

13. Тутов Е.А. Тонкие пленки аморфного триоксида вольфрама и гетероструктуры $\alpha\text{-WO}_3/\text{Si}$ для химических сенсоров / Е.А.Тутов, А.Ю.Андрюков, Э.П.Домашевская // Перспективные материалы.-2001.- № 2. - С. 23-27.

14.Тутов Е.А. Функциональные свойства гетероструктур кремний / несобственный оксид / Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, Е.Н. Бормонтов // Письма

Тутов, С.В. Рябцев, Е.Н. Бормонтов // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, вып. 12. – С. 7-13.

15. Tutov E.A. Functional applications of large-area heterostructures of monocrystalline silicon – disordered semiconductors / E.A. Tutov, A.A. Baev, S.V. Ryabtsev, A.V. Tadeev // Thin Solid Films. – 1997. – V. 296. – P. 184-187.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

А.М. Белоусов, Е.А. Пазников, Н.А. Орлова, Т.Р. Сеубаев

Исследовано влияние соотношения взаимодействующих функциональных групп тетразолсодержащего полимера и отверждающего агента на период индукции, степень отверждения и параметры пространственно шитых образцов полимера с различным содержанием функциональных групп.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается значительный рост промышленного производства наполненных полимерных материалов, область применения которых весьма разнообразна от народного хозяйства до военно-космического комплекса. Большинство полимерных материалов производят посредством необратимых превращений вязкотекучих связующих с соответствующими наполнителями в упругоэластические неплавкие и нерастворимые сетчатые полимерные материалы. В результате такого структурирования обеспечивается заданный комплекс свойств готовых изделий.

Процесс перевода линейных полимеров в сетчатые при помощи специальных реакций, в результате которых формируются физико-механические свойства наполненных полимерных материалов, называется отверждением [1]. Процесс отверждения является наиболее важной стадией изготовления полимерных материалов.

Знание механизма пространственного структурирования полимера и факторов, влияющих на его проведение, позволит регулировать число и длину мостиков – «густоту» образующейся трехмерной сетки, и как следствие требуемый уровень эксплуатационных и физико-механических характеристик [2].

Ранее в работах [3,4,5] уже рассматривались результаты наших исследований, в частности были предложены механизмы взаимодействия полимера и отвердителя.

Однако, приведенные схемы отражают только некоторые стороны сложного гетерогенного процесса отверждения, на который сильно влияют условия его проведения, и соотношение взаимодействующих компонентов. Несмотря на широкие исследования в этой области, многие вопросы до сих пор остаются неясными и спорными.

В данной работе представлены результаты отражающие влияние соотношения функциональных групп полимера и отвердителя на период индукции, время отверждения и параметры получаемой трехмерной сетки образцов полимера с различным содержанием функциональных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования нами был выбран полимер тетразолового ряда поли-N-метилаллил-5-винилтетразол (МПВТ-А) [6,7], полученным по ранее описанной методике [7]. 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. В качестве пластификаторов использовали, в одном случае смесевой нитрофир (связующее 1). Во втором случае нитротриазольный пластификатор (связующее 2). С учетом термодинамической совместимости, соотношение полимер : пластификатор составляло 15 : 85 (по массе). Связующее приготавливали непосредственным

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

смешением полимера с пластификатором при комнатной температуре с последующим вакуумированием до постоянной массы, для удаления летучих продуктов.

В качестве отвердителя рассматривался ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол (ТОН-2) производства СКТБ "Технолог" г.Санкт-Петербурга [8]. В роли диспергатора выступал триацетин в соотношении ТОН-2: триацетин 1: 1.

В качестве основных методов анализа использовали золь-гель анализ и метод инфракрасной спектроскопии (ИКС). Исследуемые образцы термостатировали при температуре 40 °С. Через каждые 20 минут проводили спектральный анализ образцов МПВТ-А в таблетках с KBr на приборе «JR-8300». Аналогичные образцы термостатировались в тех же температурно-временных условиях для золь-гель анализа. Процесс отверждения проводили в закрытых алюминиевых бюксах. Критерии эффективности отверждающего агента – гель-фракция (P_г, %) и среднесеточная молекулярная масса (M_с) определяли в соответствии с методикой опубликованной в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь необходимо отметить, что выбор системы полимер – отвердитель обусловлен возможностью использования подобной системы для производства газогенерирующих составов, которые используются в компактных автономных средствах спасения. Функциональность этих систем основана на работе сжатых газов, приводящих в действия различные механические устройства (ножницы для резки арматуры, домкраты для поднятия плит, надувные трапы, подушки безопасности и др.).

Температурный режим обусловлен следующими факторами:

– более высокие температуры могут привести к разложению ТОН-2;

– повышение температуры приведет к увеличению доли побочных реакций и нецелевому расходованию отвердителя.

Помимо всего прочего выбор температуры обусловлен еще одним фактором. В работах [3,4,5] было показано, что температурный режим оказывает существенное влияние не только на интенсивность процесса отверждения, но и на конечные значения гель-фракции. Так отверждение в «мягких» условиях (20-40 °С) приводит к большим значениям гель-фракции (95-98%), чем при более высоких температурах (95-97%). Данный факт

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2006

объясняется формированием в «мягких» условиях более регулярной структуры, отличающейся большей концентрацией поперечных связей.

Ранее в работах [3,4,5] было показано, что взаимодействие ТОН-2 с полимером МПВТ-А происходит по схеме [3+2]-циклоприсоединения. Представленные параметры активации в этих работах свидетельствуют о полностью согласованном протекании реакции через высокоупорядоченное циклическое переходное состояние [10].

В этих же работах было показано, что в МПВТ-А в качестве основных функциональных групп, способных вступать в реакцию с нитрилоксидными группами (CNO) отвердителя, выступают аллильные группы, в положении N₁ и N₂ тетразольного кольца.

На практике «глубина» взаимодействия полимера и отвердителя может варьироваться вследствие различного соотношения функциональных групп отвердителя и полимера (CNO/C=C) соответственно.

На первом этапе исследований необходимо было выявить влияние соотношения CNO/C=C на период индукции, время отверждения и параметры вулканизационной сетки образцов на основе МПВТ-А с содержанием аллильных групп (2,1; 3,5; 5,1%). Для экспериментов были выбраны следующие соотношения CNO/C=C 0,3; 1; 1,2; 2. Образцы термостатировались при 40 °С до постоянного значения гель фракции. Результаты определения динамики параметров сетки (P_г, M_с), времени отверждения и периода индукции представлены на рис. 1-8.

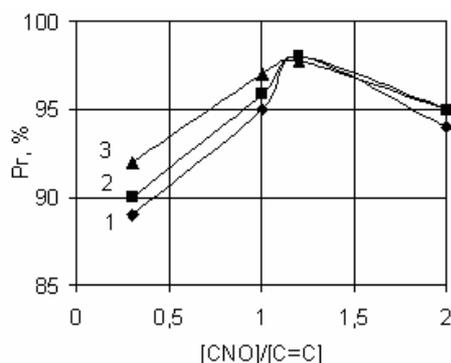


Рисунок 1 – Зависимость гель-фракции отвержденных образцов связующего 1 от соотношения [CNO]/[C=C]: 1 – содержание аллильных групп 2,1%; 2 – содержание аллильных групп 3,5%; 3 – содержание аллильных групп 5,1%

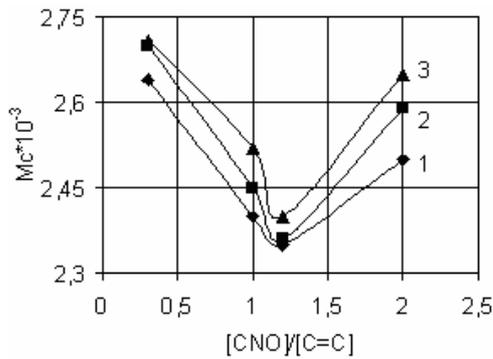


Рисунок 2 – Зависимость среднесеточной молекулярной массы отвержденных образцов связующего 1 от соотношения $[CNO]/[C=C]$: 1 – содержание аллильных групп 2,1%; 2 – содержание аллильных групп 3,5%; 3 – содержание аллильных групп 5,1%

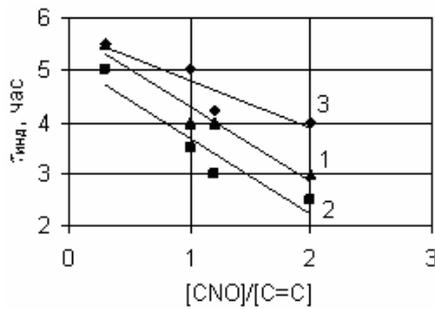


Рисунок 3 – Зависимость периода индукции образцов связующего 1 от соотношения $[CNO]/[C=C]$: 1 – содержание аллильных групп 2,1%; 2 – содержание аллильных групп 3,5%; 3 – содержание аллильных групп 5,1%

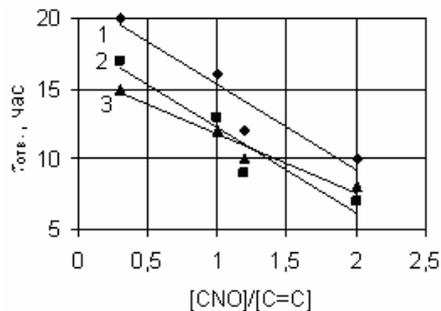


Рисунок 4 – Зависимость времени отверждения связующего 1 от соотношения $[CNO]/[C=C]$: 1 – содержание аллильных групп 2,1%; 2 – содержание аллильных групп 3,5%; 3 – содержание аллильных групп 5,1%

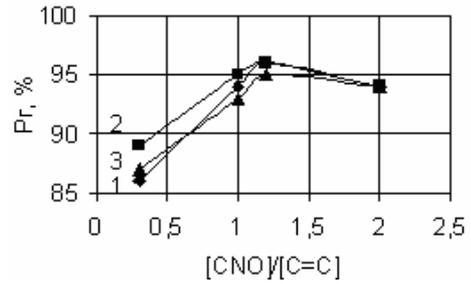


Рисунок 5 – Зависимость гелевой фракции отвержденных образцов связующего 2 от соотношения $[CNO]/[C=C]$: 1 – содержание аллильных групп 2,1%; 2 – содержание аллильных групп 3,5%; 3 – содержание аллильных групп 5,1%

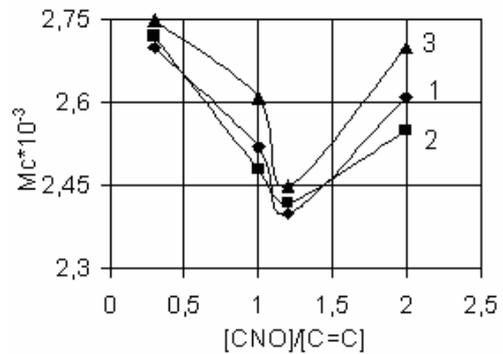


Рисунок 6 – Зависимость среднесеточной молекулярной массы отвержденных образцов связующего 2 от соотношения $[CNO]/[C=C]$: 1 – содержание аллильных групп 2,1%; 2 – содержание аллильных групп 3,5%; 3 – содержание аллильных групп 5,1%

Из рис. 1, 2, 5, 6 видно, что максимальное значение гелевой фракции и минимальное значение среднесеточной молекулярной массы соответствует отверженным образцам, в которых соотношение $[CNO]/[C=C]$ равно 1,2, что несколько выше стехиометрического.

Полученные результаты подтверждают литературные данные, которые свидетельствуют о возможном расходовании отверждающего агента ТОН-2 на процессы несвязанные с формированием пространственной сетки полимера. Из этих же рисунков видно, что дальнейшее увеличение соотношения $[CNO]/[C=C]$ приводит к уменьшению уровня гелевой фракции. Данное обстоятельство объясняется тем, что избыточное количество функциональных групп отвердителя приводит к чрезмерному расходу аллильных групп полимера на первой стадии отверждения, то есть при образовании так называемых

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

«подвесок» отвердителя к полимеру, а для образования трехмерной сетки аллильных групп уже недостаточно. Кроме того, возрастает вероятность образования внутренних циклов на одной макромолекуле.

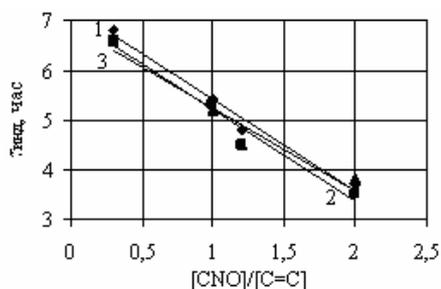


Рисунок 7 – Зависимость периода индукции образцов связующего 2 от соотношения [CNO]/[C=C]: 1 – содержание аллильных групп 2,1%; 2 – содержание аллильных групп 3,5%; 3 – содержание аллильных групп 5,1%

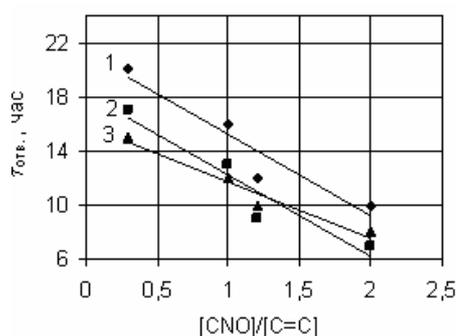


Рисунок 8 – Зависимость времени отверждения связующего 2 от соотношения [CNO]/[C=C]: 1 – содержание аллильных групп 2,1%; 2 – содержание аллильных групп 3,5%; 3 – содержание аллильных групп 5,1%

При рассмотрении рисунков 3, 4, 7, 8 видно, что увеличение нитрилоксидных групп в системе приводит к уменьшению индукционного периода и времени отверждения. Математическая обработка результатов методом наименьших квадратов показала, что зависимости на этих рисунках с достаточной степенью достоверности (0,9-0,95) можно представить в виде прямой линии. Анализируя рисунки 1-8 можно заметить некоторое расхождение параметров вулканизационной сетки и времени отверждения связующих, при одном и том же соотношении функциональных групп отвердителя и полимера. Подобное расхождение объясняется особенностями свойств полимера от партии к партии, а также не строгой эквивалентностью функциональ-

ных групп при определении соотношения [CNO]/[C=C].

Следующим этапом наших исследований необходимо было установить механизм структурирования тетразолсодержащих полимерных связующих на начальной стадии отверждения.

Литературные данные [1] свидетельствуют о том, что на начальной стадии отверждения имеет место «индукционный период», который соответствует присоединению молекул динитрилоксида к полимеру.

Ранее в работах [3,4,5] рассматривалась кинетика процесса отверждения связующих на основе МПВТ-А. Полученные кинетические кривые имели вид (рис. 9).

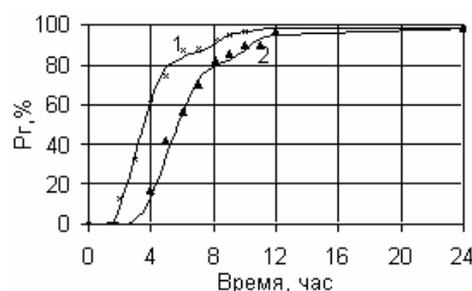


Рисунок 9 – Кинетика отверждения связующих: 1 – связующее 1; 2 – связующее 2

Особенностью полученных кинетических кривых является перегиб в области гелефракции порядка 70-85%. В работах [3,4,5] представлены вполне логические объяснения этих перегибов. Для более полного понимания этого вопроса мы расширили область изучения кинетики процесса отверждения используя наряду с методом золь-гель анализа метод инфракрасной спектроскопии (ИКС). Последний, является относительно простым и быстрым методом изучения динамики изменения общей концентрации нитрилоксидных групп в ходе процесса отверждения.

Сопоставление результатов обоих методов показывает, что в общей сложности процесс отверждения протекает ступенчато. Так, в начальный момент термостатирования образцов (2-3 часа), методом ИК-спектроскопии зафиксировано уменьшение полосы поглощения в интервале 1638-1648 см⁻¹, что соответствует двойным связям аллильных групп полимера [11]. Так же наблюдается уменьшение полосы поглощения в области 2240-2285 см⁻¹, относящейся к колебаниям группы –CN в нитрилоксидах. Однако, при золь-гель анализе не зафиксировано

образование геля. В связующем визуально не наблюдается изменение вязкости и текучести, не зафиксирована и среднесеточная молекулярная масса.

В работах [3,4,5] было показано, что структурирование МПВТ-А в начале происходит по аллильным группам в положении N₂ тетразольного кольца, а затем в положении N₁. Последнее объясняется местоположением аллильных групп в тетразольном кольце и как следствие разной реакционной способностью двойных связей. Учитывая это можно предположить, что в начальный момент термостатирования происходит образование «подвесок» отвердителя к макромолекулам полимера по аллильным группам в положении N₂.

Дальнейшее термостатирование и отбор образцов в следующие 5-8 часов показывает, что при снятии ИК-спектров наблюдается уменьшение полос поглощения, относящихся к связям C≡N отвердителя и C=C полимера. Результаты золь-гель анализа показывают, что происходит активное гелеобразование, порядка 20-70%. Визуально заметно, что связующее теряет свою текучесть, приобретает некоторую упругость и эластичность.

Отсюда можно предположить, что в системе преимущественно происходит взаимодействие двойных связей полимеров со свободными нитрилоксидными группами образованных подвесок отвердителя, то есть с CNO-группами, находящимися в полимерной фазе.

Так как по истечении 8 часов термостатирования степень конверсии отвердителя достаточно велика, то дальнейшее использование метода ИК-спектроскопии затруднено, в связи с резким уменьшением величины пропускания инфра-красного излучения за счет образования в связующем поперечных связей.

Однако дальнейшие результаты золь-гель анализа показывают, что в следующий интервал времени 8-9 часов интенсивность процесса гелеобразования несколько замедляется и наблюдается как бы «повторный» индукционный период, только теперь вероятно происходит присоединение нитрилоксидных групп к менее реакционноспособным аллильным группам полимера в положении N₁ – образование «вторичных подвесок».

Дальнейший анализ (10-16 часов) позволяет пронаблюдать медленный рост гелефракции, то есть в системе происходит взаимодействие свободных нитрилоксидных групп

отвердителя с остатками аллильных групп полимера.

В кинетическом плане вполне очевидно, что реакционная способность «вторичных подвесок» несколько ниже, чем активность функциональных групп свободного отвердителя. Связано это, во-первых, с экранированием нитрилоксидных групп отвердителя, входящих в состав политетразола, объемными полимерными цепями. Во-вторых, степень конверсии отвердителя и уровень гелефракции отверждаемых образцов достаточно высок, следовательно, большое значение будет играть вязкость исследуемых образцов.

Полученные нами результаты вполне коррелируют с уже имеющимися данными по кинетике отверждения полимера МПВТ-А ТОН-2 и позволяют значительно расширить понимание процесса структурирования тетразолсодержащего полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы было показано, что максимальный выход геля наблюдается при соотношении [CNO]/[C=C] выше стехиометрического на 10-20 %, что видимо объясняется протеканием побочных реакций и образованием внутренних циклов. Установлено, что увеличение соотношения [CNO]/[C=C] выше стехиометрического в 2 раза приводит к образованию большого числа «подвесок» отвердителя к макромолекулам без образования поперечных сшивок между макромолекулами полимера.

В ходе совместного использования методов золь-гель анализа и ИК-спектроскопии была предложена ступенчатая схема образования трехмерной сетки полимера, в соответствии с которой образование «подвесок» отвердителя и сшивка макромолекул происходит по аллильным группам в положении N₂ тетразольного кольца, а затем аналогичные преобразования происходят в положении N₁ тетразольного кольца полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вулканизация эластомеров / Под ред. Г.М. Аллигера. – Химия. – 1967. – 428 с.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 656с.
3. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Петрова Г.Я., Калмыков П.И. Исследование низкотемпературного процесса отверждения поли-N-метилаллил-5-винилтетразола// Журнал прикладной химии. 2003.– Т.76., №7.– С.1197-1199.
4. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Петрова Г.Я., Калмыков П.И. Некоторые закономерности

отверждения поли-N-метилаллил-5-винилтетразола N-оксидом// Ползуновский вестник. 2004.– №1.– С.278-282.

5. Белоусов А.М. Орлова Н.А. влияние различных факторов на процесс отверждения энергоемких материалов на стадии их отверждения //Альтернативная энергетика и экология, 2005.– №6(26).– С.44-52.

6. Цуцуран В.И., Петрухин Н.В., Гусев С.А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М.: МО РФ, 1999.– 332 с.

7. Островский В.А., Колдобский Г.И. //Росс. хим. журнал, 1997. – Т.63., №2-4.– С. 84-98.

8. Ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол. ТУ 2471-307-05121441-98, СКТБ «Техно-лог» г. Санкт-Петербург.

9. 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.

10.Общая органическая химия. Под ред. Д. Бартон, У.Д. Оллиса– М.: Химия, 1992. – Т.3.– 780 с.

11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: МИР, 1976. – 541с.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ СИНТЕЗА 1, 3 – ДИГИДРО – 7 – НИТРО – 5 – ФЕНИЛ – 2Н – 1,4 – БЕНЗОДИАЗЕПИН – 2 – ОНА

В.Н. Анিকেев, Ю.Н. Жуков, А.А. Лобанова

Разработаны высокоэффективные способы синтеза 1,3 – дигидро – 7 – нитро – 5 – фенил – 2Н – 1,4 – бензодиазепин – 2 – она взаимодействием гексаметилентетрамина на 2 – (2 – хлорацетамидо) – 5 – нитробензофеноном. А также конденсацией этилендиамина с 2 – хлор – 5 – нитробензофеноном с последующим окислением полученного продукта до 1,3 – дигидро – 7 – нитро – 5 – фенил – 2Н – 1,4 – бензодиазепин – 2 – она.

ВВЕДЕНИЕ

1,3 – дигидро – 7 – нитро – 5 – фенил – 2Н – 1,4 – бензодиазепин – 2 – он (нитразепам) относится к лекарственным препаратам. Он входит в список жизненно важных лекарственных средств, поэтому усовершенствование способов получения субстанции нитразепама и повышение экономической целесообразности его производства является важной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за протеканием реакций и качество полупродуктов контролировали методом ТСХ на пластинках "Merck" в системе бензол - метилэтилкетон, 2:1, проявление УФ-светом; и методом ВЭЖХ на хроматографе «Милихром», колонка с обращенной фазой «Сепарон C₁₈», подвижная фаза: метанол/вода=70/30, детектирование в УФ-свете при длине волны 220 нм, а также, потенциометрическим титрованием. **1,3-Дигидро-7-нитро-5-фенил-2Н-1,4-бензодиазепин-2-он (I).** В колбу, снабженную механической мешалкой, заливают 200 мл этилового спирта, засыпают 10г хлористого

аммония, 20г гексаметилентетрамина. При перемешивании массу нагревают до 70 – 72°С и загружают 20 г 2-(2-хлорацетамидо)-5-нитробензофенона. Поднимают температуру до 78 – 80°С и дают выдержку 3 ч. Затем массу охлаждают до 15 – 18 °С и дозируют 35 мл серной кислоты с концентрацией 95 – 96 %, поддерживая температуру не выше 25 °С. Через 0,5 ч сульфатную соль нитразепама отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и выгружают.

В колбу с механической мешалкой заливают 300 мл воды, загружают полученный осадок и при интенсивном перемешивании нейтрализуют раствором NaOH до pH 7 – 7,5. Полученный нитразепам фильтруют и сушат. Выход составляет 15,18 г (86%). Т.пл. 226-228,5 °С.

Контроль содержания примесей по ТСХ показывает отсутствие 4-имидазолидонов X, XI и других примесей.

2,3-Дигидро-7-нитро-5-фенил-1 Н-1,4-бензодиазепин (XIII). В колбу с мешалкой заливают 100 мл (1,307 моль) этилендиамина, массу нагревают до 70 °С и отключают нагрев.