

PHYSICAL AND CHEMICAL
INTERACTION OF CARBONIC
FULLERENES WITH
MACROMOLECULES OF POLYMERS OF
VARIOUS STRUCTURE

A.V. Chichvarin¹, Candidate of Chemistry, Associate Professor
T.I. Igumenova², Candidate of Technical sciences, Associate
Professor
National University of Science and Technology «MISIS»,
Russia¹
Voronezh State University of Engineering Technology, Russia²

In this work authors make the comparative survey of structural transitions into the synthetic rubbers using the following methods: scanning calorimetry, infrared spectroscopy. The discriminant analysis of the binary comparison of spectrums in the canonical variant was used for interpretation of results of the frequency analysis. The analysis of features of behavior of various synthetic rubbers at presence of the mix of fullerenes was made. The influence of fullerenes in macromolecules of studied synthetic rubbers was shown. The efficiency of the discriminant analysis in the canonical variant is shown. The mechanism of interaction of injected fullerenes with the polymeric basis is considered. Groups of synthetic rubbers able to interact with the injected modifier are determined.

Keywords: polymer, fullerene, infrared spectroscopy, thermal analysis, scanning probe microscopy.

Conference participant National Research Analytics Championship

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ
ФУЛЛЕРЕНОВ С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ
ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ
СТРУКТУРЫ

Чичварин А.В.¹, канд. хим. наук, доцент
Игуменова Т.И.², канд. техн. наук, доцент
Старооскольский технологический институт им. А.А.
Угарова (филиал) Национального исследовательского
технологического университета «МИСиС», Россия¹
Воронежский государственный университет инженерных
технологий, Россия²

В работе проведены сравнительные исследования структурных переходов в СКЭПТ, СКД, НК, методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК спектроскопии. Для интерпретации результатов спектрального анализа применен дискриминантный анализ бинарного сравнения спектров в каноническом варианте. Проведено исследование особенностей поведения различных каучуков в присутствии смеси фуллеренов. Показано влияние фуллеренов на макромолекулы исследуемых каучуков. Показана эффективность дискриминантного анализа в каноническом варианте. Рассмотрен механизм взаимодействия вводимых фуллеренов с полимерной основой. Выявлены группы каучуков, способные взаимодействовать с вводимым модификатором.

Ключевые слова: полимер, фуллерен, термический анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая зондовая микроскопия.

Участники конференции, Национального первенства по научной аналитике

В настоящее время как отдельное направление исследований в области структуры и свойств высокомолекулярных соединений можно выделить неизвестный механизм взаимодействия фуллеренов с большинством полимеров, не укладывающийся в рамки классической теории усиления полимерной матрицы углеродными материалами. В связи с совершенствованием методов получения и анализа состава фуллереновой сажи, содержащей смесь углеродных фуллеренов, актуальным направлением является исследование их влияния на свойства полимерных композиций.

Анализ ряда результатов [1] позволил предположить, что углеродные фуллерены могут служить не только центром кристаллизации в полимерной матрице, но и изменить физико-механические и химические свойства полимера на микроуровне.

В качестве объектов исследования были выбраны: углеродный наноматериал – смесь фуллеренов фракции C₅₀ – C₉₂, состава: C₅₀ – C₅₈ (14.69%), C₆₀ (63,12%), C₆₂ - C₆₈ (5.88%), C₇₀ (13.25%), C₇₂ – C₉₂ (3.06%) и полимеры различной структуры, а именно: то-

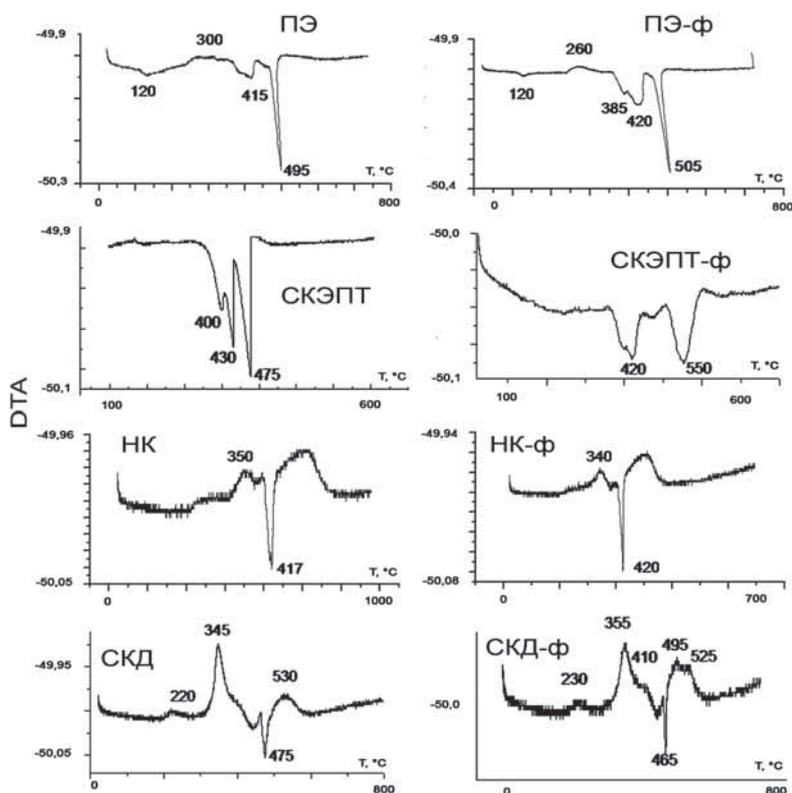


Рис.1. Данные термического анализа

(индекс «ф» указывает на модификацию полимера смесью фуллеренов).

варный полиэтилен 100, товарный полибутиадиен СКД следующего состава – содержание цис 1,4 звеньев 93%, содержание транс 1,4 звеньев 5%, 1,2

Таблица 1.

Классифицирующая способность участков спектра по типам колебаний

Группа (типы колебаний)	% корректной классификации
Внеплоскостные деформационные CH_2 в виниле	100,0000
Ножничные в CH_2 , CH_3	100,0000
Валентные $\text{C}=\text{C}$ в сопряженных системах	100,0000
Валентные $\text{C}=\text{C}$ без сопряжения	88,8889
Валентные $\text{C}-\text{H}$ в CH , CH_2 , CH_3	100,0000
Всего	98,1707

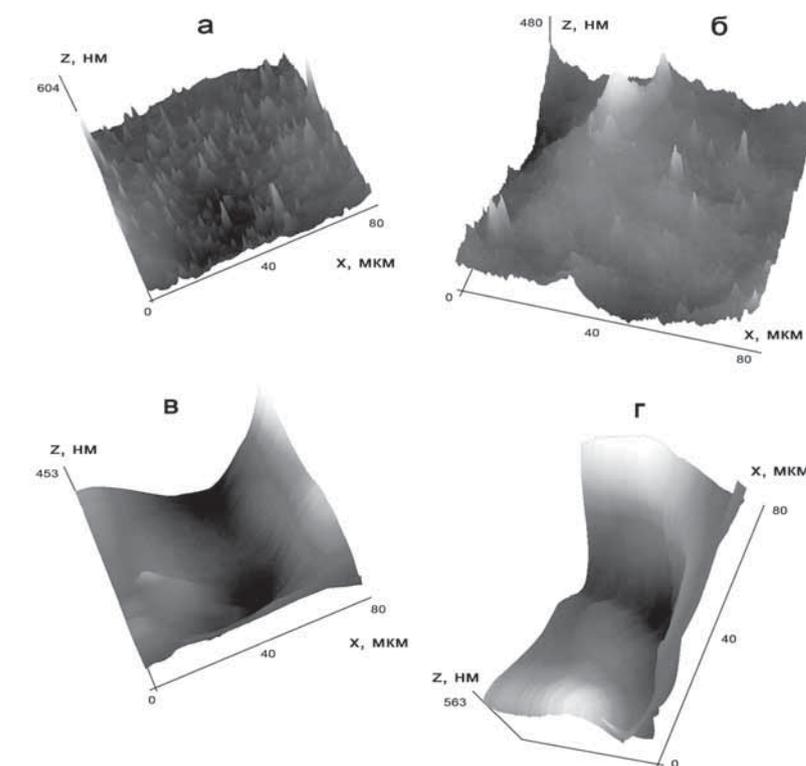
звеньев 2%; натуральный каучук RSS (ГОСТ ИСО 1795-96), с содержанием 1,4 цис-звеньев, 98%; и тройной сополимер – синтетический каучук этиленпропилендиеновый СКЭПТ-70, с содержанием 2 мол. % 2-этилиден-5-норборнена.

Модификация полимеров фуллереновой смесью указанного состава проводилась путем внесения необходимой концентрации толуольного раствора смеси фуллеренов, в 3% толуольный раствор анализируемых каучуков, так, что массовое соотношение полимер-модификатор в пересчете на сухое вещество составило 1: 0,03.

В качестве основного метода исследования использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур от 20 до 1000°C. Данные термического анализа представлены на рисунке 1.

Анализируя представленные на рисунке 1 зависимости, можно сделать вывод о том, что введение фуллеренов приводит к смещению экзо- и эндорекций во всех рассматриваемых каучуках. Помимо этого происходит образование нового пика на кривой ДТА у СКЭПТ и СКД на фоне аналогичных смещений эндо- и экзо- реакций. Образование нового пика и смещение температур, позволяет судить о новообразованиях в структуре, которое, по всей вероятности, и влечет за собой изменение свойств. Данное явление объясняет изменение в реологическом поведении после термообработки, после которого образцы вне зависимости от типа каучука становятся более вязкими по сравнению с контрольным образцом. Увеличение вязкости системы как раз и может быть спровоцировано взаимодействием системы полимер-фуллерен.

Для определения молекулярной структуры исследуемых полимеров использовали метод ИК-Фурье спек-


Рис.2. Структура поверхности окисленных пленок каучуков:

а – СКД-нд, б – натуральный каучук, в – СКД-нд, модифицированный смесью фуллеренов, г – натуральный каучук, модифицированный смесью фуллеренов.

троскопии 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^{-1} . Для регистрации оптических характеристик использовали монолитные пленки каучуков, толщиной 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1 % толуольных растворов. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 при температуре 100° С.

Ввиду схожести данных, полученных методом ИК спектроскопии, был проведен регрессионный анализ полученных результатов, что позволило выявить следующую зависимость для различных групп анализируемых полимеров (таблица 1) [3].

Из анализа таблицы следует, что только валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ в углеводородной цепи без сопряжения, возможно, относящиеся к концевым винильным группам или к мономерным включениям алкенов, не обладают 100%-ной предсказательной способностью. «Плохая» предсказательная способность некоторых ха-

рактических колебаний в группе проб в отношении химических реакций может означать, что действие модификаторов приводит к наибольшей дисперсии данных вследствие химических взаимодействий модификатора именно с этой группой.

С целью подтверждения данной гипотезы была исследована структура поверхности исследуемых полимеров. Измерение проводили методом сканирующей зондовой микроскопии с использованием СЗМ «NANOEDUCATOR» с фольфрамовым зондом.

Данные, полученные методом СЗМ, для полидиенов, как наиболее подверженных взаимодействию с фуллереновой смесью, представлены на рисунке 2.

Следует обратить внимание на «выглаживание» структуры окисленного полимера под действием вводного модификатора.

Таким образом, можно предложить следующий механизм физико-химического взаимодействия фуллереновых молекул с макромолекулами исследуемых полимеров при их окислении:

Соединение для СКЭПТ и полиэтилена происходит по классической схеме взаимодействия с антиоксидантами через перекисную группировку. Энергетический интервал, рассчитанный на присоединение 8-членного радикала полимера (число звеньев взято условно) составляет от 198.0305 ккал/моль до 564.494 ккал/моль. Об этом свидетельствуют противоречивые данные термического и ИК анализа: Согласно ДТА анализа имеет место

возникновение пика в области окисления фуллерена, что свидетельствует о первоначальном присоединении кислорода именно к нему.

Соединение для диеновых полимеров происходит по схеме, аналогичной Боланду или Бевилакуа, а взаимодействие с антиоксидантами протекает в дальнейшем через перекисную группировку [4, 5]. Энергетический интервал, рассчитанный на присоединение 8-членного радикала полимера составляет от 213.4053 ккал/моль до 566.771 ккал/моль. Об этом свидетельствуют по сути не меняющиеся характеристики при термическом анализе и данные ИК исследований указывающие, в свою очередь, на химическое взаимодействие. По данным ИК анализа присоединение кислорода менее интенсивно при введении фуллерена к полимеру, по сравнению с исходным состоянием, термическая стабильность при этом возрастает, а в процесс вовлекаются различные связи каучука (особенно ножничные), на что указывает уширение пиков в соответствующей области. Это позволяет сделать логичное заключение о том, что фуллерены присоединяют к себе молекулы полимера по концевым двойным связям.

References:

1. Mishchenko S.V. Uglerodnye nanomaterialy: proizvodstvo, svoistva, primeneniye [Carbon nano-materials: manufacturing, properties and application], S.V. Mishchenko, A.G. Tkachev. Moskva; Mashinostroenie, 2008. - 320 p., illustration.

2. Smagunova A.M. Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii: ucheb. Posobie. [Mathematical statistics methods in analytical chemistry: tutorial] A.M. Smagunova, O.M. Karpukova. – Rostov-na-Donu., Feniks; 2012. - 346 p., illustration.

3. Smit A. Prikladnaya IR-spektroskopiya: osnovy, tekhnika, analiticheskoe primeneniye [The applied IR-spectroscopy: fundamentals, technology, analytical application] – Moskva., Mir, 1982 – 328 p., illustration.

4. Bolland, I.L. Mechanochemical of a destruction in conditions of a defecit of oxygen., I.L. Bolland, N. Hughes. Chem. Soc., 1949. No.2., pp. 429-497.

5. Bevilaqua, E.M. Oxygen process in polybutadiene., E.M. Bevilaqua. Am. Chem. Soc., 1959., p. 5071.

Литература:

1. Мищенко С.В. Углеродные наноматериалы: производство, свойства, применение. [Текст] / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. М.: Машиностроение, 2008. – 320 с., ил.

2. Смагунова А.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. Пособие. [Текст] / А.М. Смагунова, О.М. Карпукова. – Ростов н/Д: Феникс, 2012. – 346 с., ил.

3. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. М.: Мир, 1982 – 328с., ил.

4. Bolland, I.L. [Текст] / I.L. Bolland, N. Hughes. // Chem. Soc., 1949. – №2 – P. 429-497.

5. Bevilaqua, E.M. [Текст] / E. M. Bevilaqua. // Am. Chem. Soc., 1959 – P.5071.

Information about authors:

1. Alexandr Chichvarin - Candidate of Chemistry, Associate Professor, National University of Science and Technology «MISIS»; address: Russia, Stary Oskol city; e-mail: ach82@mail.ru

2. Tatjana Igumenova - Candidate of Technical sciences, Associate Professor, Voronezh State University of Engineering Technology; address: Russia, Voronezh city; e-mail: igymti8@rambler.ru

