

# 丙烯酸偕二硝基丙酯的非等温自由 基聚合反应动力学

张公正, 王 芳

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

**摘 要:**用非等温 DSC 法研究了丙烯酸偕二硝基丙酯在偶氮二异丁腈存在下的自由基聚合反应,用 Kissinger 和 Ozawa 方法算得自由基聚合反应的活化能和反应级数。结果表明,在不同升温速率的 DSC 曲线上,丙烯酸偕二硝基丙酯的聚合放热峰温随升温速率的增大而升高。在偶氮二异丁腈引发下丙烯酸偕二硝基丙酯发生非等温聚合反应近似为 1 级反应,自由基聚合过程的平均表观活化能为  $(89.3 \pm 1) \text{kJ/mol}$ 。

**关键词:**物理化学;聚丙烯酸偕二硝基丙酯;DSC;自由基聚合;化学动力学

中图分类号: TJ55;O643

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2007)06-0017-03

## Nonisothermal Kinetics of Free-radical Polymerization of 2,2-Dinitropropyl Acrylate

ZHANG Gong-zheng, WANG Fang

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

**Abstract:** The free-radical bulk polymerization of 2,2-dinitropropyl acrylate (DNPA) in the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) was investigated by nonisothermal DSC method. Kissinger and Ozawa methods were applied to determine the activation energy ( $E_a$ ) and reaction order of the free-radical polymerization. The results show that the peak temperature of exothermic polymerization increases with the increasing heating rate at DSC curves in different heating rates. The reaction order of nonisothermal polymerization of DNPA in the presence of AIBN is approximately 1. The average activation energy of the free-radical polymerization is  $(89.3 \pm 1) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Key words:** physical chemistry; poly(2,2-dinitropropyl acrylate); DSC; free-radical polymerization; chemistry kinetics

## 引 言

在 PBX 配方中,含能黏结剂的主要作用是提高体系的能量水平,使 PBX 炸药保持一定的几何形状,改进力学性能和加强安全特性,这就要求黏结剂具有一定的能量、较低的机械感度、良好的安定性、力学性能和成型性能。含能黏结剂按其能量基团种类的不同,分为叠氮类、含能氧杂环类、偕二硝基类以及含能热塑性弹性体等,由于偕二硝基聚合物含有中等能量,稳定性好,适合做不敏感高能 PBX 炸药的黏结剂,近年来重新引起人们的重视<sup>[1]</sup>。

对于丙烯酸偕二硝基酯类聚合物的合成早有研

究<sup>[2]</sup>,Lee K<sup>[3]</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等温自由基聚合反应,但丙烯酸偕二硝基酯的非等温自由基聚合反应动力学研究还未见报道。因此,本研究利用 Kissinger<sup>[4]</sup>和 Ozawa<sup>[5]</sup>两种动力学模型,处理不同摩尔比的丙烯酸偕二硝基丙酯与偶氮二异丁腈在不同升温速率下的 DSC 实测曲线,计算了自由基聚合过程的表观活化能和反应级数。

## 1 实 验

### 1.1 主要试剂

丙烯酸偕二硝基丙酯(DNPA),沸点  $108 \text{C} /$

1.07 kPa, 无色透明液体, 按文献[3]自制; 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 北京化工厂, 使用前经重结晶提纯。

### 1.2 试样的配制

在 0 °C 下, 将定量的 DNPA 和 AIBN 加入到锥形瓶中, 通氮气 30 min。通过改变 DNPA 和 AIBN 的加入量, 可以得到一系列不同摩尔比的 DNPA/AIBN 样品。

### 1.3 DSC 测试

用日本 SEIKO DSC6200 型差示扫描量热仪进行 DNPA/AIBN 样品的热分析。将 25 mg 左右试样放置于 Al 坩锅中密闭, 氮气保护(流量 40 mL/min)下, 分别以 1、3、5、10 和 15 °C/min 升温速率将样品从 25 °C 升温到 180 °C。仪器用高纯 In 校准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热分析结果

在差示扫描量热仪上测出不同摩尔比 DNPA/AIBN 样品的升温聚合 DSC 曲线。图 1 为 DNPA 与 AIBN 摩尔比为 69 样品的 DSC 曲线, 可以看出在其他条件不变的情况下, 随着升温速率的提高, 样品的峰温移向高温。

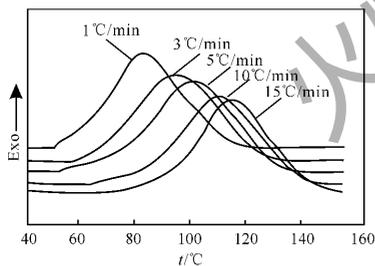


图 1 DNPA/AIBN 样品(摩尔比为 69)在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the sample with molar ratio 69 of DNPA and AIBN at different heating rates

同样, 在不同升温速率  $\varphi$  下另外 3 种不同摩尔比(分别为 71.1、99.7、229.2)的 DNPA/AIBN 样品的峰温  $T_p$  见表 1。由表 1 可以看出, 4 种 DNPA/AIBN 样品的峰温值均随升温速率的升高而增加, 且随着 DNPA 与 AIBN 摩尔比的增加峰温呈现增加的趋势。

### 2.2 动力学处理

Kissinger 法计算活化能最初是针对 DTA 曲线提出的动力学方法[4], 后经证明对 DSC 曲线同样适

用[6], 其近似方程为:

$$\frac{d(\ln \frac{\varphi}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

表 1 不同摩尔比的 DNPA/AIBN 样品在不同升温速率下的 DSC 峰温值

Table 1 DSC peak temperature of DNPA/AIBN samples with different molar ratios at different heating rates

$\varphi/$ (K · min <sup>-1</sup> )	$T_p/K$			
	69.0	71.1	99.7	229.2
1	355.15	351.65	356.85	364.95
3	365.65	365.65	372.55	374.25
5	372.25	373.65	379.45	381.95
10	381.35	381.65	387.55	388.85
15	385.55	383.95	393.05	396.75

(1) 式积分得:

$$\ln(\frac{\varphi}{T_p^2}) = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_p} + C \quad (2)$$

式中:  $T_p$  为峰值温度;  $\varphi$  为升温速率;  $E_a$  为聚合过程的表现活化能;  $R$  为气体常数。

$\ln(\varphi/T_p^2)$  与  $1/T_p$  成线性关系, 斜率为  $-E_a/R$ 。根据表 1 的实验数据, 由  $\ln(\varphi/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图, 可以得到直线, 根据 (2) 式从直线的斜率求得表现活化能  $E_a$ , 结果列于表 2。为了验证该方法计算结果的可靠性, 又采用 Ozawa 法对 DSC 实验数据进行动力学处理, 其近似方程为:

$$d(\lg \varphi) = -0.4567 \frac{E_a}{R} \times d(\frac{1}{T_p}) \quad (3)$$

式中:  $\lg \varphi$  与  $1/T_p$  成线性关系。同样根据表 1 的实验数据, 由  $\lg \varphi$  对  $1/T_p$  作图, 可以得到直线, 根据直线的斜率求得表现活化能  $E_a$ , 结果也列于表 2 中。从表 2 可以看出, 两种方法求得的表现活化能  $E_a$  值基本上是一致的, 且回归直线方程的回归系数  $r$  相关性良好。根据两种方法获得的平均活化能值, 计算出自由基聚合过程的平均活化能为  $(89.3 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ 。

表 2 DNPA/AIBN 样品 DSC 曲线的动力学处理结果

Table 2 Kinetic results obtained from DSC curves for DNPA/AIBN samples

$n(\text{DNPA}) :$ $n(\text{AIBN})$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$r$	
	Ozawa 法	Kissinger 法	Ozawa 法	Kissinger 法
69.0	94.2	92.3	0.9988	0.9983
71.1	85.8	84.1	0.9924	0.9925
99.7	83.2	81.2	0.9976	0.9973
229.2	97.6	95.6	0.9934	0.9924
平均	90.2	88.3		

丙烯酸偕二硝基酯单体很容易被自由基引发剂(如偶氮二异丁腈)引发聚合[3]。图 1 所显示的 DSC

放热峰,实际上是丙烯酸偕二硝基丙酯受热被AIBN引发的本体聚合过程,样品由液态变成固态。从峰形成的初始温度看,热聚合反应发生在50℃以上,并随着引发剂用量的减少移向高温。从表2分析可知,随着DNPA与AIBN摩尔比的增加,表观活化能值稍有降低后再增加,这说明DNPA的非等温聚合过程与AIBN用量有一定关系。在聚合总活化能中,引发剂的分解活化能占主要地位<sup>[7]</sup>,随着AIBN用量的减少,表观活化能呈下降趋势,DNPA发生热聚合变得容易,如果AIBN用量减少到一定程度,引发速率下降,反而会使热聚合变得困难,这可能与引发剂的链转移有关。

### 2.3 反应级数

Kissinger<sup>[4]</sup>指出反应级数 $n$ 可由峰形指数 $S$ 求得,见图2。

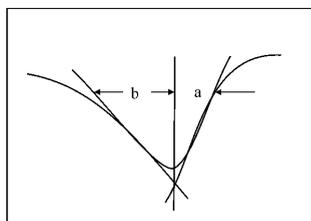


图2 DSC曲线的峰形指数

Fig. 2 The shape index of DSC curve

峰形指数 $S$ 定义为:

$$S = \frac{a}{b} \quad (4)$$

又

$$n = 1.26S^{0.5} \quad (5)$$

测得不同样品在不同升温速率下DSC曲线的峰形指数,计算得到DNPA/AIBN样品的非等温聚合过程的级数 $n$ ,结果列于表3中。由表3结果可知,实验过程求得反应级数在1.42与0.97之间,随着

表3 不同摩尔比的DNPA/AIBN样品在不同升温速率下的非等温聚合反应级数

Table 3 Nonisothermal polymerization orders of DNPA/AIBN samples with different molar ratios at different heating rates

$\Phi/$ (K · min <sup>-1</sup> )	$n$			
	69.0	71.1	99.7	229.2
1	1.40	1.39	1.17	1.25
3	1.32	1.32	1.14	1.27
5	1.26	1.28	1.13	1.08
10	1.31	1.25	1.11	1.07
15	1.42	1.42	1.23	0.97

AIBN比例的减少,反应级数越来越接近1,这也说明DNPA在该引发剂含量下进行非等温聚合反应近似为1级。

## 3 结论

(1) 在不同升温速率的DSC曲线上, DNPA的聚合放热峰温随升温速率的增大而升高;在恒定升温速率下,随着AIBN含量的降低, DNPA开始聚合的起始温度提高。

(2) 利用DSC曲线的峰形指数求得DNPA非等温聚合的反应级数近似为1级。

(3) 根据Kissinger和Ozawa两种动力学模型对DNPA/AIBN样品的DSC曲线进行了处理,两种方法求得的表现活化能 $E_a$ 值基本上一致,且回归直线的回归系数 $r$ 相关性良好。根据两种方法获得的平均活化能值计算出自由基聚合过程的平均活化能为 $(89.3 \pm 1) \text{ kJ/mol}$ 。

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. San Diego:NDIA, 2001, 163-169.
- [2] 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.
- [3] Lee K, Kim J, Lee B. Free radical polymerization of nitropropyl acrylates and methacrylates [J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81(12):2929-2935.
- [4] Kissinger E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Anal Chem, 1957, 29:1702-1706.
- [5] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis [J]. J Thermal Anal, 1970, 2(3):301-307.
- [6] Louis E. Comment on rigorous determination of kinetic parameters from DTA measurements[J]. J Mater Sci, 1984, 19:689-691.
- [7] Alberda V, Ekenstein G O R, Tan Y Y. A differential scanning calorimetric study of the radical polymerization of N-vinylpyrrolidone in dimethylformamide[J]. Eur Polym J, 1981, 17:839-843.