

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ФОРМИАТА МЕДИ С АМИНАМИ В СРЕДЕ ОЛИГОБУТАДИЕНА

*Є.О. Бондарева, А.С. Кривоченко, С.М. Савін.* **Вивчення термічного розкладання комплексів формиату міді з амінами в середовищі олігобутадієна.** Вивчено можливість отримання високодисперсної міді з комплексів формиатів міді з амінами. Показано можливість отримання лакофарбових покриттів шляхом термічного розкладання вивчених комплексів безпосередньо в середовищі олігобутадієнового каучуку. Визначено основні експлуатаційні характеристики отриманих покриттів.

*Е.А. Бондарева, Г.С. Кривоченко, С.Н. Савин.* **Изучение термического разложения комплексов формиата меди с аминами в среде олигобутадиена.** Изучена возможность получения высокодисперсной меди из комплексов формиата меди с аминами. Показана возможность получения электро- и теплопроводных лакокрасочных покрытий путем термического разложения комплексов непосредственно в среде олигобутадиенового каучука. Определены основные эксплуатационные характеристики полученных покрытий.

*E.A. Bondareva, A.S. Krivochenko, S.N. Savin.* **The study of thermal decomposition of copper formate complexes with amines in the medium of oligobutadiene.** The possibility of obtaining superfine copper from the complexes of formate of copper with amines is studied. The possibility of obtaining of electro- and heat conductivity varnish-and-paint coatings, by thermal decomposition of the obtained complexes directly in the medium of oligobutadiene rubber is shown. The basic operational characteristics of the obtained coatings are determined.

Лакокрасочные композиции, наполненные порошковой медью, используют для получения электропроводящих покрытий. В связи с этим весьма актуальным является получение полимерных покрытий, наполненных высокодисперсной медью.

Изучена возможность использования комплексов формиата меди для получения композиционных материалов, содержащих высокодисперсные частицы различных металлов [1], а так же процессы получения полимерных композиционных материалов (ПКМ), наполненных наночастицами меди, железа, кобальта и никеля, путем термического разложения соответствующих формиатов или ацетилацетонатов в эпоксидной смоле ЭД-20 [2]. Однако при этом не удавалось достичь содержания металлов в эпоксидной смоле более 1 %, так как при температуре 200...250 °С происходит частичная термическая полимеризация эпоксидной смолы ЭД-20, существенно увеличивается вязкость и невозможно ввести отвердитель. В результате, при температуре 60...80 °С система представляет собой твердое вещество с очень низкими прочностными характеристиками.

В результате анализа указанных данных для получения лакокрасочных покрытий, наполненных высокодисперсной медью, необходимо изучить следующие вопросы:

- методики получения высокодисперсной меди путем термического разложения комплексов формиата меди с аминами непосредственно в среде KRASOL LB-2000;
- устойчивость олигобутадиена (KRASOL LB-2000) в процессе разложения комплексов;
- возможность получения металлосодержащих лакокрасочных покрытий с использованием комплексов формиата меди с соответствующими аминами и исследовать их свойства.

Метод получения комплекса из сульфата меди и этаноламина требует высоких температур и длительного времени синтеза [3]. Нами показано, что при использовании вместо сульфата формиата меди получение комплекса происходит при комнатной температуре в течение нескольких минут. Получены комплексы формиата меди с рядом аминов (этаноламин, диэтиламин, триэтиламин) по следующей методике: формиат меди, содержащий четыре молекулы воды, смешивали с амином в стехиометрическом соотношении до полного растворения. Полученные комплексы сушили в эксикаторе над серной кислотой. Характеристика полученных комплексов приведена в табл. 1.

## Характеристика полученных комплексов

№	Состав комплексов	M, г/моль	Агрегатное состояние	Цвет	T <sub>разл.</sub> , °C	Содержание, % масс	
						Cu	N
1	[Cu(H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub>	342	Тверд.	Син.	120	8,7	16,3
2	Cu(HCO) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	305	Жидк.	Син.	120	21,8	4,5
3	Cu(HCO) <sub>2</sub> ·3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	425	Тверд.	Зел.	120	32,5	6,1
4	Cu(HCO) <sub>2</sub> ·3(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	341	Тверд.	Зел.	145	48,0	7,0

Аналогичным путем получен комплекс формиата меди с аммиаком. Однако, при термическом разложении этого комплекса образуется оксид меди (CuO), в то время как при использовании различных аминов получается высокодисперсная металлическая медь.

Разложение комплексов до металлической меди проводили термическим путем в среде вазелинового масла или низкомолекулярном полибутадиене марки KRASOL LB-2000, характеристика которого представлена в табл. 2. В обоих случаях при термическом разложении медных комплексов образуется паста ярко-красного цвета и на поверхности стекла наблюдается эффект медного зеркала.

Таблица 2

## Характеристика полибутадиена KRASOL LB-2000

Наименование показателя	Значение
Молекулярная масса (ASTM D 3593mod), г/моль	2100
Коэффициент полидисперсности (ASTM D 3593mod), Mw/Mn	макс. 1,35
Вязкость (ISO 2555) при 25 °C, Па·с	5,5
Микроструктура (ISO CD 12965)	
1,4-цис, %	10,0...15,0
1,4-транс, %	20,0...25,0
1,2-винил, %	60,0...70,0
Содержание антиоксиданта (Internal method), % масс.	не больше 0,15
Плотность (ISO 3838) при 20 °C, кг/м <sup>3</sup>	900

Содержание меди в полученных системах соответствует содержанию меди в исходных комплексах, что свидетельствует о полном разложении комплексов. Для определения содержания меди в композиционном материале растворяли навеску этого материала массой 0,1 г в толуоле. Полученный раствор кипятили со 100 мл азотной кислоты, и содержание меди определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе ISP Palknermel Optima-2000 в плазме аргона. Приготовление композиции проводили таким образом, чтобы содержание меди в ПКМ составляло 10 % масс.

Для изучения влияния процесса термического разложения комплексов на качество олигобутадиена (KRASOL LB-2000) последний отделяли от меди фильтрованием под вакуумом, с последующей вакуумной перегонкой. Отмечено образование низкомолекулярных фракций (90...180 °C при 2 мм рт. ст.). Оценку молекулярного веса продуктов разложения проводили при помощи масс-спектрометрии на спектрометре MX-1321.

При термическом разложении комплексов происходит частичная деструкция олигобутадиена. Для отделения низкомолекулярных фракций, которые, в отличие от олигомера, не подвергаются отверждению, полученную металлосодержащую систему разбавляли толуолом в соотношении 1:2 и фильтровали под вакуумом. При вакуумной перегонке исходного олигобутадиена образование летучих фракций не наблюдается.

Дисперсность полученных наполнителей определяли по методике Товарова [4]. Во всех случаях дисперсность составляла около 50 м<sup>2</sup>/г, что соответствует параметрам высокодисперсных наполнителей.

Так как при разложении аминных комплексов формиата меди в олигобутадиене последний подвергается деструкции, необходимо было отделить высокодисперсные частицы меди от продуктов разложения KRASOL LB-2000. Для этого к полученной системе добавляли толуол, чтобы уменьшить вязкость системы, и фильтровали под вакуумом на фильтре Шота пористостью 100. Полученную пасту, состоящую из частиц меди, покрытых тонким слоем олигобутадиена, собирали с фильтра Шота и добавляли в KRASOL LB-2000. Затем полученную смесь разбавляли толуолом и перетирали на бисерной мельнице в течение 5 ч ( $T = 60$  °C,  $d_{\text{бисера}} = 2,9$  мм,  $\omega = 30$  об/мин). Полученную композицию наносили на металлические пластинки и отверждали в течение 2 ч при 180 °C. В результате получили покрытие красно-коричневого цвета с толщиной пленки ~150 мкм.

По результатам проведенных физико-механических испытаний полученных покрытий видно, что характеристики наполненных лакокрасочных покрытий существенно не отличаются от ненаполненных, а электропроводность на несколько порядков выше (табл. 3).

Таблица 3

## Физико-механические свойства медьсодержащих покрытий

№ образца по табл. 1	Ударная прочность, кг·см <sup>3</sup> ГОСТ 4765-73	Прочность на изгиб, мм ГОСТ 6806-73	Адгезия, баллы ГОСТ 15140-78	Электропроводность, Ом <sup>-1</sup>	Гель-фракция, % масс.
1	40	>20	Не удовл.	$3,62 \cdot 10^{-6}$	93,5
2	40	1	2	$4,33 \cdot 10^{-6}$	98,2
3	40	1	2	$4,03 \cdot 10^{-6}$	91,7
4	40	1	1	$15,6 \cdot 10^{-6}$	88,9
KRASOL LB-2000	40	1	1	$1 \cdot 10^{-12}$	85

Необходимо отметить, что наиболее однородная паста получается при разложении комплекса с триэтиламиноном (№3). Наилучшие показатели электропроводности отмечены в случае использования комплекса с диэтиламиноном (№4).

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

— при термическом разложении комплексов формиата меди (II) в среде олигобутадиена образуется металлическая медь с размером частиц не более 100 нм, при этом происходит частичная деструкция олигобутадиена с образованием низкомолекулярных продуктов;

— среди исследованных комплексов аминов с формиатом меди наибольшей температурой разложения обладает комплекс с диэтиламиноном;

— физико-механические характеристики наполненных лакокрасочных покрытий принципиально не отличаются от ненаполненных, при этом электропроводность увеличивается на несколько порядков.

Таким образом, в результате проведенных исследований предложен новый способ получения высокодисперсных частиц меди непосредственно в лакокрасочных покрытиях, что приводит к повышению электро- и теплопроводности.

## Литература

1. Химченко, Ю.И. Применение ЭПР для исследования термического разложения комплексов формиата меди с моноэтаноламином / Ю.И. Химченко, М.М. Хворов, А.С. Чириков // Тезисы докл. II Всесоюз. совещания "Спектроскопия координационных соединений". — Краснодар, 1982. — С. 179.
2. Помагайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помагайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. — М.: Химия, 2000. — 672 с.
3. Подчайнова, В.Н. Медь / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. — М.: Наука, 1990. — 279 с.
4. Коузов, П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П.А. Коузов. — 3 изд., перераб. — Л.: Химия, 1987. — 264 с.

Рецензент д-р хим. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Куншенко Б.В.

Поступила в редакцию 29 июня 2009 г.