

文章编号: 1006-9941(2007)05-0492-04

## 聚-5-乙烯四唑的合成与性能研究

哈恒欣, 曹一林, 孙忠祥

(中国航天科技集团四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:**以聚丙烯腈(PAN)为原料,通过侧腈基与叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ )和氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )反应生成四唑环的方法,合成了聚-5-乙烯四唑(PVT)。利用核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)、元素分析对PVT进行了结构表征,并通过X射线衍射(XRD)图谱、DSC-TG和感度测试等方法对其进行了性能研究。结果表明,PVT的热分解有两个显著的过程:四唑环的热分解( $T_d = 239, 274\text{ }^\circ\text{C}$ )和残余高分子的热分解( $T_d = 369.9\text{ }^\circ\text{C}$ )。用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液滴定得到PVT(含水)酸值为 $8.50\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,计算可知PVT的四唑含量可达96.92 mol%。

**关键词:**高分子化学;聚-5-乙烯四唑(PVT);合成;结构;主要性能

**中图分类号:** O63; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引言

四唑是含四个N原子的五元杂环化合物,环骨架经测定为平面构型、具有芳香性<sup>[1]</sup>。四唑含氮量为80%,分子结构中含有N—N、C—N、N=N和C=N键,因此具有很高的生成焓,是高氮含能材料的重要结构单元之一;分子中氮原子既有单电子轨道又有双电子轨道,由其和碳原子组成的五元环能形成类苯结构的大 $\pi$ 键,钝感、热稳定性高<sup>[2]</sup>。

将四唑引入聚合物侧链,可得到一种新颖的功能高分子聚-5-乙烯四唑(PVT)。PVT的含氮量高,其高生成焓来自于四唑环,具有优异的热稳定性和相对低的冲击、摩擦感度,主要应用在火炸药和推进剂等领域;PVT的钠盐溶液在 $\text{Cr}^{3+}$ 存在下,可形成密度结构均匀的水凝胶,可适用于开发水填充型复合炸药和推进剂<sup>[3]</sup>;高能、低毒的聚乙烯四唑燃烧温度低,在分解过程中放热量高、成气量大、低残渣、气体产物为中性且少烟的特点,引起国外研究人员的注意,将其主要应用于非叠氮类气体发生剂的开发上<sup>[4]</sup>;PVT的聚电解质特性使其可与天然高分子形成聚电解质复合物,产生优异的生理活性,在制备新型医药试剂的应用领域开辟了新径,尤其在免疫领域具有重要的应用<sup>[5]</sup>。

本研究以聚丙烯腈为原材料,通过侧链腈基与 $\text{NaN}_3$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 反应生成四唑环的方法,合成了PVT,对其进行了结构表征和性能研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器

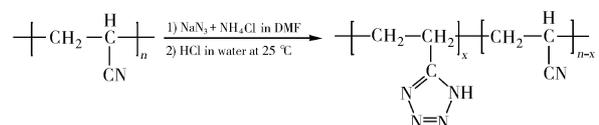
EQUINOX 55型傅立叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司;Vario EL III型元素分析仪,elementar公司;DSC 2920型高压差示扫描量热仪,美国TA公司;Unity-Inova 600型核磁共振仪,美国Varian公司;DL39型卡尔-费休库伦水分仪,瑞士Mettler-Toledo公司。

#### 2.2 试剂

聚丙烯腈:自制,数均分子量为 $3.4 \times 10^5$ ;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,上海试剂一厂;氯化铵:分析纯,广东西陇化工厂;叠氮化钠:工业级,西安804厂。

#### 2.3 PVT的合成

在装有温度计、回流冷凝器、恒压滴液漏斗和搅拌器的250 mL的四口烧瓶中,加入5.3 g (0.10 mol) PAN粉末和100 mL的DMF。室温搅拌至PAN充分溶解,当油浴温度升至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 后,加入6.42 g (0.12 mol)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和7.8 g (0.12 mol)  $\text{NaN}_3$ ,反应8 h后,停止搅拌。待烧瓶内反应物冷却至室温后,缓缓滴加入300 mL的0.5 M盐酸溶液中,得到柔软粘稠的淡黄色产物。将产物用蒸馏水反复洗涤至中性,放入真空烘箱中常温减压48 h,除去水分和低沸点溶剂,得到棕黄色树脂状固体产物,产量10.95 g。反应方程式如下:



收稿日期: 2006-12-04; 修回日期: 2007-05-11

作者简介: 哈恒欣(1979-),女,助工,硕士,主要从事功能材料的合成研究。e-mail: kahengxin@163.com

### 3 结构表征与性能研究

#### 3.1 PVT 的结构表征

##### 3.1.1 PVT 的含水量

将 PVT 溶解于用分子筛处理过的 DMF 溶剂中,通过库伦水分仪检测 PVT 的样品,其含水量为 14.58%。

##### 3.1.2 核磁共振分析

PAN 和 PVT 的核磁共振碳谱分别如图 1 和图 2 所示。对比两图可知,40 ppm 处的高而尖锐的峰是溶剂峰,对应于测试仪器中使用的二甲基亚砜(DMSO)。在溶剂峰的右侧化学位移为 25 ~ 40 处的峰对应于主链—CH<sub>2</sub>—CH—中的振动。在图 1 中,PAN 的腈基对应着化学位移为 120 的峰,此峰在图 2 中消失,此时样品 PVT 中腈基含量低于核磁仪器的检测下限,说明 PAN 侧链的腈基与 NaN<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 反应后,几乎全部转化为四唑环,图 2 中化学位移为 150 ~ 165 之间的几处峰,对应于平面构型且具芳香性的四唑环中碳原子的振动,这可能由于四唑环电解 H<sup>+</sup> 程度的不同或者四唑环上氢原子位置的变化,导致了四唑环上碳原子的变化。

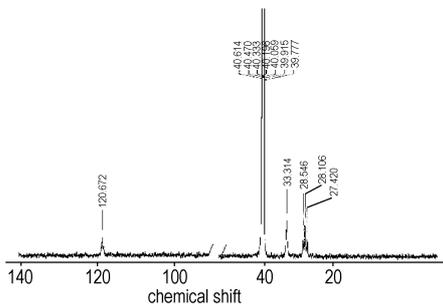


图 1 PAN 的核磁共振<sup>13</sup>C 谱图

Fig. 1 <sup>13</sup>C NMR spectrum of PAN

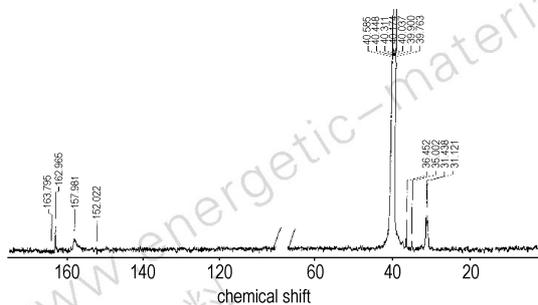


图 2 PVT 的核磁共振<sup>13</sup>C 谱图

Fig. 2 <sup>13</sup>C NMR spectrum of PVT

PAN 和 PVT 的核磁共振氢谱分别如图 3 和图 4 所示。对比两图可以看出,PAN 的腈基被转化成四唑环后,由于四唑环空间位阻的影响,主链上氢原子的电

磁环境出现变化,体现在  $\delta = 1 \sim 4$  范围内出现了多个 <sup>1</sup>H 核磁共振峰。图 4 中在  $\delta = 7.9$  处出现了图 3 中没有的峰,对应于四唑环上 N—H 键的振动。

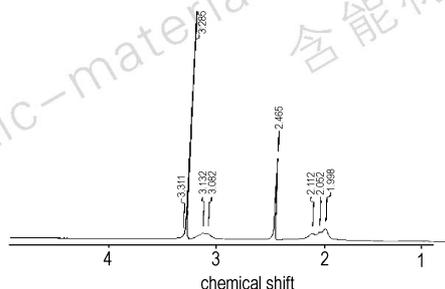


图 3 PAN 的核磁共振氢谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of PAN

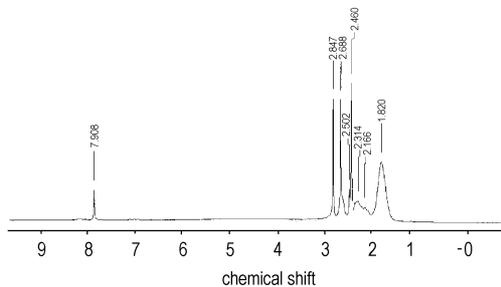


图 4 PVT 的核磁共振氢谱图

Fig. 4 <sup>1</sup>H NMR spectrum of PVT

##### 3.1.3 红外光谱分析

PAN 和 PVT 的红外光谱图分别如图 5 和图 6 所示,对比两图可以看出: PAN 在 2244 cm<sup>-1</sup> 处有强且尖锐的吸收峰,对应于 C≡N 键的伸缩振动。PAN 唑化成 PVT 后,该吸收峰消失。在 PAN 中 1744 cm<sup>-1</sup> 处的峰,在唑化后的 PVT 谱图中由于 C=N 键的伸缩振动而变得微弱。

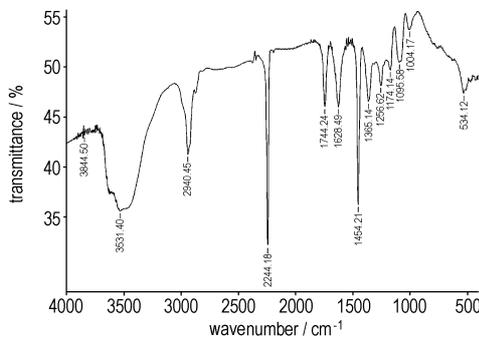


图 5 PAN 的红外光谱图

Fig. 5 IR spectrum of PAN

图 6 中,1054 cm<sup>-1</sup> 是四唑环骨架振动的吸收峰。四唑环的  $\nu_{(C-N)}$ 、 $\nu_{(N-N)}$ 、 $\nu_{(C=N)}$  和  $\nu_{(N=N)}$  的伸缩振动,

对应于  $1200 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  范围内。在  $1654 \text{ cm}^{-1}$  处有一个很强且尖锐的峰,可能是 N—H 键的弯曲振动,氢原子与相邻大分子的四唑环发生给-受相互作用,使得吸收峰的频率移向长波。高分子主链的  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}-$  基团的伸缩振动吸收峰,在  $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  谱带内。紧跟着  $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  的结构谱带,是两个四唑环形成氢键后, N—H 键伸缩振动的吸收峰。

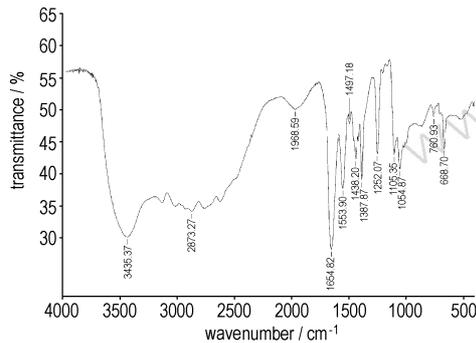
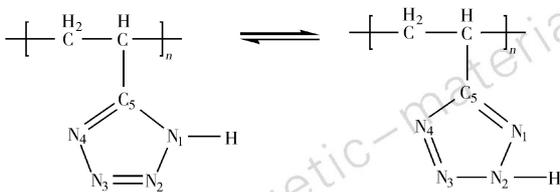


图6 PVT的红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of PVT

### 3.1.4 PVT 的元素分析

元素分析 ( $\text{C}_{3n} \text{H}_{4n} \text{N}_{4n}, \%$ ) 测定值 (理论值): C 34.65 (37.50), H 5.37 (4.19), N 49.49 (58.31), C、H、N元素分析的实测数值总和为 89.51%, 与理论值相差较大。结合上面测试的含水量, 由此可以推测, PVT 的四唑环是一种可电离成负离子的有机结构, 以四唑和水合氢离子结合的形式存在, 形成类似于四唑环负离子—水合物氢离子 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), 常温减压 48 h 的干燥过程只能使少量四唑环结合的水分子被去除。PVT 的结构图见 Scheme 1。



Scheme 1

## 3.2 PVT 的性能研究

### 3.2.1 理化性质

图7是反应物 PAN 和产物 PVT 的 XRD 图, 由图7可知 PAN 在  $23^\circ$  的强而尖锐的衍射峰, 说明 PAN 具有一定结晶性的聚合物; PAN 转化为 PVT 后,  $23^\circ$  的衍射峰变得微弱, 说明 PAN 中的腈基大部分转变为体积庞大的四唑环, PVT 的 XRD 曲线呈现一个宽的漫散

射峰, 表明 PVT 以非晶态存在。

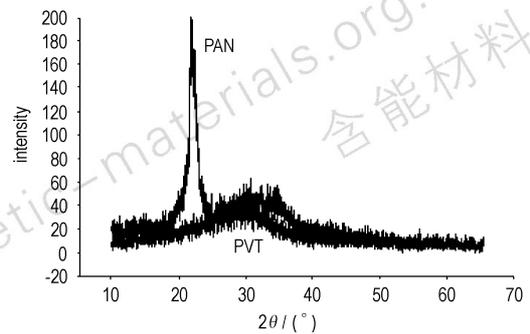


图7 反应物 PAN 和产物 PVT 的 XRD

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of PAN and PVT

PVT 常温下是黄棕色脆性固体, 干燥后容易研磨成均匀粒子的粉末。PVT 在  $25^\circ\text{C}$  下的密度为  $1.384 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 不溶于二氧杂环己烷和冰醋酸, 易溶于 DMF、DMSO、 $\text{HNO}_3$  等极性溶剂。

### 3.2.2 酸性

PVT 的侧链四唑环可电离出氢离子形成稳定的四唑负离子, 因此 PVT 显酸性, 能与 NaOH、KOH、氨水等溶液发生化学反应。酸值测试方法是将被 PVT 的 DMF 溶液用  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液滴定。

酸值测试结果为  $8.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , PVT (含水) 的理论酸值为  $8.77 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 由此可以计算 PVT 含有四唑环的摩尔百分数为 96.92mol%。PVT 的酸值越高, 即 PVT 能够电离出的  $\text{H}^+$  愈多, 说明 PVT 中的四唑含量越高, 即 PAN 的侧链腈基转化成四唑环的效率越高。

### 3.2.3 热性能

本研究采用氧弹式热量计, 测定 PVT 的充氧定容爆热  $H_u$  为  $18347.7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

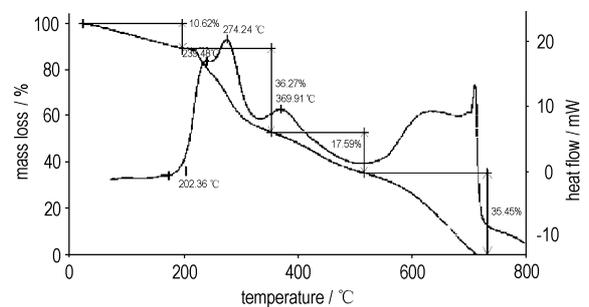


图8 PVT 的 DSC-TG 曲线 ( $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Fig. 8 DSC-TG curves of PVT at heating rate of  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

图8给出了 PVT 的 DSC-TG 曲线 (样品量  $2 \sim 3 \text{ mg}$ , 升温速率  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 常压, 载气为氮气气氛, 流速  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 在  $56 \sim 200^\circ\text{C}$  范围内, 高于 10% 的失重量是水分子被除去。然后是 PVT 的化学

转变,200 °C 以后有显著的重量损失。PVT 的热分解有两个显著的过程: 四唑环的热分解 ( $T_d = 239, 274$  °C) 和残余高分子的热分解 ( $T_d = 369.9$  °C)。

### 3.2.4 感度测试

PVT 的撞击感度  $I_{50}$  大于 49 J (在 97.99 N 落锤, 50 cm 落高条件下, 爆发百分数为 24%, 参照标准 QJ3039-98<sup>[6]</sup>); 摩擦感度为 0% (测试角度 90°, 测试压强 4.0 MPa 参照标准 QJ2913-97<sup>[7]</sup>); 静电火花感度  $V_{50}$  为 5900 V,  $E_{50}$  为 203.6 mJ (电容 3900 × 3 PF, 针距 0.5 mm 参照标准 QJ1469-88<sup>[8]</sup>)。

## 4 结 论

(1) 以聚丙烯腈 (PAN) 为原料, 通过侧腈基与叠氮化钠 ( $\text{NaN}_3$ ) 和氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 反应生成四唑环的方法, 合成了聚-5-乙烯四唑 (PVT), 通过酸碱滴定测得的酸值计算 PVT 中四唑含量高达 96.92 mol%。并经 NMR、IR、元素分析对其结构进行了表征和确认。

(2) XRD 曲线表明 PVT 是非晶态高聚物, DSC-TG 联用测试结果表明, PVT 的热分解有两个显著的过程: 四唑环的热分解 ( $T_d = 239, 274$  °C) 和残余高

分子的热分解 ( $T_d = 369.9$  °C)。感度测试结果表明, PVT 具有较低的撞击、摩擦和静电火花感度, 在固体燃料、炸药和气体发生剂等领域具有一定应用潜力。

### 参考文献:

- [1] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 张兴高, 朱慧, 张炜, 等. 高氮化合物在含能材料中的应用研究进展 [J]. 含能材料, 2004, 12 (增刊): 48-53.  
ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, ZHANG Wei, et al. Application development of poly-nitrogen compounds in energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (Supplement): 48-53.
- [3] Kizhnyayev V N, Vereshchagin L I, Verkhovina O N, et al. Triazole and tetrazole containing energetic compounds [A]. International Annual Conference of 34th [C], 2003.
- [4] Graylon K Williams. Gas generant compositions [P]. US2005/0230017 A1, 2005.
- [5] Kizhnyayev V N, Vereshchagin L I. Vinyltetrazoles: Synthesis and properties [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2003, 72 (2): 143-164.
- [6] QJ 3039-98. 撞击感度测试 [S].
- [7] QJ 2913-97. 摩擦感度测试 [S].
- [8] QJ 1469-88. 静电感度测试 [S].

## Synthesis and Properties of Poly(5-vinyltetrazole)

HA Heng-xin, CAO Yi-lin, SUN Zhong-xiang

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** Poly(5-vinyltetrazole) (PVT) was synthesized through the tetrazole-cyclization reaction of polyacrylonitrile with sodium azide and ammonium chloride. The structures of PVT were identified by NMR, IR, elemental analysis. Moreover, some properties of PVT were studied by X-ray diffraction (XRD), DSC-TG and sensitivity testing. The results show that PVT has two exothermic peaks: the first one ( $T_d = 239, 274$  °C) is attributed to decomposition of the pendant tetrazole group and the second ( $T_d = 369.9$  °C) is attributed to thermal decomposition of the polymeric residue. The acid value of PVT (containing water) was determined to be  $8.50 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  by neutralized titration with  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH, and the tetrazole content of PVT calculated via acid value can reach up to 96.62 mol%.

**Key words:** polymer chemistry; poly(5-vinyltetrazole) (PVT); synthesis; structure; main property