

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,4,6-ТРИНИТРОСТИРОЛА

А.В. Калинин, А.П. Возняковский

Изучен процесс полимеризации 2,4,6-тринитростирола. Предложен механизм полимеризации. Полученный полимер изучен методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ), ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии, ¹H-ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: тринитростирол, полимеризация, комплекс Мейзенгеймера, σ -комплекс Яновского. Гель-проникающая хроматография ГПХ.

ВВЕДЕНИЕ

Недостатком тринитротолуола ТНТ является невозможность использования зарядов при температуре выше 80 °С (температуры плавления ТНТ). Использование инертных полимеров для повышения безопасности зарядов для ряда применений было признано неэффективным из-за ограниченного срока их службы в условиях хранения и эксплуатации [1–4]. В качестве альтернативного пути снижения чувствительности циклических нитроаминов к внешним воздействиям было предложено покрытие их поверхности слоем порошка низкочувствительного энергонасыщенного высокоплавкого 2,2',4,4',6,6'-гексанитростильбена (HNS) или 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТВ), закрепленного на поверхности нитроamina слоем инертного полимера [1, 3, 4].

Разработка малочувствительных энергонасыщенных полимеров, обладающих плотностью 1,5–1,6 г/см³ и температурой плавления не ниже 200 °С представляется весьма актуальной. Полимером, отвечающим перечисленным требованиям, является поли-2,4,6-тринитростирол (ПТНСт, рTNSt). Плотность ПТНСт составляет 1,57 г/см³, температура разложения равна 213–214 °С. ПТНСт имеет низкую чувствительность к механическим воздействиям, нерастворим в воде и неполярных органических растворителях.

Перспективы широкого использования ПТНСт требуют всестороннего изучения данного продукта, в том числе и механизмов реакций его синтеза. Механизм анионной полимеризации 2,4,6-тринитростирола (ТНСт, TNSt) существенно отличается от механизмов полимеризации обычных непредельных углеводородов и полностью не изучен. Процесс осуществляется через промежуточное образование σ -комплексов (комплексов Мейзенгеймера), образованных основаниями-инициаторами полимеризации и нитробензильными фрагментами мономеров и олиго-

меров, генерируемых далее в процессе полимеризации. Затем эти комплексы перегруппировываются в замещенные нитробензильные анионы – анионные центры полимеризации обычного типа [5]. Детали механизма анионной полимеризации ТНСт в настоящее время остаются неясными.

Настоящая работа посвящена исследованию деталей процесса анионной полимеризации тринитростирола в присутствии алкоголята натрия.

Полинитростирола, как правило, получают нитрованием полистиролов [6]. Однако полученными полимеры характеризуются случайным расположением нитрованных и ненитрованных звеньев, что существенно сказывается на их свойствах, в частности, на термостабильности [7]. Полимеризация нитростирола и их сополимеризация с другими мономерами, радикальная, в случае мононитропроизводных [8, 9], и анионная – для моно- [10], ди- [11] а также три- [12, 13] нитростирола, приводит к полимерам однородного строения. Анионная полимеризация 2,4-динитростирола и 2,4,6-тринитростирола сопровождается образованием сигма-комплексов Мейзенгеймера и Яновского, образованных основаниями-инициаторами (аминами алкоголят-анионами) и нитробензильным, анионами, с одной стороны, и мономерами и внутренними звеньями полимеров – с другой [14]. Именно эти комплексы, а не комплексы с переносом заряда, как считали ранее [11, 4], обуславливают изменения окраски в процессе полимеризации. Однако их роль в процессе полимеризации этим не ограничивается, поскольку, как показано на аминном комплексе Мейзенгеймера 2,4,6-тринитростирола и серии метилатных сигма-комплексов модельных 2,4-динитростильбенов [15] имеет место перегруппировка этих комплексов в альфа-замещенные нитробензильные анионы – анионные центры полимеризации обычного типа. Присоединение нитробензильных анионов по ароматическим кольцам внутренних

звеньев полимеров приводит к новому классу высокомолекулярных соединений – полимерным сигма-ассоциатам (ПСА), обладающим химической подвижностью цепей, т.е. подвижностью цепей за счет разрыва и образования лабильных сигма-связей [16].

В настоящей работе исследованы спектральные изменения, сопровождающие анионную полимеризацию 2,4,6-тринитростирола (ТНС) под действием метоксид- и гидроксид-анионов. Использованы методы электронной, ИК-спектроскопии и спектроскопии ПМР для выделения всех этапов полимеризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью исследования ранних этапов анионной полимеризации ТНС проведена одновременная запись ЭСП и ИКС ацетонитрильных растворов ТНС (C=5 мг/мл) в при-

сутствии растворенного метилата натрия. Первоначально образуется моно- σ -комплекс мономера и метоксид-аниона I, (рисунок 1) (ЭСП: $\nu_{\max}=22860$ и 20000 см^{-1}). В ИКС раствора регистрируются полосы внеплоскостных деформационных колебаний винильной группы с частотами 984, 950 и 936 см^{-1} наряду с интенсивной полосой валентных колебаний отрицательно заряженных нитрогрупп, частота которой 1236 см^{-1} соответствует известной частоте для моно- σ -комплекса Мейзенгеймера 1,3,5-тринитробензола. Дальнейшая трансформация электронного спектра состоит в батохромном смещении коротковолновой полосы σ -комплекса Мейзенгеймера σ -КМ до 21640 см^{-1} с примерно двукратным уменьшением ее интенсивности, а также с еще более выраженным падением интенсивности поглощения в области $19000\text{--}20300\text{ см}^{-1}$ (рисунок 1).

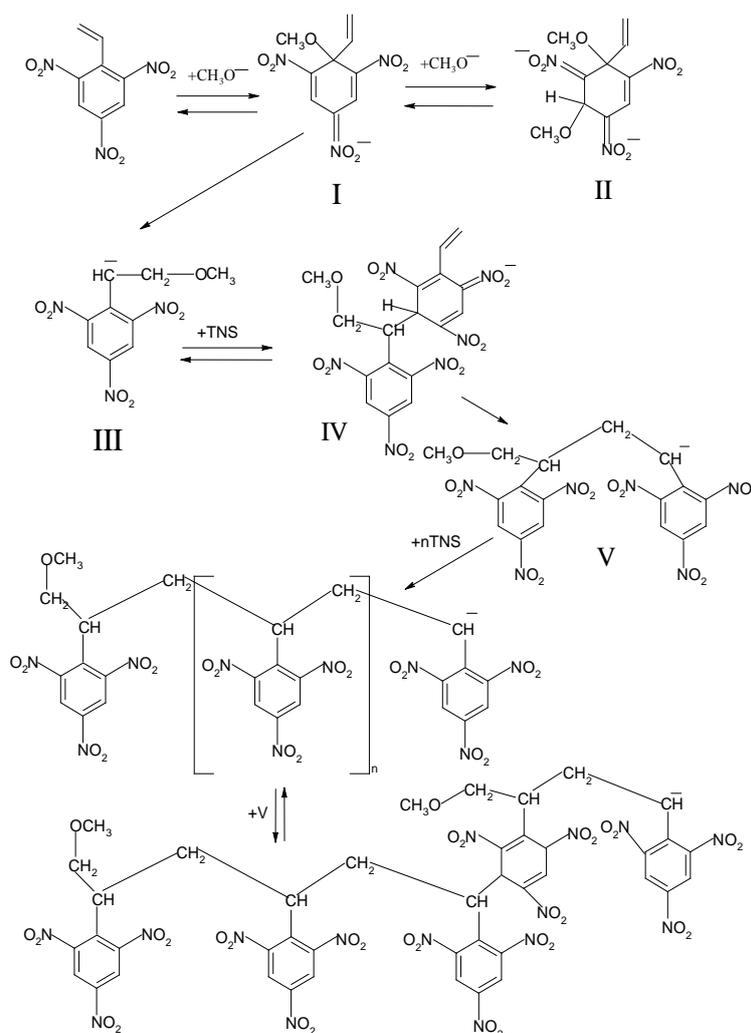


Рисунок 1 – Предлагаемая схема полимеризации ТНС

В ИКС наблюдается резкое падение интенсивности полосы 1236 см^{-1} , в то время как относительное уменьшение интенсивностей колебаний винильных групп менее выражено. Так после полного преобразования ЭСП σ -КМ 1 в σ -комплекс Яновского мономера (КЯМ₁) (схема 1) и исчезновения полосы 1236 см^{-1} из ИКС, интенсивность деформационных колебаний винильных групп составляет примерно половину от первоначальной, но продолжает затем медленно снижаться при практически постоянной концентрации σ -комплекса Яновского. На основании этих данных можно заключить, что, во-первых, σ -комплекс Мейзенгеймера 1 превращается в σ -комплекс Яновского, образованный α -замещенным тринитробензильным анионом 11 и молекулой мономера ТНС (КЯМ₁) и, во-вторых, полимеризации мо-

номера происходит на сигма-комплексах такого типа (рисунок 1).

Дифференциация мономерных и полимерных σ -комплексов проведена для ТНС, полимеризующимся в ацетонитриле над твердым NaOH. Изучены ИК-спектры выпаренных аликвот, взятых в последовательные промежутки времени. В спектрах проб, взятых через 5–10 мин после смешения реагентов присутствуют как деформационные колебания винильных групп в районе $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, так и интенсивные валентные колебания отрицательно заряженных нитрогрупп моно- и ди- σ -комплексов мономера с частотами 1230 и 1270 см^{-1} (моно-комплексы Мейзенгеймера типа 1 и Яновского типа КЯМ₁) и 1130 см^{-1} (ди- σ -комплексы типа 1V и/или смешанного типа).

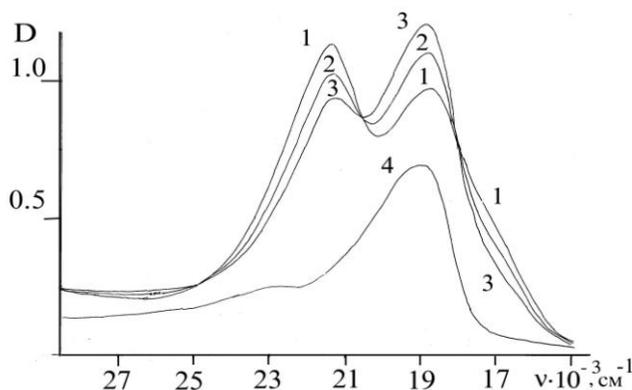


Рисунок 2 – Изменение ЭСП раствора ТНС в смеси ацетонитрил-ацетон (2:1).
1, 2, 3 – спектры, снятые через интервал 3 минуты, последовательно (концентрация метилата натрия 0.001 моль/л); 4 – конечный спектр, снятый через 20 мин реакции (разбавлен вдвое)

Для спектров более поздних фракций наблюдается уменьшение интенсивности колебаний как винильных, так и нейтральных нитрогрупп и рост поглощения заряженных нитрогрупп. В области поглощения отрицательно заряженных нитрогрупп моно- σ -комплексов наблюдается перераспределение интенсивностей полос 1230 и 1270 см^{-1} в пользу последних. В спектрах, взятых после суточного стояния смеси, колебания винильных групп полностью отсутствуют и регистрируется, помимо полосы ди- σ -комплекса ($\nu_{\max}=1128\text{ см}^{-1}$), колебания только одного типа моно- σ -комплекса ($\nu_{\max}=1270\text{ см}^{-1}$), а именно: полимерного σ -комплекса Яновского, образованного политринитростирильными анионами и внутренними звеньями цепей поли-ТНС. Появление полосы дикомплекса показывает, что строение ПСА в растворе и твердой фазе может существенно различать-

ся. Действительно, выпаривание длительно полимеризующихся под действием метилата натрия растворов ТНС приводит к трансформации анионных компонентов, что видно из смены оранжево-красной или красно-коричневой окраски на фиолетовую, что соответствует переходу монокомплексов в ди-комплексы, вероятно, смешанного типа. Интересно, что избыточное количество гидроксид-анионов присоединяется, по-видимому, не по присутствующим в 5–7 кратном избытке нейтральным тринитробензольным ядрам основных цепей, а по отрицательно заряженным кольцам монокомплексов, образуя ПСА с двумя типами лабильных сочленений. Т. о. структура ПСА оказывается чувствительной к изменению внешних факторов, в данном случае к изменению концентрации.

Спектр ПМР мономера ТНС состоит из синглета с $\delta \approx 9$ м. д. (2H, протоны кольца) и

двух мультиплетов с химическими сдвигами в диапазонах 6.8–7.3 м. д. (1H, CH=) и 5.3–5.7 м. д. (2H, =CH₂), принадлежащих протонам винильной группы

Добавление к раствору ТНС ДМФА-d₇ (C=72 мг/мл) избытка (0.5 мл раствора метилата натрия в том же растворителе) приводит к быстрому и полному исчезновению сигналов мономера и появлению сигналов протонов в более сильном поле $\delta = 8.69$ м. д. (рисунок 2), характерных для протонов кольца σ -комплексов Мейзенгеймера, а также 5 сигналов в области 7.19–6.12 м. д., которые можно отнести к сдвинутым в сильное поле сигналам протона (1H, CH=) винильной группы.

Набор сигналов в области 4.5–5.1 м. д. равным образом можно отнести к остальным протонам винильной группы σ -комплекса. В то же время в указанный диапазон попадают сигналы протонов, связанных с sp³-гибридизованным углеродным атомом кольца моно- и ди- σ -комплексов. Синглет с $\delta = 2.94$ м. д. относится к сигналу протонов в метоксильной группе σ -комплекса.

Последующая съемка спектров с интервалом в 3 мин. показала на фоне общего уменьшения интенсивности всех сигналов (за исключением сигналов протонов воды $\delta = 4.09$ м. д. и метанола $\delta = 3.3$ м. д.) появление нового сигнала $\delta = 8.34$ м. д. с последующим перераспределением интенсивности сигнала $\delta = 8.69$ м. д. в пользу этого нового сигнала, характерного для σ -комплексов Яновского.

Примерно через 15 мин. после смешения наблюдается перераспределение интенсивностей сигналов в области 6.12–7.19 м. д., заключающееся в существенном росте относительной интенсивности сигнала с $\delta = 6.13$ м. д., который можно отнести к сигналу протона при атоме углерода, связанным с метоксильным заместителем, моно- или ди- σ -комплекса Мейзенгеймера. Данное перераспределение интенсивностей может свидетельствовать в пользу расходования винильных групп в процессе реакции и образования либо моно- σ -комплекса метилат-аниона с внутренними звеньями полимера, либо ди- σ -комплекса смешанного типа.

Особенностью спектров ПМР данной системы является уширение и общее снижение интенсивности сигналов протонов колец и винильной группы (за 20 мин. интенсивность сигналов в диапазоне 4–9 м. д. снижается в 8 раз). Эти искажения спектров значительно затрудняют их полную интерпретацию. Однако, метод ПМР несомненно дает

дополнительную информацию, подтверждающую образование σ -комплексов различных типов в процессе полимеризации ТНС. Полученные продукты полимеризации были подвергнуты хроматографическому исследованию. Следует отметить, что, несмотря на значительное количество работ, посвященных нитроароматическим полиолефинам, нам не удалось найти литературные данные, сообщающие о величине молекулярной массы полученных продуктов. Хроматограмма приведена на рисунке 3, а рассчитанные из нее параметры ММР – в таблице 1.

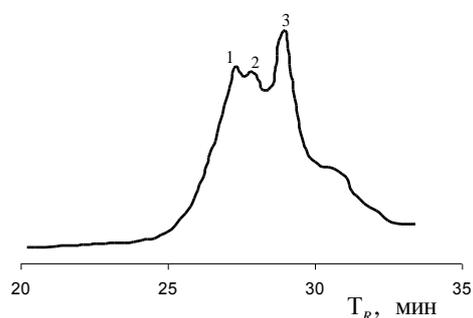


Рисунок 3 – Гель-проникающая хроматограмма политринитростирола

Таблица 1 – Параметры масс-молекулярного распределения синтезированного полимера

№ пика	M _p	M _n	M _w	M _z	S%
1	1208	2420	2980	39300	36
2	906	830	840	850	15
3	470	----	---	500	49

Где M_p, M_n, M_w, M_z – соответственно, пиковая, среднечисленная, среднемассовая и z-средняя молекулярные массы, дальтон, S% – относительная площадь пика. Для пика 3 приводится только пиковая молекулярная масса, так как для низкомолекулярных соединений погрешность превышает 50 %.

Из полученных хроматографических данных следует, что главными продуктами полимеризации ТНС в исследуемых условиях являются олигомеры длина цепи которых не составляет около 10 звеньев. Так, например, пик 1 можно соотнести с олигомером, состоящим из пяти элементарных звеньев с небольшой примесью более высокомолекулярных продуктов. Наличие последних подтверждается высоким значением M_z. Слабо выраженный пик 2 может быть соотнесен с еще более короткими олигомерами, длиной

не более 3–4 элементарных звеньев. Пик 3, судя по значению пиковой массы, принадлежит комплексу IV или димеру V на предлагаемой схеме полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация 2,4,6-тринитростирола

Мономер ТНСт был синтезирован по методике [17].

Пример 1. Навеска 0.55 г (2.3×10^{-3} моль) ТНСт была растворена в 10 см³ диметилсульфоксида (Далее – ДМСО). Метилат натрия приготавливался отдельно, путем реакции металлического натрия с избытком метанола, затем избыточный метанол отгонялся в вакууме, вакуум стравливался сухим аргоном. К раствору ТНСт в ДМСО прибавили навеску 50 мг свеже синтезированного метилата натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение часа при помощи магнитной мешалки. Наблюдалось тёмно-фиолетовое окрашивание. Затем реакционная смесь была вылита в избыток (≈ 40) см³ метанола, охлажденного до -10 °С, и образовавшийся темный осадок отфильтрован на фильтре Шотта, промыт небольшим количеством безводного холодного метанола и высушен вакууме водоструйного насоса. Выход составил 0.25 г.

Пример 2. Навеска 0.11 г (4.6×10^{-4} моль) была растворена 2 мл дейтерированного ДМФА. Затем к раствору была добавлена навеска 20 мг метилата натрия. Реакционную смесь подвергли перемешиванию. Затем данный образец был использован для снятия ЯМР ¹H-спектров продуктов реакции на разных стадиях непосредственно In Situ.

Пример 3. Навеска 0.58 г ТНС была растворена в 10 см³ ацетонитрила. Затем внесено 15 мг сухого NaOH, смесь подвергалась перемешиванию в течение часа; затем была вылита в избыток безводного метанола, охлажденного до -10 °С. Далее образовавшийся темный осадок отфильтрован на фильтре Шотта, промыт небольшим количеством безводного холодного метанола и высушен под вакуумом водоструйного насоса. Выход составил 0.13 г.

Полученный полимер представляет собой твердое аморфное вещество темно-коричневого цвета, $d_4^{20} = 1.58$, термически устойчивое до $+210 - +215$ °С. Полученный полимер хорошо растворим в нитрометане, нитробензоле, хуже в тетрагидрофуране (ТГФ) и ацетоне. Несмотря на ароматическую природу, полимер в толуоле практически не растворим.

Электронные спектры снимали на спектрометре Specord M-40 в кварцевых кюветах. При исследовании температурных зависимостей спектров и кинетики процессов использовались термостатируемые кюветы.

Спектры ПМР снимали на спектрометре Jeol C-60 с частотой 60 МГц в дейтерированных растворителях. Растворы обескислороживались продувкой аргоном. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан.

Масс-молекулярные характеристики определяли на приборе фирмы "Waters", укомплектованным программным обеспечением «Breeze». Ультрафиолетовый детектор. Подвижная фаза – ТГФ. Использовали стандартный набор стирогелевых колонок HR1, HR3, HR4, калиброванных по полистирольному стандарту. Колонки эффективны в области молекулярных масс 100–5000, 500–30000, 5000–500000, соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Методом анионной полимеризации 2,4,6-тринитростирола синтезирован полимер, устойчивый к воздействию температур до 200 °С, а также неполярных растворителей.

2. Предложена схема полимеризации 2,4,6-тринитростирола, показано что важную роль в реакции полимеризации данного мономера играют комплексы переноса заряда (Комплексы Мейзенгеймера и Яновского).

3. Показано, что молекулярная масса получаемых продуктов не превышает десяти элементарных звеньев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang, Z. Efficient desensitization of high explosives via energetic coating / Z. Yang, J. Li, S. Liu, Z. Hhuang, F. Nie // Proceedings of the 16-th Seminar "New trends in research of energetic materials" Pardubice. Czech Republic. April 10-12. 2013. Part 1. – P. 412–419.
2. Elbein, A. Effect of different polymeric materials on the sensitivity and performance of interesting cyclic nitramines / A. Elbein, S. Zeman, M. Jungova, Z. Akstein // Central European Journal of Energetic Materials. – 2012. – № 9(2). – P. 131–138.
3. Kaur, J. Evaluation of the thermo-mechanical and explosive properties of bimodal and hybrid polymer bonded explosives (PBX) composition based on HNS and HMX / J. Kaur, V. P. Arya, G. Kaur, P. Lauta // Central European Journal of Energetic Materials. – 2013. – № 10(3). – P. 371–391.
4. Nandi, A. K. Surface coating of cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) with intensive high explosive 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) / A. K. Nandi, M. Ghosh, V. B. Satar, R. K. Pandey // Central European Journal of Energetic Materials. –

2012. – № 9(2). – P. 119–130.

5. Калниньш, К. К. Биполярные ионы и Σ -комплексы в анионной полимеризации нитростиролов / К. К. Калниньш, А. Д. Куценко, Ю. Э. Кирш, Н. А. Барба, И. Д. Корж // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Том 32(A), № 6. – С. 1268–1275.

6. Phlippides, A. The nitration of polystyrene / A. Phlippides, P. M. Budd, C. Price, A. V. Guncliff // Polymer. – 1993. – Vol. 34. – P. 3509–3512.

7. Fernandez, M. J. Thermal degradation of styrene-2,4-dinitrostyrene copolymers / M. J. Fernandez, M. D. Fernandez // Polymer Degradation and Stability. – 1998. – Vol. 61, № 1. – P. 165–172.

8. Jonquieres, A. Synthesis of a new styrene-monomer – the 3-chloro-4-nitrostyrene – free-radical polymerization reactivity compared to 4-chloro-3-nitrostyrene / A. Jonquieres, D. Roizard, P. Lochon // Polym. Bull. – 1994. – Vol. 33, № 4. – P. 389–395.

9. Castro, M. O. Study of radical copolymerization of 4-chloro-3-nitrostyrene with vinyl monomers / M. O. Castro, D. Roizand, A. Brembilla // Polymer. – 1997. – Vol. 38, № 23. – P. 5879–5886.

10. Phlippides, A. The preparation and micellization behaviour of AB block copolymers of styrene and 4-nitrostyrene / A. Phlippides, P. M. Budd, C. Price, A. V. Cuncliff // Polymer. – 1994. – Vol. 35. – P. 1759–1763.

11. Барба, Н. А. Механизм полимеризации 2,4-динитростирола в присутствии пиридинов / Н. А. Барба, М. С. Ботнар, С. Ф. Маноле, И. Л. Погребной // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1989. – Т. 32, № 7. – С. 112–115.

12. Butler, G. B. An investigation of the copolymerization of 2,4,6-trinitrostyrene and 4-vinylpyridine / G. B. Butler, K. N. Sivaramakrishnan // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. – 1976. – Vol. 17, № 2. – P. 608–614.

13. Sivaramakrishnan, K. N. The role of donor-acceptor complexes in polymerization involving 2,4,6-trinitrostyrene / K. N. Sivaramakrishnan // Dissertation Abstracts International B. – 1978. – Vol. 39, № 7. – P. 3201–3202.

14. Калниньш, К. К. Электронное строение и спектры поглощения анионных Σ -комплексов нитробензолов и нитростиролов / К. К. Калниньш, А. Д. Куценко // Журнал структурной химии. – 1991. – Т. 32, № 4. – С. 36–45.

15. Калниньш, К. К. Структура, электроакцепторные свойства и реакционная способность нитростильбенов / К. К. Калниньш, А. Д. Куценко, А. С. Арчегова // Журнал структурной химии. – 1998. – Т. 39, № 4. – С. 640–654.

16. Alifanova, E. N. Structure Features of Ions and Ion Pairs of Nitroarene Anionic s -Complexes in Aprotic Solvents / E. N. Alifanova, K. K. Kalninh, A. Ja. Kaminsky, Ju. M. Atroshchenko, S. S. Gitis, A. D. Kutzenko, P. V. Chudukov, E. Yu. Tarasova // J. Mol. Liquids. – 2001. – Vol. 91/1-3. – P. 117–124.

17. Bonecki, Z. On preparation of 2,4,6-trinitrostyrene and some 2,4,6-trinitrophenylethane derivatives / Z. Bonecki, T. Urbanski // Bull. Pol. Acad. Sci. Ser. Sci. Chim. – 1961. – Vol. 9, № 7. – P. 463–466.

Калинин А.В., кандидат химических наук, ФГУП «НИИСК имени академика С. В. Лебедева», Санкт-Петербург, ул. Гапсальская д. 1, e-mail: ak74frog@mail.ru, тел.: +7(953)3782586, +7(904)5593157.

Возняковский А.П., доктор химических наук, ФГУП «НИИСК имени академика С. В. Лебедева», Санкт-Петербург, ул. Гапсальская д. 1.