

文章编号: 1006-9941(2011)02-0152-04

# 聚甲基乙烯四唑的合成与性能研究

哈恒欣, 曹一林, 孙忠祥, 黄浩南

(中国航天科技集团四院四十二所, 湖北襄樊 441003)

**摘要:** 以聚-5-乙烯四唑(PVT)和硫酸二甲酯为起始原料,经甲基化反应制得聚 *N*-甲基-5-乙烯四唑(PMVT),产率为 97.36%。采用元素分析、IR、NMR、DSC-TG 和感度测试等方法对 PMVT 进行了结构和性能表征,初步评估其热力学性能和安全性能,研究结果显示:PMVT 放气分解温度(291.75 °C)高于原料 PVT(238 °C),机械感度与 PVT 相当。

**关键词:** 有机化学; PMVT; 合成; 结构; 感度

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.007

## 1 引言

20 世纪 90 年代初,聚 *N*-烷基-5-乙烯四唑和以 2-烷基-5-乙烯四唑为基础的共聚物的合成和性能研究,曾是国内高氮高能聚合物研究的热点。这类高聚物具有高正生成焓的四唑侧基,组成中氮元素比率高,具有能量高、燃气洁净,又具有热稳定性优良的特性。而且,这类高聚物与多数固体推进剂组分有很好的相容性,能溶解于 *N,N*-二甲基甲酰胺的水溶液、二甲基亚砷(DMSO)、硝酸等非离子极性溶剂,一定条件下能与水和氧化剂形成在水中稳定存在的凝胶,因此完全能满足用作高性能燃气发生剂、PBX 炸药和水中炸药新型组份的性能要求。但是由于单体感度高,合成条件较苛刻,对其的关注度一度降低<sup>[1-2]</sup>。本世纪以来,因简易的聚丙烯腈侧基转化合成 PVT 方法的出现,这类高能聚合物的研究重新受到重视。

2007 年本研究组通过聚丙烯腈的腈基转化合成了聚-5-乙烯四唑(PVT),并研究了 PVT 的理化性能和热力学性能<sup>[3]</sup>。从结构上分析,聚乙烯四唑中的四唑环热分解温度低于聚合物主链的断裂温度,四唑环在 240 °C 左右分解并放出大量 N<sub>2</sub> 气。因此,PVT 分解分两步,首先是 240 °C 左右侧基四唑环的分解,并放出大量气体;然后是残余主链骨架的逐步断裂。这与实验测试结果完全一致。由于四唑既可通过孤对电子形成稳定的共轭结构,又可通过环上氢的离子化形成稳

定共轭负离子,故而,四唑环上的 N—H 可能是结构的薄弱环节,通过牢固的 N—C 键取代 N—H 键可使结构稳定性提高。文献[4]也报道,用烷基取代四唑环上的氢原子,可提高四唑聚合物的分解温度<sup>[4]</sup>。为此,本研究按国外文献报道<sup>[1]</sup>,采用自制的 PVT 通过甲基化反应后制得聚 *N*-甲基-5-乙烯四唑(PMVT),对 PMVT 的结构进行表征确认,并研究其热力学性能和安全性能。

## 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; DAWNEOS 型激光光散射仪,美国怀特(Wyatt)公司; PM400 星型湿法球磨仪,德国莱驰(Retsch)公司。

### 2.2 试剂

*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,上海试剂一厂,硫酸二甲酯:化学纯,上海金山化工厂,碳酸钾:分析纯,广东汕头西陇化工厂,异丙醇:分析纯,广东汕头西陇化工厂。

### 2.3 PMVT 的合成

在 500 mL 三角瓶中,称取 9.6 g PVT(0.100 mol)粉末溶解于 100 mL DMF 中,待其完全溶解后,加入 13.82 g 无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。将水槽加水,放在电磁搅拌器上,将放有磁力搅拌子的三角瓶放入水浴中搅拌。待

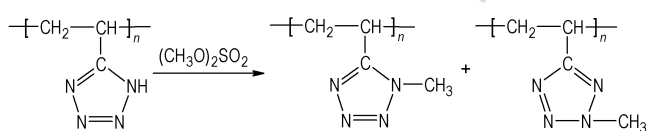
收稿日期: 2010-06-30; 修回日期: 2010-11-03

作者简介: 哈恒欣(1979-),女,工程师,工学硕士,主要从事含能材料和功能助剂的合成研究。e-mail:kahengxin@163.com

水槽温度升至 60 °C 时,称取 12.98 g (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (0.103 mol) 和 100 mL DMF,加入恒压滴液漏斗中,缓慢向三角瓶中滴加。滴完后继续反应 4 h,三角瓶中的无水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 并没有溶解,附着在三角瓶的瓶壁上,瓶中溶液颜色从深黄变为浅黄色。将三角瓶中溶液在布什漏斗上过滤后,留下淡黄色透明液体,倒入 500 mL 烧杯中。往烧杯中加入 300 mL 异丙醇,沉淀得到淡黄色的柔软弹性体。在 60 °C 油浴烘箱中,干燥 72 h,得到浅黄色脆性树脂状固体产物 PMVT (1.710 g · cm<sup>-3</sup>),产量 10.9 g,产率 97.36%。

### 2.4 PMVT 的反应方程式

PMVT 的反应方程式见 Scheme 1。



Scheme 1 Methylation reaction of PVT

## 3 结果与讨论

### 3.1 PMVT 的含水量和分子量

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

表 2 PVT 与 PMVT 的红外吸收峰比较

Table 2 IR absorb apex of PVT and its methylation product

polymer	skeletal vibration of the pendant tetrazole group/cm <sup>-1</sup>	$\nu_{(C-N)}, \nu_{(N-N)}, \nu_{(C=N)}, \nu_{(N=N)}$ stretching vibration of the pendant tetrazole group/cm <sup>-1</sup>	N—H bending vibration/cm <sup>-1</sup>	stretching vibration of —CH <sub>3</sub> /cm <sup>-1</sup>	N—H stretching vibration/cm <sup>-1</sup>
PVT	1054	1558, 1437, 1386, 1251	1648	none	3441
PMVT	1064	1463, 1255, 1216, 1127	1652	2960	3481

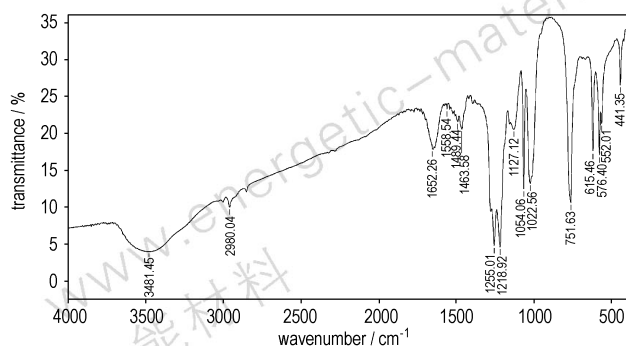


图 1 PMVT 的红外谱图

Fig. 1 IR spectrum of PMVT

1.35%。PMVT 的各种分子量,见表 1。

表 1 PMVT 的各种分子量

Table 1 Different molecular weights of PMVT

$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$
$74.5 \times 10^4$	$165.8 \times 10^4$	$236.4 \times 10^4$

Note:  $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$  is number-average molecular weight, weight-average molecular weight, viscosity-average molecular weight, respectively.

### 3.2 PMVT 的元素分析

将脆性树脂状固体高聚物 PMVT 经星型湿法球磨仪碾磨成细小粉末,氦气气氛中燃烧至 950 °C, PMVT [(C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>] 元素分析实测数据(理论数据),%: C 19.51 (43.64); H 3.55 (5.45); N 18.77 (50.91); PMVT 的 C、H、N 实测值总和为 41.83%。

### 3.3 PMVT 的红外谱图

PMVT 红外谱图,PMVT 与 PVT 的红外吸收峰比较列于表 2。由图 1 可知,在 2960.01 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为四唑环上—CH<sub>3</sub> 的伸缩振动;3481.45 cm<sup>-1</sup> 处的宽而强的吸收峰是没有被甲基取代的四唑环上 N—H 的伸缩振动。由表 2 可知,PMVT 的四唑环骨架振动及四唑环上  $\nu_{(C-N)}, \nu_{(N-N)}, \nu_{(C=N)}$  和  $\nu_{(N=N)}$  的伸缩振动,对应的吸收峰波数相比 PVT 移向低频。

### 3.4 PMVT 的核磁共振谱图

图 2 为 PMVT 的 <sup>13</sup>C NMR 谱图。由图 2 可知,  $\delta = 40$  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砷(DMSO)。在溶剂峰的右侧  $\delta = 25 \sim 40$  处的峰对应于主链—CH<sub>2</sub>—CH—中的振动。 $\delta = 150 \sim 170$  之间的几处峰,对应于 PVT 甲基化产物中四唑环上的碳原子振动。 $\delta = 50 \sim 90$  之间的几处振动,对应于 PMVT 高分子侧链四唑环上 1-或 2-甲基的伸缩振动。

图 3 为 PMVT 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图。图 2 中  $\delta = 0 \sim 5$  间出现了较多的振动峰,且在  $\delta = 8.2$  附近出现了几处氢原子的振动,由此可以推断 PVT 与硫酸二甲酯反应

后, PVT 的侧链四唑环上的氢原子并没有百分之百被甲基取代。

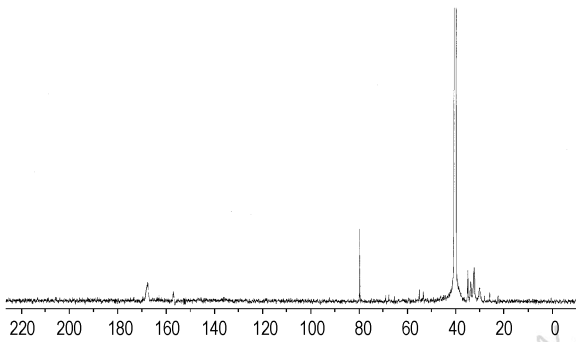


图 2 PMVT 的<sup>13</sup>C NMR 谱图

Fig. 2 <sup>13</sup>C NMR spectra of PMVT

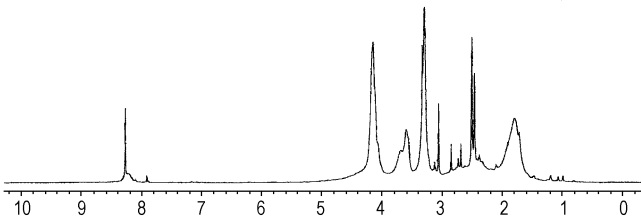


图 3 PMVT 的<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectra of PMVT

### 3.5 PMVT 的热性能

本研究采用氧弹式热量计, 测定 23 °C 时 PMVT 的充氧定容暴热  $H_d$  为 10390.9 kJ/kg。

图 4、图 5 分别为 PVT 和 PMVT 的 DSC-TG 曲线 (样品量 2~3 mg, 升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>, 常压, 载气为氮气气氛, 流速 100 mL · min<sup>-1</sup>), 可知高聚物 PMVT 的第一个放热分解峰温为 291.75 °C 开始分解, 高于 PVT 第一个放热分解峰温 ( $T_d = 238, 274$  °C), 表明 PMVT 热稳定性优于 PVT。

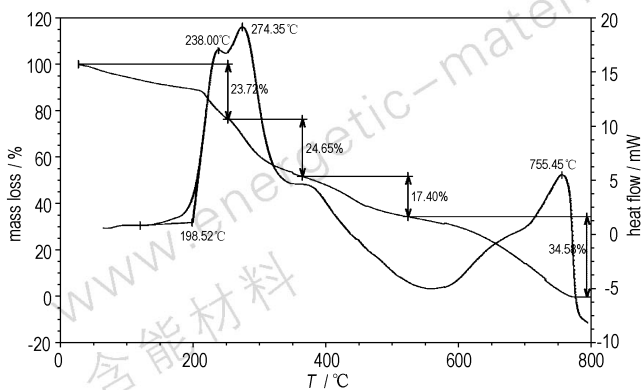


图 4 PVT 的 DSC-TG 曲线 (10 °C · min<sup>-1</sup>)

Fig. 4 DSC-TG curve of PVT at heating rate of 10 °C · min<sup>-1</sup>

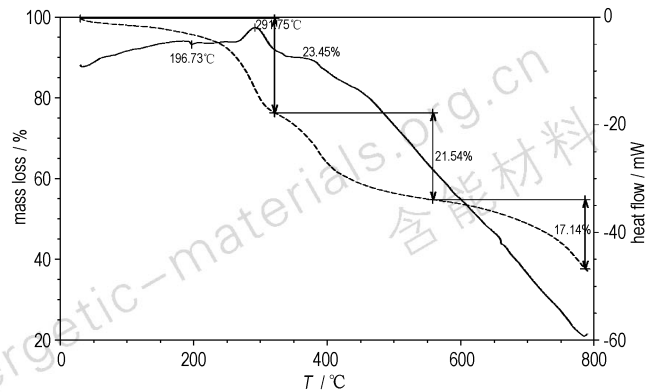


图 5 PMVT 的 DSC-TG 曲线 (10 °C · min<sup>-1</sup>)

Fig. 5 DSC-TG curve of PMVT at heating rate of 10 °C · min<sup>-1</sup>

PVT 第一个放热峰下失重为 23.72% (含四唑环放热分解前结构中水的失重), 远低于四唑在聚合物中所占的重量分数 72.9%。PVT 在第一次放热失重后出现两个较慢的失重过程, 失重率分别为 24.65% 和 17.40%。PMVT 第一个放热峰温下失重为 23.45%, PMVT 在第一次放热失重后出现第二和第三两个较慢的失重过程, 失重率分别为 24.54% 和 17.3%。但是直到 800 °C 仍有 37.87% 的残留物, 表明侧基作用仍未完全消失, 主链仍未断裂。经比较可知, PMVT 热力学行为与 PVT 相近。

PMVT 热性质表明四唑类聚合物在惰性气体环境中受热分解机理可能为: 先失去部分四唑环上的原子 (两个 N 原子, 质量占总质量 25%), 放出 N<sub>2</sub> 气体, 然后慢慢形成一系列耐高温的聚合物, 主链直到 800 °C 都不会发生断裂反应。这一性质也表明聚合物 PMVT 虽能量高、氮含量高、热稳定性好, 但并不适合作为氧含量低、要求燃温低、残渣少的配方的高能组份。

### 3.6 PMVT 的感度测试

PMVT 的撞击感度  $H_{50}$  大于 50 cm,  $I_{50}$  大于 49 J (在 98.00 N 落锤, 50 cm 落高条件下, 爆发百分数为 28%, 参照标准 QJ3039-98<sup>[5]</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>[6]</sup>); 静电火花感度  $V_{50}$  为 5318.2 V,  $E_{50}$  为 165.6 mJ,  $\sigma$  为 330 V (电容 3900 × 3 pF, 针距 0.5 mm 参照标准 QJ1469-88<sup>[7]</sup>)。

PVT 的撞击感度  $H_{50}$  大于 50 cm,  $I_{50}$  大于 49 J (在 97.99 N 落锤, 50 cm 落高条件下, 爆发百分数为 24%); 摩擦感度为 0% (测试角度 90°, 测试压强 4.0 MPa); 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)。

感度测试结果表明, PMVT 与 PVT 感度数值相

当,是一种高能钝感物质。

## 5 结 论

(1) 以聚-5-乙烯四唑(PVT)和硫酸二甲酯为起始原料,经甲基化反应可得到聚 N-甲基-5-乙烯四唑(PMVT),产率为 97.36%。从产物的红外谱图与核磁共振谱图可以看出,PVT 经过甲基化反应后,高分子侧链四唑环上的氢原子转化为甲基(没有完全转化),PVT 转化成 PMVT。

(2) DSC-TG 联用测试结果表明,PMVT 热稳定性优良,初始分解峰温就在 291.75 °C,分解温度高于 PVT。PMVT 热失重分三个阶段,第一阶段失重率 23.45%,并放出 N<sub>2</sub>,第二和第三阶段失重率分别为 24.54% 和 17.3%。直到 800 °C 时,仍有 37.87% 的残留物,表明主链仍未断裂,在受热过程中形成了一系列耐高温聚合物。

(3) PMVT 的碳、氢、氮实测值与理论值相差甚远,结合 PMVT 的热性能中 DSC-TG 联用测试结果可知,PMVT 在元素分析仪的氦气气氛中 950 °C 燃烧后,

仍有部分样品没有分解或是在受热过程中形成一系列耐高温聚合物,所以元素分析给出的数据结果,对 PM-VT 的结构分析没有意义。

### 参考文献:

- [1] Gaponik Pavel N, Ivashkevich Oleg A, Chernavina Nadejda I, et al. Polymers and copolymers based on vinyltetrazole, 2a: Alkylation of poly(5-vinyl tetrazole) [J]. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1994, 219: 89-99.
- [2] 哈恒欣,曹一林,孙忠祥. 聚-5-乙烯四唑的研究进展[C]// 火炸药新技术研讨会论文集, 深圳, 2006: 224-228.
- [3] 哈恒欣,曹一林,孙忠祥. 聚-5-乙烯四唑的合成与性能研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(5): 492-495.  
HA Heng-xin, CAO Yi-lin, Sun Zhong-xiang. Synthesis and properties of Poly(5-vinyltetrazole) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 492-495.
- [4] Levchik S V, Balabanovich A I, Ivashkevich O A, et al. Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. V. Poly-1-vinyl-5-aminotetrazole [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 47: 333-338.
- [5] QJ3039-98. 撞击感度测试[S].
- [6] QJ2913-97. 摩擦感度测试[S].
- [7] QJ1469-88. 静电感度测试[S].

## Synthesis and Properties of Poly(N-methyl-5-vinyltetrazole)s

HA Heng-xin, CAO Yi-lin, SUN Zhong-xiang, HUANG Hao-nan

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

**Abstract:** Poly(N-methyl-5-vinyltetrazole)s (PMVT) was synthesized with poly(5-vinyltetrazole) (PVT) and dimethyl sulfate as primary materials with yield of up to 97.36%. The structure of PMVT was identified by IR and NMR. Further, the thermodynamic behavior of PMVT was studied by DSC-TG analysis, while the safety performance of PMVT was evaluated by the mechanical sensitivity testing. Results show that the temperature of thermal decomposition of the pendant tetrazole group of PMVT is higher than that of PVT, and the sensitivity of PMVT is closed to that of PVT.

**Key words:** organic chemistry; PMVT; synthesis; structure; sensitivity

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.007