

Kierunki modyfikacji właściwości poli(azydku glicydylu) *Directions for improving poly(glycidyl azide) properties*

Andrzej Wojewódka, Karol Kożuch

Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice, Polska

Streszczenie: *Rozwój koncepcji polimerów wysokoenergetycznych jako komponentów materiałów wybuchowych pozwala na coraz szersze ich stosowanie. Idea ta zakłada przetwarzanie tworzyw plastycznych, które następnie są utwardzane, tworząc matrycę zapewniającą odpowiednią postać materiału wybuchowego.*

Tematyka pracy jest skupiona na jednym z polimerowych składników aktywnych, jakim jest polimer azydku glicydylu. Stosowanie tego polimeru wymaga jednak stabilizacji właściwości chemicznych i mechanicznych w czasie. Wskaźnikiem dla oceny zastosowania polimeru są odpowiednie właściwości mechaniczne.

Abstract: *The development of high energetic polymers as components of explosives gives wider range of their usage. It is an idea of use of cast-cured polymers bonded, processed and then cross-linked that provide matrix to bind explosives together.*

The attention is focused on the glycidyl azide polymer, one of so called energetic binders. Use this polymer predetermine long-term stability of chemical and mechanical properties. First of all long-term stability is required. Appropriate level of mechanical properties is also an important indicator in polymer appraisal.

Słowa kluczowe: *poli(azydek glicydylu), GAP, polimery wysokoenergetyczne, stabilność, właściwości mechaniczne*
Keywords: *poly(glycidyl azide), GAP, energetic polymers, stability, mechanical properties*

1. Wstęp

Koncepcja polimerowych materiałów wybuchowych jest znana od ponad 80 lat, to jest od czasu opracowania tworzyw sztucznych bazujących na wynalezionej w 1847 roku nitrocelulozie. Polimer ten jest to właściwie kopolimer azotanów celulozy o stopniu podstawienia 1, 2 lub 3, który największą popularnością cieszył się w latach siedemdziesiątych pod postacią celulozoidu. Warto zwrócić uwagę, że azotan celulozy wcześniej był stosowany jako składnik materiałów wybuchowych niż jako tworzywo.

Nitroceluloza reprezentuje grupę polimerów, których wspólną cechą jest obecność grupy O-nitrowej (nitroestrowej) jako eksplozoforu. Innym przedstawicielem tej grupy jest zsyntezowany po raz pierwszy w połowie ubiegłego wieku PVN (ang. *Polyvinyl nitrate*), czyli poli(azotan(V) winylu). Inne polimery tej grupy to otrzymane na przełomie XX i XXI wieku:

- PolyNIMMO (ang. Polymer from (3-nitratomethyl-3-methyl oxetane)), czyli polimer (3-metyloazotano-3-metylo)oksetanu,
- PolyNIMO (ang. Polymer from 3-nitrometyl oxetane), czyli polimer 3-metyloazotanu oksetanu,
- PolyGLYN (ang. Poly(glycidyl nitrate)), czyli poli(azotan(V) glicydylu) [1].

Analogiczną grupę polimerów wysokoenergetycznych stanowią te, zawierające grupę C-nitrową, jako eksplozofor. Przedstawicielami tej grupy są polimery otrzymane w wyniku nitrowania typowych związków wielkocząsteczkowych, jak nitrowany polistyren lub nitrowany polichlorek winylu (właściwie kopolimer chlorku winylu i nitrowinyłu).

Pomiędzy charakterystyką spalania związków z powyższych grup istnieje zasadnicza różnica. Jednak zestawiając różnicę między związkami małowcząsteczkowymi O-nitrowymi i C-nitrowymi oraz różnicę między polimerami grupy pierwszej i drugiej można zauważyć pewną prawidłowość, która może świadczyć o niepomijalnym wpływie wiązania estrowego występującego w łańcuchu głównym polimeru. Ta grupa funkcyjna może być

charakteryzowana jako auksoeksplofor (analogicznie do teorii związków barwnych Wittta). Nie decyduje ona wprost o wybuchowości danego polimeru, jednak umożliwia utlenienie go do prostszych produktów. Różnica ta jest większa niż w przypadku zmiany bilansu tlenowego w klasycznych materiałach wybuchowych.

Można więc wnioskować, że w przypadku związków polimerowych o ich właściwościach wybuchowych nie decyduje wprost bilans tlenowy. Znaczące jest miejsce atomów tlenu w strukturze. Korzystna jest taka budowa polimeru, w której dodatkowe atomy tlenu znajdują się poza grupami eksplozoforowymi, a więc w łańcuchu głównym. Odróżnia to polimery wysokoenergetyczne od związków niskocząsteczkowych.

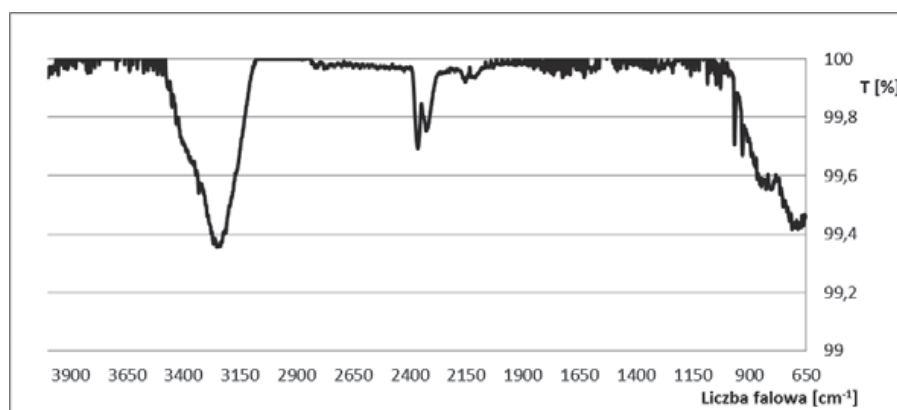
Do lat 70. XX wieku koncepcja zastosowania grup tlenowo-azotowych jako eksplozoforów dla związków polimerowych była jedyną zrealizowaną. Przełomem było zsyntezowanie polimeru zawierającego podstawnik azydowy o charakterze eksplozoforu. Obecnie znany jest szereg związków tego typu zarówno zawierających tlen w łańcuchu głównym jak i nie zawierających go. Podstawowym przedstawicielem związków wielkocząsteczkowych pierwszego rodzaju jest GAP (ang. Glicydyl azide polymer) czyli poli(azydek glicydylu) natomiast jako przykład związku drugiego rodzaju można przytoczyć AzidoPVC, czyli azydowany poli(chlorek winylu) a właściwie kopolimer azydku winylu i chlorku winylu [2,3].

Grupa funkcyjna azydowa nadaje związkom organicznym właściwości wybuchowe, mimo że nie zawiera w swojej budowie tlenu. Równocześnie związki azydowe są wysoce niebezpieczne, co jest pochodną budowy tej grupy funkcyjnej. Składa się ona z trzech atomów azotu a uprzywilejowany rozkład przebiega z wydzielaniem cząsteczki dwuatomowej azotu. Ta charakterystyka, a właściwie związane z nią ryzyko wybuchu podczas operowania związkami azydowymi stanowiło i stanowi ograniczenie w stosowaniu związków tego rodzaju. Przykładem może być azydek cyjanuru (w postaci cyklicznego trimeru, czyli 2,4,6-triazydo-1,3,5-triazyna), który jest związkiem o ciekawych właściwościach wybuchowych, ale wyjątkowo niskiej energii aktywacji rozkładu. Jego gwałtowny rozkład następuje po ogrzaniu do temperatury 35 °C. Znacznie trwalsze są azydowe związki organiczne nie zawierające w strukturze łańcucha głównego heteroatomów. Jako przykład może posłużyć znaczna różnica we właściwościach pomiędzy azydkiem propylu a azydkiem glicydylu [4,5].

Podobną różnicę uwidacznia porównanie właściwości azydku etylu i azydku propylu. W przypadku węglowodoru o dłuższym łańcuchu następuje zmniejszenie gwałtowności reakcji rozkładu. Wyjaśnić można tą zależność uznając, że w przypadku dłuższych łańcuchów węglowodorowych następuje częściowo rozkład struktury azydometylowej do nitrylowej. Energia rozkładu jest na podobnym poziomie, czyli nie następuje stabilizacja przez wytworzenie karbokationu na części węglowodorowej związku azydoorganicznego. W świetle powyższych rozważań należy stwierdzić, że grupa azydometylowa i azydowa są wyraźnie różnymi eksplozoforami, ze względu na różny mechanizm rozkładu.

2. Wyniki badań

W toku prac laboratoryjnych zsyntezowano zarówno polimery zawierające grupy azydometylowe (poli(azydek glicydylu)), jak i zawierające grupy azydowe (poli(azydek winylu)). Syntezę przeprowadzono poprzez modyfikację polimerów chlorowanych z wykorzystaniem azydku sodu. Ocenę jakościową i ilościową produktu przeprowadzono na podstawie widma UV-VIS otrzymanego polimeru, analizy elementarnej a także poprzez analizę zawartości jonów Cl⁻ w mieszaninie poreakcyjnej [1,6-10]. Na podstawie porównania wyników uzyskanych podczas analizy widma w podczerwieni (FTIR) gazów powstałych podczas badania można stwierdzić, że rozkład w przypadku grupy azydometylowej generuje szereg reakcji wtórnych. Dowodem na to jest obecność pasm absorpcji charakterystycznych dla wiązania azot-wodór (-N-H). Przykładowe widmo FTIR gazów powstałych w początkowej fazie spalania przedstawiono na rys. 1.

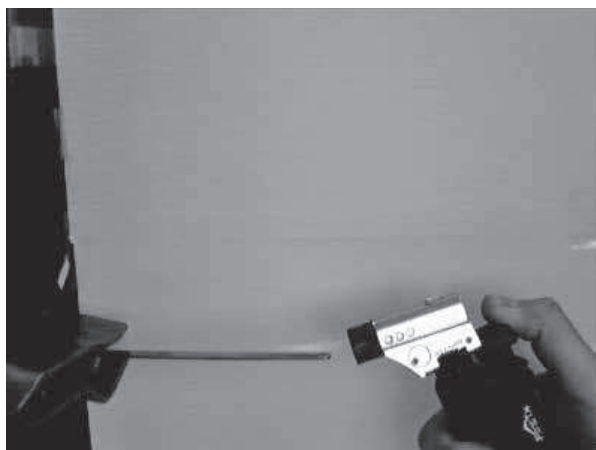


Rys. 1. Widmo FTIR gazów powstałych w wyniku spalania poli(azydku glicydyłu)

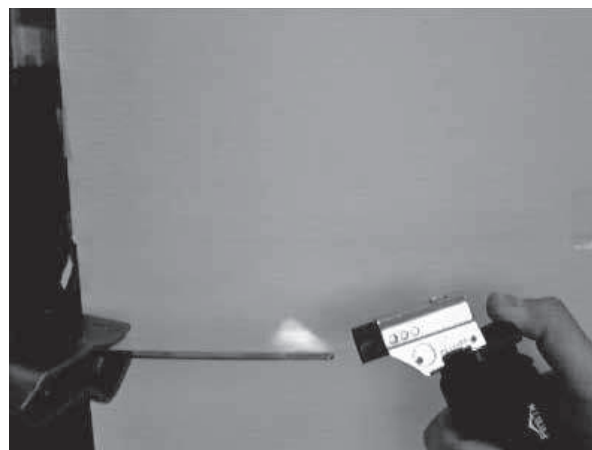
Przeprowadzono również oznaczenie stabilności wymienionych polimerów podczas ich długotrwałego ogrzewania. Dla polimerów zawierający grupy azydometylowe zaobserwowano rozkład z wytworzeniem pęcherzy gazu w próbce i następnie zmianą barwy, natomiast polimer azydowy po starzeniu termicznym zwęglął się. Na stabilność termiczną oznaczoną w ten sposób nie miała wpływu obecność lub brak atomów tlenu w łańcuchu głównym polimeru azydowanego. Taka zależność występuje w przypadku polimerów z podstawnikami azotanowymi.

W przypadku podstawników azydometylowych zaobserwowano różny mechanizm rozkładu w zależności od ilości dostarczanego ciepła. W przypadku niższych temperatur długotrwałego ogrzewania (od 80 °C do 120 °C) powstałe gazy nie są gazami palnymi, a postarzony polimer charakteryzuje się zmniejszonymi właściwościami energetycznymi. W przypadku zwiększonej temperatury ogrzewania (od 180 °C do 210 °C) powstają gazy łatwopalne. Ponadto powstały polimer nie traci właściwości wysokoenergetycznych. Podobny mechanizm zaobserwowano w przypadku działania na próbkę otwartego płomienia.

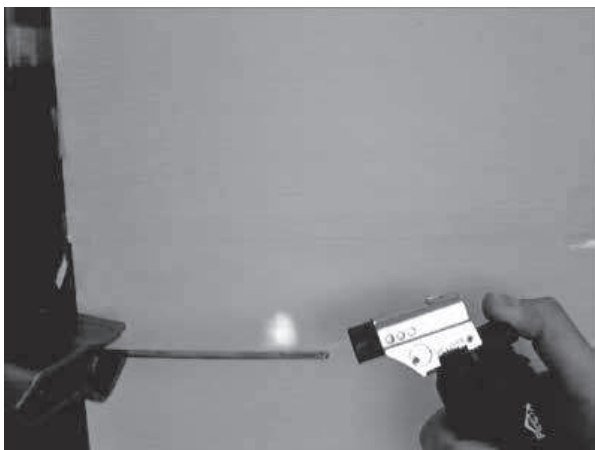
Działanie otwartym płomieniem na niewielką próbkę kopolimeru azydku glicydyłu i tlenku etylenu zostało sfilmowane za pomocą kamery o zwiększonej szybkości rejestracji obrazu (od 60 do 200 klatek na sekundę). Analiza filmu ukazuje, że gwałtowne spalanie polimeru w masie poprzedza pojawienie się ogników, które można zidentyfikować jako zapalenie się powstających w czasie ogrzewania gazów. Zaobserwowane zjawisko przedstawiono na rysunkach 2-5. Można zaobserwować, że pojawiający się płomień znajduje się około 1 mm nad próbką, trwa około 0,03 sekundy i nie narusza próbki. Zapalenie właściwe próbki następuje po zgaśnięciu ognika (0,2 sekundy odstępu czasowego) i odróżnia się całkowitym spalaniem próbki oraz rozchodzeniem się płomienia we wszystkich kierunkach.



Rys. 2. Płomień nad próbką GAP - 1,78 sekund działania płomienia



Rys. 3. Płomień nad próbką GAP - 3,32 sekund działania płomienia



Rys. 4. Płomień nad próbką GAP - 3,89 sekund działania płomienia



Rys. 5. Zapalenie próbki GAP - 4,09 sekund działania płomienia

Podczas badania oznaczono również minimalną zawartość podstawników azydowych, która jest wymagana, by polimer był uznany za wysokoenergetyczny. W przypadku zawartości poniżej 10 % (ilość merów azydowanych/ilość merów niefunkcjonalizowanych) nie zaobserwowano rozkładu nawet w temperaturze wyższej o 30 K od temperatury, która odpowiadała energii aktywacji rozkładu grupy azydowej.

Równocześnie w przypadku polimeru azydku glicydylu zaobserwowano rozkład pod wpływem promieniowania świetlnego w zakresie widzialnym oraz UV (UV-VIS). Na zachodzący rozkład wpływa zawartość grup azydometyloowych oraz masa cząsteczkowa polimeru. Obserwacje wskazują na to, że zachodząca degradacja pod wpływem promienia UV-VIS jest podobna do degradacji termicznej występującej w niższej temperaturze i polega na wydzielaniu gazu w postaci pęcherzyków, bez jej ciemnienia. Jednak odmiennie niż w przypadku degradacji termicznej nie zachodzi ze stałą szybkością w okresie ekspozycji oraz towarzyszy jej zmniejszenie masy cząsteczkowej polimeru.

Na podstawie dokonanej analizy rozkładu termicznego (wraz z analizą produktów poprzez widmo FTIR) oraz porównaniu go z zachodzącym rozkładem (fotodegradacją) można uznać, że za wrażliwość na promieniowanie odpowiadają dwa czynniki: istnienie grupy azydometylowej oraz heteroatom w strukturze łańcucha głównego. Są to te same czynniki, które mają korzystny wpływ na właściwości wysokoenergetyczne polimeru i to zdecydowało o wyborze poli(azydku glicydylu), jako najkorzystniejszego rozwiązania w technologii tworzyw o potencjalnych właściwościach wybuchowych. Nie można ich zatem wyeliminować bez szkody dla cech wybuchowych.

3. Wnioski

- 1) W polimerach wysokoenergetycznych szczególne znaczenie ma obecność lub jej brak atomu tlenu w łańcuchu głównym polimeru. Dowodem na to jest zależność między parametrami wybuchowymi a zawartością heteroatomów (tlenu) w łańcuchu głównym przy braku wyraźnej zależności między parametrami wybuchowymi a całkowitym bilansem tlenowym związku. Zależność taką można obserwować na przykładzie azotanów(V).
- 2) W przypadku polimerów, w których grupa azydowa jest podstawiona do węgla jednofunkcyjnego i tych, w których podstawienie ma miejsce przy węglu dwufunkcyjnym widać wyraźną różnicę. Należy więc rozróżnić eksplozoforową grupę azydową od eksplozoforowej grupy azydometylowej.
- 3) Wyniki badań potwierdzają różny rozkład grupy azydometylowej i azydowej oraz uwidaczniają znaczący wpływ zawartości grup eksplozoforowych na stabilność polimerowych związków azydowych. W przypadku polimeru azydku glicydylu zaobserwowano również zachodzącą degradację pod wpływem promieniowania świetlnego.
- 4) Najbardziej obiecującym polimerem w grupie wysokoenergetycznych jest poli(azydek glicydylu). Wyróżnia go zawartość grup azydometylowych stanowiących eksplozofory oraz obecność tlenu

w łańcuchu głównym polimeru. Te cechy równocześnie zmniejszają stabilność termiczną polimeru oraz uwrażliwiają go na działanie światła. Szczególnie drugie zjawisko jest niekorzystne, ponieważ powoduje zmniejszenie masy cząsteczkowej, co skutkuje zmianą właściwości fizykomechanicznych oraz ma wpływ na parametry wybuchowe. Podstawowy kierunek modyfikacji poli(azydku glicydylu) powinien prowadzić do ograniczenia fotodegradacji, a także zapobiegać degradacji w temperaturze do 120 °C.

- 5) W przypadku poli(azydku glicydylu) zjawiska zachodzące w temperaturach od 180 °C do temperatury zapłonu polimeru są odmiennie od reakcji zachodzących w niższych temperaturach. Powstające w tym zakresie temperatur palne produkty zwiększają zagrożenie samozapłonem.

Literatura

- [1] Agrawal J., *Some new high energetic materials and their formulation for specialized applications*. Prop. Explos. Pyro., 30, 5, 2005, 316-328.
- [2] Vandenburg E. J., *Polymers Containing Azidomethyl Side Chains*. US Patent 3 645 917, 1972.
- [3] Colclough M. i inni, *Energetic polymers as binders in composite propellants and explosives*. Polymers for Advanced Technologies, 1994, 5, 9, 554-560.
- [4] Kubota N., *Combustion mechanism of azide polymer*. Prop. Explos. Pyro., 13, 1988, 172.
- [5] Frankel M. i inni, *Historical Development of Glycidyl Azide Polymer*. J. Prop. Power, 8, 3, 1992, 560.
- [6] Millar R., Stern A., Day R., *Process for Producing Improved Poly(glycidyl nitrate)*. Patent USA 5120827, 1992.
- [7] Desai H. i inni, *Synthesis of narrow molecular weight α,ω -hydroxy telechelic poly(glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion*. Polymer, 37, 15, 1996, 3471-3476.
- [8] Misha S. C. i inni, *Azidation of Polyvinyl Nitrate & Energy related Studies*. Defence Science Journal, 47, 2, 1997, 131-137.
- [9] B. Gaura, B. Lochaba, V. Choudharya, I. K. Varmaa, *Azido Polymers—Energetic Binders for Solid Rocket Propellants*. Polym. Rev., 43,4, 2003, 505-545.
- [10] Y. M. Mohan, K. M. Raju, *Synthesis and Characterization of Glycidyl Azide Polymer with Enhanced Azide Content*. Int. J. Polym. Mater., 55, 2006, 441-455.