

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИ-N-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

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 энтальпия 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/.

В настоящей работе представлены результаты исследования низкотемпературного процесса отверждения поли-N-метил-5-винилтетразола (МПВТ).

В качестве низкотемпературного отвердителя в работе использовали ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол. (ТОН-2). Для экспериментов применяли МПВТ 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_г,%) и изменением среднесеточной молекулярной массы (M_с).

Начальным этапом экспериментальных исследований была оценка влияния концентрации отверждающего агента на процесс отверждения связующих, что позволило бы определить его оптимальную концентрацию.

Процессы отверждения связующих при различных концентрациях отверждающего агента ТОН-2 проводились при температуре 40⁰С. Результаты представлены на рисунке 1.

Из данных рисунка видно, что, начиная с концентрации ТОН-2, равной 0,45%, содержание гель-фракции выходит на устойчивое плато, составляющее 98-99%. Эта концентрация и может быть рекомендована как оптимальная.

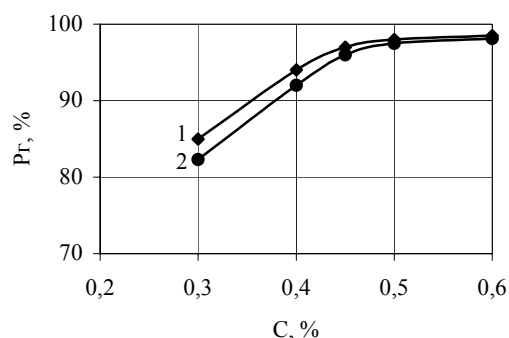


Рисунок 1. Содержание гель-фракции (P_г,%) в зависимости от концентрации ТОН-2 (С,%)
1 – связующее 1; 2 – связующее 2

Следующим этапом экспериментальных исследований являлось изучение кинетики процесса отверждения связующих при оптимальной концентрации ТОН-2 0,45%. Исследования проводились при различных температурах (30,40,50, 60 ⁰С). Результаты экспериментов представлены на рисунках 2 и 3.

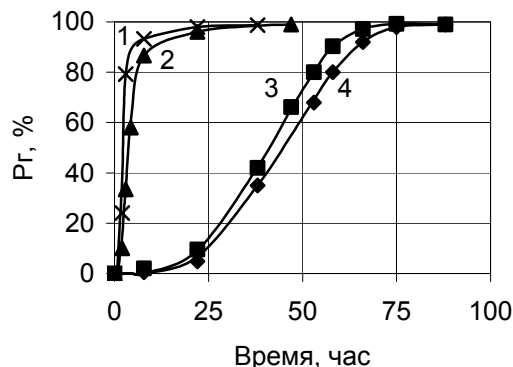


Рисунок 2. Кинетика отверждения связующего 1 ТОН-2
1 – 60 ⁰С; 2 – 50 ⁰С; 3 – 40 ⁰С; 4 – 30 ⁰С

Из рисунков 2 и 3 видно, что при низких температурах (30-40⁰С) процесс отверждения протекает с меньшей скоростью, чем при высоких температурах (50-60⁰С). Так-же имеется существенное различие между периодами индукции. В первом случае период индукции составляет 10 часов, а во втором случае – 5 часов.

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ
ПОЛИ-N-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

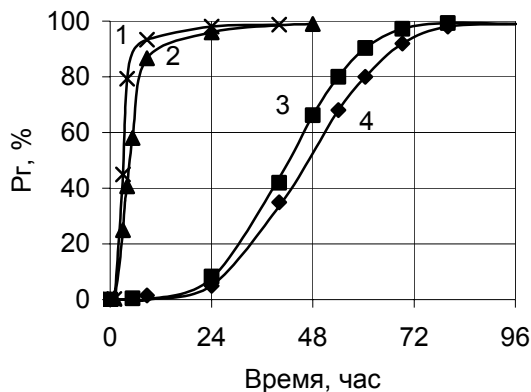
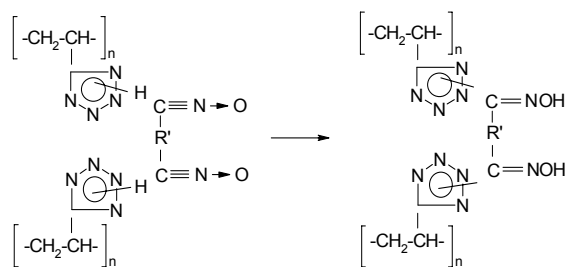


Рисунок 3. Кинетика отверждения связующего 2 ТОН-2
1 – 60 °С; 2 – 50 °С; 3 – 40 °С; 4 – 30 °С.

Из рисунка также видно, что во всем диапазоне исследуемых температур достигается приблизительно одно и то же содержание гель-фракции, порядка 98–99%.

Исходной позицией для обсуждения процесса отверждения может быть анализ состава полимера, т.е. выявление групп, способных принять участие в реакции отверждения. Как следует из аналитических данных, МПВТ может содержать некоторое количество NH-фрагментов. Конкретно в исследуемом образце полимера содержание NH-фрагментов составляло 9,5%. Поскольку для оксидов нитрилов характерны реакции 1,3-присоединения [3] механизма взаимодействия МПВТ с ТОН-2 можно представить следующим образом:



Сравнение ИК-спектров образцов исходных связующих и связующих, претерпевших стадию процесса отверждения, свидетельствовало о значительном изменении структуры связующих в ходе отверждения. В процессе отверждения практически полностью исчезает полоса поглощения 2240 см⁻¹, относящаяся к колебаниям группы –CN отвердителя (N-

окись). Наряду с этим появляется полоса поглощения в области 1685-1650 см⁻¹, харак-

терная для колебания группы $\text{-C}=\text{N}$. Появление полосы поглощения в области 930-960 см⁻¹ свидетельствует об образовании связей N-O, относящейся к функциональной группе оксимов. Для интерпретации механизма отверждения было очень важным появление в ИК – спектре отвержденного полимера полосы поглощения в области 3650-3500 см⁻¹, относящейся к колебаниям группы –OH [4].

Таким образом спектроскопические данные подтверждают предложенный механизм отверждения представленный на выше приведенной схеме.

При обработке полученных экспериментальных данных по кинетике отверждения связующих установлено, что значение энергии активации процесса отверждения связующего 2 больше, чем связующего 1 (таблица 1). Соответственно различаются энтропии активации, что говорит о существенном влиянии пластификатора на процесс отверждения.

В ходе экспериментальных исследований определялась и среднесеточная молекулярная масса, которая также является критерием эффективности вулканизирующего агента. Результат этих исследований представлен на рисунке 4.

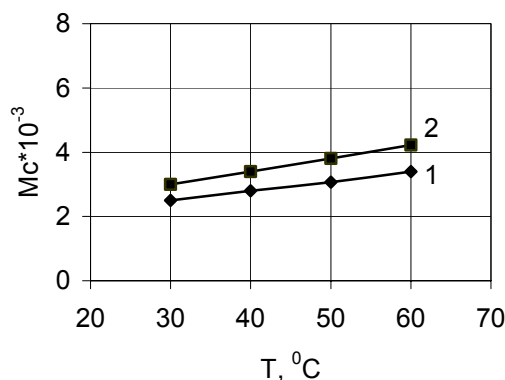


Рисунок 4. Зависимость среднесеточной молекулярной массы (Mс) образцов МПВТ от температуры (Т, °С)

1 – связующее 1; 2 – связующее 2

Таблица 1 – Параметры активации реакции отверждения в области 50–60 °С

Связующее	Энергия активации $E_{акт.}$, кДж/моль	Энтропия активации $\Delta S_{энтр.}$ ед.	Коэффициент корреляции r	Среднеквадратичное отклонение σ , %
	При температуре 50–60 °С			
Связующее 1	15,5	-52,2	0,95	1,06
Связующее 2	42,2	-33,2	0,97	2,16

Из представленного рисунка видно, что с увеличением температуры при одном и том же содержании гель-фракции, порядка 98–99%, среднесеточная молекулярная масса слабо растет. Видимо это обстоятельство связано с конформационными изменениями макромолекул.

Экспериментальная часть

Поли-N-метил-5-винилтетразол использовали производства ОАО «Сибреактив» г.Ангарска партии 1/2000 /5/. Полимер перед использованием измельчали и протирали через сито с диаметром отверстий 100 мкм, сушили в термощкафу при 60 °С в течение двух часов. Высушенный полимер помещали в эксикатор с прокаленным хлористым кальцием. Отверждающий агент ТОН-2 использовали производства СКТБ «Технолог» г.Санкт-Петербурга /6/. 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 бюксах в термощкафу. Через определенные промежутки времени определяли время начала отверждения и параметры вулканизационной сетки. Расчеты содержания гель-фракции и среднесеточной молекулярной массы проводили в соответствии с известной методикой /7/. ИК–

спектры образцов МПВТ регистрировались в таблетках с КВг на приборе «JR–8300».

Выводы:

1. Установлено, что использование низкотемпературного отверждающего агента ТОН-2 для отверждения поли-N-метил-5-винилтетразола обеспечивает получение сшитого полимера с содержанием гель-фракции 98–99% в диапазоне температур от 30 до 60 °С. При этом, увеличение температуры отверждения приводит к сокращению индукционного периода в 2 раза.

2. Предложен механизм взаимодействия отверждающего агента и полимера, в соответствии с которым реакция протекает по типу 1,3–присоединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цуцуран 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. Рос. хим. журнал, 1997, т.63, №2-4, с. 84-98.
3. Общ. орг.химия. Под ред. Бартона Д., Оилса У.Д., М.: Химия, 1992, с. 695-700.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: «МИР», Москва 1976, 541с.
5. Поли-N-метил-5-винилтетразол. ТУ 6-09-11-2084-98 ОАО.
6. Ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензол. ТУ 2471-307-05121441-98, СКТБ «Технолог» г. Санкт-Петербург.
7. Белоусов А.М., Лочканова Н.А., Петрова Г.Я. и др. // Ползуновский альманах, 2001, - №1-2, - с.41-47.