

УДК 544.442.1:541.64

DOI: 10.15372/ChUR2019167

## Влияние ионизирующего излучения на свойства поли-N-метилаллил-5-винилтетразола и энергоемких композиций на его основе

Л. Ф. ПОДАНЕВА<sup>1</sup>, Е. В. АРТЕМОВА<sup>1</sup>, К. А. СИДОРОВ<sup>1</sup>, П. И. КАЛМЫКОВ<sup>1</sup>, К. Г. КОРОЛЕВ<sup>2</sup>, М. А. МИХАЙЛЕНКО<sup>2,3</sup>, Б. П. ТОЛОЧКО<sup>2,3</sup>, А. А. БРЯЗГИН<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный научно-производственный центр “Алтай”, Бийск (Россия)

E-mail: leyla.podaneva.90@mail.ru

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

<sup>3</sup>Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск (Россия)

(Поступила 21.09.19; после доработки 25.09.19)

### Аннотация

Изучено влияние ионизирующего излучения на физико-химические характеристики поли-N-метилаллил-5-винилтетразола (МПВТ-А), а также реокинетические свойства энергоемких композиций, приготовленных из облученных образцов МПВТ-А. Установлено, что использование ионизирующего излучения позволяет существенно сократить время индукции отверждения композиций на основе МПВТ-А.

**Ключевые слова:** радиолиз, производные поливинилтетразола, индукция отверждения

### ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и сополимеры винилтетразола являются эффективной основой конденсированных энергоемких систем. Это обусловлено высокими энергетическими характеристиками тетразола, низкой чувствительностью его производных к удару и трению, высокой термостабильностью, малой токсичностью и высоким газовыделением [1]. В Федеральном научно-производственном центре “Алтай” разработана технология получения перспективного компонента высокоэнергоемких систем – поли-N-метилаллил-5-винилтетразола (МПВТ-А) [2], налажено его серийное производство. Поли-N-метилаллил-5-винилтетразол является сополимером 1-метил-5-винилтетразола (1,5-МВТ), 2-метил-

5-винилтетразола (2,5-МВТ), N-аллил-5-винилтетразола (ВАТ) и акрилонитрила (рис. 1).

Вопросам отверждения МПВТ-А в процессе получения конденсированных энергоемких систем уделяется особое внимание [3]. Представляет интерес исследование влияния ионизирующего излучения на основные технологически значимые характеристики МПВТ-А и физико-химические свойства композиций, приготовленных на основе облученных образцов. Эти композиции состоят из горючего связующего (ГСВ), содержащего облученный МПВТ-А, пластификатор – нитроглицерин (НГЦ), стабилизатор термической стойкости – дифениламин (ДФА).

Цель настоящей работы – изучить влияние ионизирующего излучения на характеристики МПВТ-А и оценить возможность применения

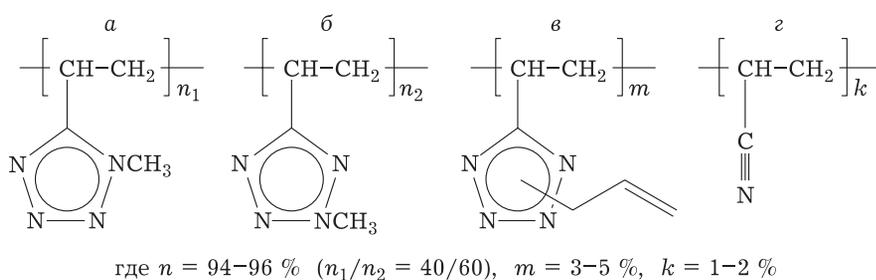


Рис. 1. Структурные фрагменты сополимеров МПВТ-А: а – 1-метил-5-винилтетразол (1,5-МВТ), б – 2-метил-5-винилтетразол (2,5-МВТ), в – N-аллил-5-винилтетразол (ВАТ); з – акрилонитрил.

современных ускорителей электронов для направленного изменения свойств композиций, приготовленных на его основе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер МПВТ-А обрабатывали пучком ускоренных электронов на ускорителе ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН, Россия) [4], условия обработки: энергия электронов 2.4 МэВ, импульсный ток 328 мА, частота импульсов 2 Гц. Поглощенные дозы облучения ( $D$ ) составили 20, 40, 60, 80 кГр. Величину поглощенной дозы оценивали по дозиметрической методике [5].

Характеристическую вязкость образцов МПВТ-А определяли в растворе 0.1 М NaBr в диметилформамиде (ДМФА) при концентрации полимера 0.025 г/л [6]. Содержание неалкилированного фрагмента тетразолсодержащего сополимера (содержание NH-кислоты) определяли по методу, описанному в [6]. Количество летучих веществ определяли весовым методом [6]. Объем газовой выделенной (газообразные продукты термоллиза, см<sup>3</sup>/г полимера) при 80 °С в течение 72 ч находили по ампульно-хроматографической методике (АХМ) [7].

Термическое разложение образцов МПВТ-А изучали методом синхронного термического анализа (ТГА-ДТА) с помощью термогравиметрического анализатора DTG-60 (Shimadzu, Япония) при скорости нагрева 10 °С/мин в среде азота в диапазоне температур 20–350 °С. ИК-спектры образцов в KBr регистрировали с использованием Фурье-спектрометра “Инфралюм ФТ-801” (Россия).

Исследование динамики структурирования ГСВ в присутствии отвердителя ди-N-оксида-1,3-динитрил-2,4,6-триэтилбензола (ТОН-2) проводили с помощью ротационного вискозиметра НВДV-II+Pro (Brookfield, США) при угловой скорости 15 об/мин, скорости сдвига (SR) 5, 10 с<sup>-1</sup> и температуре 25 °С. Количество ТОН-2 в ГСВ

составляло 1 моль ТОН-2 на 1.25 моль аллилтетразольного фрагмента МПВТ-А, что соответствует 0.216 % ТОН-2 от массы ГСВ.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### Влияние ионизирующего излучения на основные характеристики МПВТ-А

Основные физико-химические характеристики исходного полимера МПВТ-А и облученных образцов представлены в табл. 1. Характеристическая вязкость растворов МПВТ-А монотонно уменьшается с увеличением дозы облучения, незначительно возрастая при максимальной дозе.

Минимальное количество летучих веществ определено при  $D = 40$  кГр. Этой же дозе соответствует максимальное газовыделение в результате термоллиза полимера (на 60 % выше по сравнению с исходным образцом). В интервале доз 40–60 кГр состав газов термоллиза заметно изменяется: наблюдается максимальное содержание CO<sub>2</sub> и минимальное – N<sub>2</sub>.

МПВТ-А имеет характеристические полосы поглощения ИК-спектров в области 1100 и 1670 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых снижается вплоть до дозы 80 кГр, что, предположительно, соответствует радиационной деструкции тетразольного цикла. Последнее должно сопровождаться снижением степени полимеризации и, следовательно, уменьшением характеристической вязкости [8], что и наблюдается с ростом дозы облучения.

Сравнение ИК-спектров исходного и облученного разными дозами полимера не позволяет выявить бесспорных отличий. Таким образом, происходящие в образцах изменения затрагивают незначительную долю химических связей (глубина превращений не более 1 %). В то же время, как это будет показано ниже, изменение реакционной способности, выражающееся в

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики исходного полимера МПВТ-А и облученных образцов

Параметр	Поглощенная доза облучения, кГр				
	0	20	40	60	80
Характеристическая вязкость, дл/г	0.460	0.451	0.437	0.434	0.440
Содержание аллилтетразольного фрагмента, %	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0
Количество летучих веществ, %	5.7	4.8	4.7	4.8	4.9
Содержание NH-кислоты, %	1.1	0.9	0.9	0.9	0.9
Содержание нерастворимых в ДМФА веществ, %	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Объем газовой выделения, см <sup>3</sup> /г	0.010	0.014	0.016	0.014	0.008
Доля CO <sub>2</sub> , %	31	40	39	44	36
Доля N <sub>2</sub> , %	69	60	61	56	64

ускорении сшивки с увеличением дозы облучения, можно объяснить появлением дополнительных центров, взаимодействующих с отверждающим агентом (ТОН-2).

Незначительное понижение характеристической вязкости растворов МПВТ-А, по-видимому, указывает на взаимную компенсацию разнонаправленных изменений длин цепей (укорочение цепей и образование поперечных сшивок в результате рекомбинации свободных радикалов). Также стоит принять во внимание, что часть радикалов, образующихся при разрыве макромолекул, может участвовать в процессе диспропорционирования с образованием кратных углерод-углеродных связей. Последнее обстоятельство должно оказывать влияние на процесс отверждения ГСВ в присутствии ТОН-2 [9].

Термостойкость МПВТ-А определяется его изомерным составом [10]. Для термического превращения МПВТ-А характерно наличие одного слабого эндоэффекта при 134 °С и двух экзоэффектов при 290 и 380 °С. Последние два соответствуют стадиям термоллиза 2,5-МПВТ и 1,5-МПВТ, которые кинетически протекают независимо друг от друга, причем теплоты разложения указанных фрагментов пропорциональны их содержанию в полимере.

Согласно данным ТГА-ДСК, картина термического разложения исходного МПВТ-А и образцов, облученных дозами 20–60 кГр, существенно не меняется. При увеличении дозы облучения до 80 кГр оба экзоэффекта заметно увеличиваются: первый – с 3380 до 3670 Дж/г (+8.6 %), второй – с 607 до 718 Дж/г (+18.3 %). Наиболее вероятно, что это связано с радиоллизом исходных компонентов сополимера (укорочением цепей и увеличением количества кратных связей в результате диспропорционирования первичных радикалов).

#### *Реокинетические особенности структурирования ГСВ в присутствии ТОН-2 в зависимости от дозы облучения исходного МПВТ-А*

Для оценки отверждающей способности МПВТ-А, облученного различными дозами, приготовлены образцы НГЦ-тетразольного связующего ГСВ с массовым соотношением компонентов МПВТ-А/НГЦ/ДФА = 15.0 : 85.0 : 1.5. Результаты оценки термической стойкости образцов ГСВ с помощью АХМ приведены в табл. 2. Облученные образцы выделяют меньше CO<sub>2</sub> и практически вдвое больше N<sub>2</sub>. Следует отметить, что для образцов МПВТ-А, в от-

ТАБЛИЦА 2

Термическая стойкость образцов ГСВ (массовое соотношение компонентов: МПВТ-А/НГЦ/ДФА = 15.0 : 85.0 : 1.5)

Доза облучения МПВТ-А, кГр	Объем газовой выделения, см <sup>3</sup> /г	Состав газа, %			
		NO	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
0	0.084	19	15	66	0
20	0.080	20	30	50	0
40	0.087	19	33	46	2
80	0.095	20	35	45	0

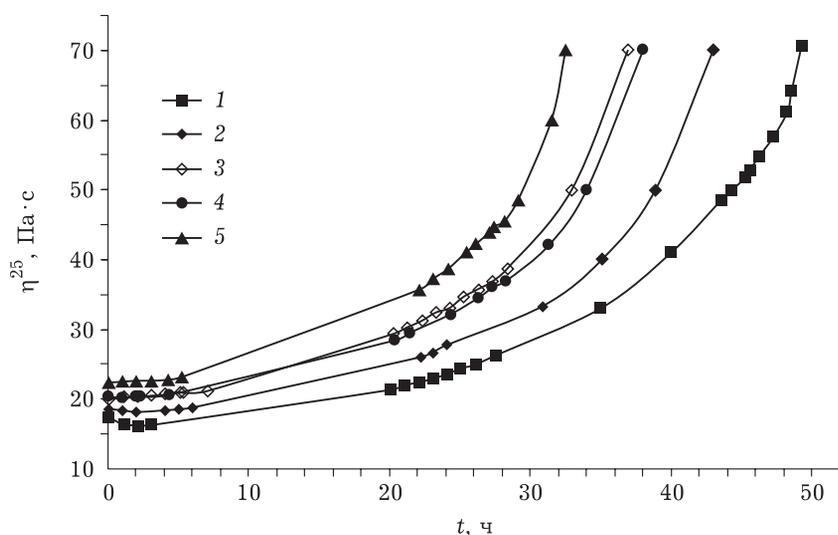


Рис. 2. Реокинетика структурирования ГСВ с отвердителем ТОН-2 в зависимости от дозы облучения МПВТ-А, кГр: 1 – 0 (исходный), 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80.

ТАБЛИЦА 3

Начальная динамическая вязкость ГСВ в присутствии ТОН-2 в зависимости от поглощенной дозы облучения МПВТ-А

$D$ , кГр	0	20	40	60	80
$\eta^{25}$ , Па·с	16.21	17.25	18.58	18.51	19.92

личие от композиций, наблюдается обратная картина (см. табл. 1).

Получены значения начальной (в момент приготовления) динамической вязкости ( $\eta^{25}$ ) ГСВ в присутствии отвердителя ТОН-2 в зависимости от поглощенной дозы облучения (табл. 3). Видно, что в присутствии ТОН-2 динамическая вязкость возрастает с увеличением дозы облучения МПВТ-А с 16.21 Па·с (0 кГр) до 19.92 Па·с (80 кГр).

Построены реокинетические кривые структурирования (отверждения) ГСВ в присутствии ТОН-2 для исходного МПВТ-А и облученных образцов (рис. 2). Первый этап отверждения характеризуется временем индукции структурирования ( $\tau_{\text{стр}}$ ) и, вероятно, связан с удлинением молекулярных цепей в результате взаимодействия с молекулами отвердителя. За время  $\tau_{\text{стр}}$  принято время увеличения динамической вязкости до 40 Па·с (увеличение вязкости в два раза по сравнению с исходным образцом). Второй этап отверждения – период гелеобразования (начало образования слабой пространственной трехмерной сетки), в ходе которого рост динамическая вязкость резко возрастает.

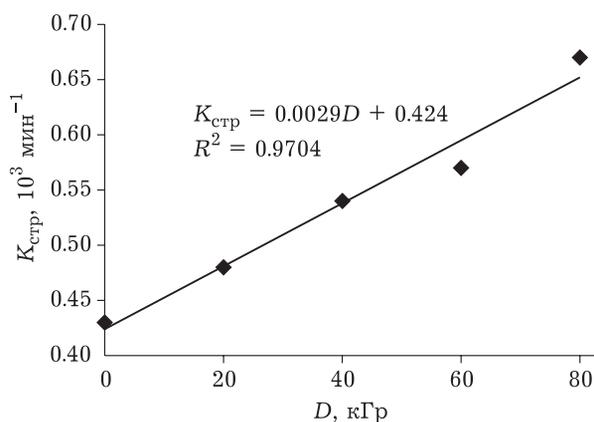


Рис. 3. Зависимость константы скорости структурирования ( $K_{\text{стр}}$ ) ГСВ в присутствии ТОН-2 от дозы облучения ( $D$ ) полимера МПВТ-А.

Величине  $1/\tau_{\text{стр}}$  соответствует константа скорости структурирования ( $K_{\text{стр}}$ ), зависимость которой от поглощенной дозы облучения представлена на рис. 3. Видно, что  $K_{\text{стр}}$  монотонно увеличивается с повышением дозы облучения МПВТ-А. Следовательно, скорость структурирования облученных полимеров пропорциональна дозе облучения и возрастает в 1.56 раза (80 кГр) по сравнению с исходным полимером. Анализ кривых изменения динамической вязкости показывает, что гелеобразование протекает примерно с одинаковой скоростью для всех образцов. Таким образом, облучение МПВТ-А существенно влияет на  $\tau_{\text{стр}}$  ГСВ в присутствии ТОН-2, однако оказывает слабое воздействие на скорость гелеобразования.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Установлено влияние ионизирующего излучения в диапазоне доз 0–80 кГр на основные характеристики МПВТ-А. Показано, что облучение МПВТ-А незначительно влияет на его физико-химические свойства, за исключением термического разложения, для которого отмечено заметное увеличение экзотермических эффектов, связанных с деструкцией основных компонентов сополимера. Предварительное облучение МПВТ-А позволяет значительно сократить время индукции структурирования композиций на его основе в присутствии отвердителя ТОН-2.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № АААА-А19-119062690004-0).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Белоусов А. М., Пазников Е. А., Орлова Н. А. Исследование процессов структурирования тетразолсодержащих полимеров различными системами отверждения // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, № 8. С. 3–9.
- 2 Пазников Е. А. Физико-химическая модификация N-замещенных поли-(5-винил)-тетразолов в технологии композиционных материалов: дис. ... д-ра хим. наук. Бийск, 2016. 300 с.
- 3 Белоусов А. М., Лочканова Н. А., Петрова Г. Я., Степанова Н. В., Чащилов Д. В., Калмыков П. И. Влияние некоторых физико-химических свойств промышленного полимера МПВТ-А на его отверждение // Ползунов. альм. 2001. № 1–2. С. 41–47.
- 4 Ауслендер В. Л., Безуглов В. В., Брызгин А. А., Воронин Л. А., Горбунов В. А., Коробейников М. В., Нехаев В. Е., Панфилов А. Д., Подобаев В. С., Ткаченко В. О., Тувик А. А., Факторович Б. Л. Импульсные линейные ускорители электронов серии ИЛУ производства Института ядерной физики им. Будкера // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2006. Т. 1, Вып. 2. С. 89–96.
- 5 ISO/ASTM 51275:2013 (E). Practice for use of a radiochromic film dosimetry system. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sis.se/api/document/preview/916220/> (дата обращения 26.08.18).
- 6 ТУ 6-09-11-2084-98. N-метилполивинилтетразол (МПВТ-А). Утв. гл. инж. ОАО “Сибреактив” 04.02.99. Без ограничения срока действия. Иркутск. 1998. 21 с.
- 7 Вдовина Н. П., Будаева В. В., Якушева А. А. Определение химической стойкости нитроцеллюлозы ампульно-хроматографическим методом // Ползунов. вестн. 2013. № 3. С. 220–224.
- 8 Кижняев В. Н., Покатилов Ф. А., Багирова Т. Н., Житов Р. Г., Голобокова Т. В., Эдельштейн О. А. Отверждение поли-N-метил-5-винилтетразола оксирансодержащими полимерами // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88, Вып. 8. С. 1168–1174.
- 9 Белоусов А. М., Пазников Е. А., Петрова Г. Я., Калмыков П. И. Исследование низкотемпературного отверждения аллил-поли(N-метил-5-винилтетразола) // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, Вып. 7. С. 1197–1199.
- 10 Ивашкевич О. А., Гапоник П. Н., Чернавина Н. И., Лесникович А. И., Суханов Г. Т., Шумская Т. Н., Гареев Г. А. Определение состава сополимеров 1-метил-5-винилтетразола и 2-метил-5-винилтетразола спектроскопическими и калориметрическими методами // Высокомолекулярное соединение. Сер. Б. 1991. Т. 31, № 4. С. 275–279.