

Чичварин А. В., канд. хим. наук, доц.  
Старооскольский технологический институт (филиал) МИСиС  
Игуменова Т. И., канд. техн. наук, докторант, доц.  
Гудков М. А., аспирант  
Воронежский государственный университет инженерных технологий

## ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООВОГО СТАРЕНИЯ СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА СКС 30 АРК ПОД ВЛИЯНИЕМ СМЕСИ ФУЛЛЕРЕНОВ ГРУППЫ C<sub>50</sub>-C<sub>92</sub>

ach82@mail.ru

Рассмотрен механизм взаимодействия смеси фуллеренов группы C<sub>50</sub> – C<sub>92</sub> с очищенным от антиоксидантов каучуком СКС30АРК. Выявлено влияние фуллеренов на макромолекулы исследуемого каучука, вызванное взаимодействием фуллерена с  $\pi$ -электронами бензольной структуры стирола.

**Ключевые слова:** каучук, фуллерен, инфракрасный спектр, факторный анализ.

Модификация полимерных систем углеродными наноматериалами позволяет придать полимерам ряд полезных свойств, а поиск эффективных модификаторов материалов является одной из приоритетных задач теоретических и прикладных научных исследований [1].

Открытие в 1985 г. фуллеренов – замкнутых трехмерных молекул, состоящих исключительно из углерода, – одно из самых замечательных открытий в химии за последние десятилетия. В качестве вводимых в различные системы соединений, они представляют собой большой электронодефицитный темплат, способный образовывать с донорами электронов ряд соединений с переносом заряда, а также соединения включения ван-дер-ваальсова типа, особенно в твердом состоянии [2].

В качестве объектов исследования рассматривали стирольный каучук СКС30АРК. Для уточнения процессов происходящих в анализируемом эластомере он был подвергнут переосаждению с целью очистки от антиоксидантов. Выбор объектом исследования переосажденного каучука, очищенного от стабилизаторов, введенных при синтезе, позволяет выявить основной механизм взаимодействия фуллеренов с полимерными цепями на молекулярном уровне, что даст возможность проработать теоретические вопросы по термодеструкции полимеров в присутствии углеродных наноматериалов.

Переосаждался 3 % толуольный раствор каучука в этиловом спирте, с дальнейшей сушкой под тягой до полного удаления растворителя, о чем судили по постоянной массе полимера. Взвешивание проводили на аналитических весах НТР-120СЕ, точность  $\pm 0,1$  мг. Для интенсификации процесса растворения использовали орбитальный шейкер OS 350R. Частота вращения составила 150 об/мин.

Модификация исследуемых полимеров проводилась смесью фуллеренов следующего состава C<sub>50</sub> – C<sub>58</sub> (14.69%), C<sub>60</sub> (63,12%), C<sub>62</sub> – C<sub>68</sub> (5.88%), C<sub>70</sub> (13.25%), C<sub>72</sub> – C<sub>92</sub> (3.06%), для чего был приготовлен их раствор в толуоле [3]. Кон-

центрация вводимой смеси фуллеренов составила 0.06 % масс.

Термическая обработка исследуемого полимера проводилась в воздушном термостате SNOL 58/350 в течении 24 часов при температуре 373К.

Для определения структуры исследуемых каучуков использовали метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в варианте с 10-тикратным прохождением луча через пробу и кристалл НПВО. Исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре NICOLET6700. Выбранный спектральный диапазон составил от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Для регистрации оптических характеристик использовали монолитные пленки каучуков, толщиной 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1 % толуольных растворов.

Были исследованы следующие образцы анализируемого стирольного каучука:

1. Пленка переосажденного товарного каучука СКС 30 АРК (контрольный образец).
2. Пленка переосажденного товарного каучука СКС 30 АРК подвергнутая термической обработке.
3. Пленка переосажденного товарного каучука СКС 30 АРК, модифицированного смесью фуллеренов группы C<sub>50</sub> – C<sub>92</sub>.
4. Пленка переосажденного товарного каучука СКС 30 АРК, модифицированного смесью фуллеренов группы C<sub>50</sub> – C<sub>92</sub>, подвергнутая термической обработке.

Полученные спектры характеризуются высокой степенью сходимости, что видно из данных рис. 1.

На присоединение кислорода при термической обработке указывает увеличение интенсивности полос поглощения гидроксильных (3640 см<sup>-1</sup>) и карбонильных групп (1720 см<sup>-1</sup>), что провоцирует снижение интенсивности остальных полос поглощения различных категорий участков исследуемых спектров.

Поскольку при классическом подходе интерпретация результатов ИК-спектров в случае

очень малых различий значений оптической плотности (как это наблюдается при взаимодействии очень небольших концентраций наноматериалов с полимерами) является сложной задачей, то актуальным будет поиск эффективного метода решения подобной задачи. По этой причине решение задачи классификации неявных

взаимодействий по группам проведено путем однофакторного дискриминантного анализа ИК-спектров, что в случае очень малых изменений оптической плотности позволяет представить статистически достоверную информацию о влиянии вводимого модификатора на поведение исследуемых полимерных пленок [4].

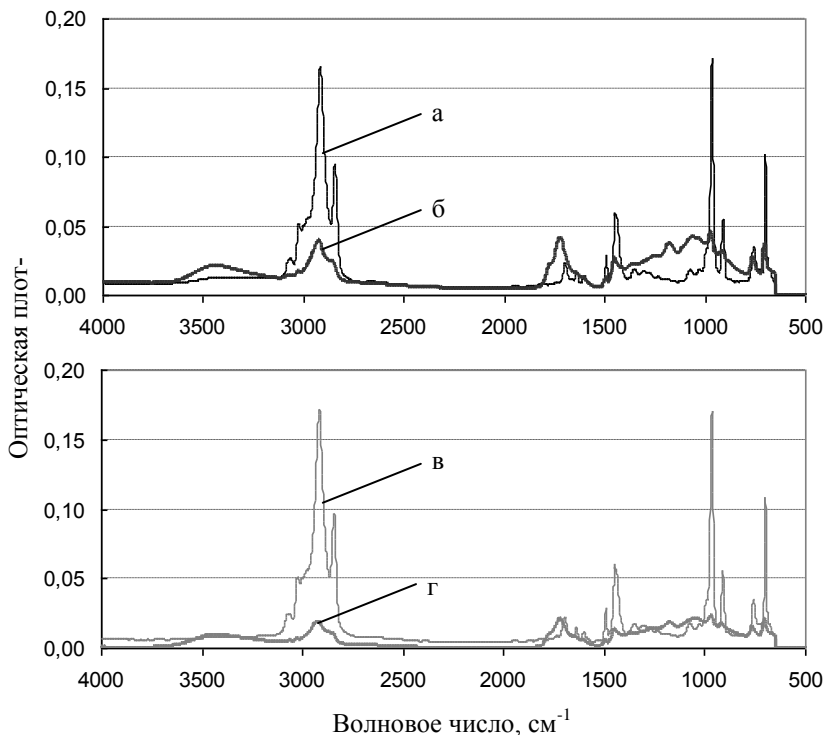


Рис. 1. Характерные спектры образцов исследуемого каучука:

- а) пересажженный товарный каучук СКС 30 АРК;
- б) пересажженный товарный каучук СКС 30 АРК подвергнутый термической обработке;
- в) пересажженный товарный каучук СКС 30 АРК, модифицированный смесью фуллеренов;
- г) пересажженный товарный каучук СКС 30 АРК, модифицированный смесью фуллеренов, подвергнутый термической обработке

Обработка экспериментальных данных участков полученных ИК-спектров, что представлено в таблице.

Таблица 1.

**Категории участков спектров**

Группа (типы колебаний)	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Номер категории на рисунке 2
Деформационные CH <sub>2</sub> в виниле	от 904 до 995	1
Ножничные в CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	от 1406 до 1429	2
Валентные C=C в сопряженных системах	от 1593 до 1649	3
Валентные C=C без сопряжения	от 1650 до 1701	4
Валентные C-H в CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	от 2974 до 3061	5
Валентные OH и H связь	от 3128 до 3745	6
Валентные C=C и деформационные H <sub>2</sub> O	от 1554 до 1884	7

На рис. 2 приведены графики зависимости группирующей переменной (спектральный диапазон), от зависимой переменной (оптическая плотность) в спектральном двумерном массиве данных. Сравняя данные рисунка 2 «а» и «б» следует отметить, что статистическая гипотеза значимости разностей спектров этой группы не выполняется. Спектры практически совпадают друг с другом, за исключением слабой гидратации. Аналогично спектры каучуков в окислен-

ном состоянии (рис. 2 «в» и «г») различаются незначительно.

Анализ данных рисунка 2 «а» и «в» выявляет подавление валентных колебаний C-H в метильной, метиленовой и метиновой группах, внеплоскостных деформационных в CH<sub>2</sub>, ножничных колебаний в CH<sub>3</sub>. Сравняя спектры 2 «а» и 2 «г» рисунка 2 можно отметить понижение интенсивности всех типов колебаний, за исключением валентных C=C на участках полимерной цепи без π-сопряжения.

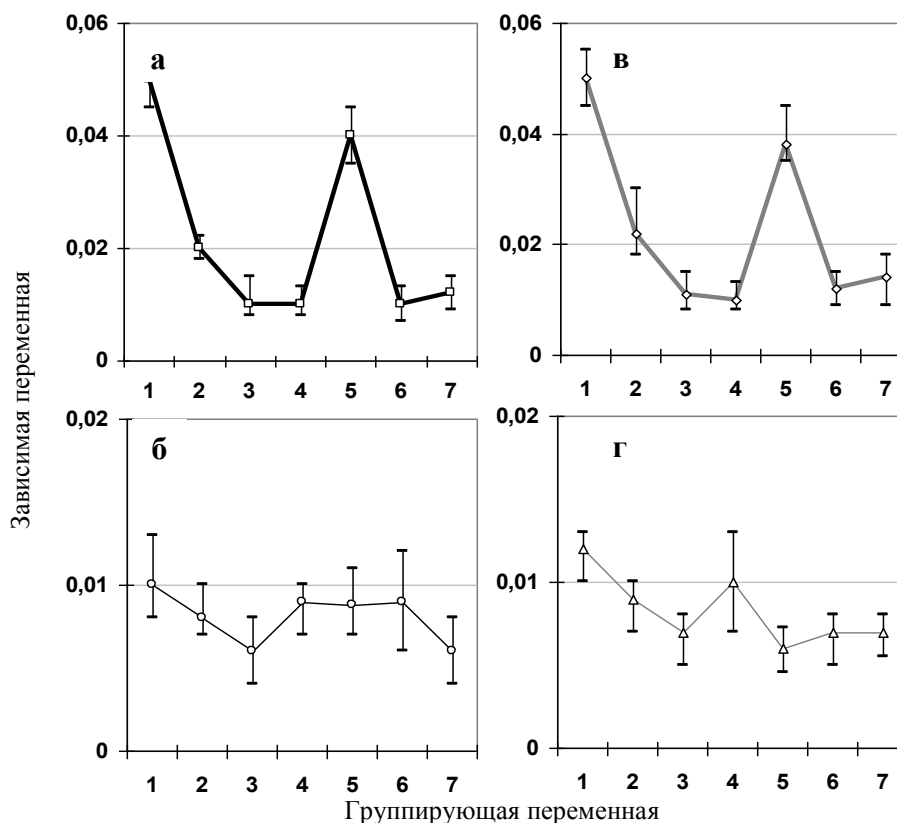


Рис. 2. Дисперсионный анализ исследуемых образцов каучука СКС 30 АРК, группирующая переменная – спектральный диапазон (категории участков спектров), зависимая переменная – оптическая плотность в спектральном двумерном массиве данных (длина волны, оптическая плотность):

- а) пересажженный товарный каучук СКС 30 АРК;  
 б) пересажженный товарный каучук СКС 30 АРК подвергнутый термической обработке;  
 в) пересажженный товарный каучук СКС 30 АРК, модифицированный смесью фуллеренов;  
 г) пересажженный товарный каучук СКС 30 АРК, модифицированный смесью фуллеренов, подвергнутый термической обработке

Таким образом, эффект гидратации возникает в группе проб, заправленных фуллеренами. «Осушающее» действие смеси фуллеренов может заключаться в их сорбционных свойствах: вынос на поверхность молекул воды через водородные связи с  $\pi$ -сопряженной системой пятичленного цикла фуллеренов с последующей их десорбцией при сушке. Фуллерены, добавленные в полимер, скорее всего располагаются на его поверхности, взаимодействуя своей  $\pi$ -электронной системой с  $\pi$ -электронами бензольной структуры стирола. При пересаживании фуллерены располагаются в полимерной массе по объему, поэтому для проб каучука заправленного смесью фуллеренов, а также термически обработанных отмечается гидратационный эффект. Понижение суммы колебаний С-Н в углеводородных звеньях полимеров возможно объяснить ростом молекулярной массы полимера, как реакция на введение смеси фуллеренов.

Также следует отметить, что в системах с объемным распределением фуллерена (пересаживаемые системы) увеличиваются колеба-

ния С=C в сопряженных и несопряженных  $\pi$ -системах. Это объясняется тем, что на них резонансно накладываются колебания С=C пятичленного цикла фуллеренового «мяча».

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Карпачева Г. П. Фуллерен содержащие полимеры [текст] / Высокомолекулярные соединения, Серия С, 2000, том 42, № 11, с. 1974-1999.
- Стид Дж. В. Супрамолекулярная химия. / Джонатан В. Стид, Джерри Л. Этвуд. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 480 с.: ил.
- Игуменова Т.И., Герасимов В.И., Попов Г.В., Жабин А.В. Комплексная оценка состава фуллеренсодержащего нанотрубообразующего углерода [Текст] / Материалы XV Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии», Москва.2009. С.113-115.
- Сиггиа С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений [Текст]. М.: Мир, 1974. – 232 с.