



УДК 678.5.664:541.64

© 2007

В. О. Віленський, В. О. Овсянкіна, Л. А. Гончаренко,
Г. Я. Менжерес

Особливості формування структури нанокompозитів дигліцидилового етеру дифенілолпропану та глюкози

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

We have first studied the peculiarities of the structure of nanocomposites on the basis of epoxy resin and monohydrate D-glucose. It is shown that the narrow temperature interval for these compounds to coexist in a composite and the possibility to form an infinite crystalline cluster in the composition of polyepoxy impose the limitations on the structure of a nanocomposite and its chemical construction.

Як відомо, синтез нових матеріалів — енергоємний процес. Тому економічно доцільною є модифікація існуючих широкоживаних полімерів з урахуванням підвищених сучасних вимог до полімерних композитів. До полімерів, що їх постійно використовують як композитні матриці, належать поліепоксиди та їх олігомери, які за здатністю задовольняти вимоги й запити сучасних технологій поступаються лише поліолефінам та деяким представникам вінілових полімерів [1–3]. Наміри багатоцільового використання епоксидних композиційних матеріалів (ЕКМ) обумовлюють введення до їх складу домішок, які не лише покращують тепло-, зносо- та хімістійкість, здатність до захисту від проникного радіоактивного випромінювання, а й виконують роль структурних модифікаторів ЕКМ [4–8]. При цьому розмір частинок наповнювача не повинен перевищувати кількох нанометрів, щоб отримані матеріали мали властивості нанокompозитів, застосування яких на сьогодні не має обмежень. Дана робота є розвитком досліджень структури та властивостей нанокompозитів епоксидної смоли і D-глюкози [9], з якої зрозуміло, що створення такого матеріалу обмежене як температурним інтервалом співіснування складників, так і формуванням кристалічного кластеру глюкози в просторі хімічної сітки поліепоксиду.

Експериментальна частина. Для виконання роботи створено ЕКМ на основі дигліцидилового етеру дифенілолпропану, отвердненого триетилентетраміном (ТЕТА) у співвідношенні 1 : 0,18, і D-глюкози (глюкози моногідрату) виробництва “CERESTAR Deutschland GmBX” з розміром частинок $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$ м. Масова концентрація глюкози в складі поліепоксиду становила 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 30 і 50%. Докладно спосіб приготування ЕКМ описано в роботі [9].

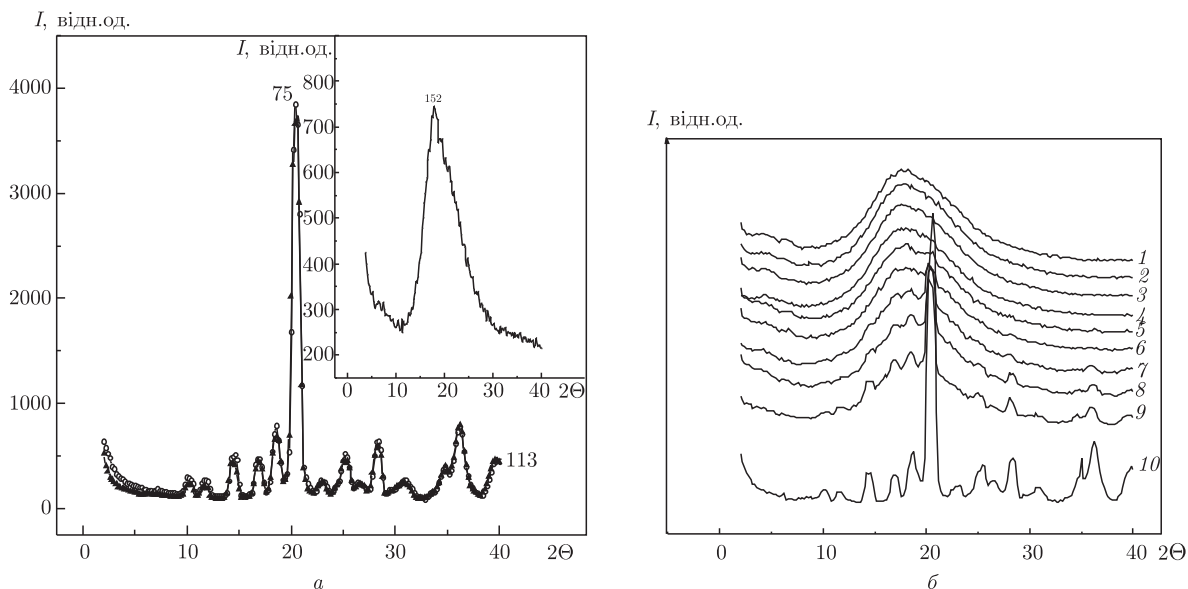


Рис. 1. Дифрактограми: *a* — великих кутів розсіювання рентгенівських променів зразками глюкози, відпаленими при 75, 113 і 152 °С; *б* — ED-20 (1), глюкози (10) та композитів з масовим вмістом глюкози 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5); 10 (6); 20 (7); 30 (8) і 50% (9)

Зразки вихідних складників і одержаних ЕКМ досліджували методами розсіювання рентгенівського випромінювання у великих кутах на установці ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання монохроматизоване Ni-фільтром), криві дифракції нормували на коефіцієнт поглинання і об'єм зразка. Питому теплоємність досліджували методом диференційної скануючої калориметрії в інтервалі температур від 20 до 200 °С зі швидкістю нагріву 2 град/хв; маса зразка 0,1 г. Структуру вихідних сполук та отриманих композитів досліджували методом FTIR-спектроскопії на спектрофотометрі Tenzor-37 (Brucker, Germany, 2004). Експериментальна похибка змінювалася залежно від застосованого методу, але не перевищувала 2–3%.

Результати та їх обговорення. Відомо, що D-глюкоза є кристалічною сполукою [10–12], тому на початку досліджень було необхідно визначити, як впливає температура відпалювання на сталість кристалічної структури. На рис. 1, *a* наведено дифрактограми великих кутів глюкози, відпаленої у вакуумі при 75, 113 °С та 152 °С (вставка). Вибір температур відпалювання обумовлений тим, що на термограмі вихідної глюкози (рис. 2, *a*) спостерігаються три ендотермічні максимуми за таких температур. Наявність переходів спонукала припустити існування поліморфізму кристалітів цієї речовини. Проте, як видно з рис. 1, кристалічні стани глюкози при 75 і 113 °С повністю збігаються, а з дифрактограми зразка, відпаленого при 152 °С, можна зробити висновок, що даний стан кристалічної структури глюкози є сумішшю вихідної та відмінної кристалічних сингоній з максимумом при $2\theta = 17,5^\circ$. Відсутність чітко виражених інших максимумів свідчить про те, що структура глюкози, відпаленої за даної температури, набуває низького ступеня кристалічності.

З наведених на рис. 1, *б* дифрактограм одержаних ЕКМ можна зробити такі висновки. За визначенням, хімічна сітка аморфна за структурою (крива 1), і такий стан структури зберігається до досягнення масової концентрації глюкози 2% у ЕКМ (крива 4). Існування в структурі хімічної сітки окремої кристалічної фази, частка якої, згідно з [11], може

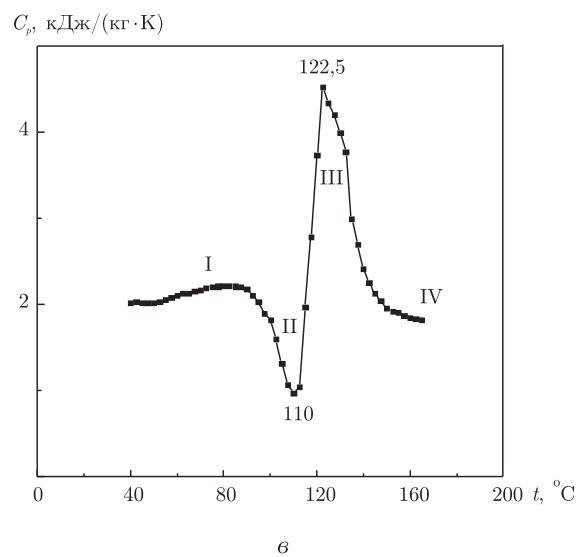
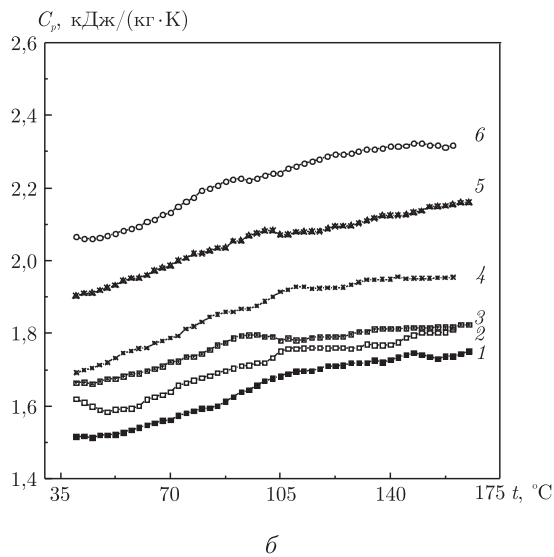
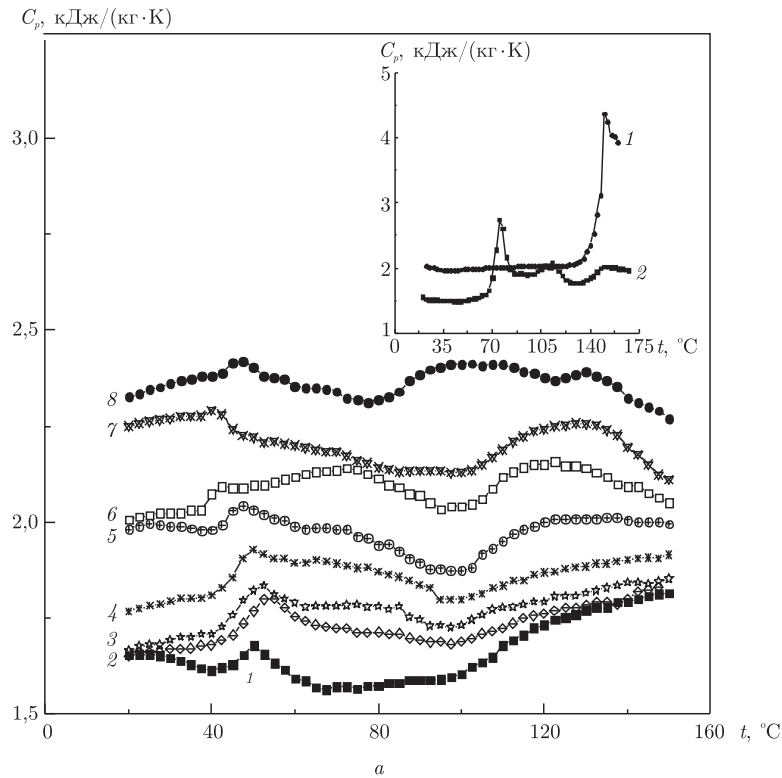


Рис. 2. Термограми: *a* — композитів з масовим вмістом глюкози 0 (1); 1 (2); 2 (3); 5 (4); 10 (5); 20 (6); 30 (7) і 50% (8). *Вставка* — термограма глюкози висушеної (1) та вологої (2); *б* — повторного запису композитів з масовим вмістом глюкози 0 (1); 1 (2); 2 (3); 5 (4); 10 (5); 20 (6); 30 (7) і 50% (8); *в* — процесу, який відбувається при квазілінійному нагріванні еквімольної суміші глюкози з ТЕТА

досягати 5%, виявляється на кривій 5 появою дифракційного максимуму при $2\Theta = 19^\circ$. З кривих 6 – 9 (рис. 1, б) можна зробити висновок, що в інтервалі концентрацій глюкози 10–50% відбувається злиття окремих включень кристалічної фази і формується кристалічна структура, яка по збільшенню кількості і інтенсивності рефлексів наближається до

структури індивідуальної глюкози. Таким чином, можна припустити, що при масовій концентрації 50% глюкози у складі ЕКМ виникає нескінченний кластер із власною структурою, як про це свідчить порівняння кутового положення основних рефлексів структури вихідної глюкози та сформованої у складі ЕКМ (рис. 1, б).

Наведені результати узгоджуються з даними досліджень питомої теплоємності (C_p , кДж/(кг·град)) вихідних сполук та ЕКМ (рис. 2, а) та термограмами повторного запису цих зразків (рис. 2, б). З порівняння відповідних кривих видно, що релаксаційні переходи у вихідних ЕКМ в області 20–60 °С при повторному запису зникають, тож їх можна пояснити присутністю недоотвердженої фази епоксидної смоли, частка якої без додаткової термічної дії може досягати 20% [12]. Кристалічна фаза глюкози в складі ЕКМ зв'язана взаємодією її з реакційноздатними групами поліепоксидної матриці і отвердника, що підтверджується наведеними на рис. 2 термограмами і розрахунком теплового ефекту фазового переходу кристал — рідина [9].

Результати відпалювання ЕКМ та дані роботи [13] про те, що глюкоза може вступати в реакцію з сечовиною, гідрازیдами і амінами, спонукали провести модельні дослідження взаємодії глюкози з ТЕТА у фізичній суміші цих сполук за нормальних умов і після відпалювання при 70, 110 та 120 °С. На рис. 3 наведено ІЧ-спектри вихідних сполук (криві 1, 2) та їх еквімолярної фізичної суміші за температури 22 °С (крива 3). Спектри амінів детально описані в літературі [14], тому крива 1 ідентифікується без проблем: смуга при 1600 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням NH_2 -груп, а в інтервалі частот 3200–3500 см^{-1} лежить смуга коливань, обумовлена валентними коливаннями первинних NH -груп. ІЧ-спектр глюкози (крива 2) відповідає наведеному в роботах [2, 3], тобто область смуг поглинання 1210–1350 см^{-1} характеризує деформаційні коливання, а інтенсивна смуга в інтервалі частот 3200–3600 см^{-1} — валентні коливання OH -груп, пов'язаних водневими зв'язками.

Крива 3 (рис. 3) відтворює спектр еквімолярної фізичної суміші глюкози й ТЕТА і є, як можна було очікувати, до певної міри суперпозицією кривих 1 і 2. У низькочастотній області, “прозорій” у спектрі аміну, виявляється смуга поглинання глюкози при частоті 1040 см^{-1} та складна смуга, розщеплена на компоненти 1100 та 1130 см^{-1} . У діапазоні інтенсивних характеристичних смуг 1300–1600 см^{-1} присутні смуги аміну 1330, 1480, 1605 см^{-1} ; спостерігається незначний зсув смуги поглинання з частоти 1500 см^{-1} в низькочастотну область, а смуга деформаційних коливань NH -груп ТЕТА в суміші зсунута в область більших частот з 1600 до 1605 см^{-1} . Ці зміни, на нашу думку, спричинені міжмолекулярними взаємодіями реакційноздатних груп ТЕТА і глюкози [1]. У діапазоні валентних коливань OH -груп 3600–3200 см^{-1} у спектрі суміші спостерігається складна інтенсивна смуга з максимумами при 3200, 3330 та 3450 см^{-1} . З форми та положення максимумів можна зробити висновок, що всі OH -групи охоплені водневими зв'язками.

ІЧ-спектри еквімолярної суміші, відпаленої протягом 1 год при 70, 110, 122 °С (криві 4–6), показують, що при 70 °С відбувається перерозподіл інтенсивності смуг поглинання в областях 1050–1130 та 1330–1605 см^{-1} . Після відпалювання суміші за вищих температур смуга 1605 см^{-1} (криві 3, 5) зміщується у високочастотну область (1640 см^{-1}) і з'являються нові смуги (1240, 1585 см^{-1}), відбувається перерозподіл інтенсивності смуг в діапазоні частот 1300–1480 см^{-1} . З аналізу спектрів та даних роботи [14] можна стверджувати, що в результаті відпалювання суміші утворюється угруповання RCNH_2 (амід I) із частотою валентних коливань 1640 см^{-1} . Смуга 1585 см^{-1} є, на нашу думку, наслідком взаємодії груп R-OH та

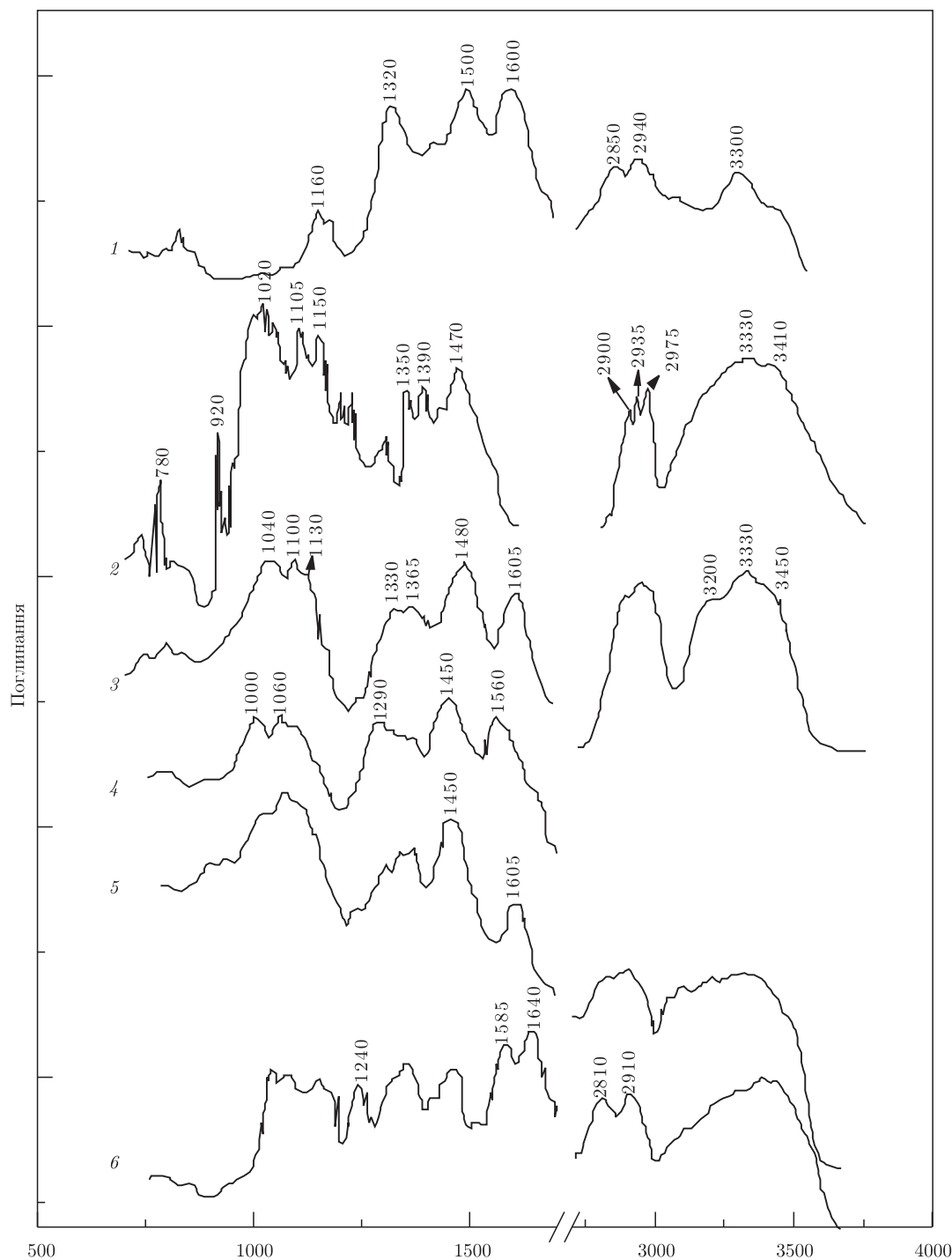


Рис. 3. ІЧ-спектри ТЕТА (1); глюкози (2); їх еквімолярної суміші вихідної (3) та відпаленої при 70 °С (4); 110 °С (5) і 122 °С (6)

$\text{NH}_2\text{R}'$ (амід II). Смуга 1240 cm^{-1} (крива 6) нагадує смугу аміду III, яка в даному разі є результатом взаємодії груп $\text{R}-\text{COH}$ та $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'$, тож спектр, отриманий після відпалювання суміші при $122\text{ }^\circ\text{C}$, властивий спектрам поліамідів і поліімідів. Ці результати показують,

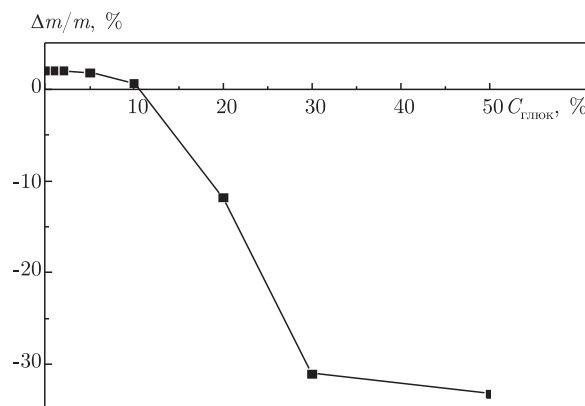


Рис. 4. Залежність втрати маси зразками ЕКМ від концентрації глюкози

що термічний вплив на структуру нанокompatитів даного складу обмежений температурою $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, вище від якої змінюється хімічна будова тривимірної сітки поліепоксиду, що є однією з причин зникнення фазових переходів глюкози у відпалених зразках (рис. 2, б).

З метою дослідження особливостей перебігу реакції між спиртовими та амініними групами у складі компонентів була записана термограма лінійного нагрівання їх еквімолярної суміші. Рис. 2, в дозволяє виділити щонайменше чотири області зміни температурної залежності C_p : в інтервалі температур $55\text{--}82\text{ }^{\circ}\text{C}$ (I) відбувається незначне зростання теплоємності суміші. При $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (II) починається каталізована температурою ендотермічна реакція $\text{RCH}_2\text{--OH} + \text{H}_2\text{N--CH}_2\text{R}' \rightarrow \text{RCH}_2\text{NHCH}_2\text{R}'' + \text{H}_2\text{O}$. Тепловий ефект процесу руйнування зв'язку $\text{RCH}_2\text{--OH}$ становить $0,056\text{ кДж/кг}$, а утворення глюкозоетилідіміду (III) — $0,17\text{ кДж/кг}$. В області температур $122\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (IV) теплоємність нової сполуки вирівнюється.

Зрозуміло, що в цьому процесі частина наномірного наповнювача може приєднатися до полімерної матриці, тому актуальною є оцінка можливості видалення водорозчинного компонента. У зв'язку з цим було досліджено залежність між ступенем наповнення і здатністю видалення глюкози з композита через відмивання зразків у приладі Сокслета. Криву втрати маси (рис. 4) також можна поділити на три області: при концентрації до 10% (I), як було зазначено вище, частинки глюкози дисперговані у хімічно зшитій сітці поліепоксидної матриці. У такому стані вона не видаляється з матриці, але може поглинати молекули води, що надходять до неї по дефектах матриці, чим і пояснюється незначне збільшення маси зразків. Агрегація частинок глюкози в хімічній сітці приводить до формування мікрообластей, здатних, як видно з рисунка, видалятися з матриці у вигляді водного розчину (II). Сталість величини втрати маси в інтервалі концентрацій $30\text{--}50\%$ підтверджує висновок про формування неперервного кластеру глюкози в матриці поліепоксиду.

Таким чином, показано можливість створення нанокompatитів з метою надання поліепоксидній матриці сорбційних або мембранних властивостей. Проведені дослідження показали, як можна уникнути проблем, обумовлених температурними та концентраційними обмеженнями співіснування реакційноздатних складників, один з яких може формувати кристалічний кластер у хімічній сітці, що приводить до руйнування матричної структури композита.

1. *Rennenberg H., Schneider W.* Plastics for chemical engineering materials, construction, welding technologies, quality control. – Düsseldorf: Verlag für Schweißen und Verwandte Verfahren. – 1998. – 396 p.

2. Wang C.-S., Lee M.-C. Multifunction naphthalene containing epoxy resins and their modification by hydrosilation for electronic application // Polym. Bull. – 1998. – **40**, No 6. – P. 623–630.
3. Froböse R. A. Swiss robotic arm for space applications made of a carbon fibre / epoxy composite material // Kunstst. – Synth. – 1998. – No 6. – P. 22–23.
4. Sprenger S., Utz R. Halogen-free and flame-resistant // Adhaesion – Kleben Di-chten. – 1998. – **42**, No 9. – P. 33–36.
5. Twardowski T. E., Geil P. H. A highly fluorinated epoxy resin. III. Behavior in composite and fiber-coating applications // J. Appl. Polym. Sci. – 1991. – **42**, No 6. – P. 1721–1726.
6. Chen T., Li H., Gao Y., Zhang M. Study on epoxy resins modified by polycarbonate polyurethanes // J. Appl. Polymer Sci. – 1998. – **65**, No 5. – P. 887–893.
7. Lopez J., Gisbert S., Ferrandiz S. et al. Modification of epoxy resins by the addition of PVC plastizols // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – **67**, No 10. – P. 1769–1777.
8. Buckingham M. R., Lindsay A. J., Stevenson D. E., Muller G. Synthesis and formulation of novel phosphorinated flame retardant curatives for thermoset resins // Polym. Degrad. Stabil. – 1996. – **54**, No 2. – /3. – P. 311–315.
9. Віленський В. О., Овсянкіна В. О., Гончаренко Л. А. Дослідження структури та властивостей композитів на основі дигліцидилового ефіру біс фенолу А та моногідрату декстрози // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 2. – С. 133–140.
10. Strümpfer R., Maidorn G., Garbin A. et al. Electro-mechanical properties of conductive epoxy composites // Polymer. – Polymer Comp. – 1996. – **4**, No 5. – P. 299–304.
11. Чернин И. З., Сметов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. – Москва: Химия, 1982. – 232 с.
12. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut. – New York: Wiley, 1996.
13. Бессонов М. И., Смирнова В. Е. О связи между плотностями полимеров в аморфном и кристаллическом состояниях // Высокомолек. соединения. Сер. Б. – 1971. – **13**, № 5. – С. 352–354.
14. Сидякин П. В. ИК-спектроскопическое исследование процесса отверждения эпоксидов аминами // Там же. Сер. А. – 1972. – **14**, № 5. – С. 979–987.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 26.02.2007