

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛАЛЛИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА N-ОКСИДОМ

А.М. Белоусов, Е.А. Пазников, Г.Я. Петрова, П.И. Калмыков

Термодинамические расчеты по поиску оптимальных компонентов для создания высокоэффективных рецептур конденсированных энергоемких систем показывают целесообразность разработки и применения новых высокоэффективных связующих на базе гетероциклических соединений. Высокая энтропия образования, повышенное содержание азота, химическая совместимость с другими компонентами, низкая чувствительность к механическим воздействиям определяют большой интерес к ним. Среди таких веществ наиболее интересными являются поливинилтетразолы [1, 2].

Ранее нами опубликованы результаты по низкотемпературному отверждению связующих на основе поли-N-метилаллил-5-винилтетразола (МПВТ-А), показывающие перспективность использования N-оксида в качестве отвердителя [3].

В настоящей работе представлены результаты исследований по выявлению механизма процесса и влиянию концентрации аллильных групп в МПВТ-А на ход отверждения.

В качестве низкотемпературного отвердителя в работе использовали ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол (ТОН-2). Для экспериментов применяли МПВТ-А пластифицированный различными пластификаторами, в соотношении полимер: пластификатор 15: 85 (по массе). В качестве пластификаторов использовали смесевой нитроэфир (связующее 1) и смесь на основе 1-алкил-3-нитро-1,2,4-триазола (связующее 2). Эффективность отверждающего агента оценивали изменением содержания гель-фракции ($P_r, \%$) и изменением среднесеточной молекулярной массы (M_c).

В работе использовали полимер с концентрацией аллильных групп 2,1; 3,5; 5,1%, при этом, расчетное соотношение аллильных групп к ТОН-2 при его концентрации 0,45%, составляло 1: 1; 2: 1; 2,5:1 соответственно.

Исследование кинетики процесса отверждения связующих с различным содержанием аллильных групп осуществляли в интервале температур от 25 до 60 °С. Результаты представлены на рисунках 1-6.

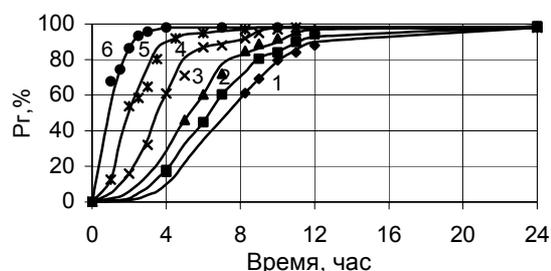


Рис. 1. Результаты исследования кинетики процесса отверждения связующего 1 соответственно с содержанием аллильных групп 2,1%: 1 – 25 °С; 2 – 30 °С; 3 – 35 °С; 4 – 40 °С; 5 – 50 °С; 6 – 60 °С

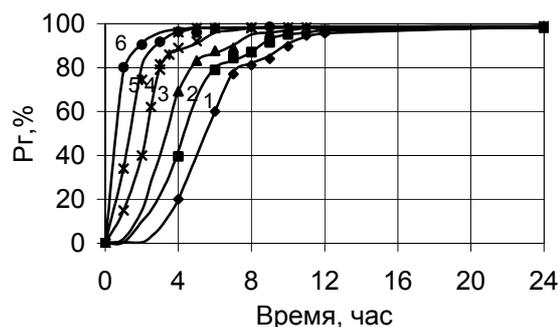


Рис. 2. Результаты исследования кинетики процесса отверждения связующего 1 соответственно с содержанием аллильных групп 3,5%: 1 – 25 °С; 2 – 30 °С; 3 – 35 °С; 4 – 40 °С; 5 – 50 °С; 6 – 60 °С

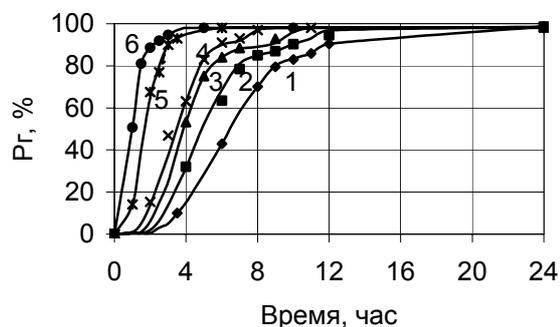


Рис. 3. Результаты исследования кинетики процесса отверждения связующего 1 соответственно с содержанием аллильных групп 5,1%: 1 – 25 °С; 2 – 30 °С; 3 – 35 °С; 4 – 40 °С; 5 – 50 °С; 6 – 60 °С

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛАЛЛИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА N-ОКСИДОМ

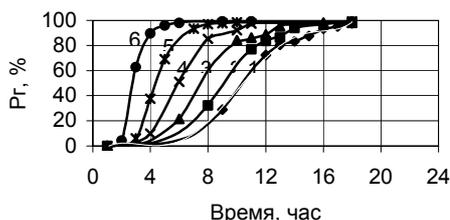


Рис.4. Результаты исследования кинетики процесса отверждения связующего 2 соответственно с содержанием аллильных групп 2,1%: 1 – 25 °С; 2 – 30 °С; 3 – 35 °С; 4 – 40 °С; 5 – 50 °С; 6 – 60 °С

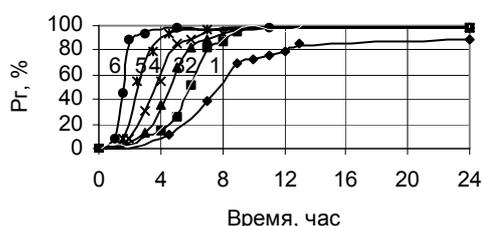


Рис.5. Результаты исследования кинетики процесса отверждения связующего 2 соответственно с содержанием аллильных групп 3,5%: 1 – 25 °С; 2 – 30 °С; 3 – 35 °С; 4 – 40 °С; 5 – 50 °С; 6 – 60 °С

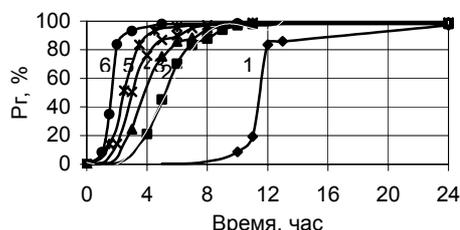


Рис.6. Результаты исследования кинетики процесса отверждения связующего 2 соответственно с содержанием аллильных групп 5,1%: 1 – 25 °С; 2 – 30 °С; 3 – 35 °С; 4 – 40 °С; 5 – 50 °С; 6 – 60 °С

Из рисунков видно, что при различной концентрации аллильных групп во всем диапазоне температур достигается приблизительно одно и тоже содержание гель-фракции, порядка 98-99%. Однако имеется различие между периодами индукции, как при изменении температуры, так и при изменении концентрации аллильных групп (табл. 1) заметно изменение и в характере поведения кинетических кривых при понижении температуры отверждения. При температурах ниже 40 °С на кинетических кривых появляется перегиб в области содержания гель-фракции порядка 85-90%. Также энергия активации процесса (см. табл. 2) имеет меньшее значение для связующих на основе МПВТ-А с содержанием аллильных групп 3,5%.

Сравнение ИК-спектров образцов исходных связующих и связующих претерпевших процесс отверждения свидетельствовало об определенном изменении их структуры в ходе отверждения. В процессе отверждения полностью исчезает полоса поглощения в области 2240 см⁻¹, относящаяся к колебаниям группы –CN в N-оксидах. При этом появляется полоса поглощения в области 1650-1685 см⁻¹,

характерная для колебания группы $\overset{|}{-C=N}$. На ИК-спектрах отвержденных образцов исчезает полоса поглощения двойной связи аллильных групп полимера [4].

Исходя из вышеизложенного ясно, что процесс отверждения МПВТ-А связан с реакцией N-оксидных групп отвердителя с аллильными группами полимера.

Таблица 1. Зависимость периода индукции от концентрации аллильных групп и температуры процесса отверждения

Связующее	Период индукции $T_{инд.}$, час					
	Температура отверждения, °С					
	25	30	35	40	50	60
Связующее 1, с содержанием All, %	2,1	2	1,5	1	0,5	0,3
	3,5	1,2	1	0,5	0,3	0,3
	5,1	1,7	1,5	1	0,5	0,3
Связующее 2, с содержанием All, %	2,1	4,0	3,5	3	2,5	1,5
	3,5	2	1,5	1,3	0,9	0,4
	5,1	–	2,2	1,4	0,6	0,3

Таблица 2. Параметры активации реакций отверждения в диапазоне температур 25-40 °С

Связующее	Энергия активации E _{акт.} , кДж/моль	Энтропия активации ΔS, энтр. ед.	Коэффициент корреляции r
Связующее 1	При содержании гель-фракции <90 %		
Содержание All, %			
2,1	36,7	-34,9	0,96
3,5	23,6	-44	0,97
5,1	35,3	-31,9	0,95,
Связующее 1	При содержании гель-фракции >90 %		
2,1	38,16	-35,2	0,94
3,5	35,7	-30,4	0,98
5,1	37,68	-29,1	0,97
Связующее 2	При содержании гель-фракции <90 %		
Содержание All, %			
2,1	28,0	-42,6	0,98
3,5	21,7	-30,3	0,99
5,1	29,6	-35,7	0,96
Связующее 2	При содержании гель-фракции >90 %		
2,1	30,5	-32,9	0,96
3,5	33,4	-31,6	0,96
5,1	33,5	-28,3	0,98

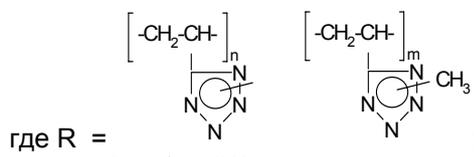
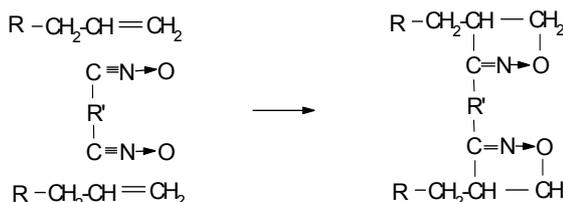
Наличие перегиба на кинетических кривых и, соответственно различных энергий активации в низкотемпературной области свидетельствует о разной реакционной способности двойных связей. Поскольку передача электронных эффектов в тетразольных соединениях в существенной мере зависит от местоположения заместителей [5], различие в реакционной способности двойных связей обуславливается местоположением аллильных групп (N₁ или N₂).

Литературные данные свидетельствуют о том, что преобладающим изомером в МПВТ-А будет N₂-изомер [6]. Вследствие этого структурирование МПВТ-А вначале происходит по аллильным группам в положении N₂ тетразольного кольца и этот процесс характеризуется меньшей энергией активации в сравнении с последующим. По мере исчерпания аллильных групп в положении N₂ дальнейшее структурирование осуществляется по аллильным группам в положении N₁ тетразольного кольца. При повышении температуры процесса отверждения различие в реакционной способности сглаживается и при температурах 50 и 60 °С перегиб на кинетических кривых не обнаруживается.

Небольшая энергия активации и высокие отрицательные значения энтропии активации (таблица 2) процесса отверждения свидетельствует о том, что реакция [3+2] – циклоприсоединения окиси нитрила протекает полностью согласованным процессом через высокоупорядочное циклическое переходное состояние [7].

Исходя из изложенного с учетом литературных данных [7], механизм отверждения

полимера МПВТ-А отвердителем ТОН-2 можно представить следующей схемой:



R' = C₂H₅ ; n ≈ 2,1 – 5,1% масс;
m ≈ 99,1 – 94,9% масс.

На ход отверждения существенно влияет энтропийный фактор (см. таблица 2). Целесообразно это обсудить на примере полимера с концентрацией аллильных групп 3,5% (стехиометрическое соотношение). Как следует из таблицы 2 реакция N-оксидных групп с аллильными фрагментами в положении N₂ свидетельствует о том, что в переходном состоянии существуют более жесткие ограничения для расположения атомов чем в случае реакции с аллильными группами в положении N₁ [8]. Это справедливо для нитроэфирного связующего. Для нитротриазольного связующего эти различия нивелируются, что видимо связано с процессами селективного комплексобразования [9,10].

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛАЛЛИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА N-ОКСИДОМ

Помимо содержания гель-фракции и энергии активации рассчитывалась и среднесеточная молекулярная масса (рисунок 7, 8).

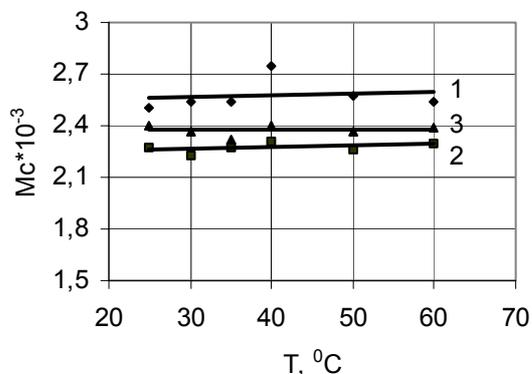


Рис.7. Зависимость среднесеточной молекулярной массы (M_c) образца связующего 1 от температуры: содержание алильных групп: 1 – 2,1%; 2 – 3,5%; 3 – 5,1%

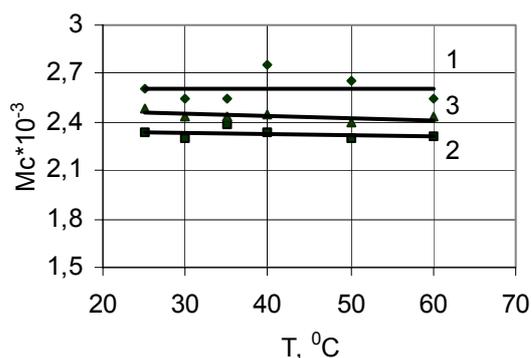


Рис.8. Зависимость среднесеточной молекулярной массы (M_c) образца связующего 2 от температуры: содержание алильных групп: 1 – 2,1%; 2 – 3,5%; 3 – 5,1%

Из рисунков видно, что увеличение температуры приводит к незначительному увеличению среднесеточной молекулярной массы. Наименьшее значение среднесеточной молекулярной массы соответствует образцам с концентрацией алильных групп 3,5%, а наибольшее значение среднесеточной молекулярной массы соответствует образцам с концентрацией алильных групп 2,1%, что обусловлено стехиометрическим соотношением алильных групп и ТОН-2. Небольшое различие в M_c для связующих, видимо, указывает на то, что часть отверждающего агента в нитротриазольном связующем расходуется, на процессы не связанные с образованием трехмерной сетки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли-N-метилаллилвинилтетразол получили по ранее описанной методике (2). Полимер перед использованием измельчали и протирали через сито с диаметром отверстий 100 мкм, сушили в термошкафу при 60⁰С 2 часа. Высушенный полимер помещали в эксикатор с прокаленным хлористым кальцием. Отверждающий агент ТОН-2 использовали производства СКТБ “Технолог” г. Санкт-Петербурга /11/. В качестве диспергатора использовали триацетин в соотношении ТОН-2: триацетин 1: 1. Связующее приготавливали непосредственным смешением полимера с пластификатором при комнатной температуре с последующим вакуумированием до постоянной массы, для удаления летучих продуктов. Процесс отверждения проводили в закрытых алюминиевых боксах в термошкафу. Через определенные промежутки времени определяли время начала отверждения и параметры вулканизационной сетки. Расчеты содержания гель-фракции и среднесеточной молекулярной массы проводились в соответствии с методикой опубликованной в /12/. ИК-спектры образцов МПВТ-А регистрировались в таблетках с KBr на приборе «JR-8300».

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что использование низкотемпературного отверждающего агента ТОН-2 для отверждения поли-N-метилаллил-5-винилтетразола с различным содержанием алильных групп обеспечивает получение сшитого полимера с содержанием гель-фракции 98-99% в диапазоне температур от 25 до 60⁰С.

2. На основании экспериментальных данных предложен механизм отверждения полимера МПВТ-А отверждающим агентом ТОН-2.

3. Установлено влияние концентрации алильных групп на среднесеточную молекулярную массу отвержденного полимера и период индукции процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цуцурян В.И., Петрухин Н.В., Гусев С.А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М.: МО РФ, 1999. – С. 332.
2. Островский В. А., Колдобский Г. И. // Росс. хим. журнал, 1997. – Т.63. – № 2-4. – С. 84-98.
3. Белоусов А.М., Пазников Е.А. Петрова Г.Я. и др. // Современные проблемы технической химии: Матер. докл. (Часть 1) / Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2002. – с. 246-247.

4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: «МИР», 1976.– 541с.
5. Щипанов В.П. // ХГС, 1983.– №8.– 1130 с.
6. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Ратовский Г.В. и др. // ВМС, 1986.– №4.–С. 765-770.
7. Общая органическая химия. Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д.– М.: Химия, 1992.– т.3.– 780 с.
8. Моррисон Р., Бойд Р., Органическая химия. Под ред. проф. Коробицыной И.К. М.: «МИР», 1974.– 1133 с.
9. Анненков В.В., Мазер Н.Л., Круглова В.А., // ВМС, Серия А, 2001. – т.43. – № 8. – с. 1308-1314.
10. Лебедева О.В., Каницкая Л.В., Пирогова Г.А. и др. // ЖПХ, 2001.–т.74.– Вып. 9.– С. 1557-1558.
11. Ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол. ТУ 2471-307-05121441-98, СКТБ «Технолог» г. Санкт-Петербург.
12. Белоусов А.М., Лочканова Н.А., Петрова Г.Я., Калмыков П.И. / Труды 2-ой Междун. науч.-техн. конфер. Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред. Барнаул, 2001. – С. 23-30.