

УДК 541.6

## О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СМЕСИ ФУЛЛЕРЕНОВ С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

**Крафт Л. Н., Игуменова Т. И., Чичварин А. В.**

*Старооскольский технологический институт (филиал) ФГОУ ВПО НИТУ МИСиС,  
Старый Оскол, Россия (309500, Белгородская обл., г. Старый Оскол, кпр. Макаренко, 40), kaf.himia@mail.ru.  
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия (394029, г. Воронеж,  
пр-т Революции, 19), igymti8@rambler.ru.*

---

В работе проведены сравнительные исследования структурных переходов в различных каучуках методами дифференциальной сканирующей калориметрии, сканирующей зондовой микроскопии и ИК спектроскопии. Для интерпретации результатов спектрального анализа применен дискриминантный анализ бинарного сравнения спектров в каноническом варианте. Проведено сопоставительное исследование инфракрасных спектров анализируемых полимеров. Проведено исследование особенностей поведения различных каучуков в присутствии смеси фуллеренов. Показано влияние фуллеренов на макромолекулы исследуемых каучуков. Показана эффективность дискриминантного анализа в каноническом варианте. Установлено, что введение фуллеренов приводит к смещению экзо- и эндореакций во всех рассматриваемых каучуках. Рассмотрен механизм взаимодействия вводимых фуллеренов с полимерной основой. Выявлены группы каучуков, способные взаимодействовать с вводимым модификатором. Предложен механизм взаимодействия анализируемой смеси фуллеренов с исследуемыми полимерами.

---

Ключевые слова: полимер, фуллерен, ИК-спектроскопия, дискриминантный анализ, термический анализ.

## TO THE QUESTION OF MECHANISM INTERACTION FULLERENES WITH MACROMOLECULES OF SINTETIC RUBBERS DIFFERENT STRUCTURES

**Kraht L. N., Igumenova T. I., Chichvarin A. V.**

*Stary Oskol Technological institute (branch) NRTI "MISA", Stary Oskol, Russia (309500, Stary Oskol, micro-district  
Makarenco 40), kaf.himia@mail.ru.  
Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia (394029, Voronezh, avenue Revolucii 19),  
igymti8@rambler.ru.*

---

In this state take comparative survey of transconformation in the research synthetic rubbers. Use methods: scanning calorimetric, scanning probe microscopy infrared spectroscopy. For interpretation results of frequency analysis use binary canonical comparison IR spectrum in discriminant analysis. Take comparative research infrared spectrum of analyze polymers. The analysis of results chemo metrics research as respects to some synthetic rubbers together with fullerenes mix. Show efficiency of discriminant analysis in canonical version. Data processing make for the purpose in order to receive hide information about chemical interaction fullerenes with synthetic rubber base. It has been found experimentally that, introduction fullerenes mix in synthetic rubber base led to drift exothermal and endothermic reaction in view polymers. To determine influence fullerenes mix on the macromolecules of explore synthetic rubbers. Discover response mechanism nanomodifiers on the synthetic rubbers skims. Suggest a new reaction in analyze synthetic rubbers with fullerenes mix.

---

Key words: synthetic rubber, fullerene, infrared spectrum, discriminant analysis, scanning calorimetry.

Углеродсодержащие наноматериалы, при их использовании с другими системами, могут улучшить их свойства, что позволяет применять их в новых областях науки и техники. Учитывая это, можно выделить такое перспективное применение фуллеренов, как модификация ими полимеров в твердой фазе. Особенный интерес заключается в том, что своё уникальное свойство как модификатор полимера фуллерен проявляет при микродозировках [1].

В качестве объектов исследования были выбраны: углеродсодержащий наноматериал – фуллереновая смесь фракции  $C_{50} - C_{92}$ , 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 %) и синтетические каучуки различной структуры, а именно: товарный полибутадиен СКД, следующего состава – содержание цис 1,4 звеньев 93 %, содержание транс 1,4 звеньев 5 %, 1,2 звеньев 2 %; натуральный каучук RSS (ГОСТ ИСО 1795-96), с содержанием 1,4 цис-звеньев, 98 %; и тройной сополимер – синтетический каучук этиленпропилендиеновый СКЭПТ-70 (ТУ 2294-022-057668012002), с содержанием третьего мономера в количестве 3 %.

Концентрация фуллеренов в анализируемых полимерах составила 0,03 %. Фуллереновая смесь вводилась в толуольные растворы анализируемых каучуков.

В качестве основного метода исследования использовали метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре NICOLET6700. Для регистрации оптических характеристик использовали монолитные пленки каучуков, толщиной порядка 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1 % толуольных растворов. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 при температуре 373К в течение 24 часов.

В качестве альтернативных методов исследования использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур от 20 до 600 °С и метод сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Данные термического анализа представлены на рисунке 1.

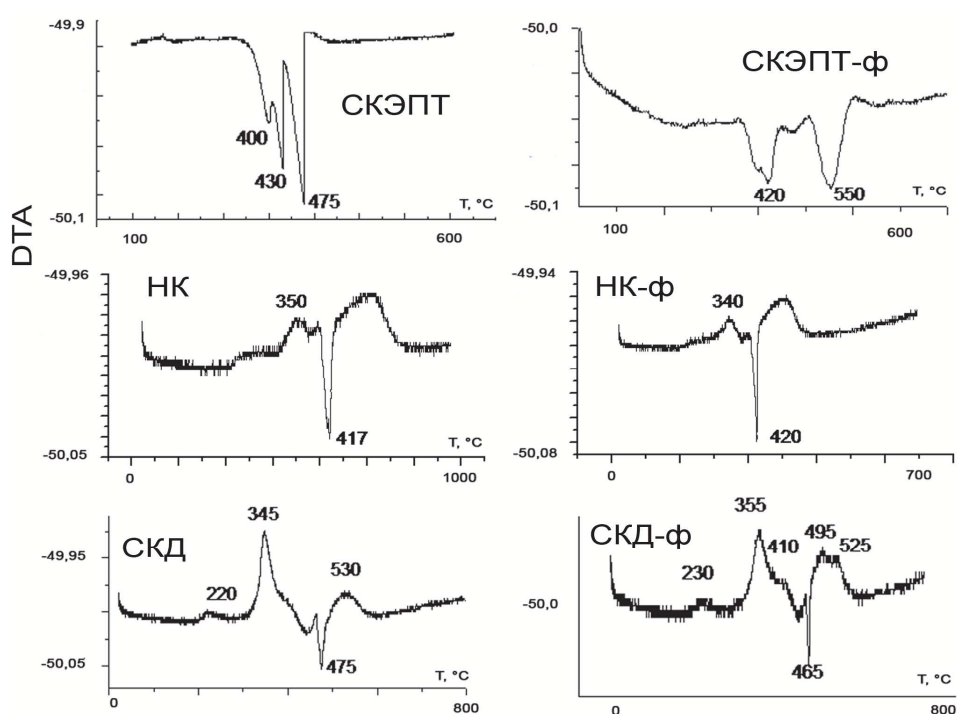


Рисунок 1. Сравнительный анализ термогравиметрических кривых исследуемых каучуков до и после модификации.

Анализируя представленные на рисунке 1 зависимости, можно сделать вывод о том, что введение фуллеренов приводит к смещению экзо- и эндореакций во всех рассматриваемых каучуках. Помимо этого происходит образование нового пика на кривой ДТА у СКЭПТ и СКД на фоне аналогичных смещений эндо- и экзореакций. Образование нового пика и смещение температур позволяет судить о новообразованиях в структуре, которое и влечет за собой изменение свойств. Данное явление объясняет изменение в поведении реологии после термообработки: вне зависимости от типа каучука образцы становятся более вязкими по сравнению с контролем. Увеличение вязкости системы как раз и может быть спровоцировано взаимодействием системы полимер-фуллерен. На этот факт указывают и данные, полученные методом сканирующей зондовой микроскопии, что представлено на рисунке 2.

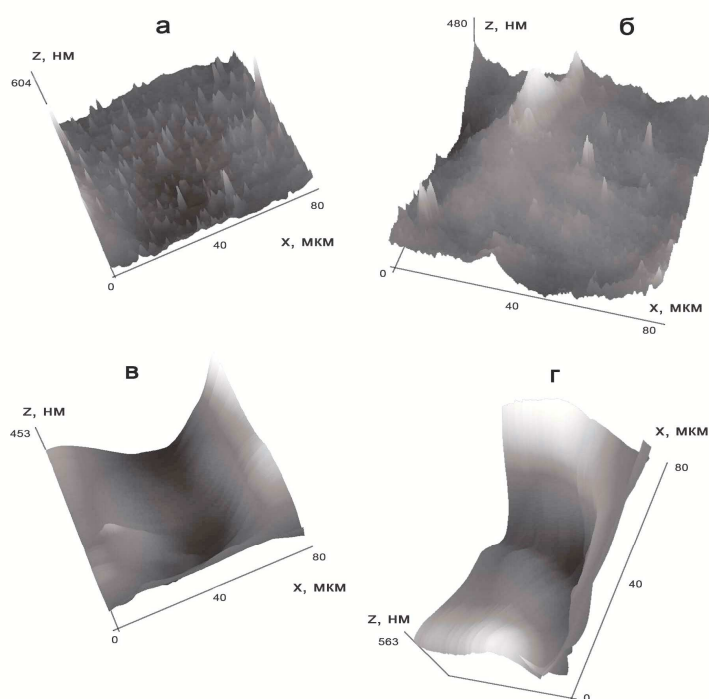


Рисунок 2. Структура поверхности окисленных пленок каучуков: а – СКД, б – натуральный каучук, в – СКД, модифицированный смесью фуллеренов, г – натуральный каучук, модифицированный смесью фуллеренов

Следует обратить внимание на «выглаживание» структуры окисленного полимера под действием вводимого модификатора. Это может указывать на физико-химическое взаимодействие фуллереновых молекул с макромолекулами исследуемых полимеров при их окислении.

Для выявления механизма взаимодействия смеси фуллеренов с анализируемыми полимерами был проведен ИК анализ. В качестве метода обработки полученных результатов ИК-спектроскопии проводили каноническое сравнение спектров, заключающееся в нахождении зависимости фотометрической характеристики одного спектра (вещества 1) как функции другого спектра (вещества 2), исключая параметр волнового числа из рассмотрения. Достоинством такого метода анализа спектров является то, что используется вся спектральная информация для интерпретации структуры и взаимодействий веществ [2, 3].

Данные регрессионного анализа ИК спектров представлены на рисунке 3. На диаграммах показаны сравнения спектров бинарного типа. Сравнения велись по участкам спектра, формирующим характеристические частоты функциональных групп и групп атомов.

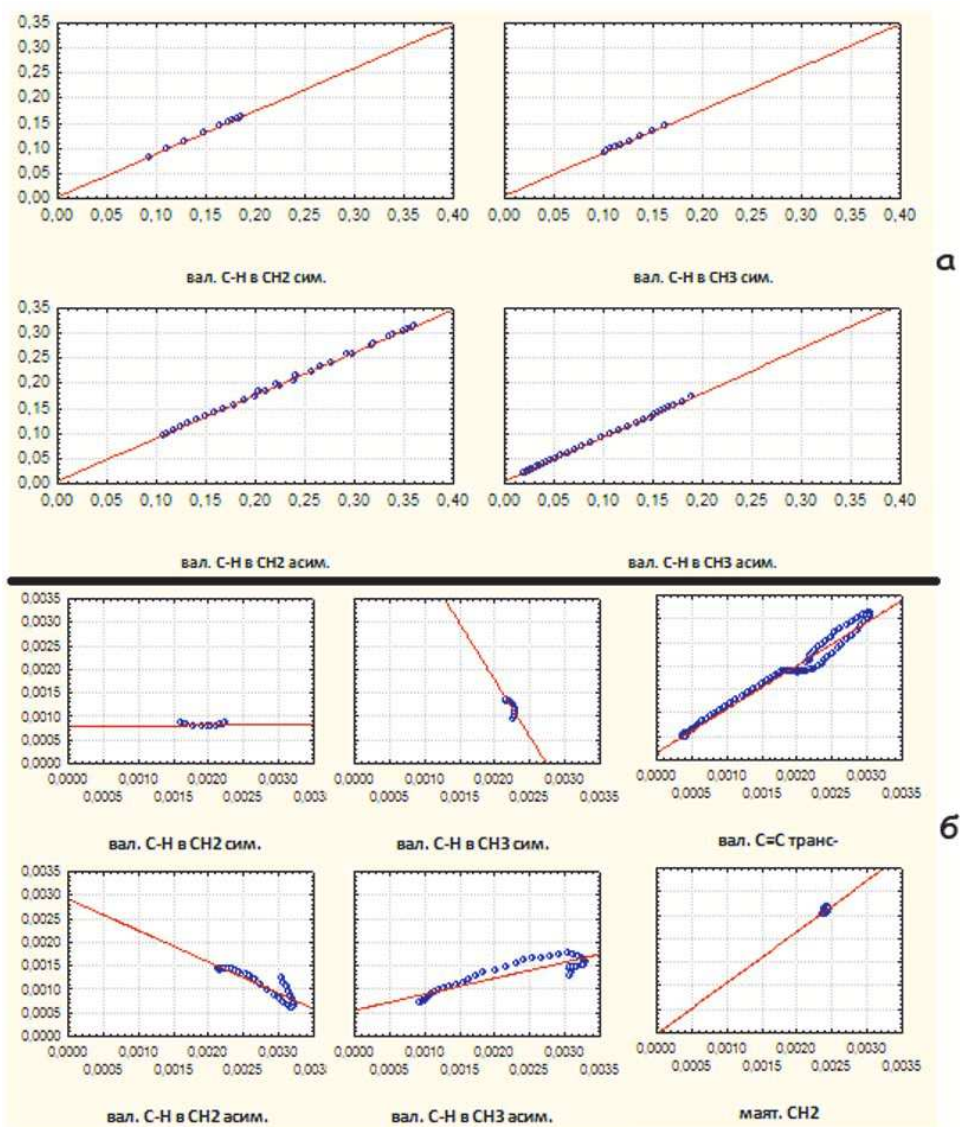


Рисунок 3. Графическая интерпретация результатов канонического сравнения характеристических частот на ИК спектрах: а) НК, б) СКЭПТ

Здесь можно отметить изменения в электронно-колебательных структурах: смещение пика колебаний C=C в транс-окружении в сторону больших частот («голубой сдвиг»), сужение пика C-H валентных асимметричных в звеньях  $-CH_2-$ , уширение пика валентных асимметричных C-H в концевых группах  $CH_3$ , практически полное вырождение маятниковых  $CH_2$ , затруднение трансляционных сдвигов  $CH_2$  и  $CH_3$ . Для тройных сополимеров этилена – пропилена отмечается уплотнение структуры при модификации фуллеренами. Результаты ИК-спектроскопии пленок ЭПДК с фуллеренами показали наличие уширения и увеличение пика в области валентных колебаний C-H, сдвинутых в область с большей  $\pi$ -ненасыщенностью, что говорит об «ароматизации» связей под действием фуллеренов.

В свою очередь для диеновых полимеров (рисунок 3 б) установлено, что только валентные колебания C=C в углеводородной цепи без сопряжения, относящиеся к концевым винильным группам или к мономерным включениям алкенов, не обладают 100 %-ной предсказательной способностью. «Плохая» предсказательная способность некоторых характеристических колебаний в группе проб в химическом смысле может означать, что действие модификаторов приводит к наибольшей дисперсии данных вследствие химических взаимодействий модификатора именно с этой группой.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить следующий механизм взаимодействия анализируемой смеси фуллеренов с исследуемыми полимерами.

1. Соединение для СКЭПТ 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 присоединении кислорода к нему. По данным ИК анализа присоединение кислорода интенсивнее при введении фуллерена к полимеру, по сравнению с исходным состоянием, однако термическая стабильность при этом падает. Это позволяет сделать естественное заключение о том, что фуллерен присоединяет к себе молекулы кислорода, действуя как классический антиоксидант по схеме, аналогичной представленной на рисунке 4. Дальнейшее взаимодействие происходит по классическому механизму цепного радикального распада [4].

2. Соединение для диеновых полимеров происходит по схеме, аналогичной Боланду или Бевилакуа, а взаимодействие с антиоксидантами протекает в дальнейшем через перекисную группировку [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 данные термического анализа 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 естественной заключение о том, что фуллерен присоединяет к себе молекулы полимера по концевым двойным связям, что представлено на рисунке 4.

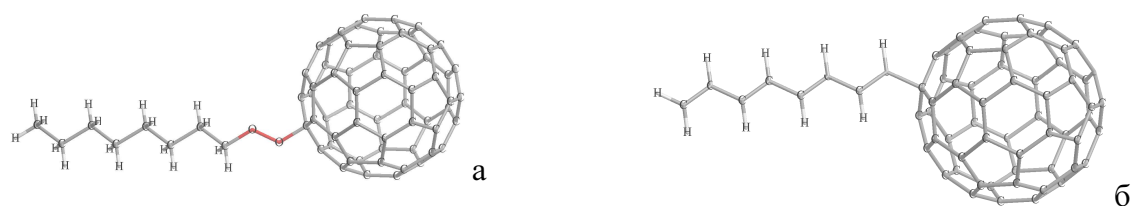
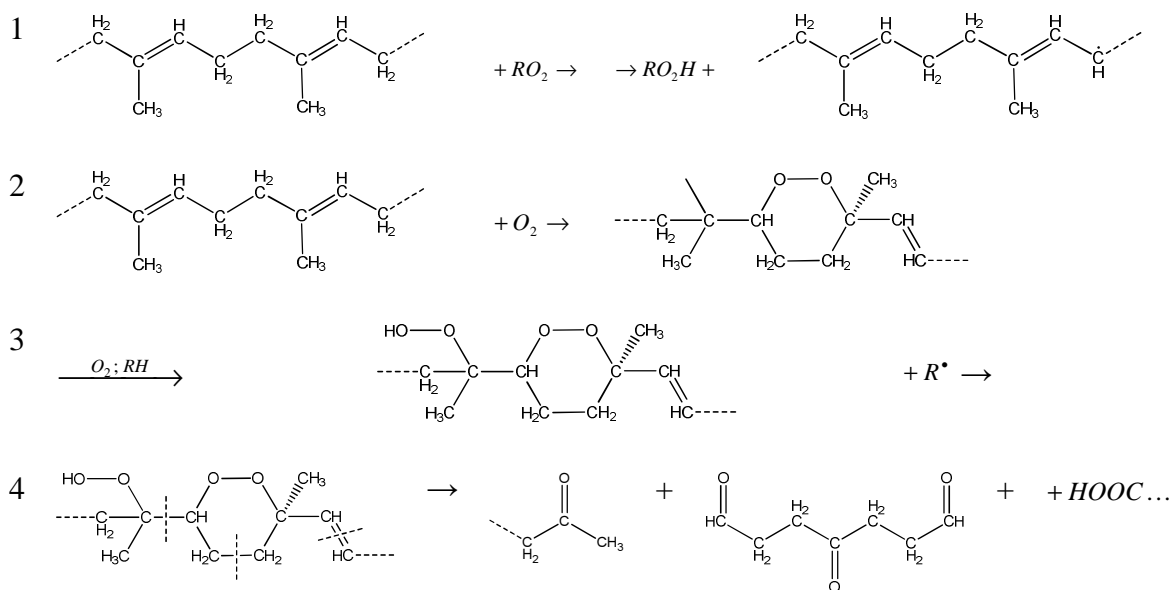


Рисунок 4. Схема вероятного присоединения фуллерена к а) СКЭПТ, б) СКД, НК

Дальнейшее взаимодействие происходит по классическому механизму цепного радикального распада:



Можно также утверждать, что действие фуллерена энергетически более выгодно по отношению к диеновым полимерам.

## Список литературы

1. Мищенко С. В., Ткачев. А. Г. Углеродные наноматериалы: производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с., ил.
2. Смагунова А. М., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии: учеб. пособие. – Ростов н/Д: Феникс, 2012. – 346 с., ил.
3. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение. – М.: Мир, 1982. – 328 с., ил.
4. Bevilacqua E. M. // Am. Chem. Soc., 1959. – P.5071.
5. Bolland I. L., Hughes H. // Am. Chem. Soc., 1949. – № 2. – P. 429-497.

### Рецензенты:

Нифталиев Сабухи Ильич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии ФБГОУ «ВГУИТ», г. Воронеж.

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