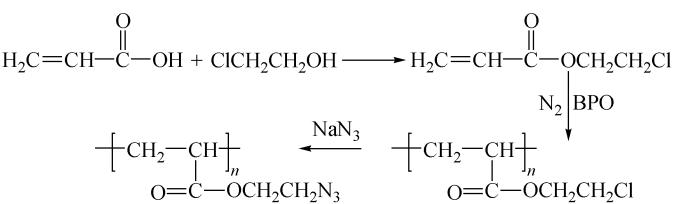
* 2013-06-09 收稿,2013-09-22 修稿;国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金重点基金(基金号 10576026)、国防基础科研项目(项目号 A3120133002, A3120110005)和碳纳米材料四川省青年科技创新研究团队项目(项目号 2011JTD0017)资助.

** 通讯联系人, E-mail: jnbo@swust.edu.cn, 6070831@163.com; pengrufang@swust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13200

2 目标物的合成

反应路线如下：



丙烯酸氯乙酯的合成:将氯乙醇的甲苯溶液(20 mL 的氯乙醇溶于 15 mL 甲苯,氯乙醇为 0.25 mol)注入 100 mL 三口烧瓶中,加入 6 mL 浓硫酸,室温搅拌下逐滴加入丙烯酸的甲苯溶液(25 mL 丙烯酸溶于 20 mL 甲苯中,丙烯酸为 0.36 mol),45 min 滴加完毕,然后升温至 80 ℃ 反应 10 h. 反应结束后向体系内加入 100 mL 蒸馏水终止反应,并用蒸馏水反复洗涤有机层以除去催化剂硫酸及未反应完的丙烯酸,用无水硫酸镁干燥脱水,滤除固体物后再旋蒸除去甲苯,得到淡黄色液体丙烯酸氯乙酯,产率 83.5%. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 6.48 ~ 6.36 (t, 1H, =CH—), 6.15 ~ 5.84 (m, 2H, =CH₂), 4.45 ~ 4.34 (t, 2H, —OCH₂—), 3.72 ~ 3.65 (t, 2H, —CH₂Cl). IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3038 (ν_{C—H}), 2966 (ν_{C—H}), 1731 (ν_{C=O}), 1636 (ν_{C=C}), 1182 (ν_{C—O—C}), 668 (ν_{C—Cl}). UV-Vis(氯仿为溶剂): λ_{max} = 246 nm.

聚丙烯酸氯乙酯的合成: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 5 mL 丙烯酸氯酯(5.5234 g),0.1010 g BPO(单体质量的 2%)和 30 mL 甲苯,在 N₂ 气氛下 60 ℃ 反应 8 h. 混合液旋蒸除去溶剂甲苯,再用 20 mL 无水乙醇洗涤 5 次,除去残留的丙烯酸氯乙酯及 BPO,40 ℃ 真空干燥至恒重,得淡黄色黏稠物 3.7225 g,产率 67.4%.

聚丙烯酸叠氮乙酯的合成:称取 3.5537 g 聚丙烯酸氯乙酯溶于 30 mL DMF 中(含 Cl 0.0264 mol),转入 100 mL 三口烧瓶中,加入 1.8448 g (0.0284 mol)叠氮化钠,待 NaN₃ 全部溶解后,在氮气气氛下升温至 60 ℃ 反应 96 h,反应完毕后冷

却至室温,将反应液倒入 300 mL 蒸馏水,有淡黄色固体析出,过滤所得固体用 100 mL 水洗 3 遍,室温真空干燥至恒重,得淡黄色蜡状固体聚丙烯酸叠氮乙酯 2.7812 g,产率为 74.7%.

叠氮化率可由下式计算：

$$\text{叠氮化率}(\%) = \frac{134.5w}{42 - 6.5w} \times 100\%$$

其中, w 代表聚丙烯酸叠氮乙酯中氮的质量百分含量. 元素分析结果表明,所合成得到的聚丙烯酸叠氮乙酯中氮的质量百分含量 w 为 29.41%,代入上式计算得叠氮化率为 98.67%.

3 测试表征

元素分析由德国 Vario EL CUBE 元素分析仪检测;FTIR 由美国 Nicolet 800 红外光谱仪检测, KBr 压片;UV-Vis 由日本岛津 UV-3150 型紫外可见光光度计检测,氯仿为溶剂;¹H-NMR 图谱由瑞士 Bruker AVANCE 300 型核磁共振波谱仪检测,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标;数均分子量及分布系数由美国 Aglient1200 型凝胶渗透色谱(GPC)仪检测,四氢呋喃为流动相,流速 1.0 mL/min;TGA 由美国 TA 仪器公司 SDT Q600 同步热分析仪检测,升温速率 10 K/min,空气氛围;DSC 由美国 TA 仪器公司 Q200 差示扫描量热仪检测,升温速率 10 K/min,氮气氛围;DTA 由中国北京光学仪器厂 WCR-1B 微机差热仪检测,空气氛围,α-Al₂O₃ 为参比.

聚丙烯酸氯乙酯与聚丙烯酸叠氮乙酯的元素分析结果见表 1. 由表 1 可知各元素的理论计算百分含量与测量值保持一致.

Table 1 Elemental analysis data of poly (chloroethyl acrylate) and poly (azidoethyl acrylate)

Sample	Carbon (%)		Hydrogen (%)		Nitrogen (%)	
	Calculated	Measured	Calculated	Measured	Calculated	Measured
Poly (azidoethyl acrylate)	42.55	42.37	4.96	4.94	29.79	29.41

因此通过 GPC 对所制备的聚丙烯酸叠氮乙酯的分子量以及分子量分布进行了检测. 在淋洗

保留时间为 9.8 min 时出峰,其分子量 (M_n) 为 1.14×10^5 ,分子量分布 (M_w/M_n) 为 3.20,分子量分布较宽,低分子量部分使聚合物易于加工,而高分子部分赋予较好的力学性能,从而兼顾了力学性能与加工性。

丙烯酸氯乙酯、聚丙烯酸氯乙酯以及聚丙烯酸叠氮乙酯的红外谱图如图 1 所示. 图 1(a) 中, 1730 cm^{-1} 和 1164 cm^{-1} 附近的峰分别为酯的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 反对称伸缩振动吸收峰, 2960 cm^{-1} 附近的峰为饱和 $\text{C}-\text{H}$ 的对称及反对称伸缩振动吸收峰. 3038 、 985 及 916 cm^{-1} 处的峰分别为双键的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动及面外弯曲振动吸收峰, 1636 cm^{-1} 处的峰为 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, 1409 cm^{-1} 处的峰为亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰,受两边吸电子基团的影响,向低频率位移; 668 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{Cl}$ 的特征吸收峰. 在图 1(b) 中,在 1636 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰和在 3038 、 985 及 916 cm^{-1} 处的 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动及面外弯曲振动峰都消失,说明产物结构中无 $-\text{C}=\text{C}-$ 双键,表明单体已经完全聚合. 从叠氮聚合物的红外图 1(c) 中可以看到,在 668 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{Cl}$ 伸缩振动吸收峰消失,同时在 2107 cm^{-1} 处出现了一 N_3 的伸缩振动峰,说明聚合物中的氯已全部被叠氮基取代。

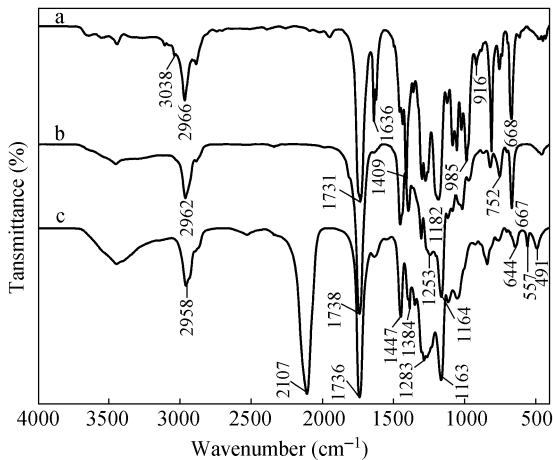


Fig. 1 FTIR spectra of (a) 2-chloroethyl acrylate, (b) poly(chloroethyl acrylate), and (c) poly(azidoethyl acrylate)

丙烯酸氯乙酯、聚丙烯酸氯乙酯以及聚丙烯酸叠氮乙酯的紫外光谱图如图 2 所示. 由图 2 可见,在丙烯酸氯乙酯未聚合前存在 $\text{C}=\text{C}$ 与 $\text{C}=\text{O}$ 的共轭结构,谱图上在 246 nm 有一个比较强的吸收峰. 聚合后双键打开共轭消失,但谱图上出现了吸收峰为羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收带 R

带. 在聚丙烯酸氯乙酯图谱上 R 带出现在 243 nm 的吸收峰,而在聚丙烯酸叠氮乙酯图中 R 带出现在 244 nm ,由于氯原子和叠氮基与羰基距离较远所以对最大吸收峰的位置影响较小。

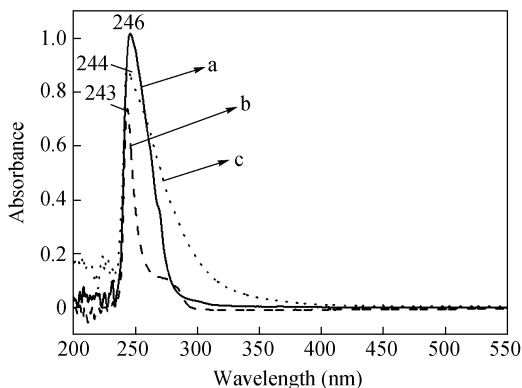


Fig. 2 UV-Vis spectra of (a) 2-chloroethyl acrylate, (b) poly(chloroethyl acrylate) and (c) poly(azidoethyl acrylate)

采用核磁共振表征方法对聚丙烯酸氯乙酯和聚丙烯酸叠氮乙酯的结构进行了进一步确认,其 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) 谱图如图 3 所示. 图 3(a) 中, $4.38 \sim 4.33$ 为侧链上与 O 原子相连的亚甲基 ($2\text{H}, -\text{OCH}_2-$) 的质子峰, $3.79 \sim 3.58$ 为侧链上与 Cl 原子相连的亚甲基 ($2\text{H}, -\text{CH}_2\text{Cl}$) 的质子峰,而 $2.34 \sim 2.26$ 为主链上次甲基 ($1\text{H}, -\text{CH}-$) 的质子峰, $2.08 \sim 1.06$ 则为主链上亚甲基的质子峰 ($2\text{H}, -\text{CH}_2-$)^[17]; 图 3(b) 中, $\delta = 2.45$ 为主链上次甲基 ($1\text{H}, -\text{CH}-$) 的质子峰, $2.00 \sim 1.78$ 是主链上亚甲基的质子峰 ($2\text{H}, -\text{CH}_2-$). 侧链上由于叠氮基的电负性小于氯原子,因此与其相连的两个亚甲基化学位移向高场移动,分别出现在 $\delta = 4.24$ ($2\text{H}, -\text{OCH}_2-$) 和 3.51 ($2\text{H}, -\text{CH}_2\text{N}_3$),且这 2 个

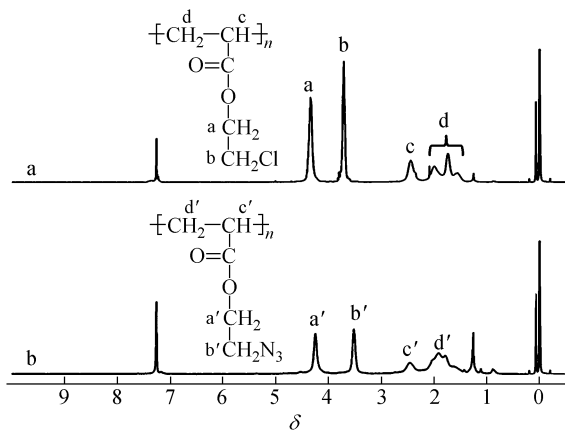


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) 2-chloroethyl acrylate, (b) poly(chloroethyl acrylate) and (c) poly(azidoethyl acrylate)

峰峰形明显,并未出现残留的与氯相连亚甲基质子峰,与元素分析结果一致,证明几乎所有氯原子都被叠氮基团取代.

4 聚丙烯酸叠氮乙酯的热稳定性

作为含能黏合剂通常需评价热稳定性能,其中包括测定黏合剂的玻璃化温度和热分解温度.聚合物的 DTA 曲线如图 4 所示,从图 4(a)可以看出,聚丙烯酸氯乙酯在 439 °C 和 531 °C 有 2 个分解峰,分别为侧链与主链的分解峰^[18].图 4(b)中,聚丙烯酸叠氮乙酯在 228 °C 出现一个尖锐的分解放热峰,这是由于叠氮基的引入,使聚丙烯酸叠氮乙酯的热分解温度提前,此峰即为—N₃基脱去 N₂而产生的放热峰,这与文献报道的温度一致^[19].由此可见,聚丙烯酸氯乙酯和聚丙烯酸叠氮乙酯均在 220 °C 以上开始分解,热稳定性较好.

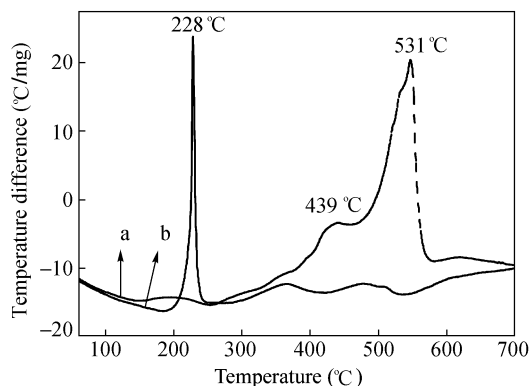


Fig. 4 DTA curves of (a) poly (chloroethyl acrylate) and (b) poly (azidoethyl acrylate) under atmosphere

图 5 为聚丙烯酸叠氮乙酯的 TGA-DTG 图.从曲线可以看出,聚合物在 220 °C 开始分解,分解峰温为 225 °C 且只有一个分解峰.在分解峰温时聚叠氮丙烯酸叠氮乙酯的整体失重率为 97.54%,假设聚叠氮丙烯酸乙酯的侧链断裂则理论上重量损失为 80.85%,由此可见聚丙烯酸叠氮乙酯的侧链基团分解时伴随主链的分解,进一步说明该聚合物在 220 °C 以下是热稳定的.

玻璃化转变是非晶态高分子材料固有的性质,是高分子运动形式转变的宏观体现,它直接影响到材料的使用性能和工艺性能,因此本实验中通过 DSC 法测定了聚丙烯酸氯乙酯和聚丙烯酸叠氮乙酯的玻璃化转变温度 T_g ,如图 6 所示.由图 6(a)可知,聚丙烯酸氯乙酯的单一玻璃化转变温度为 -23.62 °C,图 6(b)中聚丙烯酸叠氮乙酯玻璃化转变温度升高到 -11.77 °C.

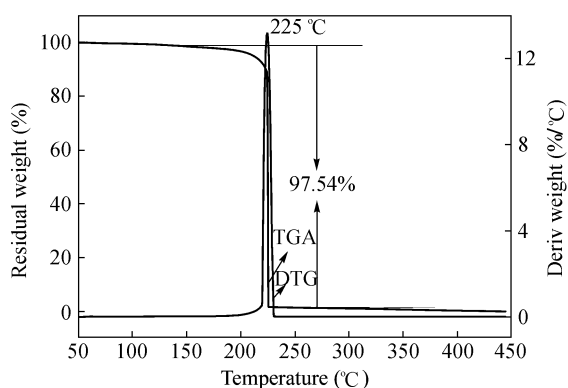


Fig. 5 TGA-DTG curve of poly (azidoethyl acrylate) under atmosphere

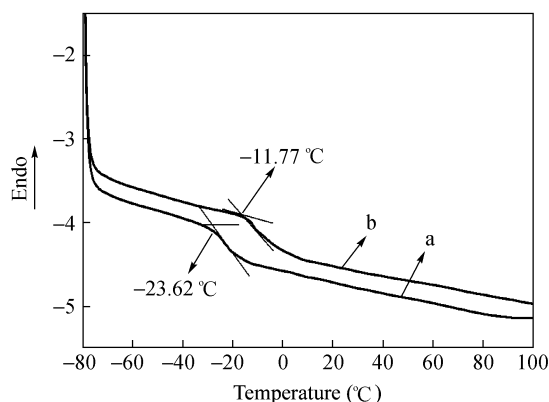


Fig. 6 DSC curves of (a) poly (chloroethyl acrylate) and (b) poly (azidoethyl acrylate) under nitrogen

5 聚丙烯酸叠氮乙酯与炸药的相容性

炸药的相容性指的是炸药和其他物质混合或接触时,所构成的系统与各组分相比,在规定时间内和一定条件下,其物理、化学、爆炸性能改变的情况,也称配伍性,是衡量炸(火)药能否安全使用的重要标志之一.研究人员已经用了多种方法,包括真空安定性、热分析^[20,21]等技术研究炸药的相容性.在热分析技术中炸药、添加剂共混后,若两者发生化学反应,则混合物的差热分析曲线会出现一系列变化,根据这种变化可判断混合物各组分的相容性.峰顶温度(T_p)是差热曲线的特征之一.该方法采用混合物和炸药的 T_p 的变化(ΔT_p)来判断混合物的相容性,标准见文献[22].

本文采用差热分析技术研究聚丙烯酸叠氮乙酯与熔铸炸药主要成分的相容性,包括三硝基甲苯(TNT)、三亚甲基三硝胺(RDX)以及环四亚甲基四硝胺(HMX).聚丙烯酸叠氮乙酯与炸药混合体系的 DTA 曲线及各体系的最大放热峰温值分别如图 7 及表 2 所示.

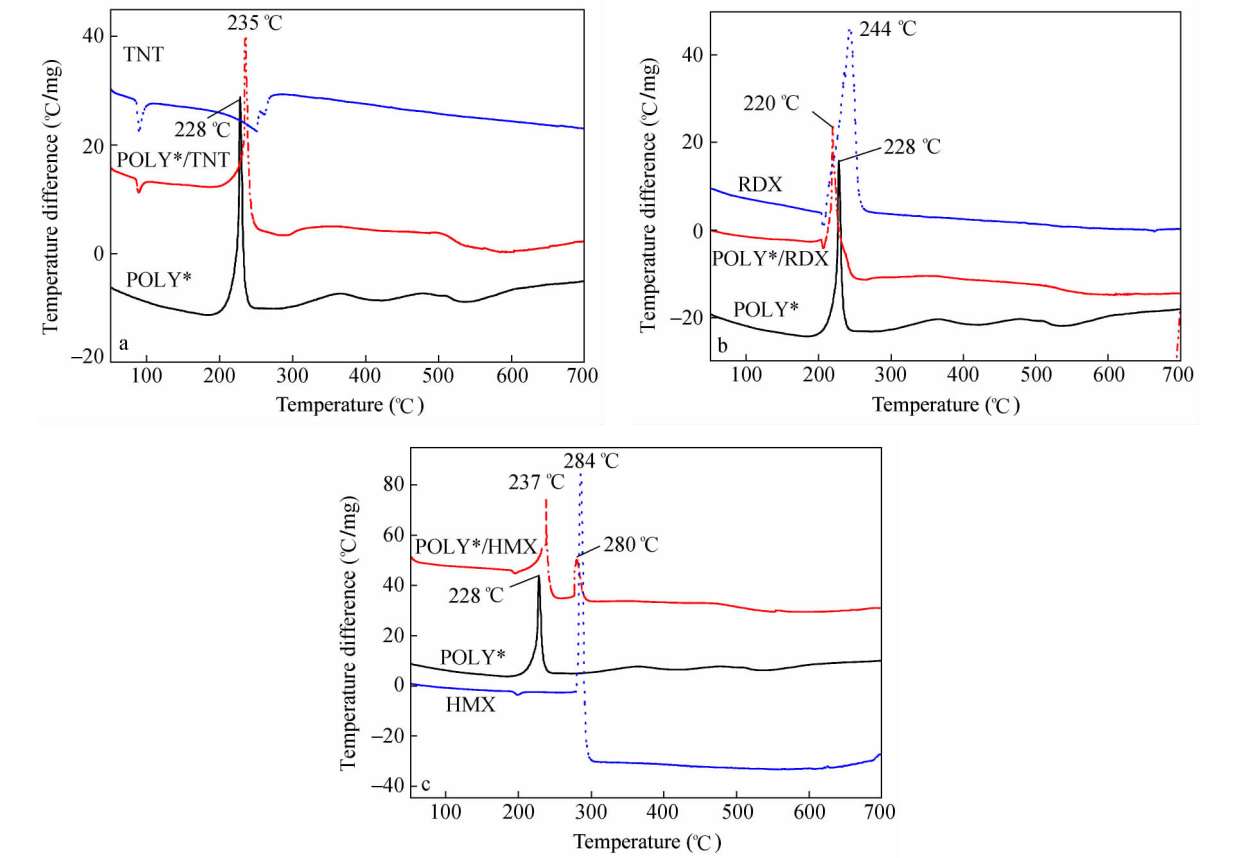


Fig. 7 DTA curves of poly(azidoethyl acrylate) with TNT (a) , RDX (b) and HMX (c)

Table 2 Data of the poly (azidoethyl acrylate) and 50/50- poly- (azidoethyl acrylate)/energetic component binary system obtained by DTA

System		Peak temperature(°C)		
Mixture system ^a	Single system ^b	T_{p2} ^c	T_{p1} ^d	ΔT_p ^e
POLY * /TNT	POLY *	234	228	- 6
POLY * /RDX	POLY *	220	228	8
POLY * /HMX	POLY *	237	228	- 9

^aMixture system, 50/50-poly (azidoethyl acrylate)/energetic component binary system; ^bSingle system, system of the pure energetic component, where exothermic peak temperature is smaller of the two pure components; ^c T_{p1} , the maximum exothermic peak temperature of single system; ^d T_{p2} , the maximum exothermic peak temperature of mixture system; ^e $\Delta T_p = T_{p1} - T_{p2}$

由图 7 及表 2 可知,聚叠氮丙烯酸乙酯与其 TNT 混合体系的放热峰温值之差 (ΔT_p) 为 - 6 °C,聚叠氮丙烯酸乙酯与其 RDX 混合体系的 ΔT_p 为 8 °C,而聚叠氮丙烯酸乙酯与其 HMX 混合

体系的 ΔT_p 为 - 9 °C. 根据相容性标准,聚叠氮丙烯酸乙酯与其 TNT、HMX 混合体系的 ΔT_p 均小于 2,因此聚叠氮丙烯酸乙酯与 TNT、HMX 炸药是相容的,可安全使用;而聚叠氮丙烯酸乙酯与 RDX 有剧烈反应,不能在 RDX 炸药中使用.

6 结论

以丙烯酸和氯乙醇为原料通过酯化、自由基聚合反应合成了聚丙烯酸氯乙酯,再用 NaN_3 取代氯间接合成了一种新的含能黏结剂聚丙烯酸叠氮乙酯. 用元素分析、FTIR、UV-Vis、 ^1H -NMR、GPC 等方法对产物进行了表征,结果表明产物结构与预期的一致;用 DTA、DSC、TGA 等方法对所合成聚合物的热性能及其与 TNT、HMX、RDX 等单质炸药的相容性进行了研究,结果表明,产物从 220 °C 开始分解,是较稳定的聚合物,并且与 TNT、HMX 等单质炸药相容性良好,有望作为含能黏结剂在熔铸炸药以及 PBX 黏结炸药中获得应用.

REFERENCES

1 Badgujar D M, Talawar M B, Asthana S N, Venugopalan S, Subhananda Rao A, Mahulika P P. J Hazard Mater, 2008, 152 (2) : 820 ~ 825
2 Jadhav H S, Talawar M B, Sivabalan R, Dhavale D D, Asthana S N, Krishnamurthy V N. J Hazard Mater, 2007, 143 (1-2) : 192 ~ 197
3 Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, Schmidt R D. Thermochim Acta, 2002, (384) : 187 ~ 204

- 4 Zheng Jian(郑剑), Hou Linfa(侯林法), Yang Zhongxiong(杨仲雄). Journal of Solid Rocket Technology(固体火箭推进技术), 2001, 24(1): 28 ~ 34
- 5 Zhang Junqi(张君启), Zhang Wei(张炜), Zhu Hui(朱慧). Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料), 2006, 4(3): 6 ~ 9
- 6 Wang Wenju(王文俊), Zhang Zhanquan(张占权). Journal of Propulsion Technology(推进技术), 2000, 21(6): 1 ~ 5
- 7 Du Lei(杜磊), Jiang Zhirong(姜志荣). Journal of Propulsion Technology(推进技术), 1994, (4): 67 ~ 76
- 8 Wang Wenjun(王文俊). Journal of Propulsion Technology(推进技术), 2001, 22(4): 269 ~ 275
- 9 Li Na(李娜), Gan Xiaoxian(甘孝贤), Xing Ying(邢颖), Han Tao(韩涛). Chinese Journal of Energetic Materials(含能材料), 2007, 15(1): 53 ~ 55
- 10 Desai H J, Cunliffe A V. J Polym, 1996, 37(15): 3461 ~ 3469
- 11 Zhang Xuzhu(张续柱), Jin Deqi(经德齐). Chinese Journal of Energetic Materials(含能材料), 2002, 10(4): 189 ~ 191
- 12 Zhou Jinsong(周劲松), Yu Haicheng(于海成), Feng Jianchao(冯渐超), Zhang Zhiyong(张志勇), Gui Lin(桂林). Chemical Propellants & Polymeric Materials(化学推进剂与高分子材料), 2003, 1(6): 9 ~ 12
- 13 Mo Hongchang(莫洪昌), Gan Xiaoxian(甘孝贤), Li Na(李娜), Xing Ying(邢颖), Han Tao(韩涛), Zhang Zhigang(张志刚), Jia Lei(贾磊). Chinese Journal of Explosives and Propellants(火炸药学报), 2010, 33(1): 24 ~ 26
- 14 Chris L, David D, Jim K, Kathleen G. Propellants, Explosive, Pyrotechnics, 1998, 23(6): 313 ~ 316
- 15 Liu Jianping(刘建平). Journal of Solid Rocket Technology(固体火箭推进技术), 2000, 23(1): 22 ~ 26
- 16 Hu Zhongbo(胡中波), Gan Xiaoxian(甘孝贤). Chinese Journal of Energetic Materials(含能材料), 2004, 12(1): 62 ~ 64
- 17 Zhou Zinan(周子南), Xiao Yanwen(孝延文), Gao Xinfeng(高新风), Jing Fengying(景凤英), Dai Yingkun(戴莹琨), Wu Shengrong(吴盛荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (3): 321 ~ 327
- 18 Jin B, Shen J, Peng R F, Shu Y J, Dong H S, Chu S J. Polym Degrad Stabil, 2012, 97: 473 ~ 480
- 19 Mehmet S Er, Baki H, Olgun G. Polym Bull, 1996, 36(1): 695 ~ 701
- 20 Jin B, Shen J, Peng R F, Shu Y J, Chu S J, Dong H S. J Polym Res, 2012, 19(10): 9974
- 21 Li J Z, Zhao F Q, Hu R Z. J Therm Anal Calorim, 2006, 85(3): 779 ~ 784
- 22 Shu Yuanjie(舒远杰). Introduction to Explosives(炸药学概论), 1st ed(第一版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2011. 98 ~ 99

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(AZIDOETHYL ACRYLATE)

Wen-lin Gong¹, Bo Jin¹, Ru-fang Peng¹, Yuan-jie Shu², Shi-jin Chu¹

(¹ State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials,
Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010)

(² Chinese Academy of Engineering Physics Institute of Chemical Materials, Mianyang 621900)

Abstract A new azide polymer—poly(azidoethyl acrylate) was synthesized with acrylic acid and 2-chloride ethanol as the raw materials through a three-step process involving esterification, radical polymerization, and azide reaction. The new substance can meet the requirements of insensitive and better compatibility in polymer bonded explosives and solid rocket propellant binder. The azidation rate was determined by elemental analysis, and poly(azidoethyl acrylate) with azidation rate of 98.67% was obtained under this reaction condition. The structure of the preparation product was characterized by FTIR, UV-Vis and ¹H-NMR methods. The results of GPC declared the number-average molecular weight $M_n = 1.14 \times 10^5$, molecular weight distribution index $M_w/M_n = 3.2$, which implied the better mechanical properties and processability of preparation product. The glass-transition temperature of poly(azidoethyl acrylate) was evaluated by DSC method and the thermal stability was tested by DTA and TGA methods. The results indicated that poly(azidoethyl acrylate) showed a single glass-transition temperature at $-11.77\text{ }^\circ\text{C}$ and exhibited good resistance to thermal decomposition up to $220\text{ }^\circ\text{C}$. Moreover, the compatibilities of poly(azidoethyl acrylate) with the energetic components of TNT-based melt cast explosives were studied by using the DTA method. The result indicated that poly(azidoethyl acrylate) can be safely used in melt cast explosives of TNT and HMX, just not suitable for RDX explosives.

Keywords Poly(azidoethyl acrylate), Free radical polymerization, Azidation, Compatibility