

## ТЕПЛОВОЕ СТАРЕНИЕ СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СМЕСЬЮ ФУЛЛЕРЕНОВ

**Чичварин А.В., Игуменова Т.И., Гудков М.А.**

*Старооскольский технологический институт (филиал) ФГОУ ВПО НИТУ МИСИС., Старый Оскол, Россия  
e-mail: kaf.himia@mail.ru.*

*ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия», Воронеж, Россия, e-mail:  
igynti8@rambler.ru.*

Проведено исследование механизма взаимодействия смеси фуллеренов группы  $C_{50}$ - $C_{92}$  с каучуком СКС30АРК. Обработка экспериментальных данных, полученных методом инфракрасной спектроскопии, ввиду их схожести, проведена на основании хемометрического подхода к описанию результатов. Проанализированы очень малые изменения оптической плотности характерных групп каучуков. Для извлечения из массивов экспериментальных данных скрытой информации о химических взаимодействиях смеси фуллеренов с каучуковой основой применен однофакторный дискриминантный анализ. Показано влияние фуллеренов на макромолекулы исследуемых каучуков. Установлено, что фуллерены, добавленные в полимер, взаимодействуют с  $\pi$ -электронами бензольной структуры стирола, что приводит к росту молекулярной массы.

Ключевые слова: каучук, фуллерен, хемометрический анализ, инфракрасный спектр.

## THERMAL AGING OF STYRENE SYNTHETIC RUBBER MODIFY BY FULLERENES MIX

**Chichvarin A.V., Igumenova T.I., Gudkov M.A.**

*Stary Oskol Technological institute (branch) NRTI "MISA", Stary Oskol, Russia, e-mail: kaf.himia@mail.ru.*

The analysis of results chemo metrics research as respects to some synthetic rubbers skins together with fullerens mix. Structure of use modifiers a mix of fullerenes  $C_{50}$ - $C_{92}$ . Research synthetic rubbers skins carry out IR- spectroscopy. In this state analyze low fellow changes of transmission density typical chemical bond synthetic rubbers, under the impact of nanomodifiers. For solution these problems use chemometrics analysis. Data processing make for the purpose in order to receive hide information about chemical interaction fullerenes with synthetic rubber base. To determine influence fullerenes mix on the macromolecules of explore synthetic rubbers. Ascertain, that mix of fullerenes  $C_{50}$ - $C_{92}$  in styrene synthetic rubber interact with  $\pi$ -electron of benzene structures. It led to growth of molecular mass.

Key words: synthetic rubber, fullerene, infrared spectrum, chemometrics analysis.

Современные исследования в области теплового старения, термостабилизации и поиск новых противостарителей для полимеров являются актуальными, поскольку качество и долговечность продукции из полимеров зависят в первую очередь от выбора

вводимого антиоксиданта. Так, модификация полимерных систем низкомолекулярными добавками, в частности углеродными наноматериалами, позволяет придать полимерам ряд полезных свойств, а поиск эффективных модификаторов является одной из приоритетных задач в теории и практике создания композиционных материалов нового поколения [1; 2].

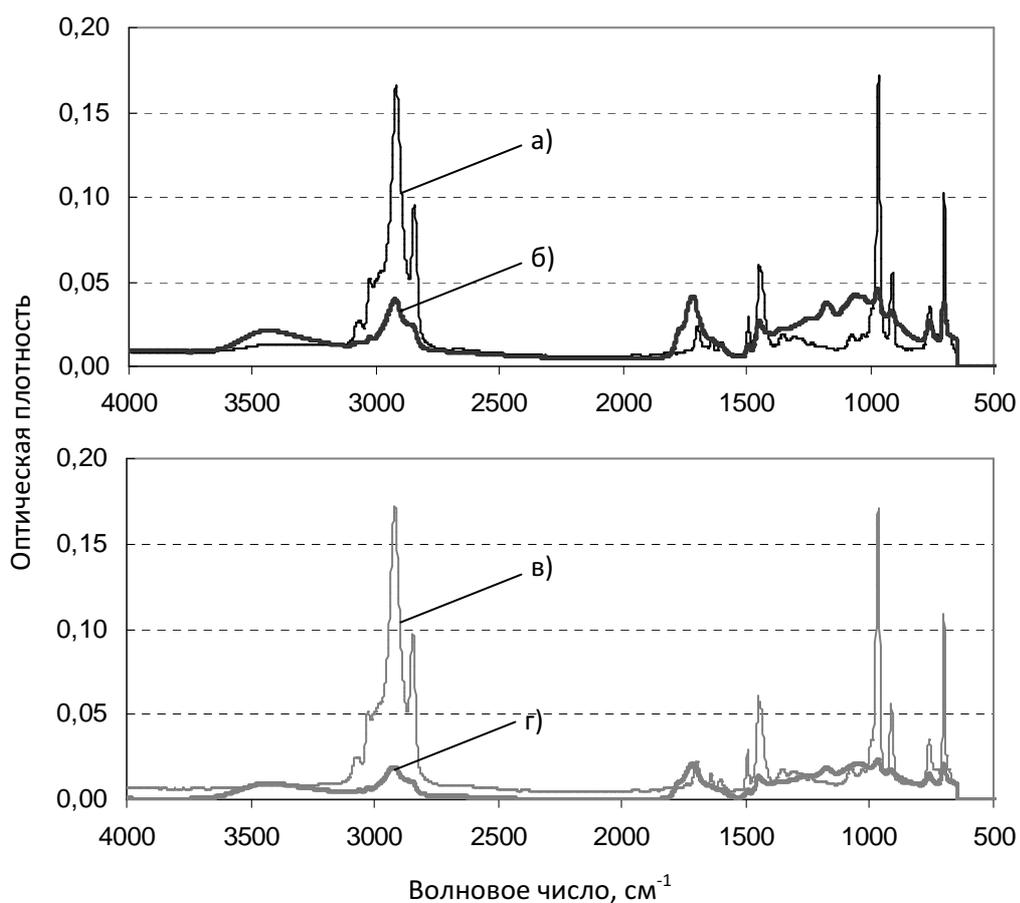
В качестве объекта исследования рассматривали стирольный каучук СКС30АРК. Модификация исследуемого полимера проводилась смесью фуллеренов следующего состава  $C_{50} - C_{58}$  (14,69%),  $C_{60}$  (63,12%),  $C_{62} - C_{68}$  (5,88%),  $C_{70}$  (13,25%),  $C_{72} - C_{92}$  (3,06%), для чего был приготовлен их раствор в толуоле [3]. Из расчета внесения необходимой концентрации смеси фуллеренов в 3%-ный толуольный раствор переосажденных каучуков было внесено определенное количество раствора фуллеренов.

Для определения структуры исследуемых каучуков использовали метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в варианте с 10-кратным 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 порядка 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1%-ных растворов в толуоле. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 при температуре 373 К в течение 24 часов. Исследуемые образцы в зависимости от вида обработки анализируемого стирольного каучука представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Исследуемые образцы каучука СКС30АРК**

<b>№ образца</b>	<b>Наименование образца и вид обработки</b>
1	Пленка товарного каучука СКС 30 АРК (контрольный образец)
2	Пленка товарного каучука СКС 30 АРК, подвергнутая термической обработке
3	Пленка товарного каучука СКС 30 АРК, модифицированного смесью фуллеренов группы $C_{50} - C_{92}$
4	Пленка товарного каучука СКС 30 АРК, модифицированного смесью фуллеренов группы $C_{50} - C_{92}$ , подвергнутая термической обработке

Характерные спектры образцов каучука представлены на рисунке 1.



**Рис. 1. Характерные спектры образцов каучука СКС 30АРК:** а) образец № 1 товарного каучука СКС 30 АРК; б) образец № 2 товарного каучука СКС 30 АРК, подвергнутого термической обработке; в) образец № 3 товарного каучука СКС 30 АРК, модифицированного смесью фуллеренов; г) образец № 4 товарного каучука СКС 30 АРК, модифицированного смесью фуллеренов, подвергнутого термической обработке.

Как видно из данных рисунка 1, различия в спектрах а) и в) незначительны. В результате термической обработки происходит увеличение интенсивности полос поглощения гидроксильных ( $3640\text{ см}^{-1}$ ) и карбонильных групп ( $1720\text{ см}^{-1}$ ) с одновременным уменьшением интенсивности остальных участков спектра, о чем свидетельствуют данные рисунка 1 б) и г). Это указывает на присоединение кислорода. Следует также отметить уменьшение и изменение интенсивности всех полос поглощения для каучука СКС 30 АРК, модифицированного фуллереном, подвергнутого термической обработке (рисунок 1 г)). Ввиду того, что спектры характеризуются относительной сходимостью, для более детального исследования полученных результатов необходимо проведение дисперсионного анализа [4; 5].

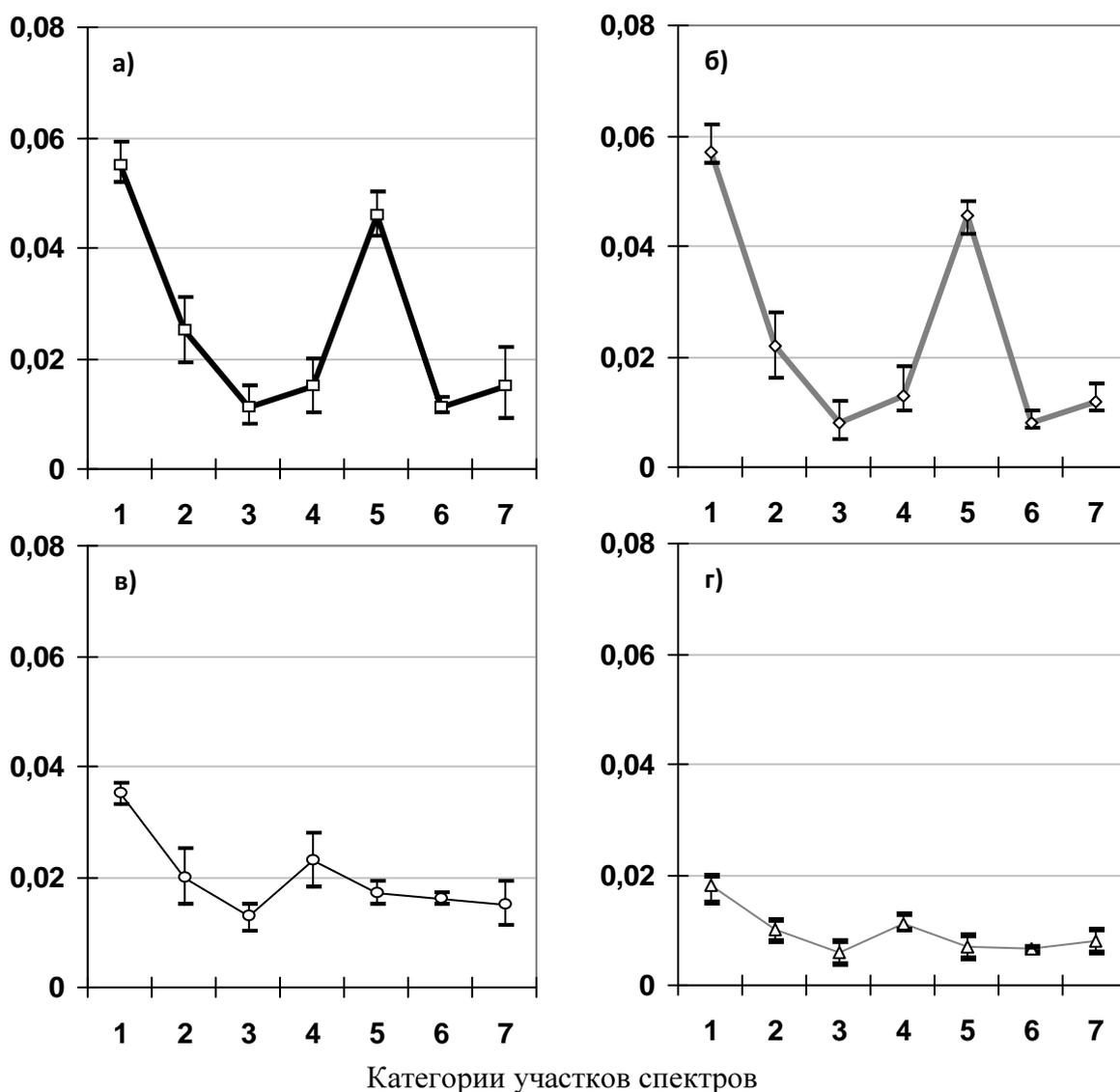
Обработку полученных спектральных данных проводили на основании однофакторного дисперсионного анализа, что позволило выявить особенности протекания химических реакций и связанных с ними процессов изменения структуры полимеров под действием модификатора и агрессивных факторов, таких как термическое воздействие. Обработка данных проводилась по соответствующим категориям участков, полученных ИК-спектров, что показано в таблице 2.

**Таблица 2 – Категории участков спектров**

<b>Группа (типы колебаний)</b>	<b>Волновое число, см<sup>-1</sup></b>	<b>Номер категории на рисунке 2</b>
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 рисунке 2 приведены графики анализа разностей средних и их дисперсий по группам. На рисунке группирующая переменная – спектральный диапазон (категории участков спектров), зависимая переменная – оптическая плотность в спектральном двумерном массиве данных (длина волны, оптическая плотность). Использовалась  $\Sigma$ -ограниченная параметризация категориальной переменной «категория участка спектра» (см. таблицу 2), т.е. оцифровка этой переменной 1 или -1 в зависимости от эффекта влияния данного образца на ИК-колебания определенного типа. Обработка проводилась методом наименьших квадратов средних.

Сравнивая данные рисунка 2 а) и б), можно убедиться, что здесь статистически незначимы различия в спектрах, то есть существенных изменений спектров в этом случае не выявлено. Спектры на рисунке 2 в) и г) подобны по форме, но их разность статистически значима. Для образца № 4, прошедшего все виды обработки, характерно подавление интенсивности всех видов колебаний. Анализ данных рисунка 2 а) и в) выявляет сильное подавление валентных колебаний связи C-H в метильной, метиленовой и метиновой группах, внеплоскостных деформационных в CH<sub>2</sub> и возникновение полос гидратации.



**Рис. 2. Дисперсионный анализ исследуемых образцов каучука СКС 30 АРК:** а) образец № 1 товарного каучука СКС 30 АРК; б) образец № 3 товарного каучука СКС 30 АРК, модифицированного фуллереном; в) образец № 2 товарного каучука СКС 30 АРК подвергнутого термической обработке; г) образец № 4 товарного каучука СКС 30 АРК, модифицированного фуллереном, подвергнутого термической обработке.

Термообработка и модификация фуллеренами понижает интенсивности всех типов колебаний, включая систему с  $\pi$ -сопряжением.

Таким образом, в исследуемой группе образцов товарного каучука СКС 30 АРК эффекты гидратации проявляются для всех проб, за исключением образца № 3 товарного каучука, модифицированного смесью фуллеренов. «Осушающее» действие вводимого модификатора может заключаться в сорбционных свойствах фуллеренов: вынос на

поверхность молекул воды через водородные связи с  $\pi$ -сопряженной системой пятичленного цикла фуллерена с последующей их десорбцией при сушке. Фуллерены, добавленные в полимер, скорее всего, располагаются или прилипают на его поверхности, взаимодействуя своей  $\pi$ -электронной системой с  $\pi$ -электронами бензольной структуры стирола.

Понижение суммы колебаний C-H в углеводородных звеньях полимеров возможно объяснить стерическими эффектами, связанными с более плотной упаковкой полимерных звеньев и блоков, ростом молекулярной массы полимера. Но понижение не наблюдается для образца № 3 исследуемого каучука, модифицированного смесью фуллеренов группы C<sub>50</sub>-C<sub>92</sub>, хотя термическая обработка также приводит к отмеченному понижению колебаний связи углерод-водород.

### Список литературы

1. Г. П. Карпачева. Фуллеренсодержащие полимеры // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Серия С. – Т. 42. – № 11. – С. 1974–1999.
2. Чичварин А.В., Клейменова Н.Л., Серегин Д.С. Влияние низкомолекулярных добавок на релаксационно-кинетические параметры каучуков // Химическая промышленность. – 2005. – № 9. – С. 433–435.
3. Игуменова Т.И. и др. Комплексная оценка состава фуллеренсодержащего наноуглерода // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии». – М., 2009. – С. 113–115.
4. Сиггия С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. – М. : Мир, 1974. – 232 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М. : Мир, 1974. – 220 с.

### Рецензенты:

Чеканов Н.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной математики и механики Белгородского государственного университета, г. Белгород.

Никулин С.С., д.т.н., профессор кафедры техн. орган. синтеза и высококомол. соед. ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия, г. Воронеж.

**Работа получена 25.08.2011**