

## РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678.017

### МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛАЛЛИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА НА ПРИМЕРЕ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.А. Пазников, В.Б. Маркин, П.В. Петреков

*В работе рассмотрен способ повышения физико-механических характеристик газогенерирующих элементов посредством полимерной модификации тетразолсодержащего связующего полиэфируретановым каучуком.*

*Ключевые слова: физико-механические характеристики (ФМХ), модификация, полимерное связующее, полимерные композиционные материалы, отверждение.*

#### ВВЕДЕНИЕ

В процессе отработки наполненных полимерных композиционных материалов важную роль играет задача обеспечения требуемого уровня физико-механических характеристик (ФМХ). Известно [1], что уровень ФМХ высоконаполненных полимерных композиций, определяется двумя процессами: отверждением полимерного связующего и адгезионным взаимодействием связующего с наполнителем.

В процессе отверждения происходят сложные химические изменения в молекулах полимера, в результате чего полимер из линейной или разветвленной структуры переходит в состояние трехмерной пространственной сетки (вулканизат) [2]. При отверждении, прежде всего, изменяются физические и механические свойства. В результате химических реакций при отверждении происходит не только соединение, но и изменение структуры цепей. К настоящему времени установлено, что прочность и эластичность вулканизатов возрастают с увеличением доли активной части сетки, т.е. с увеличением молекулярной массы и сужением молекулярно-массового распределения сшиваемого полимера, уменьшением его разветвленности, снижением содержания золь-фракции.

Для получения полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами широко используют их модификацию. Модификацией можно направленно регулировать структуру полимерных связующих и устранять присущие им недостатки, улучшать прочностные свойства материалов, получаемых отверждением [3].

Модификацией полимеров направленно

изменяют те или иные их свойства во время синтеза или в результате дополнительной обработки готовых полимеров. При этом стремятся сохранить полезные качества, одновременно добавляя новые или устраняя нежелательные. Таким путем удается значительно расширить область применения существующих полимерных композиционных материалов (ПКМ), что во многих случаях проще и дешевле, чем синтез новых мономеров и полимеров [4].

В качестве объекта исследования выбран низкотемпературный газогенерирующий элемент (ГГЭ) на основе полимерного тетразолсодержащего связующего поли-N-метилаллил-5-винилтетразол (МПВТ-А) в сочетании с низкотемпературным отверждающим агентом ТОН-2 [5].

ГГЭ является незаменимым источником инертных газов избыточного давления. Последние в свою очередь обеспечивают функциональность аварийных средств спасения, к которым относятся: аварийные системы управления запорной арматурой газо- и нефтепроводов, наполнение и развертывание гибких наддувных оболочек, автомобильные подушки безопасности, ограждающие устройства быстрого развертывания, механические устройства различного назначения (ножницы для резки арматуры, домкраты, расширители) и многие другие средства аварийного спасения.

Низкотемпературные газогенерирующие элементы сохраняют в себе преимущества специзделий, созданных оборонной промышленностью, и в то же время содержат в себе принципиально новые качества, которые открывают широкие возможности для их использования в пожарной технике [6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачей исследования было улучшить физико-механические и технологические характеристики ГГЭ на основе тетразолсодержащего полимера посредством модификации последнего полиэфируретановым каучуком СУРЭЛ-9М.

Для исследования предложенного решения в базовый состав [5] вводили полиэфируретановый каучук СУРЭЛ-9М в количестве 1–5 % от массы полимера. Опытные образцы ГГЭ изготавливали в форме стандартных двухсторонних лопаток и определяли их

физико-механические характеристики. Выбранная методика определения ФХТ основана на растяжении стандартного образца на разрывной машине «Instron 3300» по методике определенной ГОСТ [7].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Испытанию подвергали не менее трех образцов одного состава. После проведения расчетов для каждой характеристики вычисляли среднее значение. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние состава полимерной основы связующего на ФМХ при растяжении

| Состав и ФМХ  | Содержание компонентов, % и значения ФМХ |       |       |       |       |       |
|---|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Полимер   | 16,8                                     | 16,8  | 16,8  | 16,8  | 16,8  | 16,8  |
| Полиэфируретановый каучук СУРЭЛ -9М   | –  | 1,0   | 2,0   | 3,0   | 4,0   | 5,0   |
| ДМФА  | 16,9                                     | 16,9  | 16,9  | 16,9  | 16,9  | 16,9  |
| NaN <sub>3</sub>  | 28,0                                     | 28,0  | 28,0  | 28,0  | 28,0  | 28,0  |
| KNO <sub>3</sub>  | 18,22                                    | 18,22 | 18,22 | 18,22 | 18,22 | 18,22 |
| KCl   | 20,0                                     | 20,0  | 20,0  | 20,0  | 20,0  | 20,0  |
| Отвердитель   | 0,08                                     | 0,08  | 0,08  | 0,08  | 0,08  | 0,08  |
| σ, МПа  | 1,6                                      | 1,4   | 1,2   | 0,9   | 0,7   | 0,5   |
| ε, %  | 5,8                                      | 6,3   | 6,6   | 7,0   | 8,5   | 9,1   |
| E, МПа  | 0,28                                     | 0,22  | 0,18  | 0,13  | 0,08  | 0,05  |
| – концентрация полиэфируретанового каучука представлена в процентах от массы полимера |  |       |       |       |       |       |

Из результатов экспериментов следует, что при введении каучука, в качестве модификатора наблюдается улучшение уровня ФМХ, образцы ГГЭ имеют большую деформацию по сравнению с образцами на основе исходных составов. Увеличение содержания каучука выше 5 % приводит к расслоению полимерной основы, что отрицательно сказывается на ФМХ готового продукта.

Можно предположить, что в случае модификации полимера МПВТ-А каучуком СУРЭЛ-9М происходит образование двух взаимопроникающих пространственных сеток. Первая трехмерная сетка образуется при взаимодействии функциональных групп полимера с группами отвердителя, а вторая трехмерная сетка образуется при взаимодействии функциональных групп каучука с функциональными группами отвердителя. Поскольку в качестве функциональных групп в полимере и каучуке выступают двойные связи, то механизм взаимодействия их с отвердителем идентичен для полимера и каучука, и протекает по схеме 1,3-циклоприсоединения, что неоднократно под-

тверждено ранними исследованиями [8].

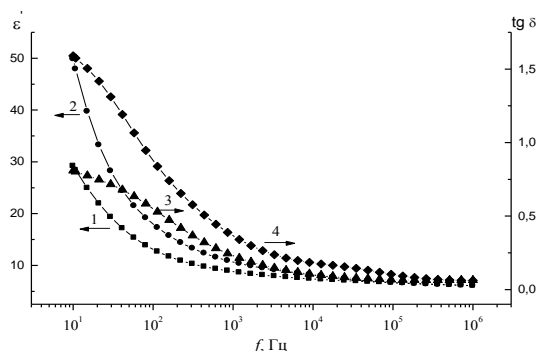
Сравнительный анализ энергий активации реакций отверждения исходного полимера и каучука показал, что энергии отличаются практически в полтора раза. Если для тетразолсодержащего полимера энергия активации реакции отверждения составляет 28,5 кДж/моль, то для каучука она составляет 52,7 кДж/моль. Энергия активации же модифицированного полимера составляет 38,5 кДж/моль. Однако энергия активации, на начальной стадии отверждения модифицированного полимера составляет 29,9 кДж/моль, а в завершающей стадии 53,7 кДж/моль. Последнее свидетельствует о том, что уровень энергий активаций на этих стадиях находится в пределах ошибки по сравнению с исходным полимером и каучуком. Незначительное увеличение энергии активации обусловлено, видимо, взаимным влиянием полимера и каучука на скорость их отверждения.

Таким образом, можно предположить, что в случае модифицированного полимера, при его отверждении, происходит формиро-

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛАЛЛИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА НА ПРИМЕРЕ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

вание взаимопроникающей пространственно структурированной системы [9].

Еще одним важным аргументом в пользу этого предположения, являются результаты исследования модифицированного полимера методом диэлектрической спектроскопии, основанном на измерении температурно-частотных зависимостей диэлектрических потерь под действием слабых постоянных электрических полей. Исследования проводились на установке «Concept 41» компании Novocontrol Technologies GmbH&Co при комнатной температуре. В качестве измеряемых параметров были диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (рисунок 1).



1, 3 – исходный полимер;  
2, 4 – полимер + 3 % каучука

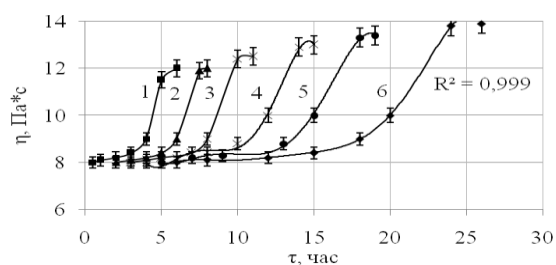
Рисунок 1 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (кривая 1 и 2) и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  (кривая 3 и 4)

Эффект введения каучука проявляется в увеличении  $\epsilon'$  во всем частотном интервале, его влияние усиливается в области низких частот, что связано с потерями проводимости и проявлением дипольной и межфазной поляризации. Увеличение  $\text{tg}\delta$  при введении каучука обусловлено перестройкой структуры полимера, и образованием собственных структур полимера и каучука. В области до  $10^2$  Гц частотная зависимость проводимости описывается выражением  $\sigma(\omega) \sim \omega^s$ , где  $s$  в исследованных образцах принимает значения 0,76 для исходного полимера и 0,68 для модифицированного. Последнее свидетельствует о существовании прыжкового механизма переноса заряда. Увеличение проводимости может быть связано со случайным распределением молекул каучука, приводящего к уменьшению среднего размера молекулярных цепей и реорганизации структуры полимера, что приводит к увеличению под-

вижности носителей заряда в присутствии внешнего электрического поля. Последнее свидетельствует о влиянии каучука на молекулярном уровне на процесс структурообразования и, как следствие, об образовании взаимопроникающей сетки.

Дальнейшим этапом работы нами проведено сравнение времени живучести технологической массы на основе исходного и модифицированного полимеров. В качестве определяющего параметра выбрана вязкость и ее изменение в процессе термостатирования опытных образцов. Температура термостатирования составляла 50 °С. Измерение вязкости проводили на консистомере Гепплера.

По результатам измерений построены зависимости значения вязкости от продолжительности термостатирования (рисунок 2).



1 – Содержание каучука в составе 0 %;  
2 – Содержание каучука в составе 1 %;  
3 – Содержание каучука в составе 2 %;  
4 – Содержание каучука в составе 3 %;  
5 – Содержание каучука в составе 4 %;  
6 – Содержание каучука в составе 5 %

Рисунок 2 – Влияние продолжительности термостатирования на изменение вязкости технологической массы ГГЭ

По полученным кинетическим кривым процесса термостатирования технологической массы газогенерирующих элементов хорошо видно, что при увеличении содержания каучука с 1 до 5 % наблюдается заметное увеличение конечной вязкости с 11,5 Па·с для технологической массы на основе исходного полимера, до 13,8 Па·с для технологической массы с содержанием 5 % каучука. Также отмечается существенное увеличение времени живучести технологической массы. Для удобства анализа изменения времени живучести на рисунке 3 представлена зависимость времени живучести от содержания каучука в ГГЭ.

Из представленной зависимости (рисунок 3) наглядно видно, что с увеличением концентрации каучука в составе ГГЭ происходит увеличение времени живучести технологической массы с 1,0 до 9 ч.

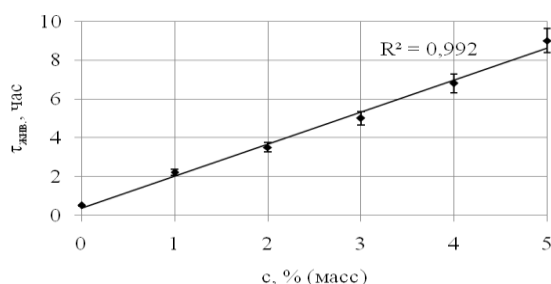


Рисунок 3 – Зависимость времени живучести технологической массы от содержания каучука

По полученным данным можно считать, что наилучшим результатом по времени живучести являются составы ГГЭ с содержанием 5 % каучука. Однако комплексный анализ исследуемых параметров газогенерирующих элементов свидетельствует о неудовлетворительных параметрах ФМХ составов с таким содержанием каучука. Следовательно, концентрация каучука 5 % не может быть предложена для практического применения. Рекомендуемая концентрация каучука составляет 3 %.

### ВЫВОДЫ

Модификация полимера МПВТ-А полиэфируретановым каучуком СУРЭЛ-9М и использование низкотемпературного отвердителя ТОН-2, на примере газогенерирующих элементов, позволила повысить комплекс физико-механических характеристик в среднем на 15 %, увеличить время живучести технологической массы 1,5–2 часов до 9 часов, снизить температуру отверждения до 40 °С и уменьшить время отверждения составов.

Положительный результат по улучшению ФМХ ГГЭ, обусловлен образованием образований взаимопроникающей пространственной структуры в системе МПВТ-А–СУРЭЛ–ТОН-2, что подтверждено сопоставлением результатов кинетических параметров активации процесса отверждения и методом диэлектрической спектроскопии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин, А. А. Принципы создания композиционных материалов / А. А. Берлин. – М.: Химия, 1990. – 240 с.

2. Аллигер, Г. Вулканизация эластомеров / Г. Аллигер, И. Сьетуна. – М.: Химия, 1967. – 428 с.
3. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В. Н. Кулезнева, В. К. Гусева. – М.: Химия, 1995. – 528 с.
4. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М.: Химия, 1979. – 656 с.
5. Пат. 2379274 РФ: МПК С06D5/06, С06В35/00. Твердый пиротехнический газогенерирующий элемент / А. М. Белоусов, Е. А. Пазников, Г. Я. Петрова, П. В. Петреков; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2008127950/02; заявл. 08.07.2008; опубл. 20.01.2010, Бюл. № 2.
6. Осипков, В. Н. Создание новых источников холодного газа, совершенствование процессов, аппаратов и технологии их производства: дис. ... канд. техн. наук / Осипков В. Н. – Бийск: БТИ, 2004. – 156 с.
7. ГОСТ 11262–80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
8. Пазников, Е. А. Исследование низкотемпературного процесса отверждения поли-N-метилаллил-5-винилтетразола / Е. А. Пазников, А. М. Белоусов, Г. Я. Петрова, П. И. Калмыков // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, вып. 7. – С. 1197–1199.
9. Полимерные смеси / Д. Пол, С. Ньюман; пер. с англ. Ю. К. Годовского, В. С. Папкина. – В 2 т. – М.: Мир, 1981. – 547 с.

**Пазников Евгений Александрович**, к.т.н., доцент кафедры «Теплогазоснабжения и вентиляции, процессов и аппаратов химической технологии», Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

**Маркин Виктор Борисович**, д.т.н., профессор ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

**Петреков Павел Васильевич**, к.т.н., доцент кафедры «Теплогазоснабжения и вентиляции, процессов и аппаратов химической технологии», Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».