

ПРОЦЕС СТРУКТУРУВАННЯ ЕПОКСІУРЕТАНОВОГО КАУЧУКУ ПІД ДІЄЮ ДИГІДРАЗОНУ ДІАЦЕТИЛФЕРОЦЕНУ

Т.Ю. Смольникова, О.Ю. Нестерова, В.Д. Гулик

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49010, Україна, e-mail: kafedra.vms@gmail.com

Досліджено процес структурування олігомерного епоксіуретанового каучуку з кінцевими епоксидними групами під дією дигідрозону 1,1' діацетилфероцену в умовах довготривалого нагріву, який відбувається з утворенням гумоподібного еластичного полімеру, що має структуру рідкозшитого сітки. Будову синтезованого дигідрозону 1,1' діацетилфероцену доведено за даними ЯМР¹H та хроматомас-спектроскопії.

Ключові слова: фероцен, діацетилфероцен, дигідрозондіацетилфероцену, структурування каучуку.

The process of structuring of oligomeric epoxyurethane rubber with terminal epoxy groups under the action of dihydrazone 1,1'-diacetylferrocene under conditions of prolonged heating was studied. The crosslinking process proceeds with the formation of a rubber-like elastic polymer with a structure of a rare-mesh net. The structure of the synthesized dihydrazone 1,1'-diacetylferrocene was proved on the basis of NMR¹H and chromatomass-spectroscopy data.

Keywords: ferrocene, diacetylferrocene, dihydrazonediacetylferrocene, rubber structuring.

Исследован процесс структурирования олигомерного эпоксиретанового каучука с концевыми оксидными группами под действием дигидразона 1,1' диацетилферроцена в условиях длительного нагрева, который протекает с образованием резиноподобного эластичного полимера со структурой редкосшитой сетки. Строение синтезированного дигидразона 1,1' диацетилферроцена доказано на основании данных ЯМР¹H и хроматомасс-спектроскопии.

Ключевые слова: ферроцен, диацетилферроцен, дигидразондіацетилферроцена, структурирование каучука.

Вступ. Сумішеве тверде ракетне паливо (СТРП) найбільш широко використовується в сучасних твердопаливних двигунах великої потужності і найчастіше представляє собою суміш перхлорату амонію з алюмінієм і функціональними низькомолекулярними каучуками у якості паливно-зв'язувального. Незважаючи на низький вміст полімерного зв'язувального в СТРП, воно визначає спосіб отримання і режими переробки паливної маси, фізико-механічні, енергетичні та інші властивості [2].

Останнім часом енергетичні характеристики палива дослідники намагаються посилити за рахунок створення полімерних систем, що містять N-N зв'язок, що пов'язано з високими значеннями теплоти утворення зв'язків N-N та C-N. У той же час зменшення вмісту вуглецю і водню в полімерній матриці призводить до збільшення щільності композиції, поліпшення кисневого балансу і збільшення виходу газоподібних продуктів [8]. Найчастіше такі енергетично активні полімери містять азидні,

нітроамінні, гідразонні угруповання, які зумовлюють високу (в ряді випадків позитивну) ентальпію утворення, що дозволяє створювати на основі таких систем високощільні сумішеві ракетні палива з високим одиничним імпульсом [1]. З цією метою порівняно недавно запропоновано використовувати для затвердіння полімерної матриці паливно-зв'язувального СТРП дігліциділамін епоксидні смоли на основі біс-гідразонів [5], введення яких дозволяє збільшити енергетичні характеристики полімерної матриці, а також підвищити швидкість горіння паливного заряду.

Структурування епоксіуретанових каучуків на основі олігомерного полібутадієну з кінцевими гідроксильними групами (НТРВ – англ. hydroxyl-terminatedpolybutadiene) можливе за рахунок використання біс-гідразонів, аналогічно [7], що призводить до отримання полімерної матриці з N-N зв'язками. Потрібно зазначити, що активність гідразонів при розкритті кінцевих епоксидних груп в

епоксіуретанових каучуках набагато менша, ніж амінів. Структурування гідразонами протікає тільки при підвищених температурах. Це дозволяє отримувати однорідну композицію при змішуванні полімеру паливно-зв'язуючого з дигідразонним отверджувачем при температурі +50 – +60 °С з наступним нагріванням до +80 – +90 °С для поступового затвердіння полімерної матриці. Таким чином, використання біс-гідразонів дозволяє зробити процес структурування каучуків з кінцевими епоксидними групами більш селективним та підвищити енергетичні характеристики полімерної матриці за рахунок утворення N-N зв'язків.

Використання СТРП для стартового прискорювача багатоступінчастої ракети передбачає досить високі значення швидкості горіння даного палива, досягнення яких можливо за рахунок додавання регуляторів швидкості горіння (РШГ), таких як похідні фероцену. В якості штатних регуляторів швидкості горіння СТРП найбільш широко використовувалися алкіл похідні фероцену, такі як 1,1'-діетилфероцен, н-бутилфероцен, катоцен. Однак їх тенденція до міграції і чутливість до окиснення обмежують можливість їх використання. Для отримання більш високих швидкостей горіння СТРП потрібно застосування підвищених концентрацій каталізатора, що у разі алкілфероценів важко реалізувати через їх високу летючість. Для забезпечення стабільності властивостей палива в процесі зберігання і експлуатації, утримання рідких фероценових сполук у складі СТРП, як правило, не перевищує 1 %, тим самим обмежується можливість підвищення швидкості горіння паливних композицій. Спроби запобігти дифузії похідних фероцену на поверхню палива реалізовувалися через збільшення кількості фероценових фрагментів у молекулі, збільшення розмірів молекул, що містять фероцен, проте це не дало позитивних результатів. Інші спроби запобігти дифузії на поверхню палива похідних фероцену пов'язані з використанням сополімерів, що містять фероценовий фрагмент, разом з

іншими функціональними групами. Дані сополімери можна використовувати як отверджувальний агент для вуглеводневого зв'язувального. Однак тут виникає проблема синтетичної складності їх отримання і досить високої ціни, що призводить до подорожчання каталізатора.

Одним з найбільш ефективних способів зменшення летючості рідких похідних фероцену є приєднання їх до паливнзв'язувального, наприклад, до низькомолекулярного рідкого каучуку. У випадку використання в якості паливно-зв'язувального компонента СТРП олігомерних епоксіуретанових каучуків можливе застосування дигідразону 1,1'-діацетилфероцену в якості структуруючого агенту, що дозволить провести як структурування каучуків з утворенням полімерної сітки, так і закріплення фероценільного фрагмента у полімерній матриці для запобігання міграційних процесів.

Метою даної роботи є дослідження можливості використання дигідразону 1,1'-діацетилфероцену в якості структуроутворювача епоксіуретанового каучуку, що дозволить виконувати функцію отверджувача паливно-зв'язувального у складі СТРП, а також унеможливити міграцію похідних фероцену.

Експериментальна частина

Мас-спектри та хроматограми отримано на хроматомас-спектрометрі GCMS Hewlett Packard SeriesII 5890/5972, колона Agilent HP5MS 25 m, 0.2 mm, 0.33 μ m, проба розчинена в метанолі (C=1mg/ml); спектри ЯМР ^1H одержано на приладі VarianVXR 300, стандарт ТМС. Синтез 1,1'-діацетилфероцену (ДАФ) проводили реакцією ацилування фероцену за методикою, що наведена у [3]. Епоксіуретановий каучук РКРВ-Е, отриманий з олігомерного каучуку НТРВ, ізофорондіізоціанату та гліцидолу, має характеристики, наведені у табл. 1.

Синтез дигідразону

1,1'-діацетилфероцену

В круглодонну колбу поміщають 40 мл гідразингідрату (60 %), додають 20 мл етанолу та пропускають інертний газ (аргон або нітроген). Суміш нагрівають в

Характеристики олігомерного каучуку РКВЕ-Е

Показник	Зразок	Норма
В'язкість при температурі 50 ⁰ С, (Па·с)	27,7	30-50
Масова доля епоксидних груп (%)	1,8	1,7-2,1
Масова доля ізоціанатних груп (%)	Відсутня	Допускають сліди
Втрата маси при сушці (%)	0,2	До 0,5

установці зі зворотним холодильником у атмосфері інертного газу. Окремо розчиняють 2,5 г (270 г/моль) ДАФ у 28 мл етанолу до повного розчинення ДАФ з утворенням темно-червоного розчину. До киплячого розчину гідразингідрату в етанолі додають поступово розчинений у спирті ДАФ. Нагрівання триває 1,5–2 год., реакційну суміш залишають на 24 години при кімнатній температурі для кристалізації дигідразону 1,1'-діацетилфероцена (ДГДАФ). Отримують яскраво-червоні кристали голчастої форми. Вихід 1,05 г (42 %). $T_{пл} = 180\text{--}184\text{ }^{\circ}\text{C}$ (етанол), т.пл. $184\text{--}185\text{ }^{\circ}\text{C}$ за [6].

Отвердіння олігомерного каучуку РКРВ-Е під дією ДГДАФ

Наважку каучуку масою 3,4 г нагрівають до 50 $^{\circ}\text{C}$, ретельно змішують 0,22 г (0,7 ммоль) ДГДАФ з 0,28 г діоктилсебацінату (ДОС) та додають до наважки каучуку. Отриману суміш ретельно перемішують, виливають у поліетиленову форму та ставлять у термошафу, нагріту до 80 $^{\circ}\text{C}$. Витримують 10–11 годин. Отримують темну тягучу плівку структурованого під дією ДГДАФ каучуку РКРВ-Е (Зразок І), яка легко відстає від форми.

Отвердіння епоксидної смоли ЕД-20 під дією ДГДАФ.

До 1,6 г смоли ЕД-20 додають 0,5 г

(0,0017 моль) ДГДАФ, ретельно змішують у поліетиленовій формі та поміщають у термошафу. Після витримки протягом 10–12 годин при температурі 80 $^{\circ}\text{C}$ отримують темну, крихку й тверду речовину (Зразок ІІ).

Дослідження процесу набухання структурованого каучуку РКРВ-Е (Зразок І)

Зважують 4 наважки еластичної плівки (Зразок І): дві – приблизно по 0,1 г, інші – приблизно по 0,2 г. Кожну поміщують у пробірку та доливають до двох пробірок бензен, а до двох інших – толуен (до наважок меншої маси додають по 2 мл розчинника, до наважок більшої маси – по 4 мл). Розчинник повинен покрити наважку. Через 30 хвилин з моменту доливання розчинника наважку акуратно дістають з пробірки, промокають розчинник фільтрувальним папером, зважують. Аналогічну процедуру проводять через певний проміжок часу. За наведеними нижче формулами розраховують приріст маси (Δm) та ступінь набухання (α) для кожної наважки.

$$\Delta m_n = m_0 - m_n$$

$$\alpha = \frac{\Delta m_n}{m_0} \cdot 100\%$$

Отримані дані наведено у табл. 2, 3.

Таблиця 2

Приріст маси плівки (Зразок І) від часу набухання

Розчинник	m_0 (г)	Δm_1 (г) 30 хв.	Δm_2 (г) 1 год.	Δm_3 (г) 1,5 год.	Δm_4 (г) 2,1 год.
1 Бензол (4мл)	0.198	0,715	1,011	1,037	1,217
2 Бензол (2мл)	0.120	0,520	0,566	0,563	0,508
3 Толуол (4 мл)	0.192	0,355	1,058	0,951	0,752
4 Толуол (2 мл)	0.102	0,394	0,456	0,451	0,432

Ступінь набухання плівки (Зразок I)

Розчинник		α_1 (%) 30 хв.	α_2 (%) 1 год.	α_3 (%) 1,5 год.	α_4 (%) 2,1 год.
1	Бензол (4мл)	361,1	510,6	523,7	614,65
2	Бензол (2мл)	433,3	471,7	469,2	423,3
3	Толуол (4 мл)	497,4	551	495,3	391,7
4	Толуол (2 мл)	386,3	447,1	442,2	427

Обговорення результатів

Відомо, що СТРП з перхлоратом амонію та поліуретановим паливно-зв'язувальним на основі каучуку НТРВ мають високі енергетичні характеристики [4], насамперед, імпульс тяги [5]. Каучук НТРВ є тільки пре-полімером, що був

спеціально розроблений для використання у СТРП, який з відповідними діізоціанатами, наприклад, ізофорондіізоціанатом утворює макродіізоціанат вже з кінцевими ізоціанатними групами. Реакція перебігає згідно зі схемою 1.



Схема 1. Утворення макродіізоціанату

Остаточні полімерне паливно-зв'язувальне отримують реакцією макродіізоціанату з гліцидом за схемою

2, з утворенням олігомерного каучуку з кінцевими епоксидними групами.

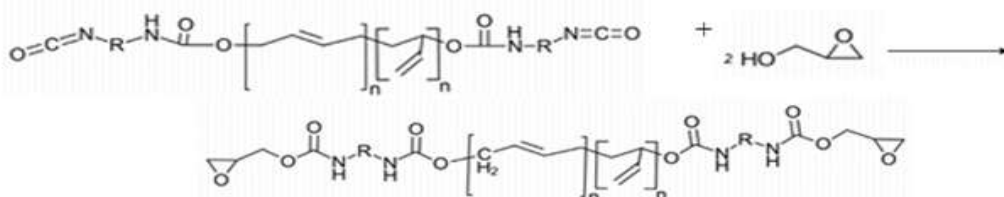


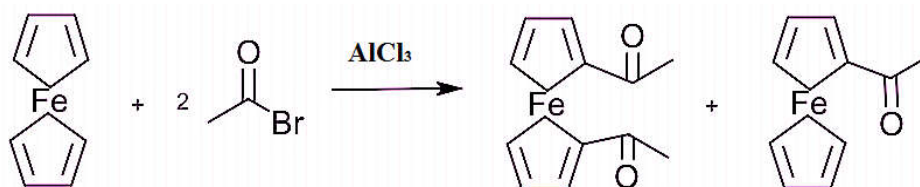
Схема 2. Синтез олігомерного епоксиуретанового полібутадієнового каучуку

Таким чином проходить синтез олігомерного полібутадієнового каучуку з кінцевими епоксидними групами, наприклад, каучуку марки РКРВ-Е, який містить 1,8 % кінцевих епоксидних груп, що відповідає $M_n \sim 4000-4500$ (г/моль).

Нами запропоновано в якості отверджувача олігомерного каучуку марки РКРВ-Е використовувати дигідрозид 1,1'-діацетилфероцену (ДГДАФ), який має реагувати з епоксидними групами олігомерного каучуку і таким чином

зв'язуватися з полімерною матрицею, що, з одного боку, не дасть можливість мігрувати похідному фероцену з паливної маси СТРП, з іншого – буде зшивати каучук. В той же час ДГДАФ може виконувати дії каталізатора горіння для даного СТРП.

Синтез ДГДАФ починається з отримання 1,1'-діацетилфероцену (ДАФ) ацетилюванням фероцену за реакцією Фріделя – Крафта з подвійним надлишком ацетилброміду у присутності каталізатора $AlCl_3$ [3]. Реакція відбувається за схемою 3.

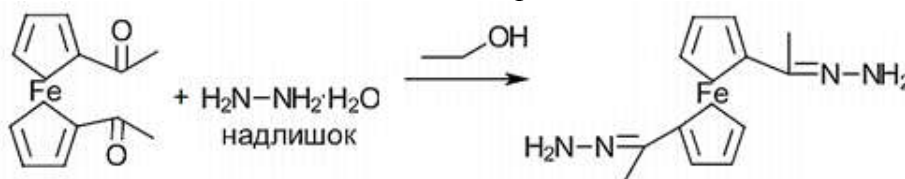


ДАФ МАФ

Схема 3. Одержання суміші 1,1'-діацетилфероцену (ДАФ) та моноацетилфероцену (МАФ)

В ході реакції утворюється в якості основного продукту ДАФ з домішкою моноацетилфероцену (МАФ), від якого звільняються через перекристалізацію продукту з суміші ацетон:вода 1:3.

Отримання ДГДАФ відбувається при недовгому нагріванні ДАФ з 60%-ним гідразин гідратом у середовищі етанолу в атмосфері інертного газу. Реакція проходить за схемою 4.



ДАФ

ДГДАФ

Схема 4. Синтез дигідрозону 1,1'-діацетилфероцену (ДГДАФ)

Отриманий ДГДАФ має голчасту кристалічну будову, кристали темно-червоного кольору.

Структура отриманого ДГДАФ доказана за результатом збігу температури плавлення отриманої сполуки з літературними даними, а також за даними ЯМР¹H-спектронетрії та хроматомас-спектронетрії. В ПМР-спектрі (рис. 1) присутні сигнали протонів двох метильних груп з хімічним зсувом $\delta = 1.844$ м.д. (с.6H), протонів двох заміщених циклопентадієнільних фрагментів $-\delta = 4.156$ (с.4H), $\delta = 4.392$ (с.4H) та уширений

сигнал протонів NH₂ – групи $\delta = 5.851$ (уш.с.3H).

За допомогою даних хроматомас-спектра підтверджено молекулярну масу продукту m/z M+=299,2, що відповідає протонованому молекулярному іону m/z M+¹ ДГДАФ -298,2.

Відомо, що полімери з кінцевими епоксидними групами зшиваються гідразонами органічних кетонів та альдегідів з утворенням сітчастої структури [7]. Реакція відбувається шляхом розкриття епоксидних груп гідразонним фрагментом.

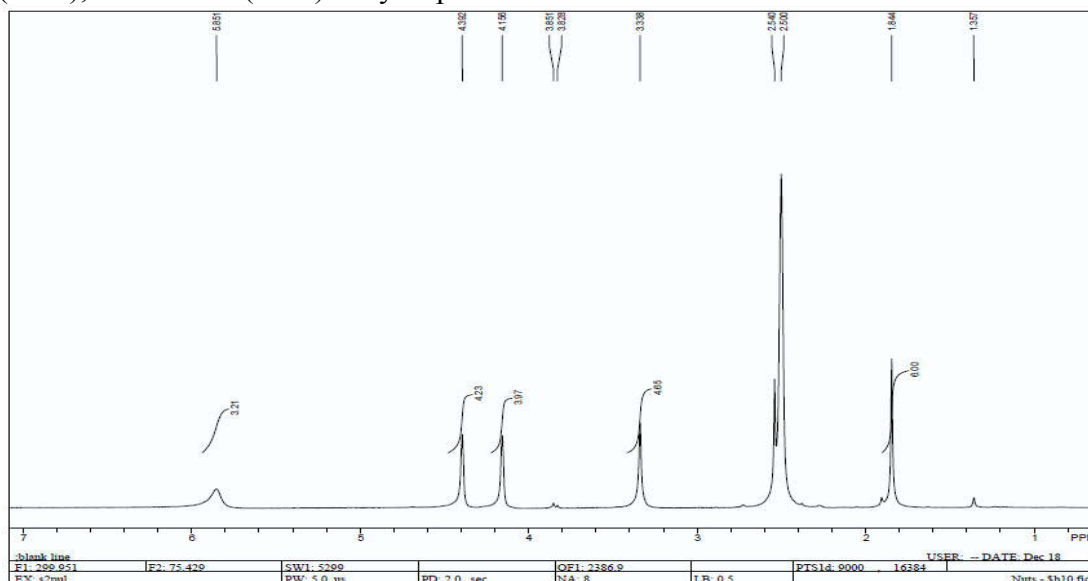


Рис. 1. ЯМР¹H-спектр ДГДАФ (стандарт ТМС, розчинник ДМСО-D₆ + CDCl₃)

Отриманий ДГДАФ був використаний нами для дослідження процесу отвердіння олігомерного каучуку РКРВ-Е. Оскільки ДГДАФ кристалічна речовина, для його

розчинення використовували пластифікатор діоктилсебацінат (ДОС) у мінімальній кількості. Реакція отвердіння відбувалася за схемою 5.

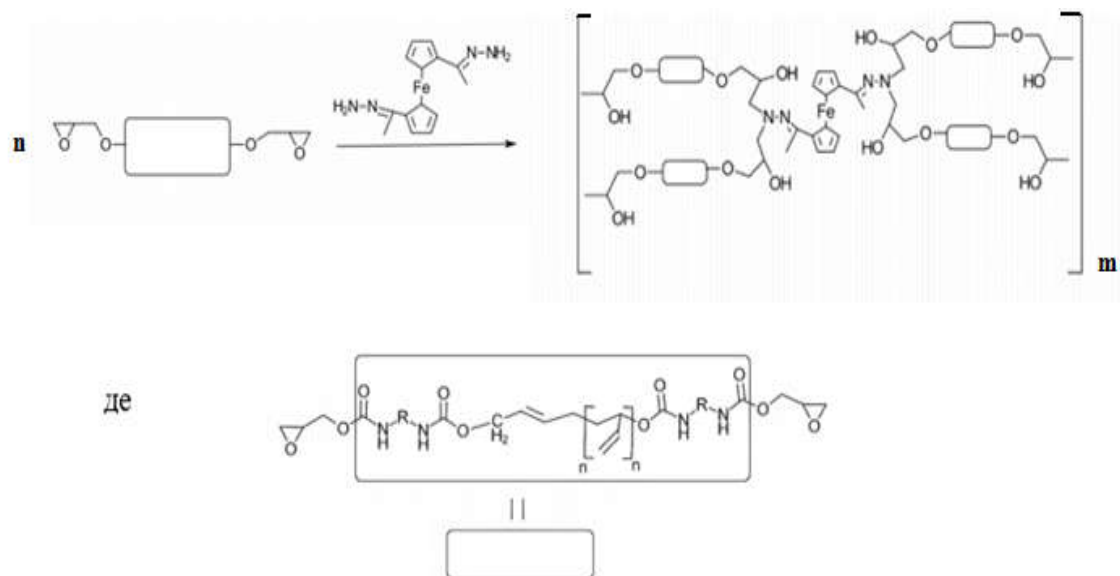


Схема 5. Структурування олігомерного епоксиретанового полібутадієнового каучуку під дією ДГДАФ

Отвердіння рідкого каучуку проходило в умовах довготривалого нагріву при температурі 80 °С. В результаті був отриманий темно-червоний гумоподібний еластичний матеріал (див. фото на рис. 2). Треба зазначити, що твердіння олігомерного каучуку РКРВ-Е без ДГДАФ у тих самих умовах витримки при нагріванні не відбувається. Модельна реакція твердіння епоксидної смоли ЕД-20 під дією ДГДАФ відбувається також при довготривалому нагріві з утворенням твердого крихкого матеріалу (Зразок 2).

Дослідження фізичних властивостей гумоподібної еластичної плівки (Зразок І),

зокрема її поведінка у різних розчинниках, показало, що даний полімер зовсім не набухає у воді, слабо набухає в етанолі, диметилформаміді, не розкладається водним розчином лугу, проте сильно набухає у хлороформі та оцтовій кислоті. Процес набухання зразка І у різних кількостях бензену та толуену (рис. 3) свідчить про те, що еластична плівка має структуру рідкозшитої сітки. Графіки залежності процесу набухання від часу показують, що найбільш інтенсивною фазою набухання є перша година, потім встановлюється відносна рівновага.

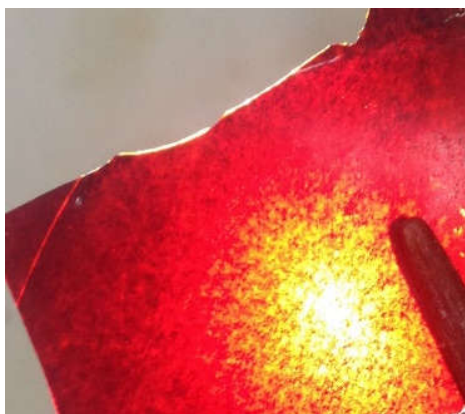


Рис.2. Зовнішній вигляд полімерної плівки (Зразок І)

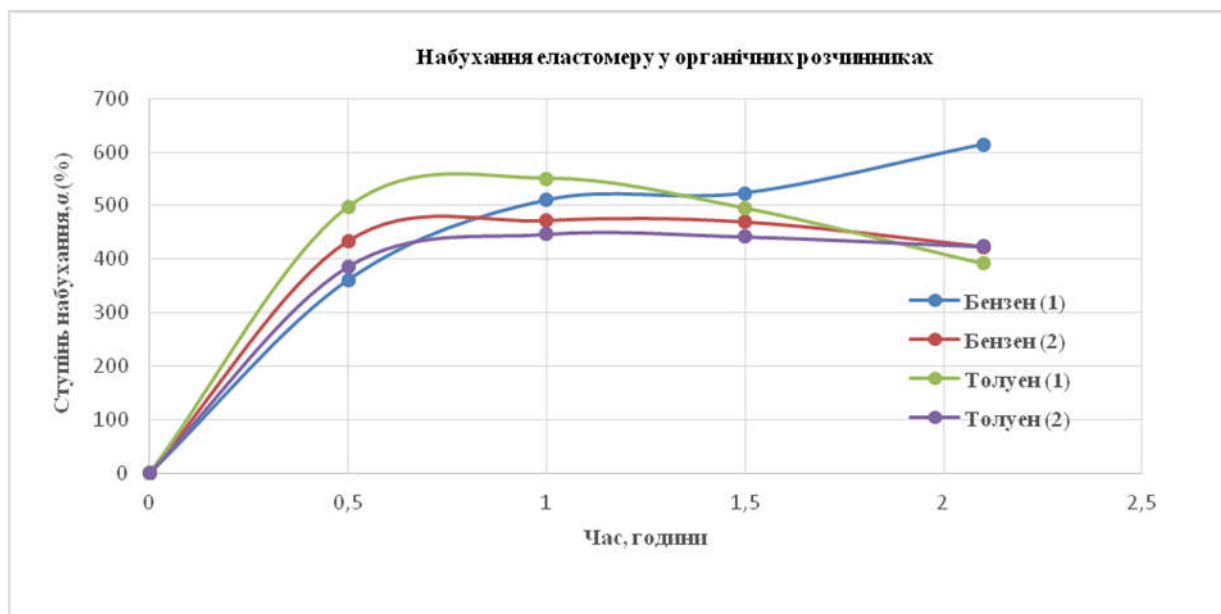


Рис. 3. Графіки залежності процесу набухання зразка I від часу

Висновки. Таким чином, знайдено, що процес структурування олігомерного епоксіуретанового каучуку з кінцевими епоксидними групами відбувається під дією ДГДАФ в умовах довготривалого нагріву з утворенням гумоподібного еластичного полімера, який має структуру рідкозшитої сітки. Цей факт свідчить про те, що в умовах полімеризації заряду СТРП, який містить у якості паливно-зв'язувального олігомерний епоксіуретановий каучук, може бути використаний ДГДАФ як зшиваючий агент. Закріплення таким чином фероценільного фрагмента у полімерній матриці приведе до запобігання міграційним процесам, підвищенню енергетичних характеристик палива за рахунок утворення N-N зв'язків та інтенсифікації процесу газоутворення при горінні СТРП.

Бібліографічні посилання

1. Лотменцев Ю.М., Плешаков Д.В. Синтетические эластомеры – компоненты энергетических материалов : учебное пособие. Москва : РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2007. С.5–8.

2. Паушкин Я.М. Жидкие и твердые химические ракетные топлива. Москва : Наука, 1978. 192 с.

3. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Железоорганические соединения. Ферроцен. Москва : Наука, 1983. С. 41–54.

4. Chapter 4. Polymeric Materials on the Base of Oligomers with Terminal Functional Groups / V. Grishchenko, A. Barantsova, V. Boiko, N. Busko *Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications*. Edition TECHNOPRESS. 2012. P. 87–143.

5. Jain S.R. *Solid Propellant Binders*. J. Scientific & Industrial Research. 2002. V. 61. P. 899–911.

6. Jian Zhang., Ruidong Liu *Synthesis, Characterization and Antioxidant Activity of Ferrocenyl hydrazones*. *J. Chem. Soc. Pak*. 2011. V. 33. No. 3, P. 356–359.

7. Pat. CN 103483554 A (China), C08 G59/4014. Degradable hydrazone epoxyre sincuring agent and application there of. Заявлено 24.09.2013. Опубл.01.01.2014.

8. Talawar M.B. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs). *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 161. P. 589–607.

Надійшло до редколегії 20.06.2018 р.