

Badanie produktów sieciowania poli(3-metylo-3-nitroksymetylooksetanu)

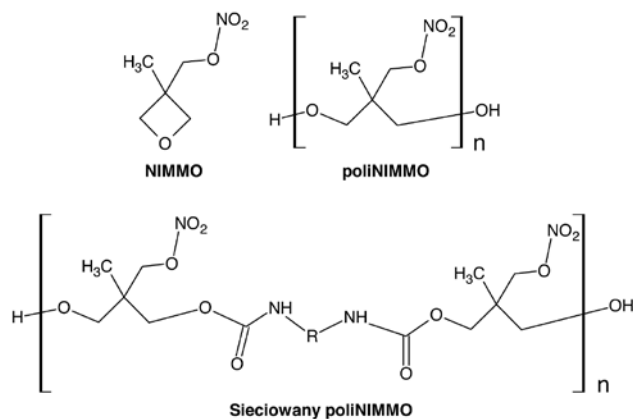
Mateusz SZALA*, Marcin CICHON – Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 3, 129–135

Wprowadzenie

Celem badań nad syntetycznymi polimerami energetycznymi jest częściowe zastąpienie, a następnie całkowite wyeliminowanie, azotan(V) celulozy (nitrocelulozy) z techniki wojskowej – ze względu na trudności z uzyskaniem odpowiedniej powtarzalności właściwości surowca oraz jego ograniczoną trwałość. Zastąpienie nitrocelulozy polimerami syntetycznymi jest szczególnie ważne w aspekcie jej zastosowań militarnych, tzn. wytwarzania miotających materiałów wybuchowych. W tej grupie najważniejsze są, jak się wydaje, prochy bezdymne (jedno- i wielobazowe) oraz stałe paliwa raketowe. W przypadku stałych złożonych paliw raketowych, polimery energetyczne mogłyby w przyszłości zastąpić stosowane obecnie lepszysza nieenergetyczne (kauczuki naturalne i syntetyczne), co korzystnie wpłynęłoby na impuls właściwy takich paliw.

Pierwszym syntetycznym polimerem energetycznym był otrzymany w 1972 r. poli(azydek glicydyli) (GAP) [1], a do dnia dzisiejszego otrzymano i opisano ok. 20 różnych syntetycznych energetycznych polimerów i kopolimerów. Najważniejsze z nich to: poli(3-nitroksymetylo-3-metylooksetan) (poliNIMMO) [2], 3,3-bis(azydometylooksetan) (poliBAMMO) [3] i poli(azotan glicydyli) (poliGLYN) [4]. W temperaturze 20°C, tylko poliBAMMO jest ciałem stałym, pozostałe polimery są cieczami o lepkości ok. 2000 cPa. Aby przeprowadzić pozostałe polimery (lub kopolimery) w stan stały należy wytworzyć dodatkowe połączenia kowalencyjne pomiędzy łańcuchami polimeru, co uzyskuje się na drodze sieciowania. Jako czynników sieciujących używa się zwykle związków organicznych mających w cząsteczkach przynajmniej dwie grupy izocyjanianowe. Najczęściej stosowane związki z tej grupy, to: heksametylenodiizocyjanian (HDI), diizocyjanian toluenu (TDI), diizocyjanian izoformonu (IPDI) i diizocyjanian dimerylu (DDI) [5]. Reakcja grupy izocyjanianowej z terminalnymi grupami hydroksylowymi polimeru prowadzi do powstania ugrupowania uretanowego łączącego dwa łańcuchy. Wzory strukturalne substratów oraz produktu sieciowania przedstawiono na Schemacie 1.



Schemat 1. Wzory strukturalne NIMMO, poliNIMMO oraz poliNIMMO sieciowanego difunkcyjnym izocyjanianem

Autor do korespondencji:

*Dr inż. Mateusz SZALA e-mail: mszala@wat.edu.pl

Celem pracy było zbadanie wpływu takich czynników jak: stechiometria substratów, rodzaj inicjatora i temperatura prowadzenia procesu na proces sieciowania oraz właściwości produktu. Jako inicjator/modyfikator stosowano poliole (glikol etylenowy, gliceryna i pentaerytrytol) aby sprawdzić wpływ struktury inicjatora i możliwości rozbudowywania cząsteczki polimeru w różnych kierunkach na właściwości produktu sieciowania.

Wyniki badań

Podczas doświadczeń używano poliNIMMO (otrzymywany w Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT), glikol etylenowy (Chempur), glicerynę (Chempur), dibutyloilaurylcylocynę (ABCR), IPDI (Sigma-Aldrich), chloroform (Chempur), azot gazowy (Multax). Badania DTA wykonano za pomocą różnicowego analizatora termicznego Labsys firmy SETARAM. Próbkę o masie ok. 10 mg umieszczano w otwartym tyglu o objętości 75 μ L wykonanym z tlenku glinu i ogrzewano z szybkością 5 K/min. Podczas badań tygiel odniesienia był pusty. Atmosferę pieca stanowił azot, podawany z natężeniem 50 ml/min. Badania lepkości prowadzono w temperaturze otoczenia za pomocą lepkościomierza rotacyjnego FUNGILAB EXPERT R.

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego rejestrowano dla homogenicznych próbek rozpuszczonych w deuterowanym chloroformie ($CDCl_3$) przy stężeniu ok. 10%. Podczas badań stosowano spektrometr firmy Bruker model Avancelli HD o częstotliwości rezonansowej dla protonów wynoszącej 500 MHz. Wszystkie widma rejestrowano techniką impulsową, a uzyskane wyniki poddawano automatycznej transformacji Fouriera. Wszystkie widma rejestrowano w temperaturze otoczenia (20°C). Zastosowany aparat nie wymaga fizycznego dodatku wzorca przesunięcia chemicznego (np. TMS), gdyż jest wyposażony w niezależny kanał deuterowy (tzw. lock).

Tablica 1

Opis warunków przeprowadzonych doświadczeń nad sieciowaniem poliNIMMO

Nr	Masa poli-NIMMO, g	Poliol, g	Masa IPDI g	Katalizator, g	Temperatura, °C	Czas, h
1	5,0	-	1,0	0,1	60	72
2		Gliceryna 0,5			80	
3					60	
4		Gliceryna 1,0			80	
5					60	
6		Glikol etylenowy 0,5			60	
7					60	
8		Glikol etylenowy 1,0			80	
9					60	
10		Pentaerytrytol 0,5			60	
	Pentaerytrytol 1,0		60			

Badania nad sieciowaniem prowadzono wg następującej metody: poliNIMMO umieszczano w suchym plastikowym pojemniku

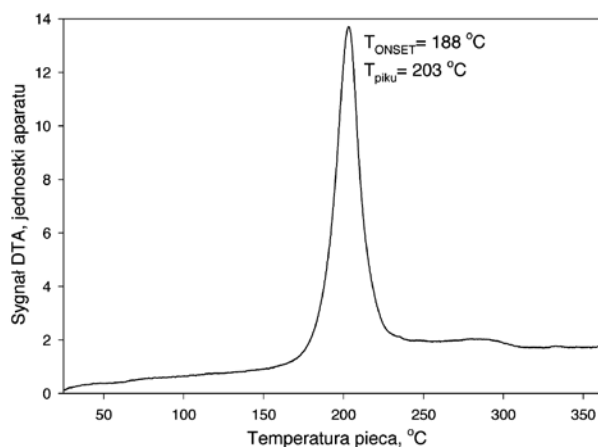
o objętości 40 cm³ i w atmosferze suchego azotu dodawano, przy ciągłym mieszaniu, polioliol, następnie IPDI i na końcu dibutyloildilaurylcyne. Po dodaniu ostatniego składnika układ mieszano jeszcze przez 15 min. po czym zamykano szczelnie pojemnik (w atmosferze azotu) i umieszczano w cieplarni o temp. 60°C lub 80°C. Po zakończeniu termostatowania, pojemnik otwierano i uzyskany produkt poddawano badaniom. Szczegółowy opis warunków przeprowadzonych doświadczeń przedstawiono w Tablicy 1. Wyniki badań produktów sieciowania techniką DTA przedstawiono w Tablicy 2. Badania DTA przeprowadzono tylko dla substratu oraz dla próbek mających w temperaturze otoczenia lepkość przekraczającą 20 P.

Tablica 2

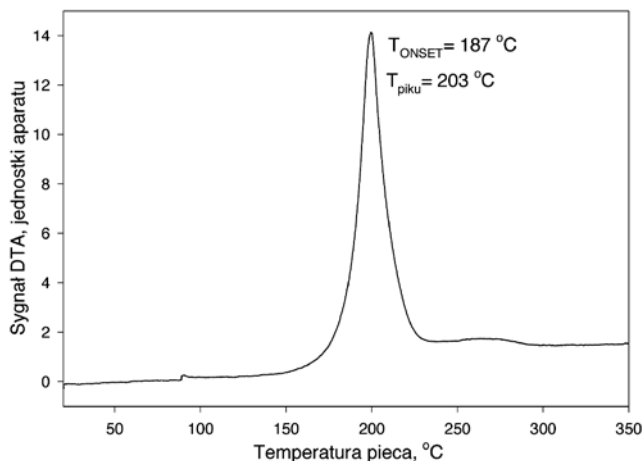
Wyniki badania produktów sieciowania poliNIMMO techniką DTA.

Nr	DTA T _{ONSET} , °C	DTA T _{piku} , °C	Ubytek masy, %	Lepkość, cP
0	188	203	79,4	2300
2	187	200	78,2	>20000
3	182	204	75,4	
4	182	197	68,1	
6	182	204	57,1	
8	179	201	40,0	
9	187	200	68,4	

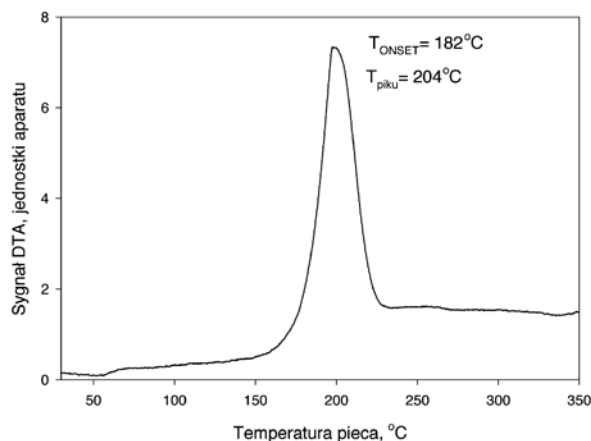
Przykładowe krzywe DTA uzyskane dla substratu (poliNIMMO) i produktów sieciowania przedstawiono na Rysunkach 1 ÷ 3. Próbki 1, 5, 7 i 10 miały w temp. 20°C lepkość zbliżoną do wyjściowego poliNIMMO; dlatego nie poddawano ich dalszym badaniom.



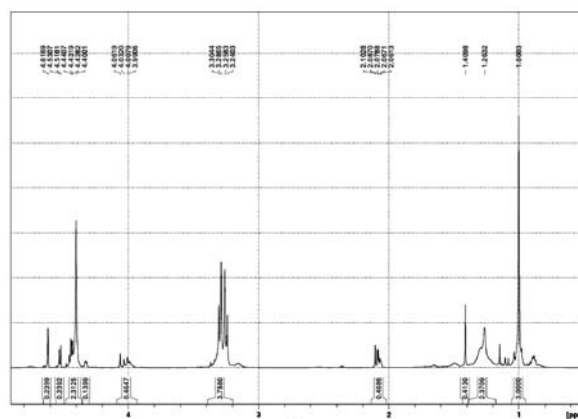
Rys. 1. Krzywa DTA próbki poliNIMMO przed sieciowaniem (próbka 0)



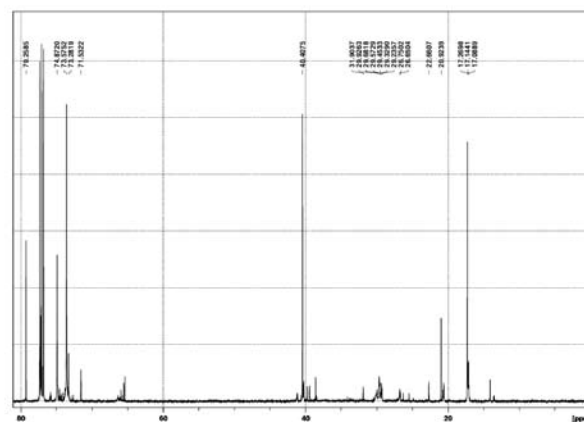
Rys. 2. Krzywa DTA próbki poliNIMMO sieciowanej IPDI (próbka 2)



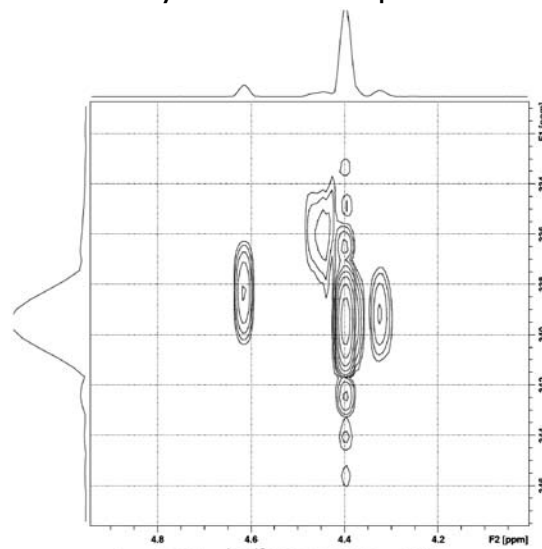
Rys. 3. Krzywa DTA próbki poliNIMMO sieciowanej IPDI w obecności gliceryny w temperaturze 80°C (próbka 3)



Rys. 4. Widmo ¹H NMR próbki 2



Rys. 5. Widmo ¹³C NMR próbki 2



Rys. 6. Widmo ¹H-¹⁵N HMBC NMR próbki 2

Produkt sieciowania bez polioliu w temp. 80°C (próbka 2) poddano badaniom techniką magnetycznego rezonansu jądrowego. Uzyskane widma ^1H , ^{13}C i ^1H - ^{15}N HMBC przedstawiono na Rysunku 4÷6.

Próbki 2 i 4 umieszczono w plastikowych pojemnikach i ogrzano w cieplarni do temp. 80–90°C, w celu sprawdzenia, czy otrzymane produkty sieciowania wykazują właściwości termoplastyczne. Po osiągnięciu założonej temperatury, próbki 2 i 4 można było swobodnie przelewać i miały one lepkość zbliżoną do wyjściowego poliNIMMO. Po ochłodzeniu próbek, ponownie uzyskiwały one lepkość przekraczającą 20 P.

Dyskusja wyników

Sieciovanie poliNIMMO za pomocą diizocyjanianu zachodzi wydajnie w temperaturze 80°C, a powstały produkt ma wysoką lepkość (próbka 2). Produkt sieciowania prowadzonego w temp. 60°C ma lepkość zbliżoną do wyjściowego poliNIMMO, co wynika prawdopodobnie ze zbyt małej szybkości reakcji w tej temperaturze. Uzyskanie w tych warunkach produktu o wysokiej lepkości wymagałoby prowadzenia procesu przez wiele dni. Produkt otrzymany w temp. 80°C ma zbliżoną temperaturę rozkładu do czystego poliNIMMO. Całkowity ubytek masy podczas badania wynosił 78,2%, i był o niecały 1% mniejszy od tego parametru wyznaczonego dla substratu.

Sieciovanie poliNIMMO w obecności polialkoholi zachodzi, lecz zwiększenie ilości polioliu może wpływać negatywnie na lepkość produktu. Zastosowanie większej ilości polioliu zwiększało prawdopodobieństwo reakcji izocyjanianu z modyfikatorem i konsumpcję czynnika sieciującego przez składnik nieenergetyczny. Jednym z ważniejszych parametrów determinujących lepkość polimerów, jest masa cząsteczkowa. Aby lepiej poznać wpływ dodatku modyfikującego oraz stechiometrii polimer/izocyjanian, należy wykonać badania masy cząsteczkowej otrzymanych produktów sieciowania, np. techniką chromatografii wykluczania przestrzennego.

Produkty sieciowania poliNIMMO w obecności glikolu etylenowego (próbka 6) oraz gliceryny (próbka 3) i prowadzonego w temp. 60°C mają bardzo zbliżone temperatury ONSET oraz maksimum piku rozkładu (182°C i 204°C). Produkt sieciowania w identycznych warunkach, ale w obecności pentaerytrytoli, ma niższą temperaturę rozkładu. Ubytek masy próbki, wyznaczony po badaniu DTA, jest największy dla próbki sieciowanej w obecności gliceryny, mniejszy dla próbki z pentaerytrytolem i najmniejszy dla próbki z glikolem. Podczas oględzin próbek po sieciowaniu zauważono, że w masie polimeru zamknięte są pęcherze gazu. Spostrzeżenie to jest wskazówką, że optymalnie byłoby prowadzić sieciowanie pod obniżonym ciśnieniem.

Doświadczenia nad sieciowaniem poliNIMMO w temp. 80°C w obecności polialkoholi jako modyfikatorów, ograniczono do glikolu etylenowego (próbka 8) i gliceryny (próbka 4). Wyznaczone temperatury rozkładu były zbliżone do tych otrzymanych dla produktów sieciowania w temp. 60°C. Całkowity ubytek masy podczas badania DTA dla próbek 4 i 8 był mniejszy niż w przypadku pozostałych produktów sieciowania, i dla próbki z glikolem wynosił tylko 40%. Może to wskazywać, że otrzymywane w wyniku reakcji kopolimeryzacji z glikolem liniowe układy, są trwalsze i podczas ogrzewania ze stałą szybkością ulegają częściowej karbonizacji.

Zarówno substrat (poliNIMMO) jak wszystkie otrzymane produkty jego sieciowania, rozkładają się egzotermicznie. Porównując przedstawione na Rysunkach 1–3 krzywe DTA poliNIMMO oraz produktu sieciowania (próbka 3), łatwo zauważyć, że piki rozkładu próbek mają zbliżoną szerokość przy podstawie, ale ich wysokość mierzona w jednostkach aparatu jest różna. Wysokość piku rozkładu

dla próbki 3 jest prawie dwa razy mniejsza niż dla niesieciovanego NIMMO i sieciowanego, lecz bez dodatku polioliu. Zastosowanie podczas badań DTA próbek o tej samej masie, pozwala na oczywisty wniosek, że użycie inicjatora w postaci nieenergetycznego polioliu, obniża energetykę rozkładu produktu sieciowania.

Na widmie protonowym sieciowanej próbki poliNIMMO obserwuje się następujące charakterystyczne sygnały rezonansowe: sygnały ok. 1,0 ppm – protony grupy metylowej w położeniu 3; multiplet ok. 3,2 ppm – grupy metylenowe otwartego pierścienia oksetanowego; ok. 4,4–4,6 ppm – protony w grupie nitroksymetylenowej. Sygnały o mniejszych intensywnościach i przesunięciach chemicznych z zakresu 0,8–1,0 ppm, pochodzą od grup metylo-IPDI. Szeroki sygnał w zakresie 1,2–1,4 ppm pochodzi od grup metylenowych w pierścieniu IPDI. Sygnał uretanowego protonu NH jest prawie niewidoczny. Analiza ilościowa przeprowadzona w oparciu o natężenia integralne dobrze rozseparowanych sygnałów IPDI oraz poliNIMMO, pozwalają stwierdzić, że praktycznie przereagował cały użyty diizocyjanian. W widmie ^{13}C obserwowane są następujące sygnały: grupa ok. 17,1 ppm – węgle grup metylo-IPDI; sygnał 40,4 ppm – węgiel czwartorzędowy w położeniu 3 pierścienia oksetanowego; ok. 73,5 ppm – węgle metylenowe otwartego pierścienia oksetanowego; 79,2 ppm – węgiel w grupie nitroksymetylenowej. Zastosowany czynnik sieciujący daje na widmie następujące sygnały o relatywnie niewielkich intensywnościach: ok. 29 ppm – węgle grup metylo-IPDI; ok. 30 ppm węgle IV rzędowe z pierścienia; 38–39 ppm – węgle metylenowe z pierścienia. Dla uzyskania większej ilości informacji strukturalnych z widma azotowego, wykonano widmo ^1H – ^{15}N HMBC NMR, w którym obserwowano sygnały korelacyjne o współrzędnych ^1H : 4,4–4,6 ppm oraz ^{15}N : 339 ppm (szerokość 4 ppm). Widmo ma charakterystyczną strukturę dla polimeru, a przesunięcie chemiczne atomu azotu jest charakterystyczne dla azotu w organicznych estrach kwasu azotowego [6]. Wyniki badań próbki 2 techniką NMR potwierdzają, że struktura poli(3-metylo-3-nitroksymetylooksetanu) po sieciowaniu została zachowana.

Wnioski

Na podstawie wyników przeprowadzonych doświadczeń oraz ich analizy można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Sieciovanie poliNIMMO za pomocą IPDI przebiega szybciej w temp. 80°C niż w 60°C; zastosowanie wyższej temperatury wpływa pozytywnie na odgazowanie polimeru.
2. Sieciovanie poliNIMMO w obecności polialkoholi jako modyfikatorów struktury jest możliwe, ale wraz ze zwiększaniem ich ilości, rośnie prawdopodobieństwo konsumpcji izocyjanianu na reakcje z poliolem.
3. Produkty sieciowania w obecności polioliu oraz bez ich udziału, rozkładają się egzotermicznie i mają zbliżone temperatury rozkładu do wyjściowego polimeru. Najwyższą temperaturę rozkładu (maksimum piku) uzyskano dla próbki sieciowanej w temp. 60°C w obecności gliceryny. Optymalnym modyfikatorem spośród badanych okazał się triol, co wskazuje, że najkorzystniejszy z punktu widzenia stabilności jest wzrost łańcucha w trzech kierunkach.
4. Produkty sieciowania oznaczone numerami 2 i 4, charakteryzują się lepkością przekraczającą 20 tys. cPa i są termoplastami. Lepkość ok. 2500 cPa uzyskują w temp. ok. 80–90°C.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków MNiSW w ramach projektu WTC WAT 08 895 w latach 2013–2014. Autorzy pragną podziękować prof. A. Marandzie za cenne wskazówki i owocne dyskusje.

Literatura

1. Provatás A.: *Characterisation and Polymerisation Studies of Energetic Binders*. Report DSTO-TR-1171, Australia, 2001.
2. Manser G., Hajik R.: *Method of synthesizing nitrate alkyl oxetanes*. Patent US 5214166, 1993.
3. Barbieri U., Polacco G., Paesano E.: *Low risk synthesis of energetic poly-(3-azidomethyl-3-methyloxetane) from tosylated precursors*. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 31, 5, 2006, 369.
4. Millar R., Stern A., Day R.: *Process for producing improved poly(glycidyl nitrate)*. US Patent 5120827, 1992.
5. Ang H., Pisharath S.: *Energetic Polymers*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012.
6. Silverstein R., Webster F., Kiemle D.: *Spectroscopic identification of organic compounds*. 7th ed., J. Wiley & Sons, New York, 2005.

*Dr inż. Mateusz SZALA jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (2004). Doktorat na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej (2008). Obecnie pracuje w Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT. Zainteresowania naukowe: synteza heterocyklicznych związków wysokoazotowych i polimerów energetycznych, analiza techniką magnetycznego rezonansu jądrowego. Jest współautorem dwóch monografii i 43 artykułów w czasopiśmie specjalistycznych oraz 33 komunikatów konferencyjnych.
e-mail: mszala@wat.edu.pl, tel. 22 683 93 82

Marcin CICHON jest studentem II stopnia na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT. Synteza i badania właściwości polimerów energetycznych były tematem jego pracy inżynierskiej. Zainteresowania naukowe: synteza związków wysokoenergetycznych, energetyczne lepiszcza polimerowe.

Aktualności z firm

News from the Companies

ZMIANY PERSONALNE

Prof. Krzysztof Kurzydłowski szefem NCBR

Prof. Krzysztof Kurzydłowski będzie ponownie pełnił funkcję dyrektora Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Do jego zadań należy m.in. rozdział funduszy w ramach nowych Programów Operacyjnych UE. Prof. Krzysztof Kurzydłowski jest absolwentem Politechniki Warszawskiej. W 1998 r. uzyskał na tej uczelni tytuł i stanowisko profesora zwyczajnego. Jest specjalistą w dziedzinie inżynierii materiałowej. Dyrektor NCBR ma bogate doświadczenie w administracji publicznej. Kierował instytucjami krajowej polityki naukowej, jest członkiem wielu międzynarodowych organizacji naukowych. W latach 2005-2007 piastował stanowisko podsekretarza stanu w Ministerstwie Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Narodowym Centrum Badań i Rozwoju kieruje od 2011 r. (kk)

(<http://www.ncbir.pl>, 3.03.2015)

Profesor Zbigniew Błocki nowym dyrektorem NCN

Matematyk z Uniwersytetu Jagiellońskiego prof. Zbigniew Błocki zostanie nowym dyrektorem Narodowego Centrum Nauki (NCN). Zastąpi na tym stanowisku prof. Andrzeja Jajszczyka. Jego kadencja potrwa 4 lata. Prof. Zbigniew Błocki w konkursie na stanowisko dyrektora uzyskał najwyższą ocenę końcową. Będzie odpowiedzialny m.in. za realizację zadań centrum, jego finanse, a także gospodarowanie majątkiem NCN. Prof. Zbigniew Błocki w latach 2011-2012 był dyrektorem Instytutu Matematyki UJ, a także zastępcą przewodniczącego Komitetu Organizacyjnego Europejskiego Kongresu Matematyki w 2012 r. W 2007 r. uhonorowano go Nagrodą im. Zaremby Polskiego Towarzystwa Matematycznego oraz w 2008 r. Nagrodą Prezesa Rady Ministrów za wybitne osiągnięcie naukowe. (kk)

(<http://innpoland.pl>, 6.03.2015)

Nowy Prezes Radpolu

Daniel Dajewski z początkiem marca br. objął funkcję prezesa Radpolu, wytwórcy i dostawcy zaawansowanych technologicznie produktów dla energetyki, ciepłownictwa, a także instalacji wodnych, kanalizacyjnych i gazowych. Dołączył tym samym do zasiadających w zarządzie spółki wiceprezesów – Marcina Rusieckiego oraz Andrzeja Sielskiego. (em)

(Informacja prasowa Radpol, 2 marca 2015 r.)

NOWE PRODUKTY

LANXESS prezentuje szeroką gamę technologii produkcji gumy

Firma znana ze specjalistycznych chemikaliów, LANXESS, na targach Tire Expo w Kolonii prezentowała kompleksową ofertę rozwiązań dla branży oponiarskiej. Nowo utworzona jednostka biznesowa Tire & Specialty LANXESS zaprezentowała dwa nowe innowacyjne kauczuki SSBR: Buna FX 3234A-2HM i Buna VSL 3038 2HM. Te wysokiej jakości produkty z gumy oferują producentom opon możliwość produkcji energooszczędnych opon o niskich oporach toczenia. Nowością jest także jednostka LANXESS Rhein Chemie Additives, która będzie dostarczać produkty ekologiczne, takie jak środek antyadhezyjny Rhenodiv, farba do znakowania opon Rhenomark, dobrze znany środek antyrewersyjny Perkalink 900 i dodatek do sieciowania Vulcuren. (kk)

(Komunikat prasowy Lanxess, 5.02.2015)

Moplen RP390H – doskonała przezroczystość i połysk

Basell Orlen Polyolefins Sprzedaż Sp. z o.o. (BOPS) oferuje najnowszy produkt pod nazwą Moplen RP390H, który jest wytwarzany w Europie Zachodniej przez LyondellBasell. Moplen RP390H to kopolimer randomiczny produkowany z użyciem katalizatora Zieglera-Natty i w porównaniu do tradycyjnych gatunków wykazuje większą elastyczność w warunkach przetwórstwa oraz oferuje lepsze właściwości estetyczne w zakresie przezroczystości i wyższego połysku. Gatunek ten jest przeznaczony przede wszystkim do wytwarzania opakowań do żywności, opakowań do chemii gospodarczej i kosmetyków, które mają charakteryzować się doskonałymi właściwościami estetycznymi, aby przyciągnąć uwagę konsumenta. Moplen RP390H może być wykorzystywany do wytwarzania opakowań o strukturze wielowarstwowej, zarówno w warstwie zewnętrznej, jak i w wewnętrznej – w przypadku detali produkowanych m.in. metodą wytłaczania z rozdmuchem. Zestaw dodatków stosowany w przypadku gatunku Moplen RP390H pozytywnie wpływa na proces jego przetwórstwa, dzięki czemu powierzchnia wytwarzanych wyrobów jest gładka i ma wyższy połysk. (kk)

(<http://www.basellorlen.pl>, 3.02.2015)

Dokończenie na stronie 170