

УДК 621.921:547.639

Е.А. Пашенко, д-р техн. наук, **О.В. Лажевская**, канд. техн. наук,
А.Н. Черненко, **Д.А. Савченко.**, **В.Н. Бычихин**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ

ЧАСТЬ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И ОТРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МАССИВНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

В статье рассматриваются кинетические закономерности модифицирования эпоксидных олигомеров заместителями на основе функционализированных производных каркасных углеводородов. Было показано, что такие функционализированные фрагменты способны образовывать комплексные соединения с солями различных металлов, которые могут играть роль молекулярных по масштабу (нанометрических) демпфирующих элементов при работе абразивного инструмента из алмазов и КНБ.

Ключевые слова: полимерные композиты, адамантан, комплексы металлов

Введение

Разная физико-химическая природа полимерных связующих и основных типов веществ наполнителей (в частности, порошков металлов, оксидных стекол) определяет механизмы рассеяния энергии контактных вибраций их структурными элементами. Что касается полимерных связующих, идея заключалась во введении в полимерные сетки, в первую очередь, эпоксидные, больших по размерам молекулярных фрагментов - заместителей на основе функционализированных производных каркасных соединений. Так как такие функционализированные фрагменты способны образовывать комплексные соединения с солями различных металлов, в подобных системах могут возникать переходы, связанные с изменением структурного состояния металла, а также изменениями свободного объема в процессе рассеяния материалом энергии вибраций. Это позволит композитам эффективно демпфировать колебания, сохраняя высокую твердость и жесткость.

Синтез исходных олигомеров, модифицированных массивными функциональными группами заместителя на основе каркасных углеводородов, в частности, производных адамантана, может быть осуществлен как в среде органических растворителей, так и в расплаве. Для дальнейших исследований был выбран второй вариант по причине большей технологичности. Кроме того, как показали предварительные эксперименты, в среде растворителей, вследствие высокой подвижности молекул реагентов и большой вероятности протекания различных побочных процессов, формируются олигомеры разветвленного строения. Также олигомерные продукты имеют высокую молекулярную массу и после удаления растворителя формируют высоковязкие расплавы, малопригодные для последующего введения солей металлов. Последние необходимы для получения групп-прекурсоров будущих металлокомплексных фрагментов в отвержденных сетчатых полимерах, образующих связку композитов.

Экспериментальные результаты

С учетом физико-химической природы реагентов, а именно, олигомеров на основе глицидиловых производных фенилолпропана и адамантана для получения модифицированных систем был выбран комбинированный двухкомпонентный инициатор, способный влиять на процессы, протекающие как по ионному, так и по радикальному механизму. В частности, были использованы смеси хлорида цинка с N-гидроксофталимидом

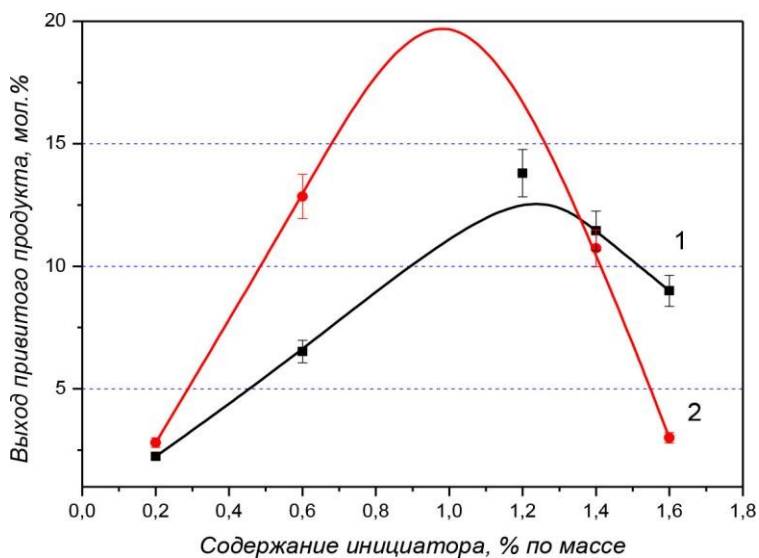


Рис. 1 – Прививка массивного адамантанового фрагмента к эпоксидному олигомеру при разных концентрациях инициатора в реакционной системе.

1 – температура синтеза 513 К, 2 – 553 К

реакционной системе составляло 1,2% по массе. Выбор этой величины обусловлен тем, что при содержании инициатора менее 1,0–1,1% процесс прививки производного адамантана к эпоксидному олигомеру

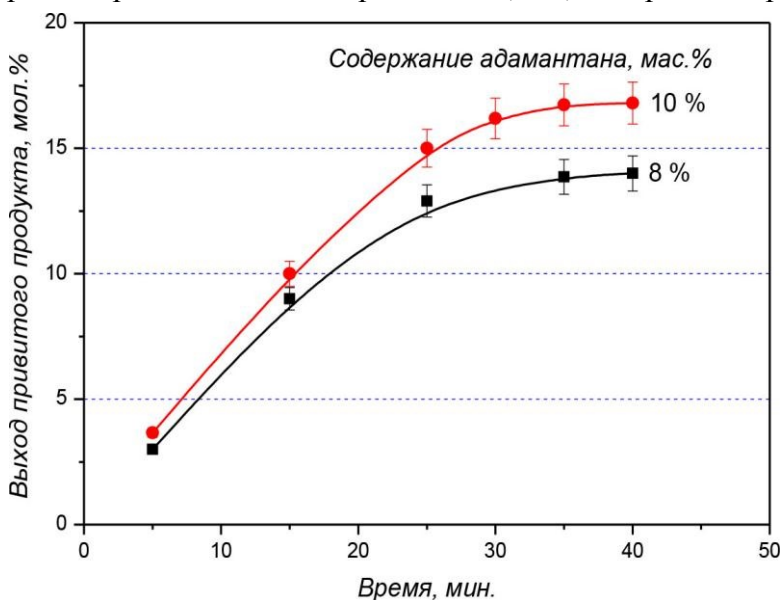


Рис. 2 – Кинетика прививки адамантанового фрагмента к эпоксидному олигомеру

олигомеру, показаны на рис. 2. Интересно, что увеличение концентрации производного адамантана сверх некоторого предела приводит к замедлению процесса его вхождения в

в различных пропорциях. Оптимальным оказалось соотношение 1:1 что, по-видимому, соответствует неустойчивому соединению N-гидроксофталимида с хлористым цинком. Компоненты совмещали, растворяя их в диоксане, после чего удаляли растворитель, вакуумируя смесь при 10^{-2} атм, 120°C .

На рис. 1 показано влияние соотношения компонентов в бинарном инициаторе на выход глицидилового эфира производного адамантана, привитого к исходному эпоксидному олигомеру, при различных температурах синтеза. Общее содержание инициатора в реакционной системе составляло 1,2% по массе. Выбор этой величины обусловлен тем, что при содержании инициатора менее 1,0–1,1% процесс прививки производного адамантана к эпоксидному олигомеру происходит крайне медленно. При содержании инициатора свыше 1,3–1,4% процесс увеличения молекулярной массы исходного эпоксидного олигомера за счет реакции молекул дифенилолпропана между собой начинает преобладать над процессом прививки адамантанового производного. Выход привитого продукта количественно контролировался методом ИК-спектроскопии.

Кинетические кривые, характеризующие процесс прививки адамантанового фрагмента к эпоксидному

олигомер, а также к уменьшению равновесного содержания адамантовых фрагментов в конечном продукте. По-видимому, данное явление связано с микроагрегацией компонентов расплава на стадии жидкофазных процессов.

Изменение соотношения меры содержания хлорида цинка и N-гидроксифталимида в комплексном инициаторе оказалось действенным способом регулирования молекулярной массы привитого олигомера. На рис. 3 приведены соответствующие зависимости для двух температур синтеза (210 °С и 280 °С).

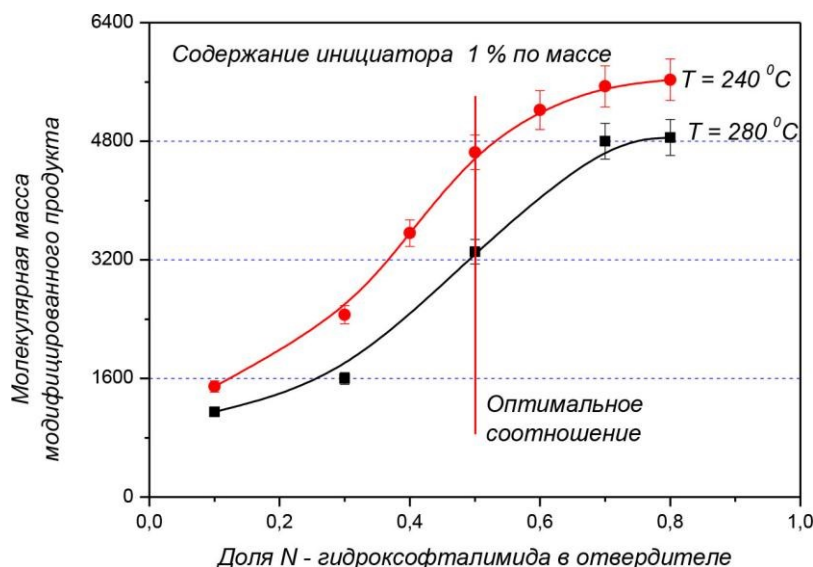


Рис. 3 – Влияние состава инициатора прививки адамантового фрагмента на молекулярную массу модифицированного продукта.

В обоих случаях полученные экспериментальные зависимости представляют собой S-образные кривые. Оптимальным оказалось соотношение компонентов инициатора, соответствующие перегибу экспериментальных кривых. Критериями для определения оптимума был уровень внутренних напряжений в продуктах отверждения соответствующих образцов олигомеров (таблица).

Влияние температуры синтеза и состава инициатора на внутренние напряжения в продуктах отверждения модифицированных эпоксидных олигомеров

Температура синтеза, °С	Внутренние напряжения в полимере, МПа при содержании N-гидроксифенилена в инициаторе, мас. %					
	20	30	40	50	60	70
240	10,5	8,5	4,2	7,2	11,7	14,2
280	12,4	10,1	6,2	4,8	11,9	15,6

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в исследуемой системе существуют граничные величины содержания привитых адамантовых фрагментов, обуславливающие изменения в структуре и динамике полимерных сеток, образующихся при отверждении. Сильно выраженное уменьшение внутренних напряжений в полимерах, которые наблюдается в узком диапазоне соотношений компонентов инициатора, свидетельствует о том, что в таких системах резко повышается склонность кинетических структурных единиц к кооперативному поведению. Согласованность смещений участков полимерных сеток в ответ

на изменение температур или на механическое нагружение способствует достижению менее напряженных конфигураций макромолекул исследованных сшивок.

Общее содержание инициатора прививки с оптимальным соотношением хлорида цинка и N-гидроксофталемида также существенно влияет на молекулярную массу олигомеров,

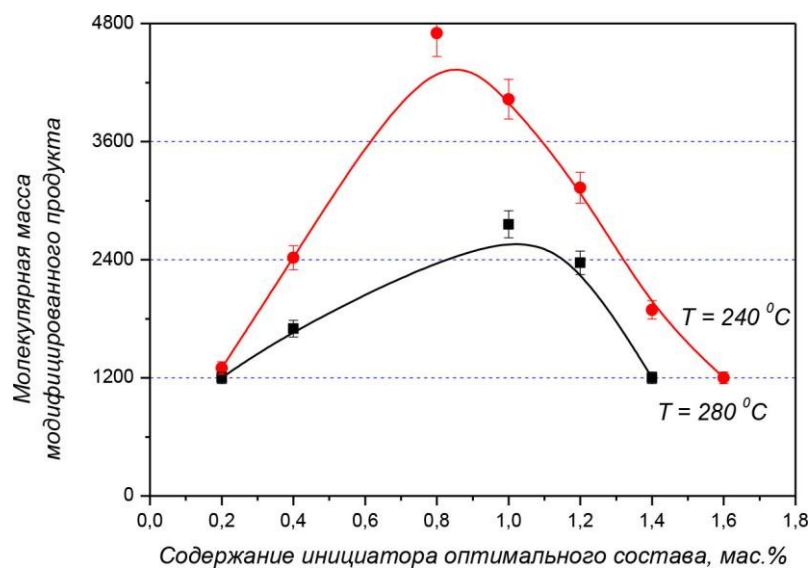


Рис. 4. Влияние содержания инициатора оптимального состава на молекулярную массу модифицированного продукта

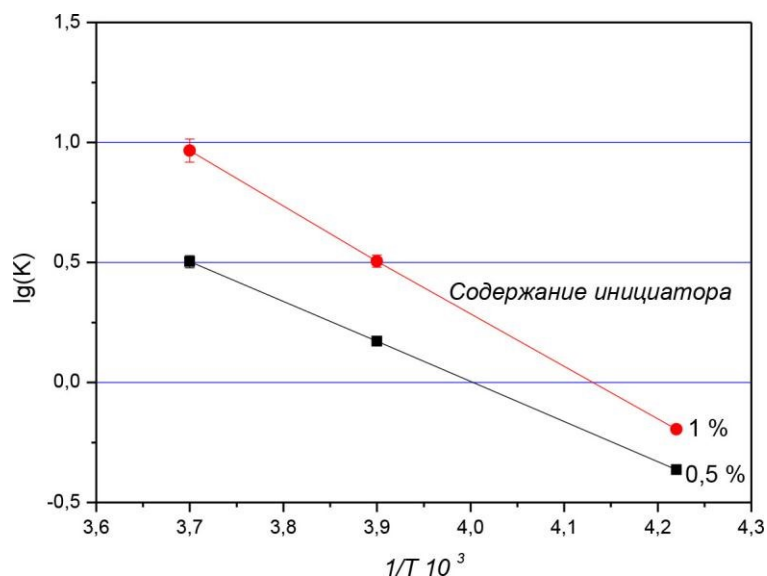


Рис. 5. Температурные зависимости константы скорости прививки адимантанового фрагмента к эпоксидному олигомеру при разных содержаниях инициатора в реакционной системе

чувствительность реакционной системы к изменению температуры.

Формирование молекулярных по масштабу (нанометрических) демпфирующих элементов в структуре модифицированных эпоксидных полимеров осуществляли путем формирования кластеров металлов, связанных с функциональными группами массивных адимантановых фрагментов. С этой целью производили реакцию олигомеров с солями

образующихся при взаимодействии глицидиловых эфиров дифенилолпропана с производными адимантана. На рис. 4 приведены данные, свидетельствующие об экспериментальном характере изменения молекулярной массы привитого олигомера с уменьшением содержания инициатора. Снижение молекулярной массы после достижения максимума объясняется в данном случае наличием большого количества активных центров роста полимерных цепей, конкурирующих за молекулы олигомера.

В ходе экспериментов оценивали также кинетические параметры процесса модифицирования эпоксидных олигомеров производными адимантана. Температура зависимости кинетических параметров определялись для реакционных систем различного состава, в частности, для систем с различным содержанием инициатора прививки (рис. 5). В данном случае наблюдалось вполне ожидаемое ускорение реакции с ростом температуры, путем увеличения концентрации инициатора повышает

металлов. Конечная структура отвержденных связующих обусловлена сочетанием ковалентных связей полимерной сетки эпоксидного полимера с привитыми адамантановыми группами, с координационными связями между адамантановыми группами и кластерами

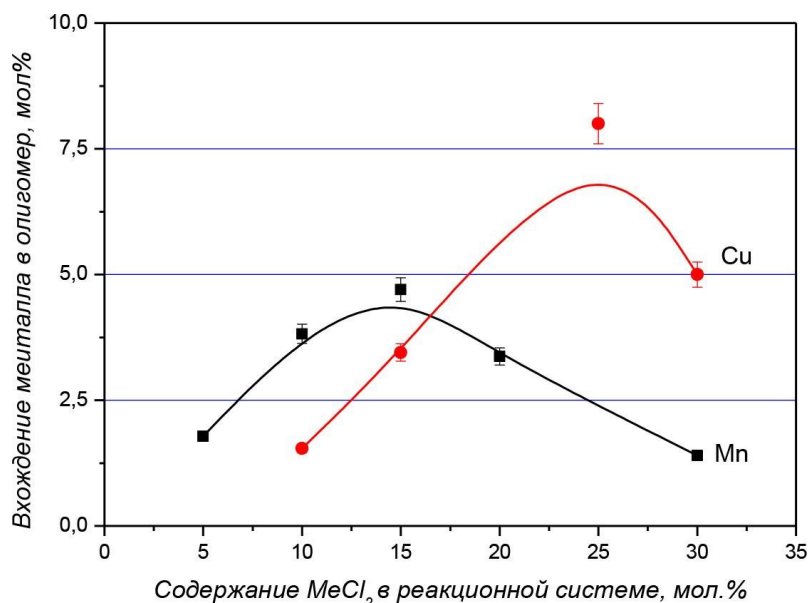


Рис. 6. Влияние концентрации хлорида металла в реакционной системе на его содержание в модифицированном олигомере

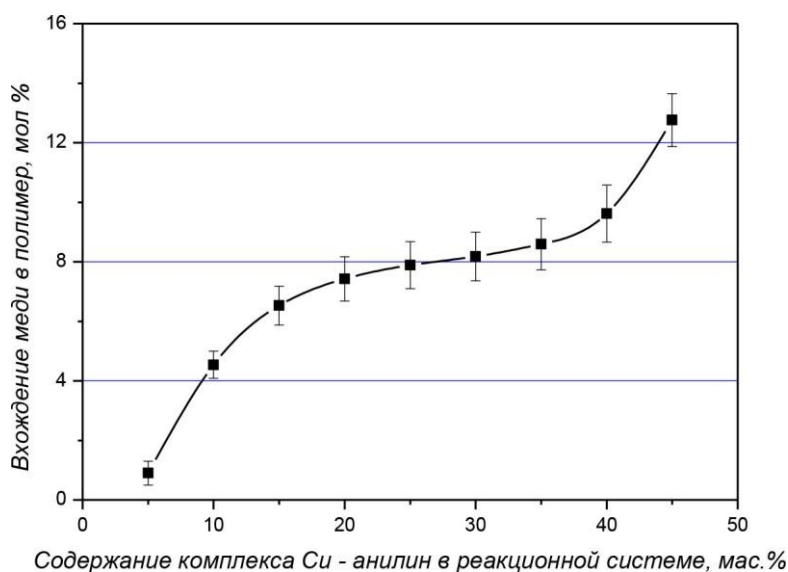


Рис. 7. – Влияние концентрации комплекса анилина с медью в реакционной системе на содержание меди в модифицированном олигомере

экспериментальная кривая в разумном диапазоне концентраций металлокомплекса демонстрирует монотонный рост, с участком замедления в области 28–30 мас.% анилинового комплекса меди. Общее количество меди, вошедшей в состав полимера, в данном случае значительно выше 10% по массе.

Увеличение количества металла в составе полимера связано с изменением структурных особенностей металлосодержащих фрагментов. В частности, с увеличением

металла, что обуславливает гибридную природу полимеров. Зависимость содержания металла (меди и марганца) в олигомере в виде кластеров от исходной концентрации их хлоридов в реакционной системе приведены на рис. 6. В обоих случаях зависимости имеют экстремальный характер. Это, по-видимому, связано со склонностью хлоридов металлов, растворенных в рассматриваемых олигомерах, к образованию цепочечных структур при превышении критических концентраций количеств металлов (Cu, Mn), вошедших в состав полимера в виде ионов или кластеров в этом случае составляло не более 5,0–7,5% по массе. Существенно увеличить содержание металлов в олигомерах и, соответственно, в полимерах, полученных путем отверждения последних, удалось при использовании комплексных соединений [1,2].

Так на рис. 7 показана зависимость концентрации меди, в составе полимера от содержания анилинового комплекса, полученного на основе $CuCl_2$, в реакционной системе. В данном случае

количества металла, инкорпорированного в полимер, равновесие явно смещается в сторону кластеров большего размера. Оценки, проведенные на основе данных рентгеновского

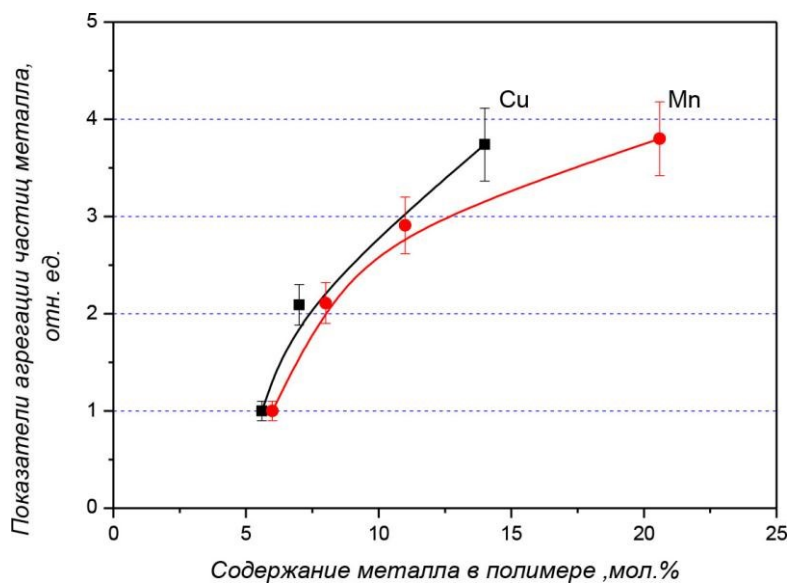


Рис. 8. Влияние содержания металла в полимере на степень агрегации частиц металла в полимере, оцененной по их среднему размеру

малоуглового рассеяния, приведены на рис. 8.

Степень агрегации частиц металла достаточно быстро усиливается по мере увеличения концентрации частиц, образовавшихся при распаде комплексных соединений соответствующих элементов в процессе полимеризации. При этом было бы неверным отождествлять свойства этих частиц и их влияние на поведение композита в целом со свойствами мелкодисперсных частиц металла, механически введенных в исходный олигомер. Большая часть частиц, формирующихся в структуре полимера при его

модифицировании комплексными соединениями, является результатом эволюции промежуточных полиядерных комплексов. В таких соединениях на месте центрального иона находится кластер, образованный некоторым количеством атомов металла. Зарядовые состояния атомов в таких образованиях не изучены. Однако следует учитывать, что характер связей между атомами металла в кластерах часто рассматривают, как ковалентный, в отличие от так называемой металлической связи в более крупных частицах.

Выводы

Исследованы кинетические закономерности и процессы модифицирования олигомеров на основе дифенилолпропана производными адамантана и комплексными соединениями металлов. Формирование молекулярных по масштабу (нанометрических) демпфирующих элементов в структуре модифицированных эпоксидных полимеров осуществляли путем формирования кластеров металлов, связанных с функциональными группами массивных адамантановых фрагментов.

Показано, что эффективным катализатором привития массивных заместителей по гидроксильным группам олигомеров является комбинация хлорида цинка и N-гидроксофтальмида в соотношении 1:3:–5:1 по массе.

Показано, что большие по размерам функционализированные фрагменты, введенные в полимерную эпоксидную сетку, способны образовывать комплексные соединения с солями различных металлов. Это могут быть как классические одноядерные комплексы, в которых металл находится в форме единичного иона, так и многоядерные комплексы, содержащие кластеры металла. В подобных системах переходы, связанные с изменением структурного состояния металла, а также изменениями свободного объема в процессе рассеяния материалом энергии вибраций, могут иметь обратимый характер. Это позволит композитам эффективно демпфировать колебания, сохраняя высокую твердость и жесткость.

У статті розглядаються кінетичні закономірності модифікування епоксидних олігомерів замісниками на основі функціоналізованих похідних каркасних вуглеводнів. Було показано, що такі функціоналізовані фрагменти здатні утворювати комплексні сполуки з солями різних металів, які можуть грати роль молекулярних за масштабом (нанометричних) демпфуючих елементів при роботі інструменту.

Ключові слова: полімерні композити, адамантан, комплекси металів

Paper focus on kinetic laws of modifying epoxy oligomers with substituents based on functionalized cage hydrocarbons. It has been shown that such functionalized fragments capable to forming complexes with various metal salts that can act as molecular scale (nanometer) as a damping elements of tools in abrasive machining.

Keywords: polymer composites, adamantane, metal complexes

Литература

1. Гибридные органо-неорганические полимеры, как новый класс инструментальных материалов. Синтез и физико-механические свойства/ Савченко Д.А., Пашенко Е.А., Нековаль Н.Н., Лажевская О.В., Черненко А.Н.// Сверхтвердые, композиционные материалы и покрытия: получение, свойства, применение: Тезисы докладов Седьмой конференции молодых ученых и специалистов, 27–31 мая 2013 г., пос. Морское. - К: ИСМ НАН Украины, 2013. – С. 90–91.
2. Савченко Д. А. Гибридные органо-неорганические полимеры как новый класс инструментальных материалов. Оптимизация синтеза и механизм реакции // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. - Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, НАН Украины. 2013. – вып. 16. – С. 381–389.

Поступила 02.06.14

УДК 004.65:621.921.34

А. А. Лебедева, К. З. Гордашник, кандидаты технических наук, **В. Н. Колодницкий**, канд. физ.-мат. наук; **Е. М. Чистяков, В. Н. Кулаковский**, кандидаты технических наук; **Т. А. Сороченко, И. В. Скворцов, В. В. Цегельнюк, М. В. Дубенко**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ В ПРЕДМЕТНОЙ ОБЛАСТИ «СТМ» НА ОСНОВЕ ОНТОЛОГО-ТЕЗАУРУСНОГО АНАЛИЗА

Изложен подход к программной реализации визуального представления информации в базе знаний предметной области «Сверхтвердые материалы» на основе онтолого-тезаурусного анализа.

Ключевые слова: онтология, тезаурус, интеллектуальный анализ, информационная система, база знаний.

Использование информационных технологий в области создания перспективных сверхтвердых материалов включает решение сложной задачи эффективного и оперативного анализа огромного массива несистематизированных данных. Это требует внедрения