

УДК 543.42:678.664

Бобкова Е. Ю., Василевская Л. Н., Васильева В. С., Ксенофонтов М. А., Шкредова Н. А.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Научно-исследовательское учреждение “Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко” Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Методами ИК спектроскопии с привлечением квантово-химических расчетов (в приближении DFT) исследованы алкилрезорцин-формальдегидные композиты с борной кислотой, а также полиуретановые композиты с борной кислотой и ФС (резорцин, пирокатехин, гидрохинон). На основе анализа экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов структуры и спектров модельных соединений установлено, что при взаимодействии с борной кислотой в случае алкилрезорцинового полимера наиболее вероятно формирование разветвленной структуры с участием бороксиновых колец, а в случае уретанового полимера образование композитов происходит при участии бороксидных групп. Высказано предположение, что различия в способе связывания обусловлены большим содержанием гидроксильных групп в составе алкилрезорцинового полимера. Для полиуретановых композитов на основе ФС наиболее вероятным является присоединение диоксисбензолов по связи C=N.

Одним наиболее доступных и эффективных способов повышения термостабильности и прочности полимеров является введение в их состав различных добавок, в том числе, содержащих в своей структуре бор, а также различные фенольные соединения (ФС). Для установления механизма влияния соединений бора на межмолекулярное взаимодействие в полимерной матрице исследованы полиуретановые и алкилрезорциновые композиты с борной кислотой, также исследовано влияние различных наполнителей (борная кислота, ФС) на формирование полиуретанового композита.

Фенольные газонаполненные полимеры получали одностадийным способом, разработанным ранее в НИИПФП им. А. Н. Севченко, а борсодержащие соединения с полиуретаном – путем проведения реакции этерификации борной кислоты. Для осуществления данной реакции борную кислоту вводили в полиэфирный компонент полиуретановой композиции с последующим добавлением изоцианатного компонента. Композиты полиуретана с ФС получали введением наполнителей в полиэфир в разном процентном соотношении (процент по массе – 0,5%, 1%, 2% от полиэфира). Полученные образцы композитов исследовали методом ИК спектроскопии, с привлечением квантово-химических расчетов, используя теорию функционала плотности (DFT).

Анализ ИКС композитов алкилрезорцинового (фенольного) полимера с борной кислотой, зарегистрированных при различных температурах и концентрациях наполнителей позволил установить следующие закономерности:

- в ИКС с увеличением температуры наблюдается размывание контуров полос с максимумами при 1470, 1200 и 750  $\text{см}^{-1}$ , возникают дополнительные полосы и изменяются контуры полос в области 650 и 520  $\text{см}^{-1}$ , а также изменяется соотношение интенсивностей полос с максимумами при 1470 и 1200  $\text{см}^{-1}$ .

- наблюдается значительный низкочастотный сдвиг полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (с 3400 до 3150  $\text{см}^{-1}$ ), изменяется контур полос и происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения в области 1700–1100  $\text{см}^{-1}$ , появляются новые полосы при 940, 890 и 780  $\text{см}^{-1}$ .

- полосы при 3340 и 3530  $\text{см}^{-1}$  обусловлены валентными ОН-колебаниями фенольных групп, с участием водородных связей полимерного и димерного типов, соответственно. Установлено, что количество борной кислоты в композиции для получения пенополимера влияет на контур и положение данных полос.

Указанные спектральные закономерности и отсутствие поглощения в области свободных колебаний гидроксила (при 3600  $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствуют о снижении концентрации ди-

мерных и полимерных водородных связей за счет возможного участия гидроксильных групп в формировании борсодержащих фрагментов полимера. Кроме того, появление новых полос при 940, 890 и 780  $\text{см}^{-1}$  может быть обусловлено валентными и деформационными колебаниями, локализованными на фрагментах  $-\text{BO}-$  в линейной или циклической борсодержащей группировке.

Для ИК спектров полиуретановых композитов с борной кислотой установлены следующие закономерности:

- в области 1775–1625  $\text{см}^{-1}$  при введении наполнителя растет интенсивность длинноволнового крыла широкой полосы поглощения, которая относится к валентным колебаниям карбониллов  $\nu(\text{C}=\text{O})$  уретановой, амидной, сложной эфирной групп, связанных водородными связями,

- в области 1510–1550  $\text{см}^{-1}$  изменяется контур сложной полосы, обусловленной смешанными по форме колебаниями с участием уретановой группы  $\nu(\text{амид II})$  и колебаниями ароматического кольца.

Наблюдаемые изменения в экспериментальном спектре могут быть вызваны как образованием сетки водородных связей с участием соединений бора, так и с взаимодействием борной кислоты с образованием межмолекулярных комплексов боратов или бороксинов.

В отличие от полиуретановых композитов на основе борной кислоты, в экспериментальных ИКС композитов на основе ФС отсутствуют какие-либо изменения в области колебаний карбонильных групп (1775–1625  $\text{см}^{-1}$ ). При этом наблюдаются дополнительная малоинтенсивная полоса при 1260  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой при увеличении процентного содержания наполнителя увеличивается незначительно. Изменения в ИКС свидетельствуют об отсутствии взаимодействия между карбонилем уретановой группы и наполнителем и могут объясняться присоединением молекул диоксибензолов лишь по  $\text{C}=\text{N}$  связи изоцианата, что вероятно вызвано большей прочностью связи  $\text{C}=\text{O}$  в изоцианатах по сравнению с азометиновой связью. В силу этого присоединение изоцианатов по связи  $\text{C}=\text{O}$  требует преодоления существенно большего барьера свободной энергии, чем по связи  $\text{C}=\text{N}$ , что подтверждается DFT расчетами при изучении механизма реакций взаимодействия фенилизотиоцианата с линейными ассоциатами метанола, а так же реакций метилизоцианата с мономером фенола и его линейным димерным комплексом с водородной связью [1].

Для объяснения наблюдаемых спектральных изменений предложены структурные модели, и выполнены квантовохимические расчёты колебательных ИК спектров фрагментов борсодержащих полимеров на основе алкилрезорцинов и на основе полиуретана. Вычисления осуществлялись в рамках формализма DFT при помощи прикладной программы GAMESS-US в приближении B3LYP/cc-pVDZ. Предварительно расчёты выполнены для изолированных молекул бороксиана (с учётом четырёх изотопмеров), резорцина и фрагмента полиуретановой цепочки. Затем рассчитывали структурные модели участков бор-содержащих (фрагменты I и II, рис. 1) алкилрезорцинов и (фрагменты III, IV и V) уретанов.

Фрагменты I и II моделируют взаимодействие соединений бора с алкилрезорциновым полимером (рис. 1, а, б).

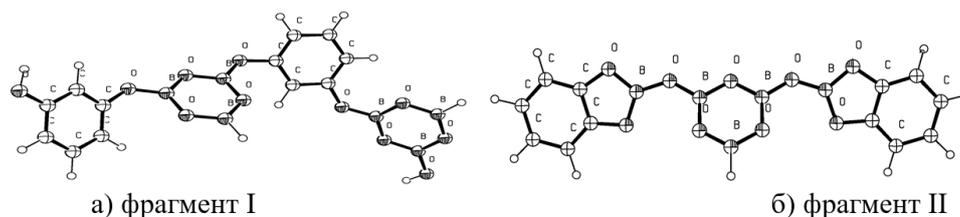
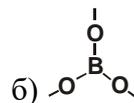
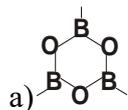


Рисунок 1 – Рассчитанные модельные структуры фрагментов борсодержащих алкилрезорциновых композитов

Для уретанового полимера расчет проводили для трех структурных фрагментов (III, IV и V).

Фрагмент III построен соединением участков полимерных цепочек через концевые гидроксильные группы и бороксиновое кольцо ( $B_3O_3$ ) (а), Фрагмент IV – соединением полимерных участков через бороксидную группу ( $BO_3$ ) (б).



Фрагмент V – соединением полимерных цепочек через атомы азота уретановой группы и структуру борксина.

На основе квантово-химических расчётов для фрагментов борсодержащих алкилрезорциновых композитов установлено, что наблюдаемые изменения в спектрах могут быть обусловлены формированием бороксинового цикла. При этом наблюдаемые спектральные закономерности отвечают фрагменту I строения полимера, поскольку в случае фрагмента II рассчитанный спектр содержит характерную интенсивную полосу около  $1266\text{ см}^{-1}$ , обусловленную валентными колебаниями O-C-связей гетероцикла. Такая полоса отсутствует в экспериментальных спектрах.

Для уретанового полимера анализ теоретических колебательных спектров моделей III и IV позволил установить следующие закономерности:

В случае образования межмолекулярных связей через структуру борксина (модель III) в рассчитанном спектре наблюдается интенсивная полоса  $1415\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям бороксинового цикла. В спектре модели IV, при образовании межмолекулярных связей через бороксидную группу данная полоса отсутствует;

- в обоих случаях наблюдается смещение  $\Delta\nu = 60\text{ см}^{-1}$  в длинноволновую область спектра полосы  $\nu(C=O)$ , ответственной за колебания карбонила полиэфирной группы, расположенной возле атома бора, по сравнению с  $\nu(C=O)$  валентного колебания карбонила уретановой группы;

- при оптимизации геометрии модели V, образование комплекса не происходило вследствие стерических затруднений.

В экспериментальном спектре композита наблюдается длинноволновое плечо  $1650\text{ см}^{-1}$  только у полосы  $1700\text{ см}^{-1}$ , ответственной за  $\nu(C=O)$  карбонила уретановой группы ( $\Delta\nu = 1700 - 1650 = 50\text{ см}^{-1}$ ), и отсутствуют существенные изменения в области  $1350 - 1410\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний бороксинового кольца. Исходя из этого, при формировании уретанового композита с борной кислотой наиболее вероятным представляется образование межмолекулярных связей с участием бороксидной группы  $BO_3$ . Полученный результат согласуется с данными по синтезу полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты [2].

Таким образом, анализ экспериментальных колебательных спектров и результатов квантово-химических расчетов позволил предположить, что изменения в ИКС борсодержащих композитов могут быть вызваны как образованием сетки водородных связей с участием соединений бора, так и образованием межмолекулярных комплексов. При этом у уретанового полимера происходит образование композитов при участии бороксидной группы. Для алкилрезорцинового полимера наиболее вероятно образование связей через бороксиновое кольцо. Различия в способе связывания, на наш взгляд, обусловлены большим содержанием гидроксильных групп в составе алкилрезорцинового полимера. Для уретановых композитов на основе ФС наиболее вероятным является присоединение диоксибензолов по связи C=N.

#### Список литературы

1. Самуилов, А. Я. Квантово-химическое изучение реакций фенилизоцианата с линейными ассоциатами метанола // А. Я. Самуилов, Л. А. Зенитова, Я. Д. Самуилов, А. И. Коновалов. – ЖОрХ, 2009. – т. 45. – С. 75–80.
2. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения: учебник для университетов / А. М. Шур. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.