

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПРОЦЕСС ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛАЛЛИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

Е.А. Пазников, А.М. Белоусов

Исследовано влияние природы пластификатора на процесс пространственного структурирования поли-N-метилаллил-5-винилтетразола. Произведен подбор пластификатора и его оптимальное содержание для исследуемого полимера. Представлен анализ влияния пластификаторов различной природы на кинетику и глубину пространственного структурирования.

Технология производства полимерных композиционных материалов, часто требует временного ослабления действия межмолекулярных сил, предоставляя макромолекулам полимера возможность перемещаться относительно друг друга, т.е. сообщать полимеру текучесть [1]. Для успешного формирования изделий из кристаллических (жесткоцепных) и каучукоподобных полимеров необходимо искусственно снизить энергию активации вязкого течения и температуру текучести, а для расширения температурной области переработки и эксплуатации увеличить интервал между температурой текучести ($T_{\text{тек}}$) и температурой стеклования ($T_{\text{ст}}$), т.е. область высокоэластической деформации, или хотя бы снизить $T_{\text{ст}}$.

Подобное изменение свойств полимера, достигается в результате их пластификации, под которой обычно понимается повышение высокоэластических и вязкотекучих свойств с одновременным уменьшением хрупкости. Осуществляется пластификация введением в полимер специальных веществ – пластификаторов, которые способны частично или неограниченно смешиваться с полимером.

Поэтому правильный и обоснованный выбор пластификатора для исследуемого полимера, влияние его природы на процессы дальнейшей переработки полимеров и композитов на их основе, является весьма важной научно-практической задачей.

Объектом наших исследований является тетразолсодержащий полимер поли-N-метилаллил-5-винилтетразол (МПВТ-А). Первые полимерные производные тетразолов были синтезированы еще в начале 60-х годов прошлого столетия [2]. Полученные соединения существенно отличались комплексом уникальных свойств, что послужило толчком к дальнейшему развитию химии поливинилтетразолов и практическому применению в различных областях деятельности человека.

Учитывая высокие энергетические характеристики тетразола, наряду с относительно низкой чувствительностью к удару, трению, относительно высокой термостабильностью, малой токсичностью и большим газообразованием, полимеры и сополимеры на основе винилтетразолов рассматриваются как перспективные компоненты конденсированных энергоемких систем. Большое количество работ подтверждает, что тетразолвые полимеры при возможном их использовании в подобных системах выгодно отличаются от других полимерных аналогов повышенной энергоемкостью, хорошей совместимостью с компонентами композиций и более безопасны в обращении.

Научно-исследовательские работы в этой области направлены в первую очередь на повышение энергетических показателей готовых изделий и в меньшей степени на изучение физико-химических и термодинамических свойств политетразолов, фазовых состояний и особенности их поведения в процессе переработки. Так, нами опубликован ряд работ, в которых исследуются политетразолы в сочетании с высокочувствительными к механическим и тепловым воздействиям пластификаторами на основе нитроэфиров и нитротриазолов [3-5]. Подобные свойства исследуемых систем весьма усложняют работу с ними, в плане безопасности проведения экспериментальных работ и значительно ограничивает использование современных методов анализа. Условиями проведения последних являются широкий температурный диапазон и значительные механические нагрузки на исследуемые образцы. Все вышесказанное не позволяет детально исследовать тетразоловый полимер в широком интервале температур, его структуру, фазовые переходы и другие процессы, связанные с качественными преобразова-

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПРОЦЕСС ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛАЛЛИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

ниями полимера как в связующем, так и в композитах на его основе.

В связи с этим нами было принято решение подобрать к исследуемому полимеру малочувствительный пластификатор, который бы имел хорошую с ним термодинамическую совместимость. Подобный шаг позволит повысить безопасность работы с тетразолсодержащими связующими и значительно расширить спектр методов для исследования поливинилтетразолов и наполненных композиций на их основе. В частности, разобраться в законах формирования физико-механических характеристик готовых изделий.

В данной работе рассматривается один из этапов описанных исследований, а именно подбор безопасного пластификатора и сравнительный анализ влияния природы пластификатора на процесс пространственного структурирования тетразолсодержащего полимера.

Поскольку тетразоловый полимер является полярным соединением [2], то выбор пластификатора осуществлялся из ряда полярных [6]. В качестве наиболее доступных были выбраны следующие: диметилфталат (ДМФ), диэтилфталат (ДЭФ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), глицерин, ди-(2-бутоксипропил)-адипинат (ДБЭА), диметилформамид (ДМФА).

Совместимость полимера с пластификаторами оценивали методом равновесного набухания [7]. В результате проведенных исследований было установлено, что в диоктилфталате, дибутилфталате, глицерине, диметилизофталате, ди-(2-бутоксипропил)-адипинате образцы отвержденного МПВТ-А не набухают вообще. Данное обстоятельство также подтверждается попыткой получения однофазного (гомогенного) раствора полимер-пластификатор (далее связующее). Пластификацию МПВТ-А проводили через его предварительное растворение в 70%-ном водном растворе ацетона, с последующей его отгонкой на роторной испарителе при температуре 50⁰С и остаточном давлении 100кПа. Результаты экспериментов показали, что в случае использования таких пластификаторов как ДОФ, ДБФ, глицерин и ДБЭА происходит моментальное выделение полимера в гелеобразном виде, что говорит о полной термодинамической несовместимости этих соединений с исследуемым полимером.

В случае использования ДМФ картина меняется, а именно отвержденные образцы полимера в среде ДМФ незначительно набухают. Кроме того, как при смешении с систе-

мой полимер-растворитель, так и при отгонке растворителя полученный раствор сохраняет свою гомогенность. Данный факт свидетельствует о некоторой совместимости ДМФ с МПВТ-А.

Анализ литературных данных [8] и результатов экспериментов позволяет предположить, что в исследуемой системе проявляется молекулярный механизм пластификации. Поскольку мы имеем дело с полярным полимером, то основной вклад в сопротивление деформирующему воздействию внешним механическим колебаниям вносит взаимодействие полярных фрагментов полимера между собой.

Введение полярного пластификатора приводит к сольватации полярных групп полимера, в результате чего образованный «промежуточный слой» пластификатора в значительной степени препятствует непосредственному соприкосновению макромолекул между собой, чем и обеспечивается увеличение пластичности и текучести полимера.

Исследование гомологического ряда нормальных сложных эфиров офталевой кислоты (ДМФ, ДЭФ, ДБФ, ДОФ) в качестве пластификаторов тетразолового полимера, с соответствующими температурами стеклования, показывает, что увеличение метиленовых групп в аллильном радикале офтальатов способствует возникновению сопряженных полярных карбоксильных групп молекулы эфира. Это в свою очередь, по видимому препятствует совершению широких колебательных и вращательных движений в пространстве. В связи с этим эфиры о-фталевой кислоты с большими алифатическими радикалами не способны оказывать пластифицирующего действия на тетразоловый полимер.

Далее необходимо было посмотреть, как будет вести себя система ДМФ–МПВТ-А в процессе отверждения. Для этого нами были приготовлены связующие в следующих соотношениях полимер: пластификатор 20:80; 30:70; 40:60; 45:55; 50:50. Полученные связующие также характеризовались однородностью и стабильностью.

В качестве отверждающего агента был выбран ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол (ТОН-2), перспективность использования которого для тетразоловых полимеров неоднократно рассматривалась в наших работах [3-5]. Концентрация ТОН-2 в связующих варьировалась с учетом стехиометрического соотношения функциональных групп полимера и отвердителя.

Процесс отверждения проводили при температуре 50⁰С в течении 24 часов. Визу-

альный осмотр отвержденных образцов показал, что в образцах с соотношением 20:80; 30:70; 40:60; 45:55 выделилось некоторое количество пластификатора в виде жидкой фазы. При снижении доли пластификатора в системе до 50% имел место тот же эффект «выпотевания» пластификатора из отвержденных образцов. В связи с этим можно заключить, что ДМФ, также как и другие эфиры о-фталевой кислоты не может выступать в виде пластификатора для тетразолсодержащего полимера.

При исследовании в качестве пластификатора растворителя ДМФА происходило следующее: отвержденные образцы МПВТ-А в среде ДМФА набухали с довольно высокой скоростью (кривая набухания выходит на устойчивое плато в течении 3 суток). Результаты исследования кинетики набухания МПВТ-А в диметилформамиде приведены на рисунке 1. Из анализа рисунка следует, что поливинилтетразол практически неограниченно совмещается с ДМФА. При смешении МПВТ-А с ДМФА образуется гомогенный и стабильный раствор полимера без использования промежуточного растворителя (водный раствор ацетона). Последнее объясняется тем, что помимо пластифицирующего действия на полимер ДМФА является хорошим полярным растворителем для МПВТ-А.

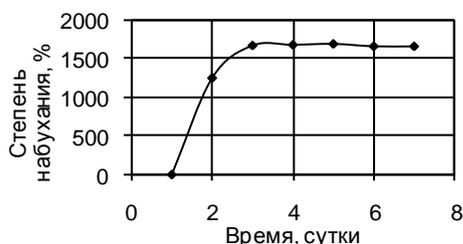


Рисунок 1. Кинетика набухания МПВТ-А в ДМФА

Далее необходимо было оценить происходит ли выделение ДМФА в процессе отверждения связующее (МПВТ-А – ДМФА) и продолжительного термостатирования отвержденных образцов при температуре 60 °С в течении 10-20 суток. Для этого нами приготовлено было связующее при соотношении полимер-пластификатор 1:1. В качестве отвердителя использовали ТОН-2. Отверждение проводили при указанных выше условиях. Визуальный осмотр отвержденных образцов показал, что из образцов не происходит выделение пластификатора. Известно, что в результате приложения к пластифицированной системе механических нагрузок может произойти нарушение пределов совмести-

сти, что проявляется в выделении части пластификатора в виде самостоятельной фазы. В связи с этим нами по стандартной методике («метод пятна») [6] проведен ряд экспериментов. А именно, отвержденные образцы пластифицированной системы в виде пластин помещались между двумя силикатными стеклами и листами кальки помещают таблетки полимера (диаметром $10 \pm 0,5$ и высотой 2—3 мм). На верхнее стекло помещали груз с таким расчетом, чтобы давление на таблетку составляло $0,2 \pm 0,01$ МПа. После 24 ч выдержки образцов под грузом при комнатной температуре листы кальки проверяли на наличие пятна пластификатора. При этом жирных пятен на кальке от пластификатора не наблюдалось, следовательно, выделения пластификатора не происходило. Это еще раз подтверждает, что ДМФА полностью совместим с МПВТ-А, а их процентное соотношение является оптимальным.

Цель дальнейших исследований заключалась в сравнительном анализе процессов пространственного структурирования тетразоловых связующих на основе нитроэфирного пластификатора и диметилформамиде.

Для этого два параллельных образца на основе различных пластификаторов отверждали ТОН-2 при температуре 50 °С и через равные интервалы времени определяли параметры трехмерной сетки. В качестве основных критериев, характеризующих степень пространственного структурирования были выбраны: гель-фракция P_g , %; степень набухания Q , % и среднесеточная молекулярная масса. Все перечисленные параметры определялись методом равновесного набухания.

Изменение указанных параметров во времени представлены на рисунках 2-3, из которых видно, что для обоих образцов характер кривых сохраняется, что свидетельствует об одном и том же механизме отверждения [3-5]. Высокие значения гель-фракции, говорят о полноте протекающей химической реакции между функциональными группами полимера и отвердителя.

Однако обращают на себя внимание следующие факты: во-первых кинетические кривая 2 на рисунке 1 смещена влево; во-вторых перегиб на этой же кривой в области гель-фракции 80% имеет более пологий вид; в третьих среднесеточная молекулярная масса отвержденного образца на основе диметилформамида имеет более низкие значения по сравнению с образцом на основе нитроэфирного пластификатора (рисунок 3).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПРОЦЕСС ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛАЛЛИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

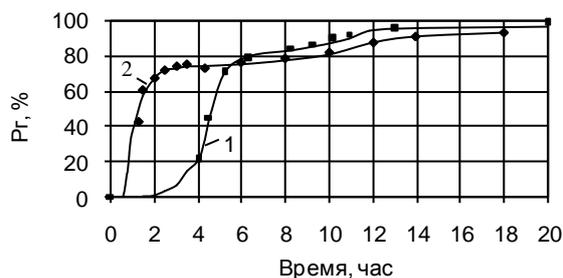


Рисунок 2. Изменение гелевой фракции в процессе термостатирования
1 – нитроэфирный пластификатор;
2 – диметилформамид

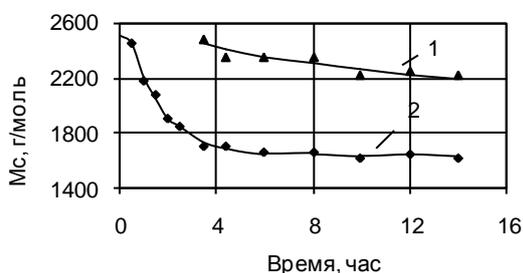


Рисунок 3. Изменение среднесеточной молекулярной массы в процессе отверждения
1 – нитроэфирный пластификатор; 2 – диметилформамид

Поскольку эксперименты проводились при прочих равных условиях, то подобные обстоятельства связаны с природой используемых пластификаторов. Так как одним из определяющих критериев эффективности пластификатора является его полярность, то нами было проведено сравнение дипольных моментов, используемых пластификаторов. Результаты сравнения показали, что дипольные моменты пластификаторов практически одинаковы и составляют 3,81 Д. Подобное обстоятельство, говорит о том, что полярные молекулы обоих пластификаторов в равной степени экранируют полярные группы полимера, что в свою очередь в равной степени будет влиять на реакционную способность его функциональных групп. Однако, чем же обусловлено различие в кинетике процессов отверждения и глубины их протекания? Вероятно, это связано со следующими фактами. Во-первых, нитроэфирный пластификатор обладает вязкостью практически в 3 раза большей по сравнению с ДМФА. Отсюда можно заключить, что при одном и том же соотношении полимер-пластификатор, в случае нитроэфирного мы имеем более вязкое связующее по сравнению со связующим на

основе ДМФА. Тогда при введении в нитроэфирное связующее отверждающего агента, движение его молекул в пространстве затруднено в силу высокой вязкости. В дополнении к этому существенная разница кинетических кривых в области гелевой фракции 80-85 % связана, видимо еще с тем, что интенсивность обмена частиц ДМФА в сольватной оболочке более высока в сравнении с частицами нитроэфирного пластификатора.

Во-вторых, нами уже неоднократно было показано [3-5], что в нитроэфирном связующем часть отверждающего агента (динитрилоксида) расходуется на взаимодействие с нитрогруппами пластификатора. Отсюда следует, что функциональных групп отверждающего агента не достаточно для проведения полноценной реакции отверждения.

Таким образом, взаимное влияние этих двух факторов приводит к тому, что процесс отверждения связующего на основе нитроэфирного пластификатора протекает с меньшей скоростью и менее плотной пространственной трехмерной сеткой по сравнению с процессом отверждения связующего на основе диметилформамида. Безусловно, данные обстоятельства повлияют и на период индукции, так на рисунке 2 видно, что период индукции кривой 2 сокращается в 2 раза, а явный перегиб этой кинетической кривой в области гелевой фракции 80-85% [3-5] существенно сглаживается при замене нитроэфирного пластификатора на диметилформамид. Данный факт опять же свидетельствует о более высокой скорости распределения отверждающего агента в среде связующего на основе ДМФА, а также о более глубокой реакции взаимодействия функциональных групп отвердителя с реакционными центрами полимера и как следствие образованием большего количества узлов поперечной сшивки макромолекул.

Выводы

1. Из исследуемого спектра пластификаторов для поли-N-метилаллил-5-винилтетразола лучшим является диметилформамид, поскольку практически неограниченно совмещается с полимером, образуя стабильный гомогенный раствор.

2. Установлено, что соотношение тетразолсодержащий полимер:пластификатор (ДМФА) 50:50 является оптимальным, потому как при данном соотношении не происходит экссудация пластификатора, как из раствора полимера, так и из отвержденных образцов.

3. Найдено, что при использовании ДМФА, скорость и глубина процесса отверждения увеличивается в три раза по сравнению с использованием нитроэфирного пластификатора, что видимо связано с меньшей вязкостью (в 3 раза) и высокой подвижностью частиц ДМФА, в сольватной оболочке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. 656с.
2. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Ратовский Г.В., Протасова Л.В., Верещагин Л.В., Гареев Г.А. Синтез, исследование и химическая модификация полимеров винилтетразолов. // ВМС, серия А. 1986 т.28. №4, с. 765-770.
3. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Петрова Г.Я., Калмыков П.И. Исследование низкотемпературного отверждения поли-N-метилаллил-5-винилтетразола // Ползуновский вестник. 2003 №1-2. – С. 162-165.
4. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Орлова Н.А. Влияние различных факторов на процесс отверждения тетразолсодержащих полимеров// Изв. высш. учеб. завед., сер. Хим. и хим. технология.– 2006.– т.49.– №6.– С.3-10.
5. Белоусов А.М., Пазников Е.А., Орлова Н.А. Исследование процессов структурирования тетразолсодержащих полимеров различными системами отверждения // Изв. высш. учеб. завед., сер. Хим. и хим. технология, 2006.– т.49.–№8.– С. 3-9.
6. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 197с., ил.
7. Петрова Г.Я., Муханова Л.З., Определение физико-механических характеристик полимерных материалов: Методические рекомендации к лабораторной работе для студентов специальности 251200 "Химическая технология полимерных композиций, порохов и твердых ракетных топлив». Алт. гос. техн. ун-тет, БТИ. - Бийск. Изд-во Алт. гос. техн. университета, 2002.
8. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982. – 224с., ил.