

И.А. Баженов, Т.Е. Абрамова, Н.С. Минеева, М.Е. Соловьев, А.Н. Данилова, А.Г. Родионова

**ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОЛИГОБУТАДИЕНЫ И ЛОКАЛЬНАЯ ДИНАМИКА СШИТЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**(Ярославский государственный технический университет)  
e-mail: [bazhenov.ilya@gmail.com](mailto:bazhenov.ilya@gmail.com)

*Изучен процесс пленкообразования полифункциональных олигобутадиенов катионного типа различной микроструктуры из органорастворимых пленкообразующих систем в присутствии отвердителей кислотного типа. Метод компьютерного моделирования указывает на влияние сшивающих агентов на тип поперечных связей и гибкость полимерных цепей, определяющих физические и эксплуатационные свойства материалов. Предложен научный подход к созданию композиций целевого назначения с улучшенным комплексом свойств.*

**Ключевые слова:** олигобутадиен, пленкообразование, отвердители кислотного типа, молекулярно-динамическое моделирование, микроструктура цепи, локальная подвижность молекул

Современный уровень развития техники требует создания и массового применения высококачественных конкурентоспособных отечественных полимерных материалов (ПМ), которые находят применение в различных отраслях промышленности.

В последние годы значительный научный и практический интерес представляют жидкие эпоксицированные олигодиены (ЭОД), содержащие в цепи наряду с эпокси-группами (ЭГ) двойные связи. Введение в полимерную цепь ЭОД аминов создает возможность перевода аминированных эпоксиолигобутадиенов (АЭОД) в водорастворимое состояние и тем самым обеспечивает ряд преимуществ материалов на их основе. Полифункциональные эпокси-, amino-, гидроксид-олигобутадиены формируют сетчатые структуры с уникальным комплексом свойств, позволяющих применять их в качестве покрытий по металлу, древесине, катодорезных лакокрасочных материалов, композиций с пониженной горючестью и бактерицидной стойкостью [1-7].

В настоящей работе использованы лабораторные образцы модифицированных олигобутадиенов, полученных на основе жидких карбоцепных каучуков регулярного строения СКДН-Н и смешанной микроструктуры ПБ-Н [1]. Наличие в олигомерной цепи модифицированных олигобутадиенов реакционноспособных функциональных групп и двойных связей обуславливает их способность к отверждению под воздействием тепла или структурирующих агентов, способных взаимодействовать с функциональными группами. Как известно, одним из важнейших свойств жидких каучуков является их способность к пленкообразованию. Однако сведения о пленкообразовании ЭОД со статистическим распределением вдоль поли-

мерной цепи ЭГ и остаточных ЭГ в АЭОД в литературе крайне ограничены [2-4]. Ранее показано, что эпоксицированные каучуки со статистическим распределением ЭГ вдоль полимерной цепи проявляют высокую реакционную способность с кислотами [2, 3]. Значительный интерес представляет исследование пленкообразования (ПО) модифицированных олигодиенов современными перспективными отвердителями кислотного типа – фосфорной, молочной, лимонной, акриловой, биологически активными производными азотсодержащих карбоновых кислот и др. Большого внимания заслуживает также ортофосфорная кислота (ОФК) – крупнотоннажный продукт химической промышленности. Известно, что ОФК широко используется как пассиватор коррозии, для получения огнестойких веществ – антипиренов, фосфатных отвердителей для эпоксидных смол с концевыми ЭГ, а также антиоксидантов, поглощающих свободные радикалы [8-10]. Для отверждения низкомолекулярных эпоксидных смол чистая ОФК не применяется [8]. Известно также, что реакция органических кислот с эпоксидными соединениями протекает очень медленно; для удовлетворительной скорости реакции требуется температура 120 °С и выше [2]. Щавелевая кислота (ЩК) – единственная из органических кислот, обладающая высокой реакционной способностью с ЭОД при нормальной и умеренно повышенной температуре [3]. Молочная и лимонная кислоты представляют интерес для получения биodeградируемых покрытий, а производные азотсодержащих карбоновых кислот – для создания биологически активных полимерных систем.

В работе изучался процесс пленкообразования полифункциональных олигобутадиенов на примере органической ЩК и минеральной ОФК

при температуре 60 °С, оптимальной для оценки свойств отвержденных покрытий. При выборе этих кислот оценивали их доступность, технологичность и эффект, оказываемый на процесс пленкообразования.

В табл. 1 приведены результаты исследования процесса ПО каучуков ПБ-НЭ и СКДН-НЭ по выходу гель-фракции (Гф) в присутствии отвердителей по ЭГ, а в табл. 2 – АЭОД в присутствии ОФК и ЩК, имеющих наибольший выход Гф.

**Таблица 1**

**Зависимость содержания гель-фракции от типа кислоты в ЭОД**

**Table 1. The dependence of the content of gel-fraction on the type of acid in EOD**

Тип кислоты	Содержание Гф после 1 ч отверждения, % T <sub>отв</sub> =60 °С	
	ПБ-НЭ	СКДН-НЭ
ОФК	90	93
ЩК	92	95

**Таблица 2**

**Зависимость содержания гель-фракции от типа кислоты в АЭОД**

**Table 2. The dependence of the content of gel-fraction on the type of acid in AEOD**

Тип кислоты	Содержание Гф после 1 ч отверждения, %	
	100 °С	150 °С
ОФК	95	99
ЩК	91	95

На основании приведенных данных сделано заключение о возможности получения отвержденных полимеров на основе ЭОД и АЭОД с достаточно высоким выходом Гф при пониженных температурах. Ранее показано, что АЭОД обеспечивают без отвердителей оптимальный выход Гф при температурах порядка 180-200 °С [4]. Методами химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что в присутствии ОФК протекают процессы пленкообразования по ЭГ, а не окислительно-полимеризационные превращения по двойным связям [2, 4]. Наиболее вероятно, что процесс отверждения происходит по ЭГ в результате раскрытия эпоксидного кольца и сопровождается образованием эфирных и гидроксильных групп. По мере расходования ЭГ начинается формирование поперечных связей. В спектре отвержденного образца наблюдается значительное увеличение полосы поглощения 3440 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям ОН-группы, уменьшение полос 1240, 890 и 820 см<sup>-1</sup>, характерных для колебаний эпокси кольца, и появление полос 1070, 1160, 1250, 2440 см<sup>-1</sup>, характерных для алкилфосфатов и колебаний связи Р=О [7].

Это подтверждает, что ОФК входит в структуру отвержденных покрытий с образованием простых полимерных эфиров, тем самым придавая им особые свойства, а именно пониженную горючесть. При отверждении полифункциональных олигодиенов ЩК образуются пространственные структуры (полосы поглощения 1170, 1730, 3450 см<sup>-1</sup>, характерные для сложноэфирных и гидроксильных групп [7]). Следует отметить, что расходование двойных связей в обоих случаях не наблюдается. Проведенные исследования реакционной способности ОФК и ЩК в качестве отвердителей по ЭГ показали принципиальную возможность использования каждой из них. Однако в силу лучшей технологичности наиболее эффективным отвердителем является ОФК.

Области применения полифункциональных жидких каучуков тесно связаны с получением сшитых композиций на их основе. Способы сшивания могут быть различны: сшивание по двойным связям с использованием металлов переменной валентности и по ЭГ аминами, кислотами, ангидридами и другими [1-6]. Известно, что свойства сетчатых полимеров, полученных сшиванием линейных полимеров, сильно изменяются от типа поперечных связей, которые оказывают влияние на уровень межмолекулярных взаимодействий и локальную подвижность молекул. Это проявляется во многих эксплуатационных характеристиках, прежде всего в вязкоупругих свойствах, а также в прочности, ударной вязкости и других. Экспериментальное исследование влияния микроструктуры каучука и типа применяемого отвердителя на межмолекулярное взаимодействие и молекулярную подвижность сшитого композита весьма затруднительно. Вместе с тем, знание этого вопроса позволит прогнозировать эксплуатационные свойства композитов. В ранее проведенных работах было показано, что олигобутADIены с различной конфигурацией двойных связей отличаются механизмом локальных движений [11, 12].

В настоящей работе проведено исследование методом молекулярно-динамического моделирования влияния типа поперечных связей на локальную подвижность сшитых ОФК и ЩК полифункциональных олигобутADIенов. Рассматривались каучуки с *цис*-конфигурацией двойных связей, так как в каучуках смешанной микроструктуры сложно проконтролировать, по какому типу звеньев произошло сшивание. Существует достаточно большое количество сшивающих агентов, действующих по эпоксидным группам. Однако далеко не все из них получили практическое применение. Экспериментальное исследование влияния микроструктуры отверждающих

агентов на межмолекулярные взаимодействия и молекулярную подвижность сшитого композита весьма затруднительно [11, 12]. В этих условиях метод молекулярно-динамического моделирования является весьма эффективным средством решения задачи.

Расчет энергии системы на каждом шаге интегрирования по времени в ходе молекулярно-динамического моделирования производился ме-

тодом молекулярной механики [13] в параметризации ММ+. На основании вычисленных молекулярно-динамических траекторий рассчитывались статистические характеристики атомно-молекулярного ансамбля, в частности распределения вероятностей расстояний между выбранными группами атомов. Ниже (рис. 1) приведены обозначения изученных расстояний, которые были соотнесены с определенным видом взаимодействий.

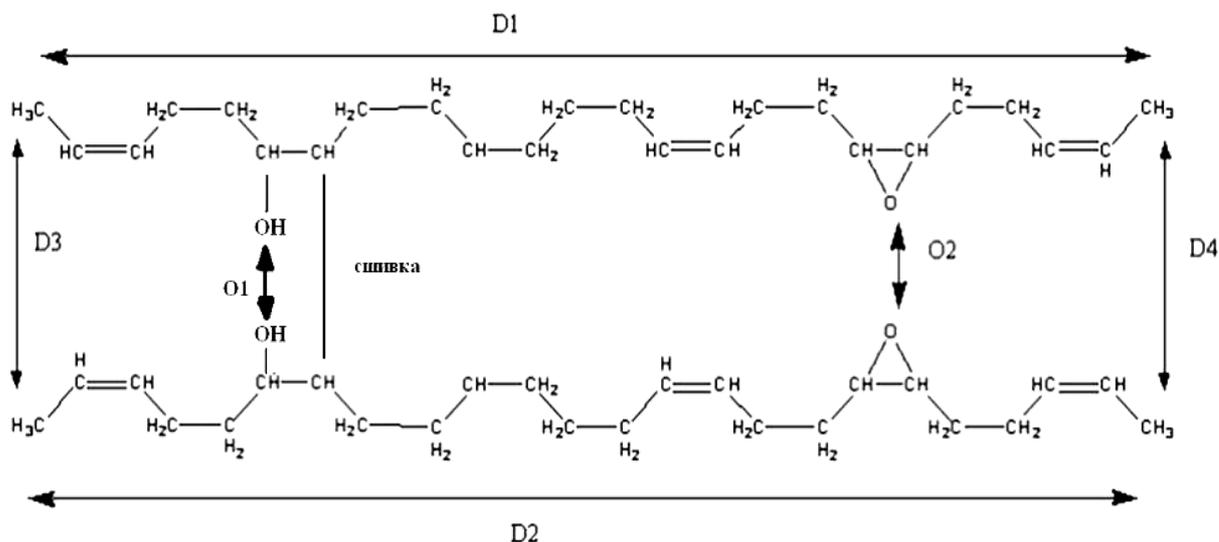


Рис. 1. Условные обозначения измеряемых расстояний; D1/D2 – внутримолекулярные расстояния между концами цепи. Флуктуации расстояний D1/D2 характеризуют собственную подвижность цепей олигомера; D3/D4 – межмолекулярные расстояния между концами цепи. Флуктуации расстояний D3/D4 характеризуют межмолекулярную подвижность, контролируемую взаимодействием углеводородных фрагментов; O1/O2 – расстояния между атомами кислорода эпоксидных и (или) гидропероксидных групп. Флуктуации расстояний O1/O2 характеризуют межмолекулярную подвижность, контролируемую взаимодействием эпоксидных и гидроксильных групп. При этом расстояние O1 отвечает взаимодействию эпоксидных (гидропероксидных) групп, примыкающих к сшивке, а расстояние O2 – взаимодействию более удаленных от сшивки ЭГ

Fig. 1. Arbitrary notations of measured distances. D1/D2 - intramolecular distances between the ends of the chain. Fluctuations of distances D1 / D2 characterize their own mobility of oligomer chains; D3/D4 - intermolecular distances between the ends of the chain. Fluctuations of distances D3 / D4 characterize intermolecular mobility controlled with interaction of hydrocarbon fragments; O1/O2 - the distance between the oxygen atoms and epoxy (or) hydroperoxide groups. Distances of O1/O2 characterize the intermolecular mobility controlled with interaction of epoxy and hydroxyl groups. O1 is responsible for the interaction of epoxy (or) hydroperoxide groups adjoining to cross-link and O2 is responsible for interaction of remoted from cross-link EG

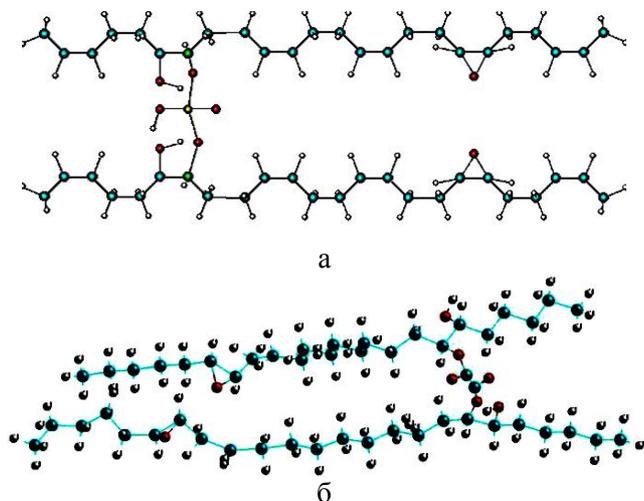


Рис. 2. Геометрические модели молекул ЭОД, сшитых ОФК (а) и ЩК (б)

Fig. 2. Geometric models of EOD molecules cross-linked with orthophosphoric acid (a) and oxalic acid (б)

На рис. 2 показаны стартовые конформации сшитых фрагментов цепей ЭОД с различным типом поперечных связей.

В табл. 3-5 представлены статистические характеристики выбранных геометрических расстояний между концевыми атомами углерода одной и той же цепи, между атомами углерода разных цепей и между кислородными атомами эпоксидных (гидроксильных) групп сшитых молекул для ЭОД.

Как следует из полученных результатов, межмолекулярное взаимодействие кислородных атомов, расположенных в непосредственной близости к сшивке, характеризуется меньшим уровнем флуктуаций по сравнению с взаимодействием кислородных атомов, расположенных в части молекулы, отдаленной от поперечной связи. По мере удаления от сшивки межмолекулярное взаимо-

действие ослабевает, что отражается на зависимости расстояния между атомами кислорода эпоксидных групп молекул от времени (табл. 3-5). Флуктуации расстояния O1 между кислородными атомами, примыкающими к сшивке незначительны, тогда как для расстояния O2 наблюдаются существенные флуктуации в процессе молекулярно-динамического моделирования.

**Таблица 3**

**Статистические характеристики внутримолекулярного расстояния между концами цепи молекул ЭОД от времени со сшивками ОФК и ЩК (D1 и D2)**

**Table 3. Statistical characteristics of the intramolecular distance between the ends of the chain of molecules as a function of time with the EOD-linked orthophosphoric acid and oxalic acid (D1 and D2)**

Тип сшивок	D1		D2	
	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм
ОФК	1,65	0,62	1,67	0,51
ЩК	2,31	0,42	2,05	0,61

**Таблица 4**

**Статистические характеристики межмолекулярного расстояния между концами цепи молекул ЭОД от времени со сшивками ОФК и ЩК (D3 и D4)**

**Table 4. Statistical characteristics of the intermolecular distance between the ends of the chain of molecules vs time with the EOD linked orthophosphoric acid and oxalic acid (D3 and D4)**

Тип сшивок	D3		D4	
	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм
ОФК	0,97	0,35	1,88	0,41
ЩК	0,62	0,25	0,71	0,35

**Таблица 5**

**Статистические характеристики внутримолекулярного расстояния между атомами кислорода эпоксидных групп молекул ЭОД от времени со сшивками ОФК и ЩК (O1 и O2)**

**Table 5. Statistical characteristics of the distance between the oxygen atoms of the epoxide groups of molecules as a function of time with the cross-link of phosphoric acid and oxalic acid (O1 and O2)**

Тип сшивок	O1		O2	
	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм	Среднее, нм	Среднеквадр. отклонение, нм
ОФК	0,78	0,07	0,74	0,2
ЩК	0,74	0,09	0,48	0,13

При сшивании ОФК сшивка содержит четыре химических связи. Этот факт должен приводить к ослаблению взаимодействия функциональных групп сшиваемых молекул. Кроме того, барьеры внутреннего вращения связей -С-О- весьма малы, что является дополнительным критерием повышения подвижности. Фактором, препятствующим повышению подвижности при сшивании ОФК, является участие гидроксильной группы кислоты в образовании водородных связей с гидроксильными группами молекул олигомера. При анализе временных рядов расстояний D1/D2 и D3/D4 обнаружено, что они флуктуируют достаточно сильно. При сшивании ОФК существенно увеличивается расстояние между углеводородными фрагментами сшиваемых цепей, тогда как сшивание ЩК, напротив, уменьшает его.

При анализе результатов расчета для АЭОД установлено, что характер наблюдаемых зависимостей аналогичен таковому для сшиваемых молекул ЭОД.

Таким образом, в результате проведенного исследования методом молекулярно-динамического моделирования о влиянии различных отвердителей кислотного типа на локальную подвижность сшитых эпоксидированных олигодиенов и продуктов их модификации аминами, установлено, что сшивание полифункциональных олигобутидиенов закрепляет межмолекулярные взаимодействия функциональных групп и углеводородных фрагментов цепи, прилегающих к поперечной связи. Молекулярная подвижность звеньев полимера уменьшается, но степень изменения зависит от типа сшивающего агента. Обнаружено, что наилучшая подвижность молекул достигается при сшивании по эпоксидным группам ОФК. На основании полученных результатов этот метод сшивания рекомендуется к практическому применению при создании композиций целевого назначения с улучшенными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Абрамова Т.Е., Баженов И.А., Минеева Н.С., Туров Б.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 82-86;  
**Abramova T.E., Bazhenov I.A., Mineeva N.S., Turov B.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 82-86 (in Russian).
2. **Казачков А.В.** Структурирование эпоксидированных олигодиенов и свойства композиционных материалов на их основе. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2000. 148 с.;  
**Kazachkov A.V.** Structuring of epoxydized oligodienes and properties of composite materials based on them. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2000. 148 p. (in Russian).
3. **Lister Fred, Cullen Chartes G, Hopper Theodor R.** USA Patent. N 3296179. cl. 260-31.2. Publ. 3.01.67.

4. **Смирнова В.П.** Пленкообразования водорастворимых аминированных эпоксиолигобутADIЕНОВ. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2007. 122 с.;  
**Smirnova V.P.** Film-forming water-soluble aminated epoxyoligobutadiene. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2007. 122 p. (in Russian).
5. **Ермаков В.А.** Синтез водорастворимых аминированных эпоксиолигобутADIЕНОВ в качестве связующих для катодфорезных лакокрасочных материалов. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2004. 126 с.;  
**Ermakov V.A.** Synthesis of water-soluble aminated epoxyoligobutadiene as binders for cathodoresis paints and varnishes. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2004. 126 p. (in Russian).
6. **Горячева О.С.** Химическая модификация олигобутADIЕНОВ введением в цепь эпокси- и аминогрупп. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2001. 136 с.;  
**Goryacheva O.S.** Chemical modification of oligobutadiene with the introduction in chain epoxy and amine groups. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2001. 136 p. (in Russian).
7. **Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.** Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир. 2006. 439 с.;  
**Prech E., Buylmann F., Affolter K.** Determining of the structure of organic compounds. Tables of Spectral Data. M.: Mir. 2006. 439 p. (in Russian).
8. **Лебедева Р.М.** Формирование новых эпоксидных полимерных материалов на основе фосфатных отверждающих систем. Дис. ... к.т.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. ун-т. 1997. 145 с.;  
**Lebedeva R.M.** Formation of new epoxy resins based on phosphate curing systems. Dissertation for candidate degree on engineering sciences. Ivanovo: ISUCT. 1997. 145 p. (in Russian).
9. **Николаев П.В.** Физико-химические закономерности получения эпоксидных лакокрасочных материалов в присутствии кислот, аминов гетероциклической структуры и их производных. Дис. ... д.х.н. СПб: Санкт-Петербург. гос. технолог. ин-т (технич. ун-т) 1997. 463 с.;  
**Nikolaev P.V.** Physical and chemical regularities of epoxy paint materials in the presence of acids, amines of heterocyclic structures and their derivatives. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. St.Petersburg: St.-P.G.T.I. (U) 1997. 463 p. (in Russian).
10. **Константинова Е.П.** Синтез олигоэфирфосфатов на основе эпоксидных олигомеров для полимерных покрытий. Дис. ... к.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технолог. ун-т. 2008. 222 с.;  
**Konstantinova E.P.** Synthesis of oligoesterphosphate of epoxy oligomers for polymer coatings. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2008. 222 p. (in Russian).
11. **Соловьев М.М.** Локальная динамика олигобутADIЕНОВ различной микроструктуры и продуктов их модификации. Дис. ... к.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2009. 201 с.;  
**Soloviev M.M.** Local dynamic of oligobutadiene of different microstructure and product of their modifications. Dissertation for candidate degree on chemical science. Yaroslavl: YGTU. 2009. 201 p. (in Russian).
12. **Соловьев М.М., Соловьев М.Е., Туров Б.С., Абрамова Т.Е., Минеева Н.С.** // Высокомолекул. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 926-931;  
**Soloviev M.M., Solovyev M.E., Turov B.S., Abramova T.E., Mineeva N.S.** // Vysokomol. soed. A. 2007. V. 49. N 5. P. 926-931 (in Russian).
13. **Burkert U., Allinger N.L.** Molecular Mechanics. ACS Monograph 177. 1982. P. 42-46.

Кафедра химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов