

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*К.т.н.доц Шарафутдинов Мадаминжон Насритдинович*

**Аннотация:** Создание борсодержащих полимеров является перспективным направлением в полимерной химии. На основе боратов получают огнестойкие, высокопрочные полимерные покрытия и конструкционные материалы, работающие в агрессивных средах. Для установления механизма влияния соединений бора на межмолекулярное взаимодействие в полимерной матрице исследованы полиуретановые и алкилрезорциновые композиты с борной кислотой.

**Ключевые слова:** полимер, материал, свойства, метод.

### ВВЕДЕНИЕ

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. Полученные образцы композитов исследовали методом ИК спектроскопии, с привлечением квантово-химических расчетов, используя теорию функционала плотности (DFT).

Известно, что бороксин обладает характерным ИК-спектром, что позволяет использовать методы колебательной спектроскопии для определения бороксинового фрагмента в полимерной цепи. А именно, длинноволновые сдвиги полос поглощения бороксина, в области 900-1000 см<sup>-1</sup>, а также отсутствие в спектре бор-содержащего полимера полосы 2620 см<sup>-1</sup> могут свидетельствовать о полном замещении атомов водорода в бороксиновом цикле.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

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 см<sup>-1</sup>, возникают дополнительные полосы и изменяются контуры полос в области 650 и 520 см<sup>-1</sup>, а также изменяется соотношение интенсивностей полос с

максимумами при 1470 и 1200 см<sup>-1</sup>. - наблюдается значительный низкочастотный сдвиг полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (с 3400 до 3150 см<sup>-1</sup>), изменяется контур полос и происходит перераспределение интенсивностей полос поглощения в области 1700-1100 см<sup>-1</sup>, появляются новые полосы при 940, 890 и 780 см<sup>-1</sup>. - полосы при 3340 и 3530 см<sup>-1</sup> 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 см<sup>-1</sup>) свидетельствуют о снижении концентрации димерных и полимерных водородных связей за счет возможного участия гидроксильных групп в формировании бор-содержащих фрагментов полимера. Кроме того, появление новых полос при 940, 890 и 780 см<sup>-1</sup> может быть обусловлено валентными и деформационными колебаниями, локализованными на фрагментах -ВО - в линейной или циклической бор-содержащей группировке [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для ИК спектров полиуретановых композитов с борной кислотой установлены следующие закономерности: - в области 1775-1625 см<sup>-1</sup> при введении наполнителя растет интенсивность длинноволнового крыла широкой полосы поглощения, которая относится к валентным колебаниям карбонил  $\nu(\text{C}=\text{O})$  уретановой, амидной, сложной эфирной групп связанных водородными связями, - в области 1510-1550 см<sup>-1</sup> 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.

Для объяснения наблюдаемых спектральных изменений предложены структурные модели, и выполнены квантовохимические расчёты колебательных ИК спектров фрагментов бор-содержащих 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 борксина (с учётом четырёх изотопмеров), резорцина и фрагмента полиуретановой цепочки [1].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В экспериментальном спектре композита наблюдается длинноволновое плечо 1650 см<sup>-1</sup> только у полосы 1700 см<sup>-1</sup>, ответственной за  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбонила уретановой группы ( $\Delta\nu = 1700 - 1650 = 50$  см<sup>-1</sup>), и отсутствуют существенные изменения в области 1350-1410 см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний борксового кольца. Исходя из этого, при формировании урета нового композита с борной кислотой наиболее вероятным представляется образование межмолекулярных связей с участием борксовой группы  $\text{BO}_3$ . Полученный результат согласуется с данными по синтезу полиуретанов на основе аминоэфиров борной кислоты [1].

Таким образом, анализ экспериментальных колебательных спектров и результатов квантово-химических расчетов позволил установить, что у уретанового полимера происходит образование композитов при участии борксовой группы. Для алкилрезорцинового полимера наиболее вероятно образование связей через борксовое кольцо. Различия в способе связывания, на наш взгляд, обусловлены большим содержанием гидроксильных групп в составе алкилрезорцинового полимера.

### ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: уч. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Голловкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб: Профессия, 2018 – 560 с.
2. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др.; под ред. В.К. Крыжановского. – СПб: Профессия, 2018 – 544 с.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб: Научные основы и технологии, 2018 – 822 с.
4. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения: учебник для университетов /А.М. Шур. -3-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 2011.- 656 с.