

ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ 1,3-ДИНИТРИЛОКСИД-2,4,6-ТРИЭТИЛБЕНЗОЛОМ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВЫСОКОЙ НЕПРЕДЕЛЬНОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ

Попок В.Н.*

МИРЭА – Российский технологический университет

*vnpopok@mail.ru

Представлены результаты исследований отверждения 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом (ТОН-2) связующих на основе полимеров с высокой непредельностью. Показано, что скорость сшивки, время живучести и гелеобразования близки для бутадиеновых, акрилонитрильных, тетразольных полимеров и сополимеров. Предложены способы регулирования технологических характеристик связующих и композиций с использованием молекулярных комплексов и сокристаллизатов ТОН-2.

Ключевые слова: полимеры, связующие, время живучести и гелеобразования, молекулярные комплексы.

FEATURES OF CURING 1,3-DINITRILE OXIDE-2,4,6-TRIETHYLBENZOLE POLYMER COMPOSITIONS WITH HIGH UNSATURATED POLYMERS

Popok V.N.

MIREA – Russian Technological University

The results of studies on the curing of 1,3-dinitrile oxide-2,4,6-triethylbenzole (TON-2) binders based on polymers with high unsaturated content are presented. It is shown that the crosslinking rate, survivability time and gelation are similar for butadiene, acrylonitrile, tetrazole polymers and copolymers. Methods for regulating the technological characteristics of binders and compositions using molecular complexes and TON-2 co-crystallizers are proposed.

Keywords: polymers, binders, survivability and gelation time, molecular complexes.

Введение

Нитрил-N-оксидные соединения исследуются и применяются в качестве исходных или промежуточных соединений в синтезе и сшивке полимеров, в отверждаемых полимерных композициях, в качестве комплексообразующих соединений и в других приложениях [1, 2]. Высокая реакционная способность полифункциональных нитрил-N-оксидов, как низкотемпературных отверждающих агентов, существенно ограничивает технологические возможности (малые времена живучести и начала гелеобразования – от нескольких минут до десятков минут при температуре 50 °С) переработки полимеров и полимерных композиций с высокой непредельностью. В патентах и других публикациях крайне мало информации об особенностях сшивки динитрил-N-оксидными соединениями бутадиеновых, бутадиенитрильных, изопреновых, акрилонитрильных и других полимеров и сополимеров в составе связующих и полимерных композиций [2]. Это ограничивает применение перспективных отверждающих агентов, разработку эффективных подходов к блокировке активности нитрил-N-оксидных соединений с использованием их молекулярных комплексов, сокристаллизатов или капсуляции [2, 3].

Ниже приведена выборка результатов сравнительных исследований разными методами особенностей отверждения связующих (пластифицированных полимеров) на основе полимеров с высокой непредельностью: бутадиенового (СКД), бутадиен-нитрильного (СКН-40), полиакрилонитрила (ПАН),

поли- (2-метил-5-винилтетразола) – ПМВТ, получаемого по технологии тетразолирования ПАН с последующим алкилированием [4]. Содержание нитрильных групп в ПМВТ может варьироваться в пределах 5–15 масс. %, в зависимости от свойств сырья и особенностей технологии тетразолирования [5], но не контролируется по ТУ [5]. Содержание аллильных групп в полимере ПМВТ [5], как правило, на порядок меньше содержания нитрильных групп. В качестве отверждающего агента выбран 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензол (ТОН-2) [2] и молекулярные комплексы ТОН-2 [3].

Экспериментальная часть

Объектами исследований особенностей отверждения динитрил-N-оксидными соединениями выбраны три типа связующих (ГСВ) на основе полимеров с высокой непредельностью, применяемых в полимерных композициях разного назначения [2]: ГСВ-1, включающее бутадиеновый каучук СКД, пластифицированный трансформаторным маслом; ГСВ-2, содержащее бутадиен-нитрильный каучук СКН-40, пластифицированный нитроэфирным пластификатором; ГСВ-3, включающее тетразольный полимер ПМВТ, пластифицированный нитроэфирным, нитротриазольным пластификаторами или диметилсульфоксидом (ДМСО). Используются также модельные связующие на основе раствора полиакрилонитрила (ПАН) в ДМСО. Рассматриваются также данные для композиций на основе ГСВ с добавками стабилизаторов химической стойкости или наполненные смесью порошков алюминия: АСД-6 и нанодисперсного марки Alex и другие. В качестве отверждающего агента выбран 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензола (ТОН-2) и его молекулярные комплексы и сокристаллизаты с компонентами композиций [3]. Содержание ТОН-2 во всех композициях варьировалось в пределах 0,2–0,5 % к массе связующего, что обеспечивает необходимый уровень физико-механических характеристик композиций разного назначения и многократное (десятки раз) превышение количества непредельных двойных и тройных связей в полимерах в составе ГСВ над содержанием нитрил-N- оксидных групп в смесях. Состав смесей приводится при описании экспериментальных данных. Температура отверждения связующих и композиций выбиралась в интервале от 20 °С до 50 °С.

В качестве методов исследования выбраны: стандартный метод определения реокинетики изменения вязкости композиций с использованием реовискометра Гепплера, стандартный метод определения механических характеристик образцов в условиях одноосного растяжения и метод пенетрации образцов, реализованный в термомеханических анализаторах (ТМА) Mettler Toledo с заменой микроиндентора на цилиндрический диаметром 3 мм. Испытания в условиях ТМА (экспресс-метод) проводились в последовательности нагрузка-разгрузка образца. Приводятся данные для фиксированной скорости увеличения нагрузки на индентор – 5 г/мин в течение 60 мин, и последующей фиксированной скорости уменьшения нагрузки на индентор – 10 г/мин. Метод позволяет контролировать динамику изменения модуля упругости, а по остаточной деформации при разгрузке определять начало гелеобразования, его динамику и завершение процесса отверждения – совместно с данными по изменению модуля упругости. На рис. 1а приведены качественные зависимости изменения относительной (к начальной) вязкости ГСВ и композиций, относительной остаточной деформации образца при разгрузке и модуля упругости в процессе отверждения образцов [6]. Выделяются две области изменения характеристик – до и после «точки» t_g – времени начала гелеобразования.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1б приведена кинетика изменения вязкости связующих ГСВ-1, ГСВ-2, а также растворов ПАН (20 масс. %) в ДМСО при разных температурах. ПАН-1 приготовлен с использованием низкомолекулярного ПАН ($MM \approx 4 \times 10^4$), а ПАН-2 содержит ПАН с $MM \approx 18 \times 10^4$. Содержание ТОН-2 в смесях равно 0,2 масс. %. Увеличение содержания ТОН-2 в смесях приводит к некоторому увеличению скорости роста вязкости (уменьшается время живучести $t_{ж}$ – трехкратного повышения вязкости) на начальном участке, но оказывает слабое влияние на время начала гелеобразования t_g (рис. 1а, б) и рис. 2а).

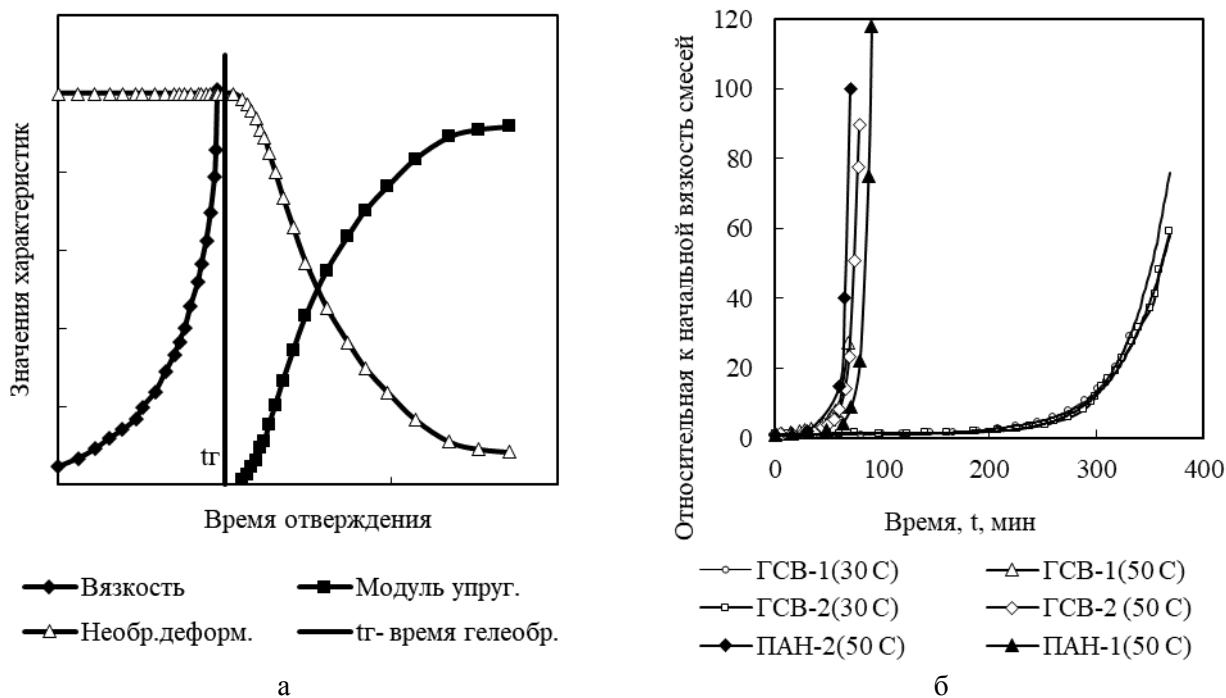


Рис. 1. Кинетика изменения характеристик связующих до и после t_r (а) и влияние температуры на рекинетику отверждения ГСВ (б)

Значения $t_{ж}$ и t_r , как показали тестовые эксперименты, уменьшаются с увеличением содержания и характеристической вязкости полимеров в рассматриваемых связующих (рис. 1б). Определяющее влияние содержания ТОН-2 обнаруживается на скорости увеличения модуля упругости, скорости уменьшения необратимой деформации и уровне предельных механических характеристик – прочности, деформации и начальном модуле упругости. Важным результатом приведенных данных является близкая активность нитрильных групп $-C\equiv N$ и $-C=C-$ связей в полимерах при сшивке их ТОН-2.

На рис. 2а приведены результаты пенетрации образцов ГСВ-2 в процессе отверждения при длительности t больше t_r : $t_r \leq t_1 < t_2 < t_3 < t_4 \leq t_0$, где t_0 – длительность отверждения с выходом значений модуля упругости E на постоянное значение. На рис. 2б приведены инвариантные зависимости между модулем упругости (E при деформации 10 %) и предельной деформацией при варьировании содержания ТОН-2 и начальной вязкости связующих в ~ 2 раза путем варьирования содержания или характеристической вязкости полимеров [2, 3].

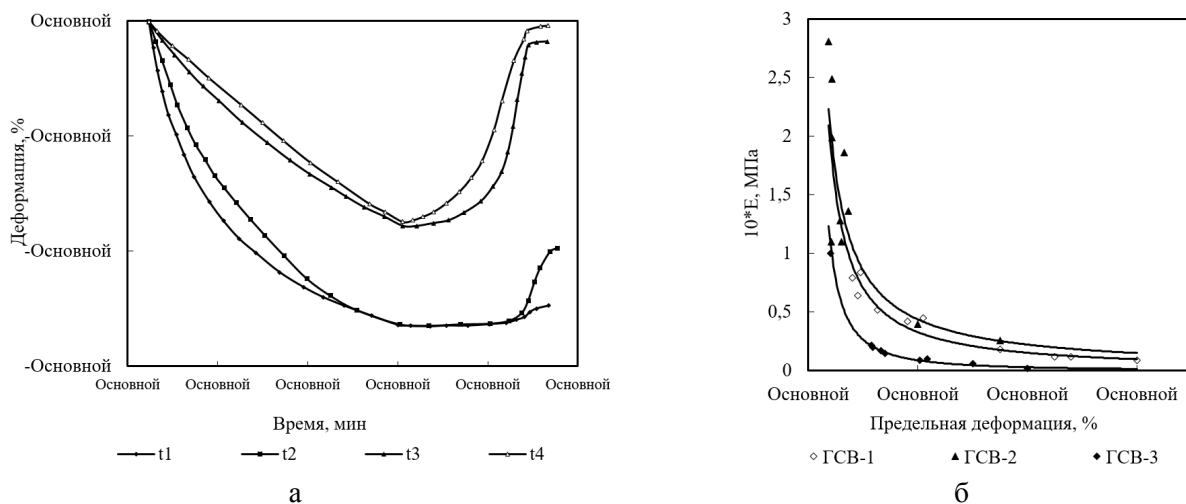


Рис. 2. Кривые пенетрации образцов (а) в процессе отверждения ГСВ-2, инвариантные зависимости между механическими характеристиками связующих (б)

Некоторые проблемы [5] с установлением взаимосвязи $t_{ж}$, t_r , t_o , начального значения вязкости тетраэзоляющего ГСВ-3, значений предельных механических характеристик с характеристиками полимера, приводимыми в ТУ связаны, по-видимому, с неполным перечнем основных характеристик и точностью их определения [5]. Анализ коэффициентов парных корреляций между параметрами полимера по ТУ [5], их корреляции с $t_{ж}$, t_r , механическими характеристиками показал, что значения коэффициентов корреляции для пар переменных не превышает абсолютной величины 0,1–0,2, в том числе для количества аллильных групп – с двойными связями $C=C$. Значения коэффициента корреляции $\sim 0,5$ наблюдается только для пары переменных время живучести – характеристическая вязкость полимера. Ситуация объясняется отсутствием в характеристиках содержания нитрильных групп в полимере ПМВТ, получаемого по технологии тетраэзолирования ПАН с последующим введением аллильных и метильных групп. Используемая технология приводит к широкому варьированию остаточных нитрильных групп в полимере (от 5 до 15 масс. %) в зависимости от свойств исходного сырья и вариаций технологических условий [4]. Систематические данные о содержании нитрильных групп в ПМВТ разных частных партий отсутствуют, что приводит к широкой вариации результатов по кинетике отверждения связующего (рис. 3). Например, группы связующих (№ 1-№ 3) и (№ 4, № 5, № 4/1) изготовлены на основе партий полимера ПМВТ с содержанием аллильных групп 1–3 масс. %. Связующее № 4/1 содержит нитротриазольный пластификатор [2]. Образцы с заменой нитроэфирного пластификатора на ДМСО указаны в подрисуночных подписях. На этом же рисунке приведены данные для связующих с контрольной партией полимера при степени тетраэзолирования ПАН $\approx 79\%$ (содержание нитрильных групп $\sim 21\%$ масс.), содержащей аллильные группы ($\sim 2\%$) – образец № 6 (79), и без аллильных групп – образец № 7 (79), а также для раствора ПАН в ДМСО. Какая-либо корреляция характерных точек кинетических кривых с содержанием аллильных групп отсутствует. Наблюдается тенденция увеличения значений $t_{ж}$ и t_r с уменьшением характеристической вязкости полимера ПМВТ. Показательным является практическое совпадение кинетических зависимостей для раствора ПАН и образца № 7 (79) в ДМСО, связующего № 1 и № 6 (79) при ярко выраженном ингибировании процесса отверждения растворителем ДМСО. Это подтверждается и данными для связующих № 5 и № 5-ДМСО. Представленные результаты однозначно показывают значимое влияние содержания нитрильных групп на кинетику отверждения связующего ГСВ-3. Нитротриазольный пластификатор оказывает мощное ингибирующее действие на ТОН-2 (связующее № 4/1). С другой стороны, использование диметилформамида вместо нитроэфиров или ДМСО в ГСВ-3 оказывает каталитический эффект на ТОН-2 [5].

Эффективным направлением блокирования активности ТОН-2 при сшивке полимерных композиций с высокой неопределенностью является использование комплексов и сокристаллизатов ТОН-2 с некоторыми компонентами композиций или капсуляция ТОН-2 в парафине, полиэтилене, централите-II и других веществах [3].

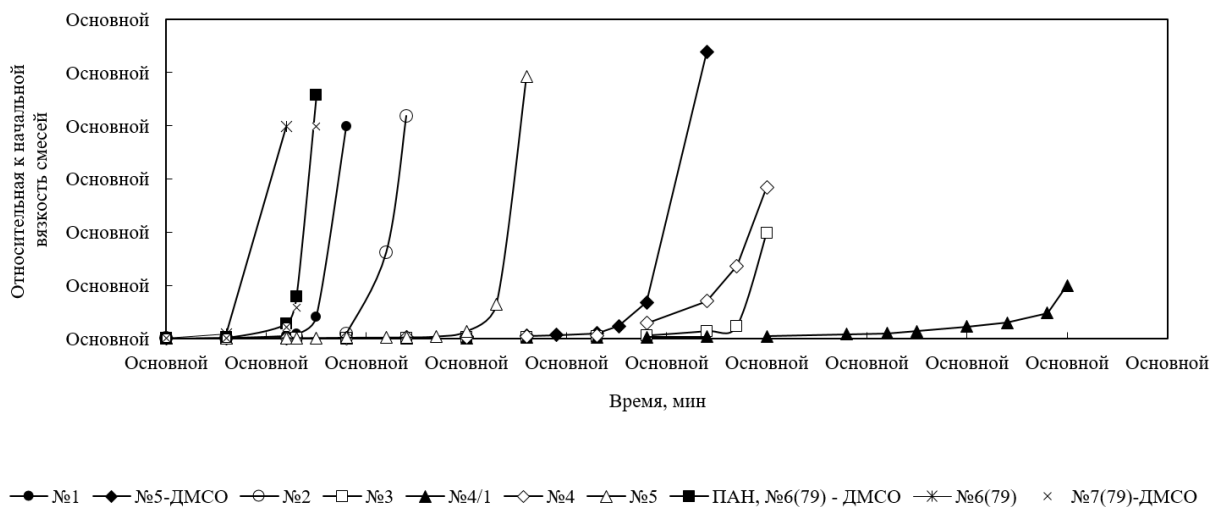


Рис. 3. Реокинетические зависимости отверждения ГСВ-3 и других композиций.

Температура отверждения 50 °С, содержание ТОН-2 в смесях 0,2 масс. %

Применение молекулярных комплексов ТОН-2 с дифениламином, резорцином, фенолом, сокристаллизата ТОН-2 с динитразапентаном позволяет увеличивать время живучести композиций в 2–3 раза без изменения предельных механических характеристик. Аналогичный эффект достигается и при использовании капсуляции ТОН-2. Стеариновая, бензойная кислоты, ϵ -капролактан и бензотриазол полностью блокируют сшивающую активность ТОН-2 при использовании их в виде комплекса, а в ряде случаев и при раздельном введении в смесь. Показана блокирующая активность в отношении ТОН-2 оксидов γ - Al_2O_3 (на поверхности частиц Alex) и анатазной модификации TiO_2 – вплоть до полной блокировки сшивающей активности ТОН-2. Аминоуксусная кислота и оксид цинка катализируют процесс сшивки связующих ТОН-2. Результаты термоаналитических и спектроскопических исследований рассмотренных смесей приведены в работах [3].

Выводы

Проведенные исследования и анализ полученных результатов позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлена практически идентичная активность ТОН-2 – скорость сшивки, время живучести и гелеобразования, при сшивке связующих на основе полимеров с высокой неопределенностью: бутадиеновых, бутадиен-нитрильных, акрилонитрильных, тетраэтильных.
2. Показано, что молекулярные комплексы, сокристаллизаты ТОН-2 или его капсуляция позволяют в 2–3 раза увеличить время живучести и время начала гелеобразования при отверждении связующих ГСВ-1, ГСВ-2, ГСВ-3, что существенно расширяет технологические возможности переработки композиций на их основе.

Библиография

1. Patent US № 8507610 B2. 2013. Modified polymer material modified by nitrile oxide, and production method thereof / Seo A., Imai H., Iwase N. 2013.
2. Попок В.Н., Хмелев В.Н. Смесевые конденсированные химические топлива на основе нитрата аммония. Принципы компоновки и свойства. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2014. 222 с.
3. Попок В.Н., Федорищева Н.А. Молекулярные комплексы и взаимодействие 1,3-динитрилоксида-2,4,6-триэтилбензола и стабилизаторов химической стойкости смесевых энергетических материалов // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43, № 7. С. 48–63.
4. Huang M.R., Li X.G., Li S.X. Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile // Reactive and Functional Polymers. 2004. V. 59. P. 53–61.
5. 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.
6. Попок В.Н., Пивоваров Ю.А., Бычин Н.В. Влияние микро-, нанодисперсных порошков алюминия и пассивирующих добавок на реокинетику отверждения 1,3-динитрилоксид-2,4,6-триэтилбензолом и механические характеристики композиций на основе каучука СКД // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44, № 12. С. 120–131.