

УДК 541.183.6:543.42

**АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
МОЛЕКУЛ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С ЮВЕНИЛЬНОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ ЦИНКА И МЕДИ**

Л. А. Сироватка, Г. А. Гороховский, В. А. Компаниец, Т. В. Дмитриева

Механические и физико-химические свойства полимерных композиционных материалов определяются, как известно [1—3], не только стерическими факторами (определяющими их свойства и структуру), но и характером взаимодействия макромолекул полимера с наполнителем, поскольку его поверхность в большинстве случаев не является химически инертной к полимерам. Особую актуальность приобрели вопросы изучения характера адсорбционного взаимодействия полимеров с поверхностью дисперсных металлов, широко используемых в качестве различных высокоэффективных катализаторов, а также искусственных структурообразующих элементов полимерных композиционных систем, позволяющих в широких пределах изменять различные свойства полимеров. Основными факторами, определяющими механизм реакций физико-химических процессов на границе раздела фаз в таких системах, являются вид полимера, тип поверхности твердой фазы и ее состояние.

Цель работы — исследовать характер адсорбционного взаимодействия молекул эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с ювенильной поверхностью цинка и меди и его влияние на структуру и свойства образующегося композиционного материала. Исследования проведены методами ЭПР и ЯМР-протонов.

Гетерофазные системы на основе эпоксидной смолы ЭД-20, цинка и меди получали методом термического восстановления в ее среде соответствующих формиатов металлов. Восстановление производили в ампулах непосредственно в резонаторах ЯМР- и ЭПР-спектрометров. Ширина поглощения δH ЯМР-спектров определена по средним значениям параметров сигналов после 15-минутного прогрева системы при заданной температуре. Гомогенизация гетеросистемы достигалась непрерывным перемешиванием.

На рис. 1 представлена температурная зависимость ширины линии поглощения δH ЯМР молекул эпоксидной смолы ЭД-20, ненаполненной и наполненной формиатами меди и цинка (исходная степень дисперсности одинаковая). Спектр ЯМР чистой смолы представляет собой одиночную линию шириной $\delta H = 0,16 \pm 0,01$ Э, форма которой в основном подчиняется формуле Лоренца. При повышении температуры линия поглощения сужается до 0,1 Э, что обусловлено увеличением частоты обменного взаимодействия между магнитными моментами протонов смолы вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия по водородным связям и увеличения молекулярной подвижности отдельных цепей и сегментов. Выше 100° ширина линии поглощения δH ненаполненной ЭД-20 остается практически постоянной.

Существенного изменения δH спектров ЯМР при наполнении эпоксидной смолы формиатом цинка до 15 мас. % (по металлу) в области температур до 200°, в отличие от наполнения формиатом меди, не наблюдается (см. рис. 1). Восстановление формиата цинка происходит при 175° [4]; это свидетельствует о том, что образующаяся при восстановлении формиата ювенильная поверхность цинка (как и сам формиат) до 200° является химически инертной по отношению к моле-

кулам эпоксидной смолы. Незначительное уширение δH , более заметно проявляющееся в области до 100° , обусловлено, по-видимому, только чисто стерическим фактором и связано с уменьшением числа возможных конформаций молекул ЭД-20 на границе раздела с твердой фазой — дисперсными частицами цинка. Наполнение ЭД-20 формиатом меди приводит в области температур до 180° к значительному уширению спектров ЯМР, пропорционально возрастающему с увеличением степени наполнения и обусловленному парамагнетизмом формиата

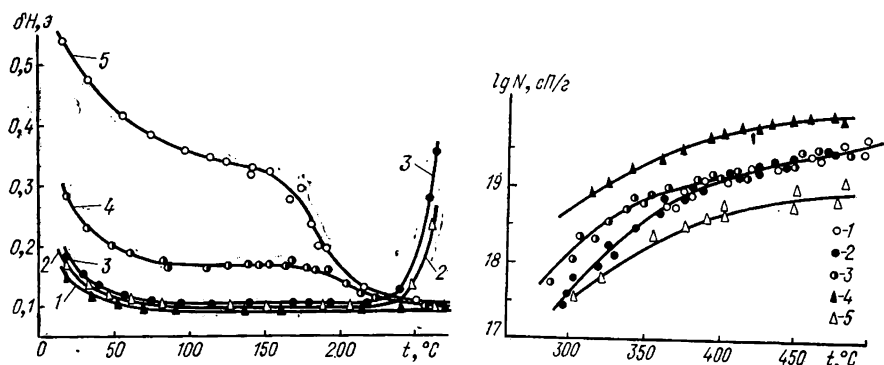


Рис. 1. Зависимость ширины линии поглощения δH спектров ЯМР эпоксидной смолы ЭД-20 от температуры и степени наполнения формиатом металла: 2, 3 — соответственно 5 и 15 мас. % $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$; 4, 5 — 5 и 15 мас. % $Cu(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (1 — ЭД-20 без наполнения).

Рис. 2. Температурная зависимость количества ПМЦ, образующихся в чистой смоле (1) и в системах ЭД-20 с наполнителем, мас. %: 2, 3 — соответственно 2,5 и 15 мас. % формиата меди; 4, 5 — 2,5 и 15 мас. % формиата цинка.

меди [3]. Последующее уменьшение δH при увеличении температуры связано с разложением формиата [3] и образованием в системе дисперсной меди, обладающей диамагнитными свойствами.

После образования металлического цинка и меди в среде эпоксидной смолы ЭД-20 характер изменения ее спектров ЯМР протонов при дальнейшем повышении температуры также является различным. В случае гетерофазной системы ЭД-20 — дисперсный цинк при увеличении температуры выше 220° происходит резкое уширение линий поглощения спектров ЯМР, свидетельствующее об отверждении гетерофазной системы. Образующаяся система представляет собой нерастворимый в органических растворителях материал, обладающий жесткой трехмерной структурой. Из рис. 1 видно, что при постоянной температуре с увеличением степени наполнения ЭД-20 дисперсным цинком уширение δH спектров ЯМР возрастает, а температура его начала понижается, то есть при прочих равных условиях температура начала процесса отверждения и его степень определяются количеством находящегося в гетерофазной системе дисперсного металла.

В отличие от гетерофазных систем с цинком в системах с дисперсной медью при увеличении температуры выше 200° наблюдается дальнейшее постепенное сужение линии поглощения δH спектров ЯМР молекул эпоксидной смолы, показывающее, что дальнейшая термообработка гетерофазной системы ЭД-20 — дисперсная медь, образовавшаяся при термическом восстановлении в среде смолы формиата металла, не приводит к образованию трехмерной структуры, то есть к сшиванию. Отверждение таких гетерофазных систем происходит только при охлаждении и является в основном обратимым процессом [5]. В результате этого (см. рис. 1) при увеличении степени наполнения ЭД-20 дисперсной медью до 15 мас. % ($t=250^\circ$) существенного изменения ширины линии поглощения δH не происходит.

Поскольку в безводном формиате меди структурные функции формиатных групп такие же, как и у других безводных формиатов (терми-

ческое разложение их в среде эпоксидной смолы способствует ее отверждению), а в составе конечных газообразных продуктов разложения отсутствует вода и оксид углерода [6], то отсутствие образования трехмерной структуры при прогреве системы ЭД-20 — формиат меди можно объяснить, по-видимому, либо особым составом промежуточных активных продуктов термического разложения формиата, понижающих детантность молекул ЭД-20 или дезактивирующих поверхность металла (термообработка системы ЭД-20 — дисперсный порошок меди приводит к отверждению гетерофазной системы), либо специфическим характером взаимодействия молекул смолы с ювенильной поверхностью металла, при котором рост кинетической цепи в объеме гетерофазной системы не происходит.

Исходя из этих предпосылок, методом ЭПР было исследовано влияние ювенильной поверхности меди, а также цинка, образующихся в среде эпоксидной смолы при термическом восстановлении формиатов соответствующих металлов, на процесс образования в системе свободных радикалов. ЭПР-спектры ненаполненной ЭД-20 показывают, что свободные радикалы начинают образовываться при температуре около 370° и их количество возрастает пропорционально ее увеличению. Однако при наличии в эпоксидной смоле ювенильной поверхности меди или цинка (рис. 2), образующихся в результате восстановления их формиатов металлов, происходит снижение температуры начала образования парамагнитных центров (ПМЦ) в зависимости от степени наполнения до 280—320°, то есть примерно на 25 %. Это свидетельствует о том, что ювенильная поверхность меди и цинка активирует процесс образования в системе ПМЦ и, следовательно, ювенильная поверхность меди не является дезактивированной газообразными продуктами разложения формиата.

Специфический характер взаимодействия молекул эпоксидной смолы с ювенильной поверхностью меди и отсутствие образования трехмерной структуры, в отличие от систем с цинком, приводит к тому, что характер изменения количества образующихся ПМЦ с увеличением температуры и степени наполнения является различным. Из рис. 2 видно, что в отличие от гетерофазной системы с цинком увеличение степени наполнения эпоксидной смолы дисперсной медью при увеличении температуры до 370° приводит к пропорциональному возрастанию количества образующихся парамагнитных центров. В области 370°, соответствующей началу термокрекинга молекул чистой ЭД-20, это увеличение происходит в меньшей степени, и при повышении температуры увеличение степени наполнения медью до 15 мас. % существенно не влияет на количество образующихся ПМЦ.

Сопоставление спектров ЯМР и ЭПР гетерофазных систем ЭД-20 — медь в зависимости от температуры и степени наполнения с температурной зависимостью для чистой смолы свидетельствует, таким образом, об образовании адсорбированного слоя молекул смолы на ювенильной поверхности меди. Из рис. 3 следует, что термокрекинг адсорбированных на поверхности дисперсных частиц меди молекул эпоксидной смолы происходит при температуре 280°. Это означает, что активирующее влияние ювенильной поверхности меди на процесс образования в гетерофазной системе ПМЦ связано со снижением температуры термокрекинга молекул смолы, связанных с поверхностью меди, и обусловлено ослаблением энергии связи в адсорбированных молекулах смолы вследствие перераспределения исходной электронной плотности в молекулярной цепи под воздействием активных центров металлической поверхности. Уменьшение количества ПМЦ, образующихся при нагревании гетерофазной системы ЭД-20 — медь в области 370°, обусловлено, по-видимому, частичной рекомбинацией ПМЦ свободных молекул ЭД-20 и ПМЦ, образующихся при термодеструкции молекул смолы, адсорбированных на поверхности дисперсных частиц металла. В конечном счете такая рекомбинация при дальнейшем повышении температуры выше 370° приводит к тому, что увеличение степени на-

полнения системы дисперсной медью до 15 мас. % существенно не влияет на количество образующихся ПМЦ.

В отличие от гетерофазных систем с медью образование ПМЦ в системах ЭД-20 — цинк при постоянной температуре с увеличением концентрации дисперсного металла имеет экстремальный характер (рис. 4). При концентрации металла в эпоксидной смоле до 3,5 мас. % количество ПМЦ в системе резко возрастает, затем с повышением до 20 мас. % — снижается. Высокие концентрации цинка не влияют на количество образующихся ПМЦ в системе.

Повышение количества ПМЦ при увеличении степени наполнения до 3,5 мас. % связано, по-видимому, с взаимодействием эпоксидных

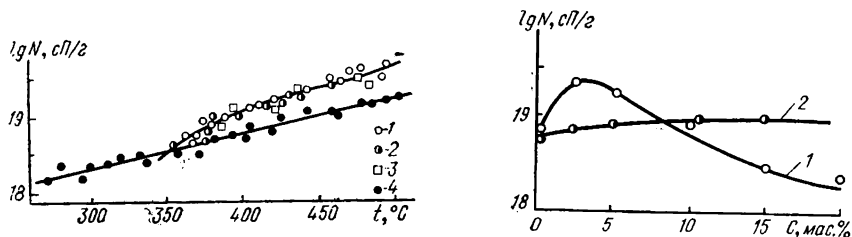


Рис. 3. Температурная зависимость количества ПМЦ, образующихся в чистой ЭД-20 (1) и гетерофазных системах с оксидом цинка: 5 (2) и 15 мас. % (3), а также ПМЦ, образующихся при термодеструкции адсорбированных на поверхности меди молекул ЭД-20 (4).

Рис. 4. Изменение концентрации ПМЦ при температуре 370° в зависимости от степени наполнения ЭД-20 дисперсным цинком (1) и медью (2).

циклов смолы с ювенильной поверхностью цинка, которая приводит к ослаблению связи С—О в эпоксидных группах вследствие перераспределения в них исходной электронной плотности. Понижение количества ПМЦ в гетерофазных системах, содержащих более 4 мас. % дисперсного цинка, обусловлено, очевидно, снижением тепловой подвижности молекул смолы, связанных с поверхностью, вследствие дезактивации ПМЦ и в результате возрастающей роли структурирования (сшивки) полимерных цепей, которые значительно усиливаются при больших степенях наполнения. Это приводит к тому, что при увеличении наполнения выше 15 мас. % количество образующихся ПМЦ в гетеросистеме не достигает значений, регистрируемых в чистой ЭД-20.

Введение в эпоксидную смолу ЭД-20 оксида цинка до 15 мас. % (см. рис. 3) не оказывает заметного влияния на количество образующихся в системе ПМЦ. Структурирования в таких гетеросистемах не происходит, то есть поверхность оксида цинка является инертной в отношении процесса активации термодеструкции эпоксидной смолы и дезактивации ПМЦ, образующихся вследствие нагревания. Косвенно это подтверждает тот факт, что сшивание гетеросистемы ЭД-20 — цинк, образующейся при термическом восстановлении формиата, происходит вследствие раскрытия эпоксидных циклов и дезактивации на поверхности дисперсных частиц металла свободных валентностей на атомах кислорода. Кроме того, из рис. 2 следует, что снижение температуры начала термодеструкции молекул эпоксидной смолы ювенильной поверхностью цинка (а также меди) не связано с уменьшением скорости рекомбинации ПМЦ между собой вследствие уменьшения подвижности.

Таким образом, в результате исследования ЯМР- и ЭПР-спектров гетерофазных систем на основе эпоксидной смолы и меди, а также цинка, образующихся при термическом восстановлении формиатов металлов в зависимости от температуры и степени наполнения, и сравнения их со спектрами для чистой ЭД-20 показано, что ювенильная поверхность цинка и меди инициирует образование в гетерофазной системе ПМЦ, снижая начало температуры термодеструкции молекул эпоксидной смолы примерно на 25 %. Образующийся на поверхности меди при восстановлении формиата слой адсорбированных молекул ЭД-20

приводит к тому, что характер зависимости количества ПМЦ, образующихся в гетерофазной системе при постоянной температуре, с увеличением степени наполнения в случае меди и цинка является различным. Поэтому отверждения гетерофазных систем эпоксидная смола — медь (в отличие от систем с дисперсным цинком) в тех же условиях не наблюдается даже при высоких степенях наполнения и высоких температурах (250°).

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1974.— 304 с.
2. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.— Киев: Наук. думка, 1981.— 288 с.
3. Натансон Э. М., Ульберг З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры.— Киев: Наук. думка, 1971.— 348 с.
4. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии.— Киев: Наук. думка, 1974.— 991 с.
5. Компаниец В. А., Сироватка Л. А., Гороховский Г. А. Исследование гетерофазных систем на основе ЭД-20 и меди методом ЯМР-спектроскопии.— Композиционные полимерные материалы, 1979, вып. 4, с. 44—47.
6. Архангельский И. В., Комиссарова Л. Н., Фаликман В. Р. О взаимосвязи структурных характеристик и кинетических параметров процесса термического разложения формиатов некоторых металлов.— Координац. химия, 1977, 3, № 3, с. 385—394.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила 10.12.82

УДК 547.7:66.095.18:543.42

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КСИЛИТАНА В РЕАКЦИИ С ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ

Т. В. Ривкина, С. С. Ищенко, Б. А. Жубанов, Х. М. Мирфаизов

В результате реакции диизоцианатов с полиолами образуются полиуретаны, имеющие большое практическое значение. Введение в цепи полиуретанов многих типов функциональных групп и структурных единиц позволяет широко варьировать свойства полиуретановых материалов [1—3].

В последнее время были синтезированы производные мало используемого в синтезе полиуретанов ОН-содержащего соединения ксилитана [4], являющегося продуктом гидролизного производства. Очевидно, можно ожидать, введение в состав полиуретанов устойчивого ксилитанового кольца, склонного к внутри- и межмолекулярным связям, будет улучшать свойства полиуретанов. Однако, взаимодействие эфиров ксилитана с изоцианатом еще не изучали. Цель настоящей работы — исследовать кинетические закономерности некаталитических реакций производных ксилитана в модельной реакции с фенилизоцианатом. Можно полагать, что полученные результаты позволят судить об активности ОН-групп производных ксилитана в реакции уретанообразования.

Характеристики исходных гидроксилсодержащих производных ксилитана приведены в табл. 1. Молекулярную массу определяли методом эбулиоскопии (М. м. эбул.). Были определены значения кислотных чисел соединений (К. ч.). Перед началом реакции производные ксилитана сушили под вакуумом при температуре 353 К в течение 3 ч. Влага по Фишеру была не более 0,02 %. Кинетику реакций производных ксилитана с фенилизоцианатом проводили на UR-20 и «Specord-75» в области поглощения 2290—2260 см⁻¹ в растворе циклогексанона. Концентрация растворов для сложного и простого эфиров ксилитана составляла: 0,05 кмоль/м³, для 5-хлор ксилитана — 0,1 и для фенилизо-