

聚(乙烯基四唑-co-丙烯酸)的合成与表征

李栋梁* 国德旺 康 虎 王 娟 马丽娥 尹燕华

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所 河北 邯郸 056027)

摘 要 以聚丙烯腈为原料,首先通过部分腈基的[3+2]合环反应转化为聚(乙烯基四唑-co-丙烯腈)[Poly(VT-co-AN)],再通过碱性水解反应将剩余的腈基转化为羧基,合成出聚(乙烯基四唑-co-丙烯酸)[Poly(VT-co-AA)]。采用傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR)、核磁共振碳谱仪(^{13}C NMR)、酸碱滴定等方法对Poly(VT-co-AN)和[Poly(VT-co-AA)]的结构进行了表征,结果表明,Poly(VT-co-AN)的分子链中含有腈基、四唑基团和部分羧基,四唑基团的含量为68.6%,与酸碱滴定法测定的四唑基团的含量相近,[Poly(VT-co-AA)]中含有四唑基团和羧基,不含有腈基,酸值高于Poly(VT-co-AN),四唑基团的含量为67.6%,与叠氮化钠与聚丙烯腈的摩尔比相近。热失重分析结果显示[Poly(VT-co-AA)]的热分解速率加快,在270~285℃的温度区间内分解完全。

关键词 聚(乙烯基四唑-co-丙烯酸);聚丙烯腈;[3+2]合环反应;碱性水解反应

中图分类号:O632.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)12-1396-05

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.12.160116

聚乙烯基四唑是一种含氮量高、感度低、安定性好的含能粘结剂,在气体发生剂、固体推进剂、炸药等领域具有广泛应用^[1-3]。聚乙烯基四唑的侧基为具有芳香性的四唑环,环上活泼氢具有酸性,可在四唑环的1位和2位之间进行异构化。虽然四唑环的活泼氢具有较高的反应性,但难以与含羟基聚合物发生酯化反应,在聚乙烯基四唑的分子链中引入羧基将有助于改善其与含羟基聚合物的反应。在聚乙烯基四唑的分子链中引入共聚单体的方法有共聚合法和接枝改性法。共聚合法是采用乙烯基四唑与共聚单体为原料,通过自由基聚合等方法得到含乙烯基四唑的共聚物,但由于乙烯基四唑单体的制备和储存成本较高,限制了该方法的推广应用^[4-6]。接枝改性法是采用丙烯腈共聚物为原料,通过[3+2]合环反应将腈基转化为四唑基团,进而得到含乙烯基四唑的共聚物^[7-11]。本文采用了两步反应法,首先通过[3+2]合环反应对聚丙烯腈的部分腈基进行转化,合成丙烯腈与乙烯基四唑的共聚物,再通过腈基的碱性水解将腈基转化为羧基,合成出乙烯基四唑与丙烯酸的共聚物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚丙烯腈(PAN)为中石油吉林化学有限公司生产,数均相对分子质量为 8.0×10^4 ;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化铵(NH_4Cl)为天津科贸化学试剂有限公司产品,分析纯;叠氮化钠(NaN_3)为山东艾孚特化工有限公司产品,工业级,使用前经过重结晶提纯;蒸馏水为实验室自制。

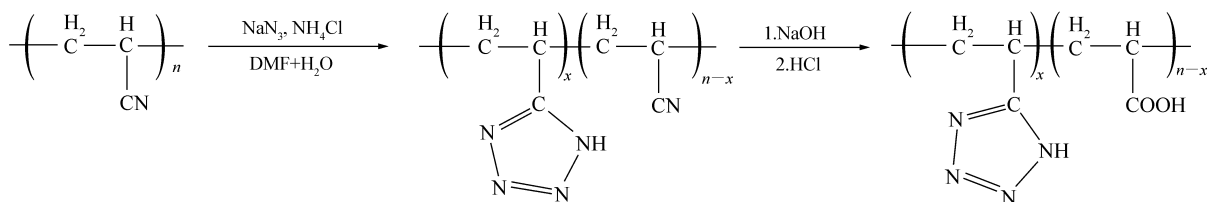
Avatar 360型傅里叶变换红外光谱仪(美国Nicolet公司),扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。Unity-Inova 600型核磁共振仪(美国Varian公司),溶剂为氘代二甲基亚砜。TGA/DSC 1型热失重分析仪(瑞士Mettler Toledo公司),升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,空气流速 $20 \text{ mL}/\text{min}$,使用常压开口铝坩埚。

2016-03-17 收稿,2016-05-11 修回,2016-06-17 接受

通讯联系人:李栋梁,工程师;Tel:0310-7184710;Fax:0310-7184712;E-mail:ldl8248@163.com;研究方向:含能聚合物与先进空气再生技术

1.2 实验方法

聚(乙烯基四唑-co-丙烯酸) (Poly(VT-co-AA)) 的合成方法:在配备有回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中,加入含有 300 mL DMF 和 150 mL 蒸馏水的混合溶液,再依次加入 31.80 g PAN、27.00 g NH_4Cl 、27.30 g NaN_3 ($n(\text{PAN}):n(\text{NH}_4\text{Cl}):n(\text{NaN}_3)$ 为 1:0.84:0.70)。反应体系在回流状态下搅拌反应 5 h。反应结束后冷却至室温,将反应溶液倾入到 5000 mL 烧杯中,缓慢加入 0.5 mol/L 的 HCl 溶液至白色沉淀析出完全。白色沉淀用蒸馏水洗涤 3 次后再次加入到配备有回流冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中,加入 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液 500 mL,反应体系在回流状态下搅拌反应 3 h。反应结束后冷却至室温,将反应溶液倾入到 5000 mL 烧杯中,缓慢加入 0.5 mol/L 的 HCl 溶液至白色沉淀析出完全。白色沉淀用蒸馏水洗涤 3 次至滤液呈中性后,将沉淀放鼓风干燥箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h,得到浅黄色树脂状固体产物 55.57 g。反应方程式如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of poly(VT-co-AA)

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

Poly(VT-co-AN) 和 Poly(VT-co-AA)、PAN 的红外光谱图如图 1 所示。从图 1 的对比中可以看出, PAN 在 2244 cm^{-1} 处有强而尖锐的吸收峰,对应于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的伸缩振动,在 1744 cm^{-1} 处的强吸收峰和 1630 cm^{-1} 的中等吸收峰对应于 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动。当 PAN 的部分腈基经过 [3 + 2] 合环反应后, 2244 cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰变弱, 1744 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰变成弱的尖峰,同时在 1555 cm^{-1} 处出现了新的中等强度的吸收峰,对应于四唑环上的 $\text{C}=\text{N}$ 键的伸缩振动,在 3435 cm^{-1} 处出现强而宽的吸收峰,对应于四唑环上 N—H 键的伸缩振动,在 1054 cm^{-1} 处出现中等强度的吸收峰,对应于四唑环上 N—H 键的弯曲振动,这些均表明部分 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键转化为四唑环, PAN 转化为 Poly(VT-co-AN) [12-13]。当 Poly(VT-co-AN) 经过进一步碱性水解反应后, 2244 cm^{-1} 处 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰消失, 1715 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰得到加强,说明 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键已经水解为 $\text{C}=\text{O}$ 键, Poly(VT-co-AN) 转化为 Poly(VT-co-AA)。

2.2 核磁共振碳谱分析

Poly(VT-co-AN) 和 Poly(VT-co-AA) 的 ^{13}C NMR 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出, Poly(VT-co-AN) 在化学位移为 δ 158.3 和 δ 168.0 处出现了四唑基团上碳原子的振动峰 [12], 说明合成产物中含有四唑基团。虽然四唑环上只有 1 个碳原子,但由于四唑环上的活泼氢可以在 1 位和 2 位间发生异构化,导致碳原子所处的化学环境不同,同时四唑环也可以电离出氢离子后形成四唑负离子,环上的碳原子化学环境也相应地发生变化,因此四唑环上的碳原子在核磁共振碳谱中出现了多个振动峰。在化学位移为

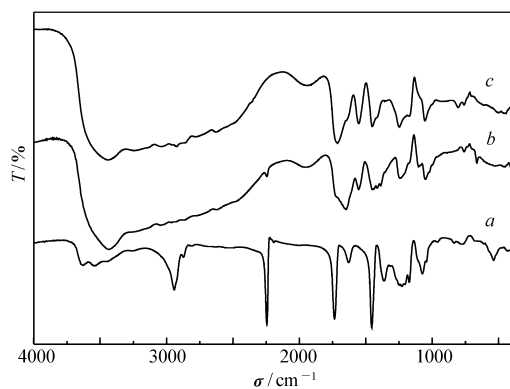


图 1 聚丙烯腈 (a)、聚(乙烯基四唑-co-丙烯腈) (b) 和聚(乙烯基四唑-co-丙烯酸) (c) 的红外光谱图
Fig. 1 FT-IR spectra of PAN (a), Poly(VT-co-AN) (b) and Poly(VT-co-AA) (c)

δ 122.2处出现了腈基碳原子的振动峰,说明合成产物中含有腈基,在化学位移为 δ 176.6处出现了羧基碳原子的振动峰,可能在酸化的过程中由部分腈基转化而来。根据振动峰的积分面积,计算得到四唑基团的含量为68.6%,与 NaN_3/PAN 的投料摩尔比一致。Poly(VT-co-AA)在化学位移为 δ 158.3和 δ 168.0处也出现了四唑基团上碳原子的振动峰,在化学位移为 δ 176.6处出现了羧基碳原子的振动峰,同时在化学位移为 δ 120处观察不到腈基碳原子的振动峰,说明Poly(VT-co-AA)中含有四唑基团和羧基,不含腈基,腈基已经完全发生转化。根据振动峰的积分面积,计算得到四唑基团的含量为67.6%,与Poly(VT-co-AN)的四唑基团含量基本一致,碱性水解反应没有破坏四唑基团的结构,同时也与 NaN_3/PAN 的投料摩尔比一致。

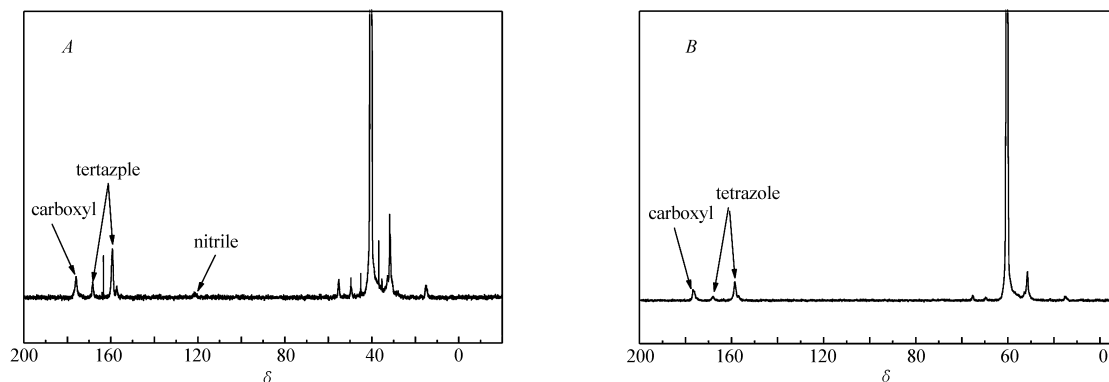


图2 聚(乙烯基四唑-co-丙烯腈)(A)和聚(乙烯基四唑-co-丙烯酸)(B)的核磁共振碳谱图

Fig. 2 The ^{13}C NMR spectra of Poly(VT-co-AN)(A) and Poly(VT-co-AA)(B)

2.3 酸值测定

由于四唑环上的活泼氢具有酸性,可以电离出氢离子形成稳定的四唑负离子,因此可以通过酸碱滴定的方法测定聚合物的酸值,进而计算出四唑基团的含量。酸值的测定方法采用滴定法进行,标准液为0.5 mol/L的NaOH溶液,指示剂为百里香酚蓝。酸值测试的结果显示,当部分腈基转化成四唑环后,Poly(VT-co-AN)的酸值达到7.88 mmol/g,相应的四唑基团含量为70.1%,与核磁共振法测定的结果相差较小,但略高于理论值,原因是有部分腈基在酸性条件下转化为羧基,这已经在核磁共振表征中得到证实。当经过碱性水解反应并酸化后,Poly(VT-co-AA)的酸值得到进一步的提高,达到9.58 mmol/g,说明羧基的数量进一步增多,腈基已经发生完全的转化。

2.4 热性能分析

PAN、Poly(VT-co-AN)和Poly(VT-co-AA)的热失重分析结果如图3所示。从3个聚合物的热失重

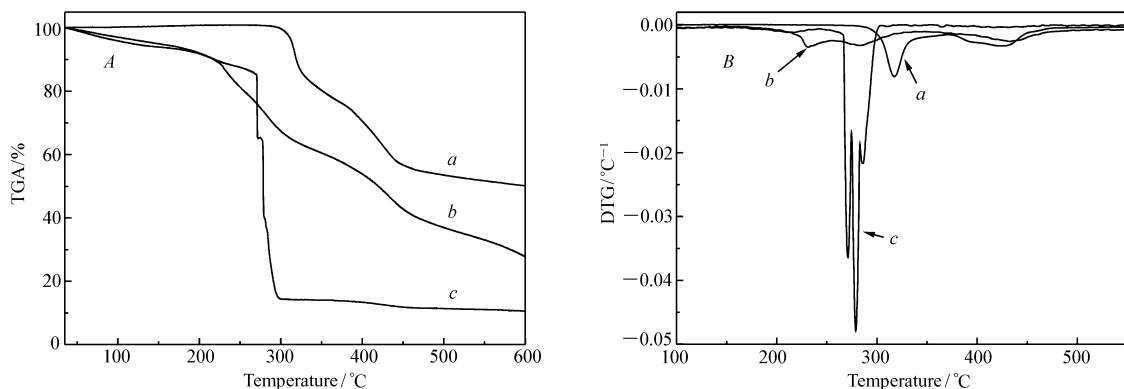


图3 聚丙烯腈(a)、聚(乙烯基四唑-co-丙烯腈)(b)和聚(乙烯基四唑-co-丙烯酸)(c)的热失重分析结果

Fig. 3 Thermogravimetric curves of PAN(a), Poly(VT-co-AN)(b) and Poly(VT-co-AA)(c)

A. the thermogravimetric curve; B. the derivative thermogravimetric curve

结果中可以看到, Poly(VT-co-AN)的热分解过程分为 3 个阶段, 分别对应于四唑环的热分解(231.1 和 283.3 °C)和残余高分子的热分解过程(435.7 °C)^[12], 其热分解温度低于 PAN 的 317.4 和 427.2 °C。当 Poly(VT-co-AN)将剩余的腈基转化为羧基后, Poly(VT-co-AA)的热分解速率快速上升。虽然其热分解过程也分为 3 个阶段, 但在 270 ~ 285 °C 的温度区间内聚合物就分解完全, 这可能是由于羧基的引入提高了聚合物分解反应的氧平衡, 促进了热分解的进行。

3 结 论

首先采用 [3 + 2] 合环反应对聚丙烯腈的部分腈基进行转化, 合成了聚(乙烯基四唑-co-丙烯腈) [Poly(VT-co-AN)], 再进一步通过腈基碱性水解的方法将剩余腈基转化为羧基, 合成了聚(乙烯基四唑-co-丙烯酸) [Poly(VT-co-AA)]。FT-IR 和 ¹³C NMR 的表征结果证明 Poly(VT-co-AN) 中含有四唑基团、腈基和羧基, 四唑基团的含量为 68.6%, 与酸值测定的结果相近, Poly(VT-co-AA) 中含有四唑基团和羧基, 而不含有腈基, 四唑基团的含量为 67.6%, 与 Poly(VT-co-AN) 的四唑基团含量一致, 也与 NaN₃/PAN 的投料摩尔比相一致。酸值测试结果也表明, 经过碱性水解反应后, 聚合物的酸值得到进一步的提高, 腈基完全转化为羧基。通过对聚合物的热失重分析, 发现 Poly(VT-co-AA) 的热分解速率较快, 虽然其热分解过程也分为 3 个阶段, 但在 270 ~ 285 °C 的温度区间内就分解完全, 原因可能是羧基的引入提高了聚合物分解反应的氧平衡, 促进了热分解的进行。

致谢: 感谢中国科学院长春应用化学研究所周光远研究员和王志鹏博士在分析测试中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Miller C G, Williams G K. Gas Generatnt and Synthesis; US, 7667045 B2[P], 2010-01-23.
- [2] Mishra L B, Vande Kieft L J, Air B. Insensitive Binder for Propellants and Explosives; US, 4875949[P], 1989-08-24.
- [3] SHI Xiaobing, PANG Weiqiang, LIU Qing, *et al.* Studies on Thermal Behavior of Poly-5-vinyltetrazole and Its Compatibility with Energetic Components[J]. *Chem Propellants Polym Mater*, 2011, **9**(5): 89-92 (in Chinese).
石小兵, 庞维强, 刘庆, 等. 聚 5-乙烯基四唑的热行为及其与含能组分的相容性研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, **9**(5): 89-92.
- [4] Matyjaszewski K, Sumerlin B S, Tsarevsky N V, *et al.* Preparation of Functional Polymers; US, 7795355 B2[P], 2010-09-14.
- [5] Kizhnyayev N V, Vereshchagin L I. Vinyltetrazoles; Synthesis and Properties[J]. *Russ Chem Rev*, 2003, **72**(2): 143-164.
- [6] Hao J X, Wang F Q, Dai X J, *et al.* Preparation of Poly(vinyltetrazole) Chain-grafted Poly(glycidymethacrylate-co-ethylenedimethacrylate) Beads by Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization for the Use in Weak Cation Exchange and Hydrophilic Interaction Chromatography[J]. *Talanta*, 2011, **85**(1): 482-487.
- [7] Miller C G, Williams G K. Water-based Synthesis of Poly(tetrazoles) and Articles Formed Therefrom; US, 7776169 B2[P], 2010-08-17.
- [8] Tuites R C, Whiteley T E, Minsk L M, *et al.* High Molecular Weight, Long Chain Tetrazole-containing Polymers for Antifogging Use in Photographic Elements; US, 3576638[P], 1971-04-27.
- [9] Pu H T, Ye S. Preparation and Proton Conductivity of Acid-doped Poly(5-vinyltetrazole-co-acrylonitrile)[J]. *React Funct Polym*, 2006, **66**(8): 856-862.
- [10] Gaponik P N, Ivashkevich O A, Karaval V P, *et al.* Polymers and Copolymers Based on Vinyl tetrazoles, 1[J]. *Angew Makromol Chem*, 1994, **219**(1): 77-88.
- [11] ZHANG Suhang. Synthesis and Characterization of Terzaole Energetic Binder[M]. Henan University of Science and Technology, 2006 (in Chinese).
张苏杭. 四唑类含能粘合剂的合成与表征[M]. 洛阳: 河南科技大学, 2006.
- [12] HA Hengxin, CAO Yilin, SUN Zhongxiang. Synthesis and Properties of Poly(5-vinyltetrazole)[J]. *Chinese J Energy Mater*, 2007, **15**(5): 492-495 (in Chinese).
哈恒欣, 曹一林, 孙忠祥. 聚 5-乙烯基四唑的合成与性能研究[J]. 含能材料, 2007, **15**(5): 492-495.
- [13] Huang M R, Li X G, Li S X, *et al.* Resultful Synthesis of Polyvinyltetrazole from Polyacrylonitrile[J]. *React Funct Polym*, 2004, **59**(1): 53-61.

Synthesis and Characterization of Poly(vinyltetrazole-co-acrylic acid)

LI Dongliang^{*}, GUO Dewang, KANG Hu, WANG Juan, MA Li'e, YIN Yanhua

(The 718th Research Institute of China Ships Industrial Cooperation, Handan, Hebei 056027, China)

Abstract Poly(vinyltetrazole-co-acrylonitrile) (Poly(VT-co-AN)) was synthesized *via* partial [3 + 2] cyclization of the cyano group of polyacrylonitrile, and then hydrolysis of the residual cyano group in basic condition leads to poly(vinyltetrazole-co-acrylic acid) (Poly(VT-co-AA)). The structures of Poly(VT-co-AA) and Poly(VT-co-AN) are characterized by FT-IR and ¹³C NMR. The results show that poly(VT-co-AN) contains tetrazole, cyano and carboxyl group, and the tetrazole content is 68.6%, which corresponds to the result of acid-base titration. The Poly(VT-co-AA) contains tetrazole and carboxyl group, and shows a higher acid value than Poly(VT-co-AN). The tetrazole content of Poly(VT-co-AA) is 67.6% and corresponds to the $n(\text{NaN}_3)/n(\text{PAN})$ ratio. Thermogravimetric analysis result shows that Poly(VT-co-AA) decomposes faster, and decomposes fully in 270 ~ 285 °C.

Keywords poly(vinyltetrazole-co-acrylic acid); polyacrylonitrile; [3 + 2] cyclization; basic hydrolysis reaction